

SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE BIOCOMBUSTIBLES OXIGENADOS EN LÍQUIDOS IÓNICOS TIPO ESPONJA

NICOLÁS SAAVEDRA, Ángel⁽¹⁾; NIETO CERÓN, Susana⁽¹⁾; GÓMEZ GARCÍA, Celia⁽¹⁾;
SÁNCHEZ-GÓMEZ, Gregorio⁽²⁾; LOZANO, Pedro⁽¹⁾

Angel.nicolas2@um.es

¹Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Bioquímica y Biología Molecular B

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

RESUMEN

La síntesis biocatalítica de los biocombustibles oxigenados (ésteres grasos de solketilo, FASEs) y biodiesel (ésteres grasos de metilo, FAMES) ha sido llevada a cabo por esterificación directa de ácidos grasos (por ejemplo, ácido láurico, mirístico, palmítico y oleico) con solketal o metanol, y la transesterificación de aceites vegetales (por ejemplo, aceites de girasol, oliva, algodón y usado de cocina) con los mismos alcoholes, en líquidos iónicos hidrofóbicos (ILs) basado en cationes con larga cadena de carbonos (por ejemplo, [C18tma][NTf2] Bis(tri- fluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octadecilimidazolio). Estos ILs hidrofóbicos son conmutables variando la temperatura en fases líquido / sólido que se comportan como un sistema similar a una esponja. Como fases líquidas, son excelentes medios de reacción monofásicos para las biotransformaciones propuestas con todos los sustratos grasos mencionados, por ejemplo cerca del 100 % de rendimiento de FASEs y FAMES en 6h a 60oC.

Mediante el uso de aceite de cocina usado mezclado con ácidos grasos como sustrato, biocombustibles verdes conteniendo ambos FASEs y FAMES, pueden fácilmente ser preparados. Además, la mezcla puede ser fácilmente separada mediante iterativas centrifugaciones a temperaturas controladas en tres fases, que son el IL sólido, agua y FAMES+FASEs que conduce a un enfoque sencillo y limpio que permite la recuperación completa del IL para su posterior reutilización y el simple aislamiento del producto.

Indica con una X el tipo de comunicación que deseas:

ORAL PÓSTER

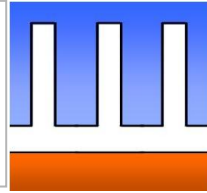
Indica con una X en qué Área Temática quieres que sea incluido tu resumen:

Eficiencia energética Gestión y control de la energía Impacto ambiental y social de la energía Ingeniería de sistemas y equipos energéticos Innovación docente en Ingeniería de la Energía Máquinas de fluidos Transferencia de calor y masa

REFERENCIAS.

- [1] P. LOZANO, C. GÓMEZ, S. NIETO, G. SÁNCHEZ-GÓMEZ, E. GARCÍA-VERDUGO, S. V. LUIS. (2016). Green Chemistry. DOI: 10.1039/c6gc01969b.
- [2] P. LOZANO, J. M. BERNAL, S. NIETO, C. GÓMEZ, E. GARCÍA-VERDUGO and S.V. LUIS. (2015). Chem. Commun., 51, 17361-17374.
- [3] P. LOZANO, J.M. BERNAL, C. GÓMEZ, E. GARCÍA-VERDUGO, M.I. BURGUETE, G. SÁNCHEZ, M. VAULTIER and S.V. LUIS. (2015). Catal. Today, 255, 54-59.

- [4] P. LOZANO, C. GÓMEZ, A. NICOLÁS, R. POLO, Susana NIETO, J M. BERNAL, E. GARCÍA-VERDUGO, S V. LUIS. (2016). ACS Sustainable Chemistry and Engineering. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01570.



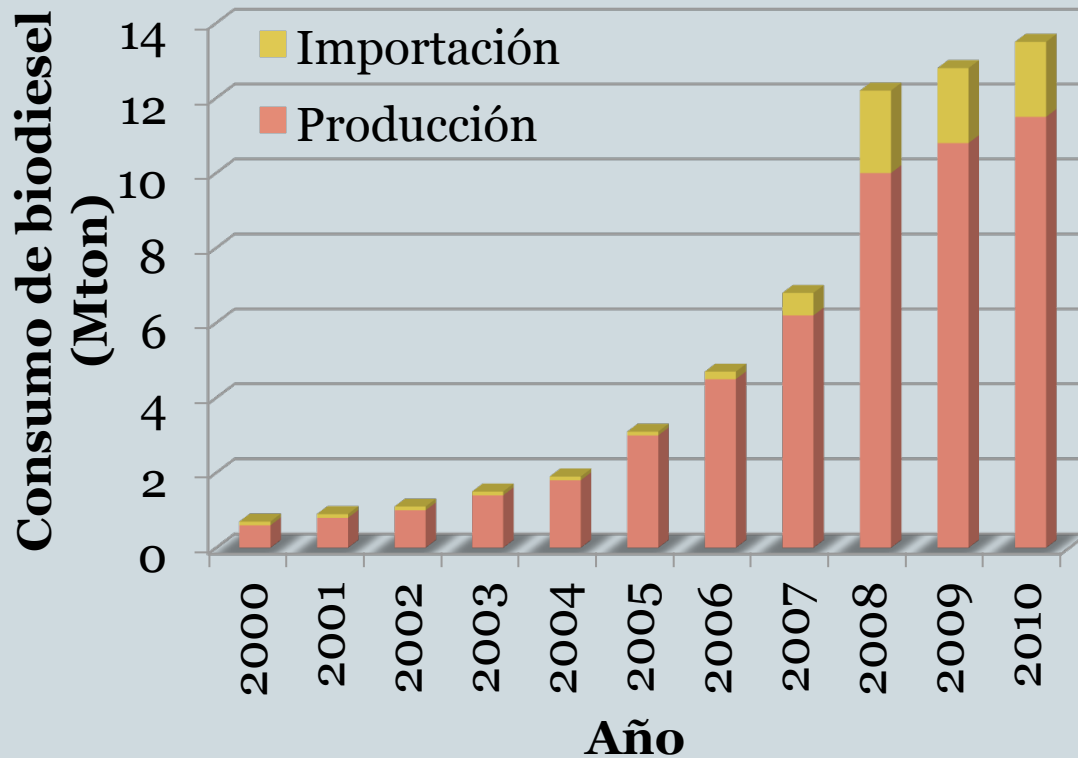
Síntesis enzimática de biocombustibles oxigenados en líquidos iónicos tipo esponja



TRABAJO FIN DE GRADO
GRADO EN BIOQUÍMICA 2015/2016

Autor: **ÁNGEL NICOLÁS SAAVEDRA**

INTRODUCCIÓN

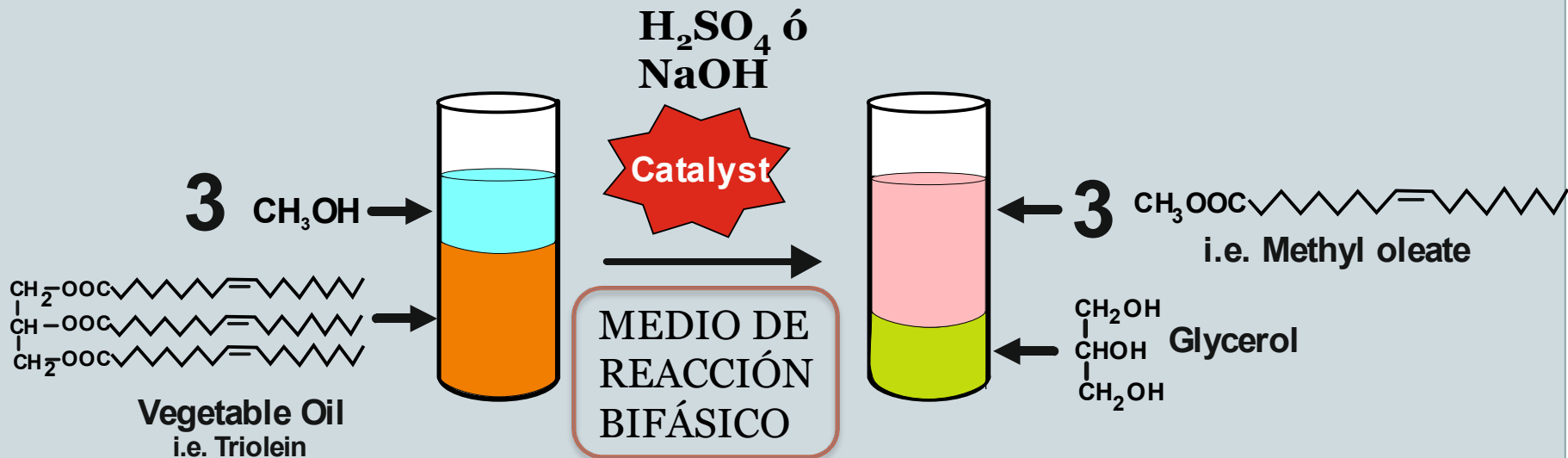


Balance comercial del biodiesel de la UE en el periodo 2000-2010.
Adaptado (Lamers y col., 2011)

INTRODUCCIÓN

❖ Biodiesel

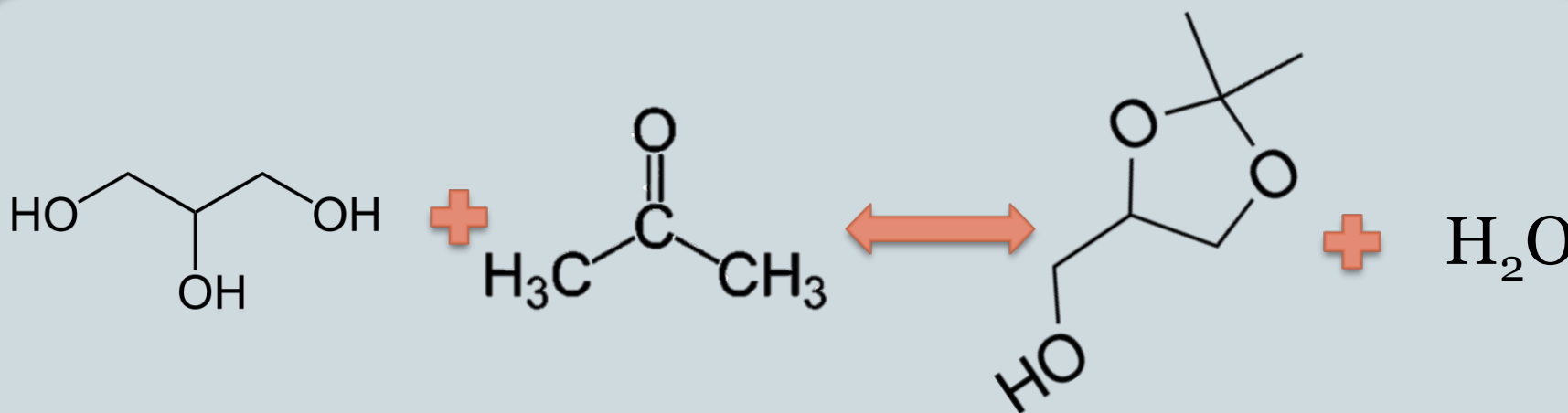
- Baja selectividad de reacción
- Grandes cantidades de aguas residuales



INTRODUCCIÓN



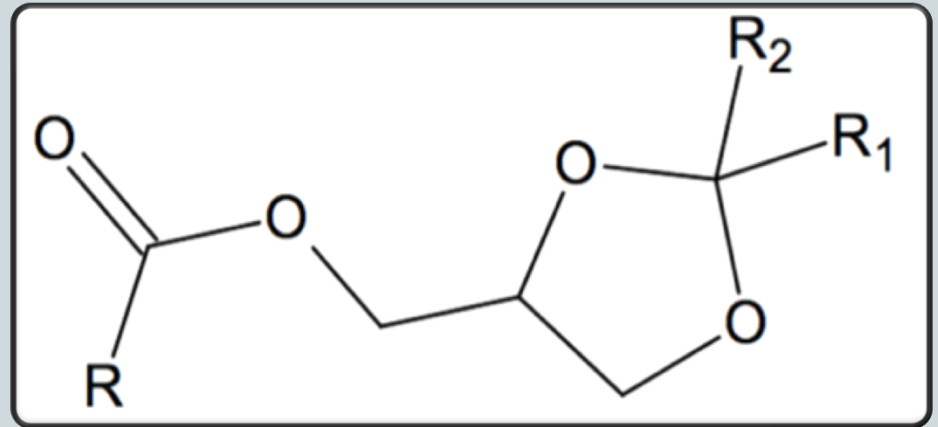
❖ Solketal



INTRODUCCIÓN



❖ Éster graso de solketilo



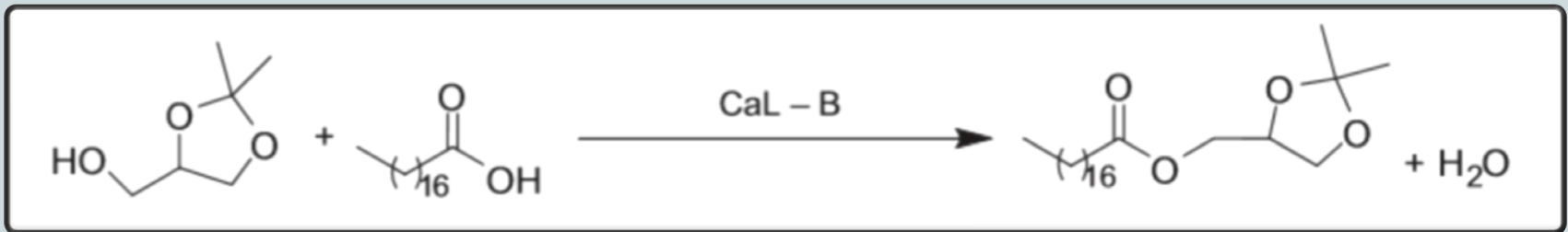
❖ Beneficios:

- Limpieza de varias partes del motor.
- Aumento en la conversión de la combustión.
- Reducción de las emisiones de tóxicos.

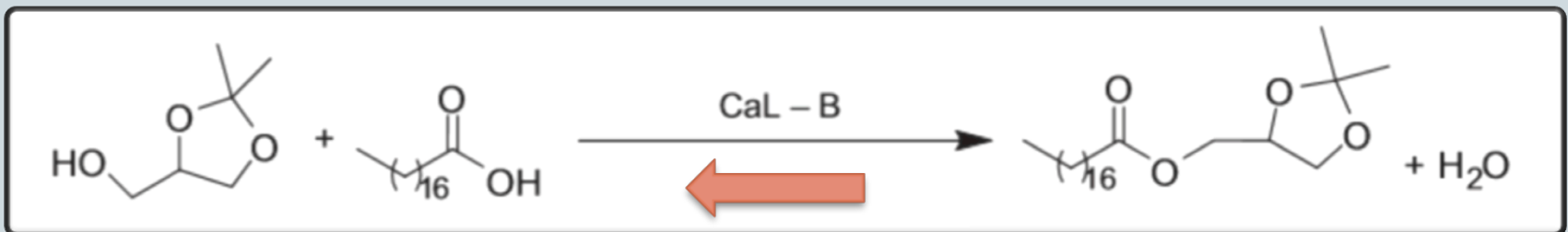
INTRODUCCIÓN



❖ Síntesis enzimática de ésteres grasos de solketo.

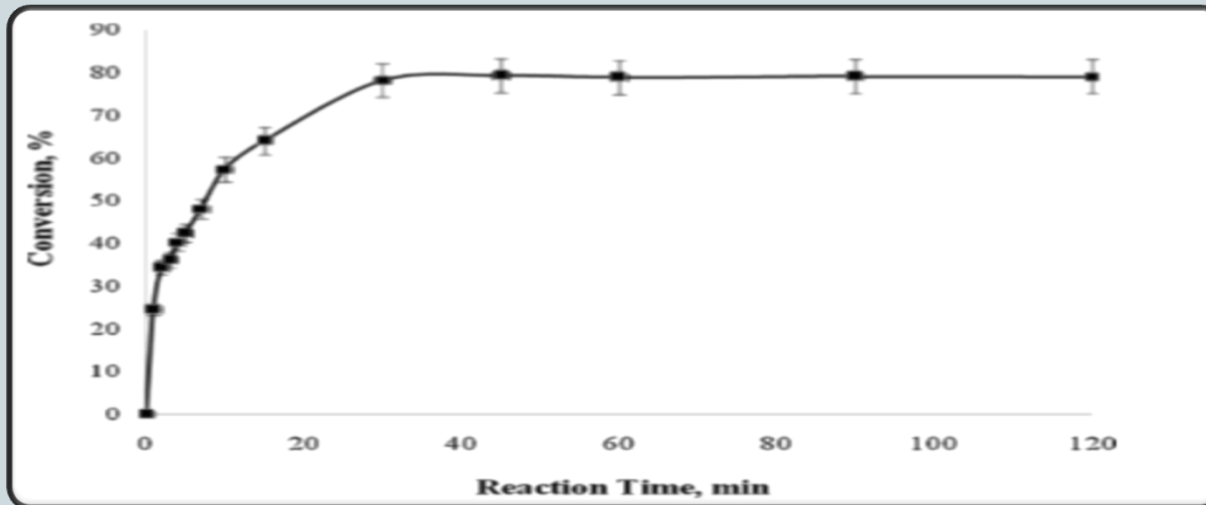


Esquema simplificado de la reacción de esterificación directa entre ácidos grasos y solketal (Itabaiana et al., 2013).

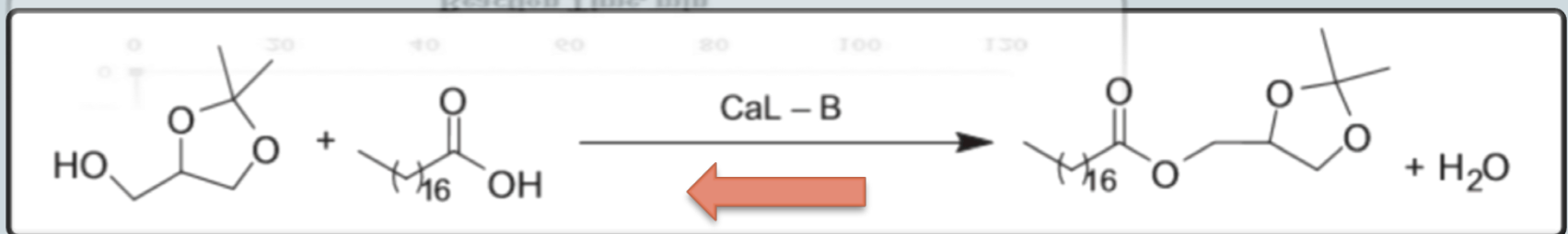


INTRODUCCIÓN

❖ Síntesis enzimática de ésteres grasos de solketilo.



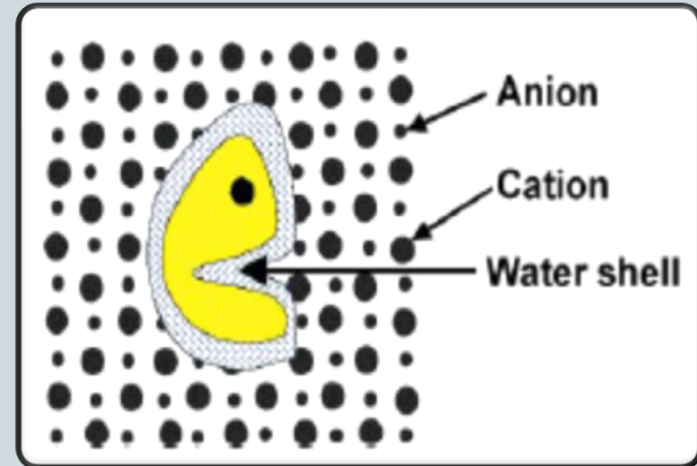
Perfil de conversión de estearato de solketilo mediante esterificación directa catalizada por CALB (Itabaiana et al., 2013).



INTRODUCCIÓN

❖ Lipasas

- Regioespecificidad y enantioselectividad.
- No aguas residuales
- Productos puros
- Posibilidad de reutilización



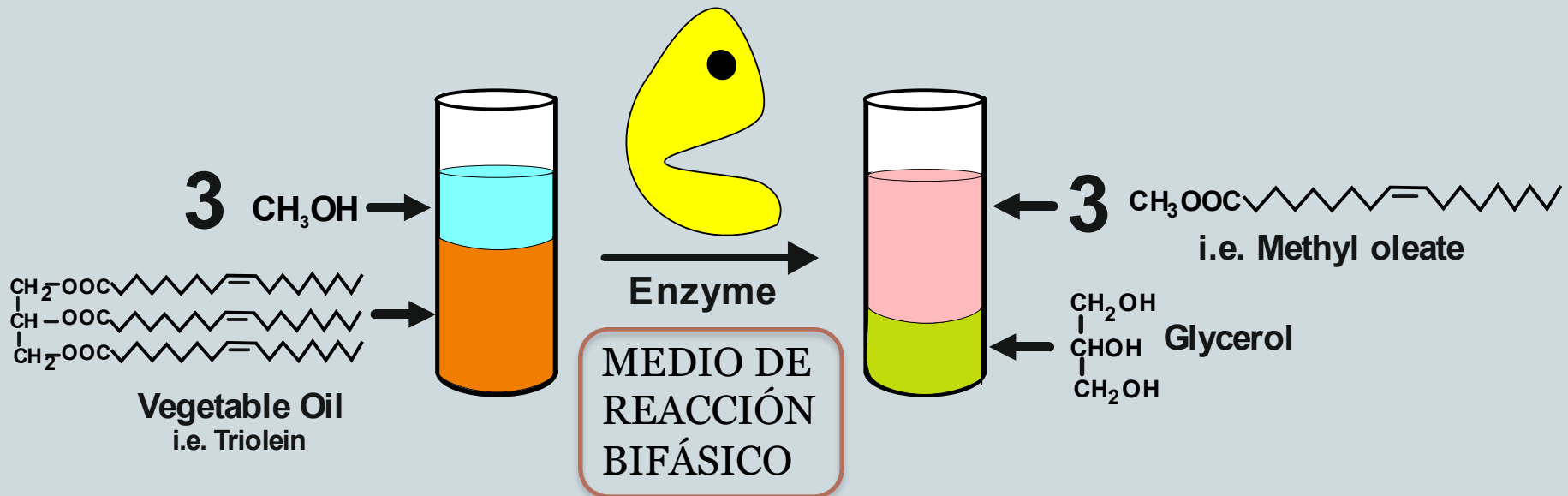
Lipasa B de *Candida antarctica*

Novozym 435

INTRODUCCIÓN

❖ Lipasas

- Baja actividad
- Desactivación con el metanol



INTRODUCCIÓN

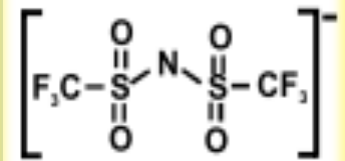


- ❖ Líquidos iónicos tipo esponja:
 1. Ausencia de presión de vapor.
 2. Bajo punto de fusión ($<100^{\circ}\text{C}$).
 3. Capacidad para disolver todo tipo de sustancias.
 4. Fácilmente recuperables y reutilizables.

C₁₆ tma



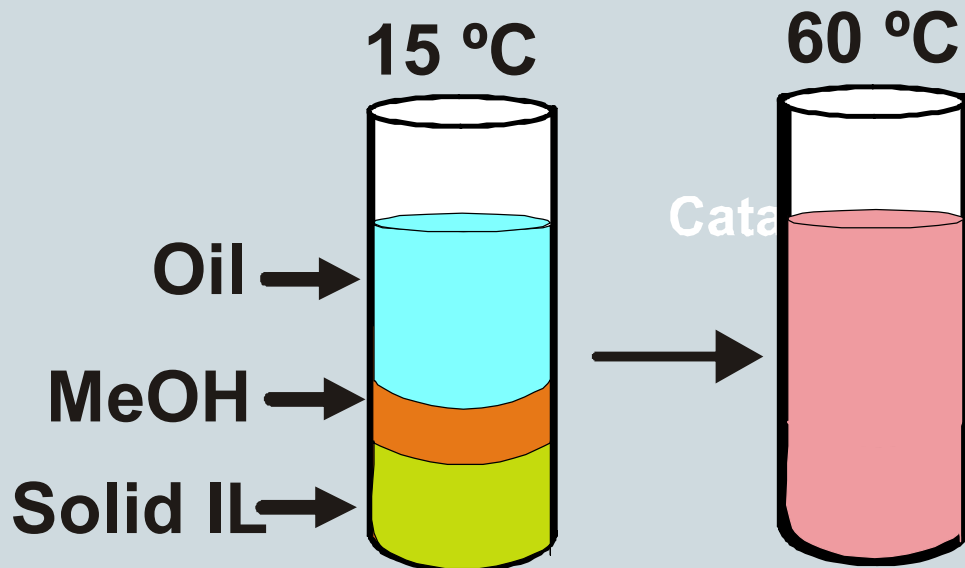
NTf₂



INTRODUCCIÓN



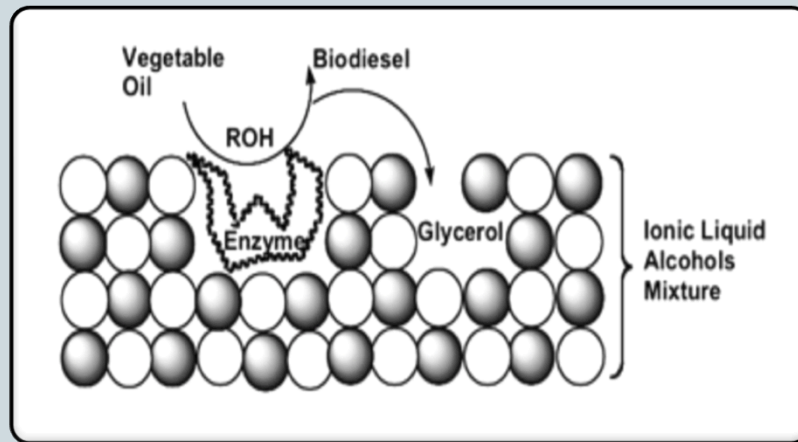
❖ Líquidos iónicos tipo esponja:



IL	Melting Point (°C)
[C18mim] [NTf ₂]	53
[C18mim] [PF ₆]	82
[C18mim] [BF ₄]	60
[C16mim] [NTf ₂]	46
[C14mim] [NTf ₂]	33
[C12mim] [NTf ₂]	< 20

INTRODUCCIÓN

❖ Síntesis enzimática de biodiesel en líquidos iónicos.



- **Beneficios (IL):**

1. Estabilidad enzimática.
2. Alta actividad.
3. Recuperación y reutilización de IL y de la enzima.

PLAN DE TRABAJO



❖ Estructura del trabajo

1. Influencia del medio de reacción en la producción de oleato de solketilo.
2. Efecto de la cantidad de enzima en la actividad enzimática y producción de oleato de solketilo en medio IL-[C16min][NTf2].
3. Producción enzimática de biodiesel oxigenado en medio IL-[C18tma][NTf2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



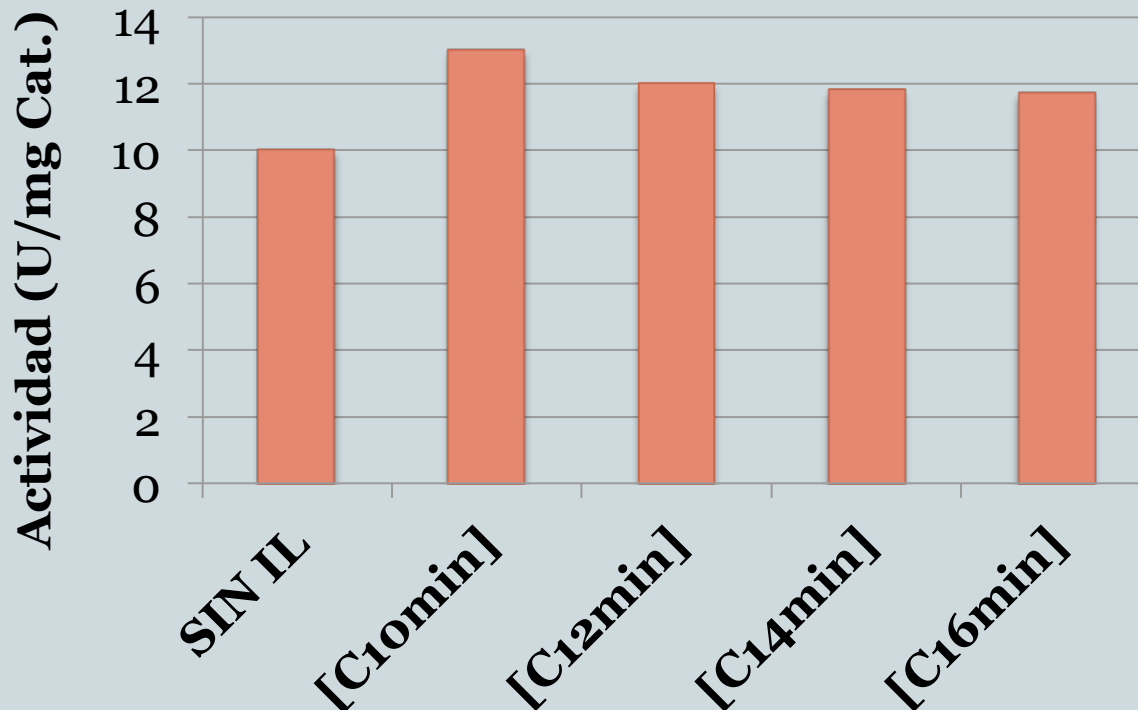
❖ Efecto del empleo ILs sobre la actividad enzimática de oleato de solketilo.

Constantes:

- [Sustratos]
- Cantidad de enzima
- Temperatura
- Agente desecante

Variaciones:

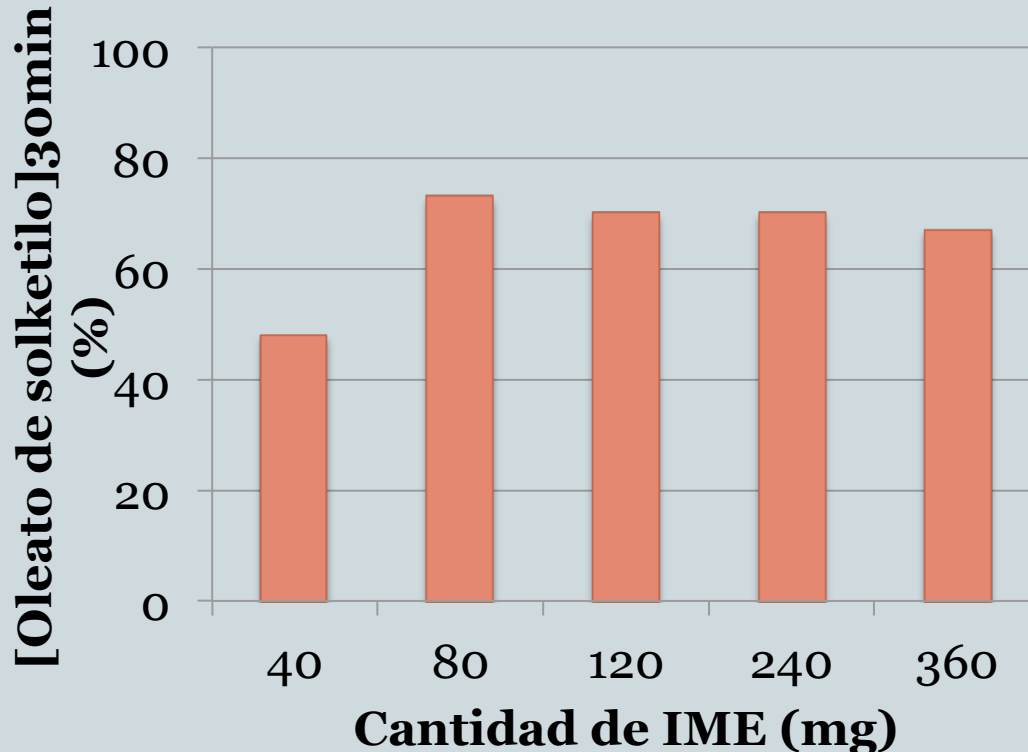
- Medio libre de disolvente
- Diferentes ILs



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



❖ Influencia de la cantidad de enzima en medio IL-[C16min][NTf2].



Constantes:

- [Sustratos]
- IL-[C16min][NTf2]
- Temperatura
- Agente desecante

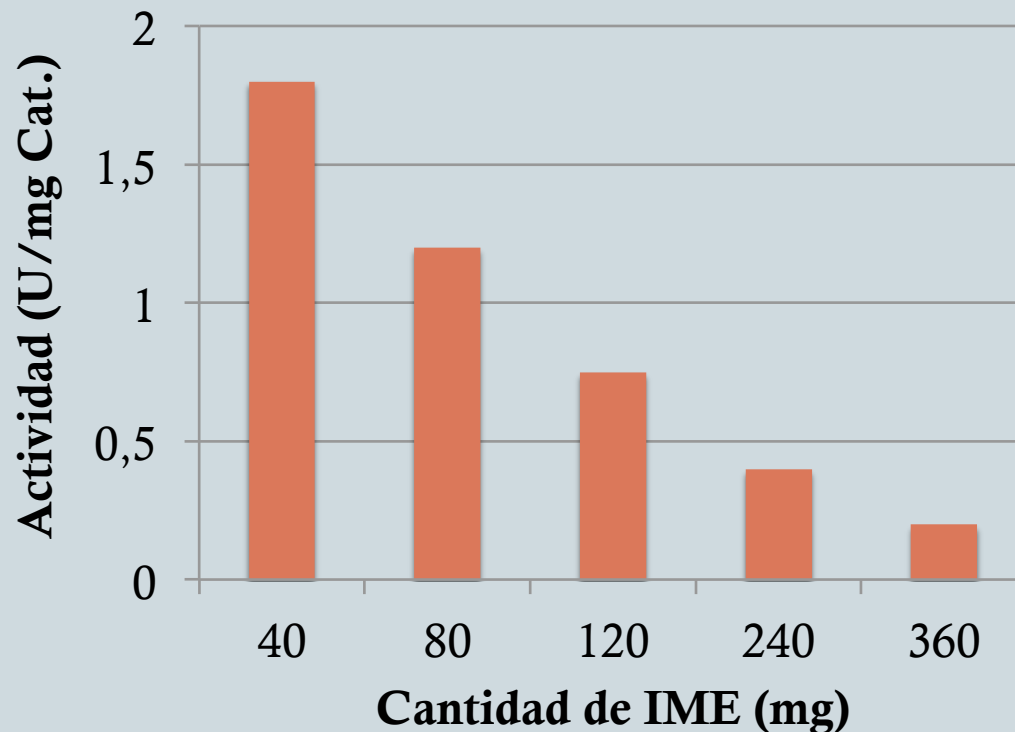
Variaciones:

- Cantidad de enzima: 10, 20, 30, 60, 90 mg / mmol de ácido oleico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



❖ Influencia de la cantidad de enzima en medio IL-[C16min][NTf2].



Constantes:

- [Sustratos]
- IL-[C16min][NTf2]
- Temperatura
- Agente desecante

Variaciones:

- Cantidad de enzima: 10, 20, 30, 60, 90 mg / mmol de ácido oleico.

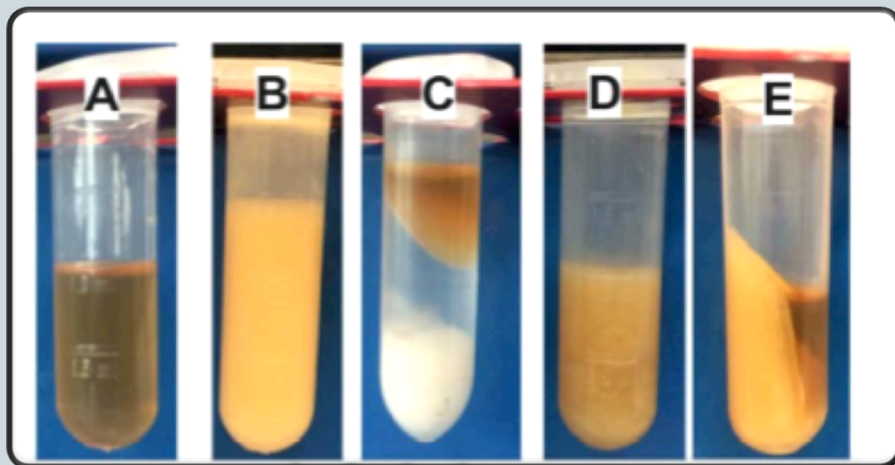
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

❖ Coproducción enzimática de biodiesel (FAMEs) con oleato de solketilo (FASEs) en medio [C18tma][NTf2].

Entrada	Aceite Vegetal (&w/w)		Adición de Ácidos Grasos Libres (%)			Alcohol (% mol/mol)		Producción (%)	
	W.C.O	C.O.	Mirístico	Laúrico	Palmítico	Metanol	Solketal	FAMEs	FASEs
1	-	90	5	5	-	100	-	94	n.d.
2	-	80	5	5	10	100	-	97	n.d.
3	-	70	10	10	10	100	-	98	n.d.
4	-	90	5	5	-	-	100	-	97
5	-	80	5	5	10	-	100	-	97
6	-	70	10	10	10	-	100	-	99
7	90	-	5	5	-	100	-	97	-
8	80	-	5	5	10	100	-	97	-
9	70	-	10	10	10	100	-	99	-
10	90	-	5	5	10	-	100	-	99
11	80	-	5	5	10	-	100	-	98
12	70	-	10	10	10	-	100	-	99
13	-	70	10	10	10	70	30	78*	22*
14	70	-	10	10	10	70	30	80**	20**

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

❖ Coproducción enzimática de biodiesel con oleato de solketilo en medio [C18tma][NTf2].



(A) Resultado de la síntesis biocatalítica mediante el uso de aceite de cocina usado mezclado con ácido láurico, mirístico y palmítico en [C18tma][NTf2] después de 6h a 60°C.

(B) Después de la adición de agua.

(C) Después de un protocolo de centrifugación.

(D) Comportamiento después de la reacción a 20°C.

(E) Y después de la centrifugación.

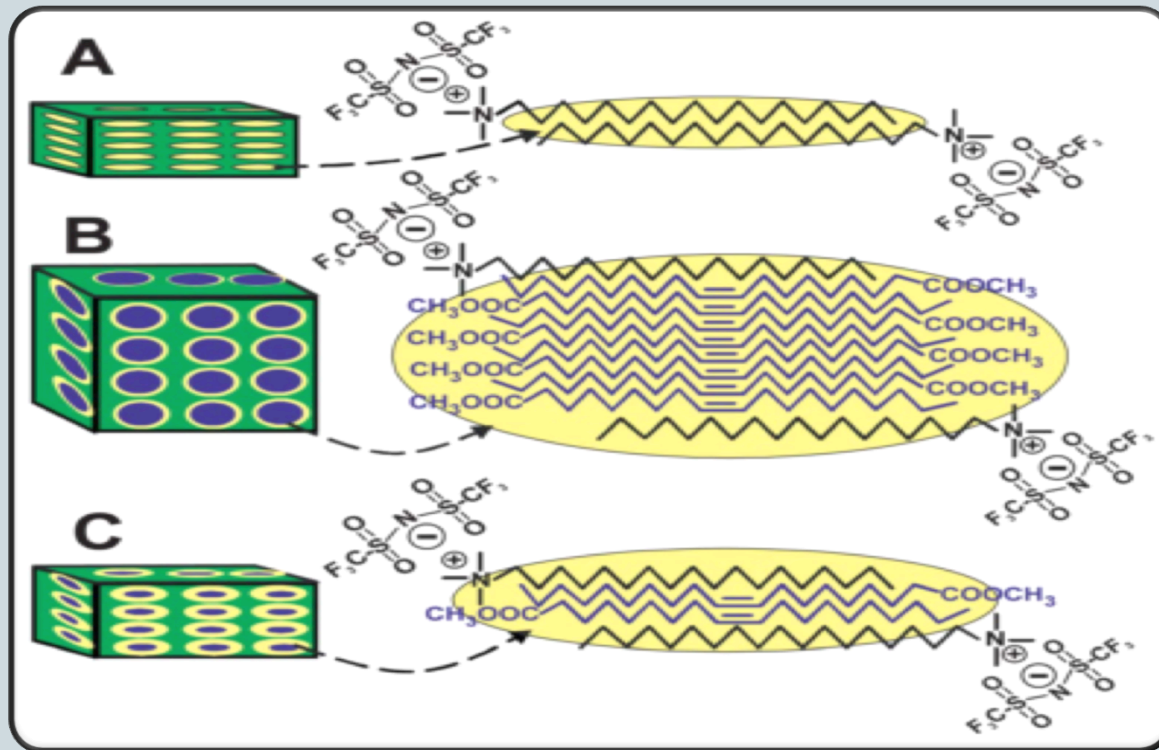
Lozano, P.; Gomez, C.; Nicolas, A.; Polo, R.; Nieto, A.; Bernal, J. M.; García-Verdugo E.; Luis, S. V.

Clean enzymatic preparation of oxygenated biofuels from vegetable and waste cooking oils by using spongelike ionic liquids technology.

ACS Sustain. Chem. Eng. 2016, DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b01570.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

❖ Coproducción enzimática de biodiesel con oleato de solketilo en medio [C18tma][NTf2].



(A) Muestra de la red IL-[C18tma][NTf2] seca.

(B) Esponja hinchada conteniendo oleato de metilo.


(C) Esponja “seca” después de escurrirla por centrifugación.

(Lozano et al., 2013)

CONCLUSIONES



- Mejora del rendimiento en la síntesis de oleato de solketilo al emplear líquidos iónicos.
- Cantidad óptima de enzima fueron 10 mg/mmol de ácido.
- Se ha conseguido obtener una mezcla de FAMEs y FASEs en rendimientos próximos al 100%, mediante procesos verdes.
- Se ha podido desarrollar un proceso sencillo de separación y purificación.



**GRACIAS POR SU
ATENCIÓN**