

SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE BIODIESEL EN LÍQUIDOS IÓNICOS CON COMPORTAMIENTO ESPONJA

GÓMEZ GARCÍA, Celia¹; NIETO CERÓN, Susana¹; NICOLÁS SAAVEDRA, Ángel¹; SÁNCHEZ GÓMEZ, Gregorio²; LOZANO Pedro¹

celia.gomez@um.es

⁽¹⁾ Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Bioquímica y Biol. Molec. B e Inmunología

⁽²⁾ Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica

RESUMEN

Los líquidos iónicos tipo esponja (SLILs) son líquidos iónicos hidrófobos basados en cationes alquilo con largas cadenas laterales que cambian de estado líquido a sólido con la temperatura (ejemplo: ([C₁₆tma][NTF₂])). Son una nueva clase de disolvente, cuyo uso ha dado lugar a una revolución de la química verde por su única gama de propiedades físico-químicas, encabezadas por su insignificante presión de vapor y su excepcional capacidad para estabilizar los biocatalizadores.

Los SLILs se han utilizado para desarrollar procesos limpios para la síntesis biocatalítica de compuestos de alto valor añadido [1] y su separación mediante métodos sencillos. Además en fase líquida, los SLILs han demostrado ser excelentes disolventes, generando medios líquidos monofásicos a temperaturas compatibles con la catálisis enzimática [2,3,4].

En esta comunicación se presentan las cualidades de los SLILs para desarrollar procesos sencillos y limpios para la síntesis de compuestos sintéticos casi puros, por ejemplo oleato de metilo (biodiesel) por transesterificación de triacilglicéridos con metanol con un rendimiento del 100% en 8 horas a 60 °C en dos etapas: una etapa de síntesis enzimática en fase líquida, y luego una etapa de separación del producto por centrifugación, resultando en un sistema trifásico con preservación total de la actividad del biocatalizador para su posterior reutilización en sucesivos ciclos.

REFERENCIAS

[1] LOZANO, P., GÓMEZ GARCÍA, C., NIETO CERÓN, S., SÁNCHEZ GÓMEZ, G., GARCÍA VERDUGO, E., LUIS, S. V.. *Highly selective biocatalytic synthesis of monoacylglycerides in Sponge-Like Ionic Liquids*. Green Chemistry. 2016. DOI: 10.1039/c6gc01969b.

[2] LOZANO, P., BERNAL PALAZÓN, J.M., NIETO CERÓN, S., GÓMEZ GARCÍA, C., GARCÍA VERDUGO, E. and LUIS, S.V. *Biopolymers in green non-conventional media: A sustainable tool for developing clean chemical processes*. Chem. Commun., 2015. Vol.51, pp. 17361-17374.

[3] LOZANO P., BERNAL PALAZÓN J.M., GÓMEZ GARCÍA C., E. GARCÍA VERDUGO, BURGUETE M.I., SÁNCHEZ GÓMEZ G., VAULTIER M. and LUIS S.V.. *Green bioprocesses in sponge-like ionic liquids*. Catal. Today. 2015. Vol.255, pp.54-59.

[4] LOZANO P., GÓMEZ GARCÍA C., NICOLÁS SAAVEDRA N., POLO CAMPILLO R., NIETO CERÓN S., BERNAL PALAZÓN J.M., GARCÍA VERDUGO E., LUIS S V. *Clean Enzymatic Preparation of Oxygenated Biofuels from Vegetable and Waste Cooking Oils by Using Sponge like Ionic Liquids Technology*. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01570

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyecto CTQ2015-67927-R (MINECO/FEDER, Spain), y 08616/PI/08 (Fundación SENECA, CARM, Spain)

Gómez García, Celia¹; Nieto Cerón, Susana¹; Nicolás Saavedra, Ángel¹; Sánchez Gómez, Gregorio²; Lozano Pedro¹

celia.gomez@um.es

⁽¹⁾ Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Bioquímica y Biol. Molec. B e Inmunología

⁽²⁾ Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica

INTRODUCCIÓN

La necesidad de crear una industria química y farmacéutica más respetuosa con el medio ambiente ha centrado la atención en el uso de medios de reacción alternativos. Entre estos disolventes alternativos, se encuentran los líquidos iónicos. En esta comunicación se presentan las cualidades de los SLILs (Líquidos Iónicos tipo esponja) para desarrollar procesos sencillos y limpios para la síntesis de compuestos sintéticos, por ejemplo oleato de metilo (**biodiesel**) por transesterificación de triacilglicéridos con metanol.

Los líquidos iónicos (ILs) son sales que funden a temperaturas inferiores a 100°C. Se encuentran constituidos exclusivamente por pares de iones, a saber un catión de naturaleza orgánica y un anión orgánico o inorgánico. Son sustancias sujetas a una enorme actividad de investigación y designados como "disolventes de diseño", ya que sus propiedades físico-químicas pueden ser moduladas mediante la selección adecuada del catión y el anión. **Los líquidos iónicos tipo esponja (SLILs)** son líquidos iónicos hidrófobos basados en cationes alquilo con largas cadenas laterales que cambian de estado líquido a sólido con la temperatura (ejemplo: $[C_{18}tma][NTF_2]$) que han demostrado ser excelentes disolventes, generando medios líquidos monofásicos a temperaturas compatibles con la catálisis enzimática [2,3,4].

OBJETIVO

El objetivo es demostrar la excepcional capacidad de los SLILs como una nueva herramienta verde para la síntesis enzimática de productos de alto valor añadido (**biodiesel**) (Figura 1) [1] mediante transesterificación, y posterior separación del producto, a través de un protocolo sencillo de centrifugación, así como la influencia de la naturaleza de los SLILs y el uso de diferentes estrategias físicas para mejorar el rendimiento del producto como es la radiación microondas.

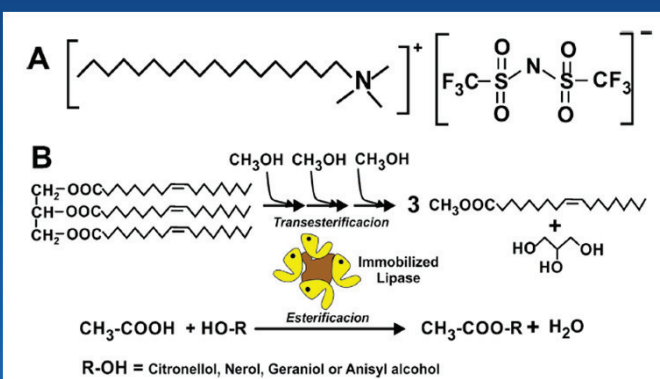


Figura 1. (A) Estructura del IL $[C_{18}tma][NTF_2]$ como un ejemplo de Líquido Iónico tipo esponja (SLILs). (B) Esquema de la síntesis catalizada por lipasa inmovilizada de biodiesel por transesterificación y ésteres aromáticos por esterificación.

MÉTODO DE TRABAJO PARA LA SÍNTESIS DE BIODIESEL EN SLILs

Para cada IL (es decir, $[C_{12}tma][NTF_2]$, $[C_{14}tma][NTF_2]$, $[C_{16}tma][NTF_2]$, o $[C_{18}tma][NTF_2]$), se añadió trioleína en diferentes viales que contienen SLIL y metanol. Para cada caso, la mezcla se incubó previamente durante 30 minutos a 60°C, resultando sistemas líquidos monofásicos totalmente claros. Las reacciones fueron iniciadas por la adición de Novozym 435 y la mezcla de reacción fue mantenida a 60°C durante 8 h. En tiempos determinados, se tomaron alícuotas de 20 µL en 480 µL de una disolución de dodecano/isopropanol (95/5, v/v), y las mezclas bifásicas fueron mezcladas durante 3 min, y después se centrifugaron a 15.000 rpm, 10 min para extraer el oleato de metilo. Por último, 350 µL de extracto de dodecano/isopropanol se añadieron a 150 µL de una disolución de etildecanoato/tributirina 100 mM en dodecano/isopropanol (95/5, v/v), y fue analizada por GC (Figura 3).

RESULTADOS ALCANZADOS

Se ha demostrado cómo ILs hidrófobos basados sobre un catión de imidazolio con una larga cadena lateral alquilo son capaces de disolver trioleína y metanol de cualquier concentración, proporcionando medios de reacción de una fase que muestra una excelente idoneidad para la síntesis biocatalítica de oleato de metilo (rendimiento hasta un 96% en 6 horas a 60°C) y total preservación de la actividad enzimática para su posterior reutilización. (Figura 2).

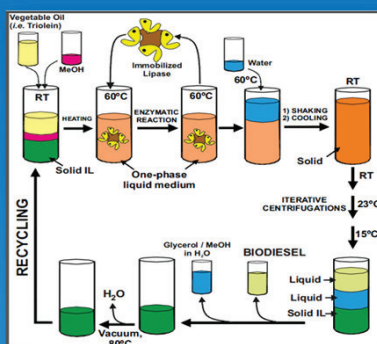


Figura 3. Esquema de síntesis verde de biodiesel. Proceso cíclico con reutilización del sistema biocatalizador/SLILs.

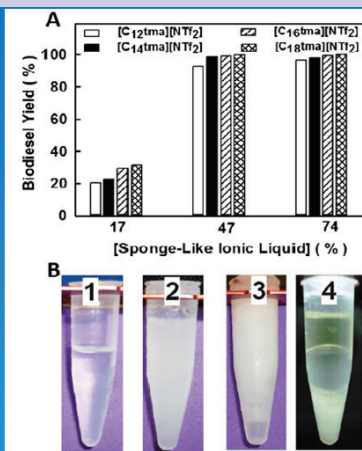


Figura 2. (A) Efecto de la cadena lateral alquímica en la síntesis de oleato de metilo en SLILs obtenido por metanolisis de trioleína y catalizado por Novozym 435 en 8h de reacción, a 60°C y en tres diferentes concentraciones de SLILs. (B) Comportamiento de fases de la mezcla de reacción que contiene oleato de metilo y glicerol como productos a 60°C, (2) después de la adición de agua a 60°C, (3) a 25°C, (4) tras tres consecutivas centrifugaciones (1h) a temperatura ambiente, 23°C y 15°C y a 15000 rpm.

CONCLUSIONES

La capacidad única de estos líquidos iónicos similares a esponjas para "empaparse" de compuestos hidrófobos como oleato de metilo y luego ser "exprimidas" por centrifugación abre una nueva plataforma sostenible para la síntesis química y separación del biodiesel. La capacidad de los SLILs para fundirse a temperaturas compatibles con la catálisis de enzimas (inferior a 75°C) nos ha permitido desarrollar protocolos de dos pasos para la producción de compuestos de alto valor añadido (ésteres aromáticos, oleato de metilo, etc.) con rendimientos cerca del 100%, y separación limpia de los productos de reacción.

Referencias

- [1] Lozano P., Gómez García C., Nieto Cerón S., Sanchez Gomez G., García Verdugo E., S. V. Luis. Highly selective biocatalytic synthesis of monoacylglycerides in Sponge-Like Ionic Liquids. Green Chemistry. 2016. DOI: 10.1039/c6gc01969b.
- [2] Lozano P., Bernal Palazón J.M., Nieto Cerón S., Gómez García C., E. García Verdugo and Luis S.V. Biopolymers in green non-conventional media: A sustainable tool for developing clean chemical processes. Chem. Commun., 2015. Vol.51, pp. 17361-17374.
- [3] Lozano P., Bernal Palazón J.M., Gómez García C., E. García Verdugo, Burguete M.I., Sánchez Gómez G., Vaultier M. and Luis S.V.. Green bioprocesses in sponge-like ionic liquids. Catal. Today. 2015. Vol.255, pp.54-59.
- [4] Lozano P., Gómez García C., Nicolás Saavedra N., Polo Campillo R., Nieto Cerón S., Bernal Palazón J.M., García Verdugo E., Luis S.V. Clean Enzymatic Preparation of Oxygenated Biofuels from Vegetable and Waste Cooking Oils by Using Sponge like Ionic Liquids Technology. ACS Sustainable Chemistry and Engineering. 2016. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01570