

LÍQUIDOS IÓNICOS: ESTRATEGIA PARA LA SÍNTESIS DE GLICEROL MONOLAURATO ENERGÉTICAMENTE SOSTENIBLE

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

susanani@um.es

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

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

RESUMEN

Desde hace unos años, existe una corriente que propugna el desarrollo de procesos más comprometidos con el medio ambiente, conocida como Química Verde. Una de sus líneas se centra en la síntesis de biodiesel mediante ensayos de transesterificación de triacilgliceroles y un alcohol, generalmente metanol [1]. Estas reacciones generan glicerol como subproducto, que a su vez, puede ser reutilizado para la síntesis de monoacilgliceroles (MAGs). Los MAGs y sus derivados poseen un papel muy importante en la industria, ya que sus propiedades y estructura les convierten en perfectos emulsionantes en industrias cosmética, farmacéutica y de la alimentación [2]. Entre los MAGs, el glicerol monolaurato (ML) interesa por sus propiedades bactericidas y antiinflamatorias y es usado como suplemento dietético.

Hasta el momento, la síntesis de MAGs se realiza mediante glicerólisis promovida por catalizadores inorgánicos alcalinos, como KOH o Ca(OH)₂. Esta reacción es muy costosa energéticamente ya que requiere elevadas temperaturas (~225°C) y sólo ofrece un rendimiento en torno al 40-60% MAG [3], requiriendo posteriormente técnicas de destilación para su purificación [4].

Los líquidos iónicos (ILs) son redes de iones que se encuentran en estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C. Se consideran solventes verdes para una gran cantidad de procesos químicos gracias a sus excelentes propiedades, como su baja volatilidad y su estabilidad térmica entre otras [5]. Es importante destacar la capacidad de estos ILs para estabilizar la actividad de ciertas enzimas en solventes no acuosos [6]. Además, mediante la elección de las correspondientes especies catiónicas y aniónicas, podemos moldear las propiedades de los ILs en función de nuestros requerimientos y controlando la temperatura podemos generar un medio homogéneo en el que dos sustratos inmiscibles coexistan en una misma fase.

Nuestro grupo ha desarrollado una estrategia biocatalítica para la síntesis de ML, sustituyendo los catalizadores habituales por líquidos iónicos, que utilizando unas condiciones más moderadas de temperatura (60°C), ofrecen rendimientos mucho mayores (~100%), una mayor especificidad del producto y sobre todo, su fácil recuperación mediante un protocolo de sencillas centrifugaciones a temperaturas controladas, sin necesidad de utilizar metodologías energéticamente más costosas [7].

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

REFERENCIAS

- [1]. BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2012, vol 16, pp.4763-4784
- [2]. ZHONG, N. J.; CHEONG, L.Z. and XU, X. B. Strategies to obtain high content of monoacylglycerols. *Eur. J, Lipid Sci. Technol.* 2014, vol 116, pp. 97-107.
- [3].SONNTAG, N.O.V. Glycerolysis of fats and methyl esters-Status, review and critique. *J.Am. Oil Chem Soc.* 1982, 59, 795

[4]. European Food Emulsifier Manufactures Association, e.V. E 471, in EFEMA Index of Food Emulsifiers, Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, June 2015 pp. 51-56 (Ed., Uwe T. Bornscheuer)(see <http://www.emulsifiers.org>).

[5]. LOZANO, P.; BERNAL, J. M.; SÁNCHEZ-GÓMEZ, G.; LÓPEZ-LÓPEZ, G. and VAULTIER, M.. How to produce biodiesel easily using a Green biocatalytic approach in sponge-like ionic liquids. Energy Environ. Sci., 2013, vol. 6, pp. 1328-1338

[6]. LOZANO, P.; BERNAL, J.M. NIETO CERÓN, S.; GÓMEZ GARCÍA, C.; GARCÍA-VERDUGO, E. and LUIS, S.V. Active biopolymers in green non-conventional media: a sustainable tool for developing clean chemical processes. Chem. Commun., 2015, vol. 51, pp. 17361—17374.

[7]. LOZANO, P.; GÓMEZ GARCÍA, C.; NIETO CERÓN, S.; SÁNCHEZ-GÓMEZ, G.; GARCÍA-VERDUGO, E. and LUIS, S.V. Highly selective biocatalytic synthesis of monoacylglycerides in Sponge-Like Ionic Liquids . Green Chemistry, 2016, DOI: 10.1039/C6GC01969B

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

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

⁽¹⁾Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Bioquímica y Biología Molecular B
⁽²⁾Universidad de Murcia, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica

INTRODUCCIÓN

La síntesis de biodiesel mediante la transesterificación de triacilglicérols y un alcohol [1], genera glicerol como subproducto, que puede ser reutilizado para la síntesis de monoacilglicérols (MAGs), que poseen un papel muy importante en las industrias cosmética, farmacéutica y alimentación [2]. En concreto, el glicerol monolaurato (ML) interesa por sus propiedades bactericidas y antiinflamatorias y como suplemento dietético.

Hasta el momento, la síntesis de MAGs supone un elevado gasto energético puesto que se realiza a elevadas temperaturas (~225°C) y el rendimiento no es muy alto (~40-60%) [3], requiriendo además técnicas de destilación para su purificación [4].

Los líquidos iónicos (ILs) son redes de iones que se encuentran en estado líquido a temperaturas inferiores a 100°C, con excelentes propiedades como su baja volatilidad, su estabilidad térmica, su capacidad de estabilizar la actividad enzimática en solventes no acuosos y generar un medio homogéneo donde coexistan dos sustratos inmiscibles, entre otras, que los perfilan como los solventes verdes universales [5-6]. Podemos aplicar estos ILs como solventes para la reacción de biocatálisis específica de ML, a partir de glicerol y ácido láurico, que son inmiscibles entre sí.

OBJETIVOS

Desarrollar una estrategia para aprovechar el glicerol obtenido en la síntesis de biodiesel y sintetizar específicamente y con un elevado rendimiento glicerol monolaurato, bajo condiciones de moderado gasto energético y fácil purificación.

MÉTODO DE TRABAJO

Hemos analizado diferentes condiciones para llevar a cabo la esterificación catalizada por una lipasa inmovilizada (Novozym®) (Figura 1), variando: la naturaleza del IL y su proporción total en la reacción, la relación glicerol:ácido láurico, la cantidad de enzima a ensayar y diferentes temperaturas de reacción.

Las reacciones se han llevado a cabo bajo condiciones de vacío, en agitación durante 24 horas. Para obtener perfiles cinéticos de la reacción, se obtienen muestras a intervalos regulares que posteriormente fueron analizadas mediante cromatografía de gases para determinar la proporción de las distintas especies: ácido láurico (AL), monolaurato (ML), dilaurato (DL) y trilaurato (TL), cuya identidad fue posteriormente confirmada mediante CG/MS [7].

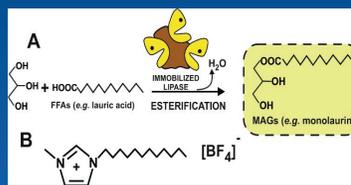


Figura 1. A. Esquema de la síntesis de ML mediante esterificación directa de ácido láurico con glicerol catalizada por una enzima inmovilizada. B. Estructura del IL [C₁₂mim][BF₄].

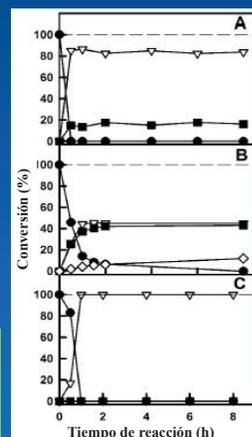


Figura 2. Perfiles cinéticos del ácido láurico (●), monolaurina (▽), dilaurina (■) y trilaurina (◇) en las reacciones de esterificación del ácido láurico y glicerol catalizadas por Novozym 435 en presencia de [C₁₂mim][NTf₂] (A), [C₁₆mim][NTf₂] (B) y [C₁₂mim][BF₄] a 60°C.

RESULTADOS ALCANZADOS

1. Síntesis de monolaurato de glicerilo

En la Figura 2 observamos las cinéticas de aparición de los productos de reacción en C12mim NTf₂ (A), C16mim NTf₂ (B) and C12mim BF₄ a 60°C. Comprobamos que a las 2 horas de reacción se alcanza la conversión máxima del ácido láurico, pero sólo cuando empleamos [C12mim][BF₄] obtenemos una conversión total y síntesis específica del ML. Los resultados obtenidos con el resto de condiciones se muestran en la Tabla 1.

IL	AL (mmol)	Conv (%)	ML (%)	DL (%)	TL (%)
No	2.0	98	65	29	6
[C10mim][NTf ₂]	2.0	91	62	33	5
[C12mim][NTf ₂]	2.0	100	85	15	0
[C16mim][NTf ₂]	0.7	93	48	45	7
[C18mim][NTf ₂]	2.0	91	68	26	6
[C12mim][BF ₄]	0.7	66	100	0	0
[C12mim][BF ₄]	0.3	100	100	0	0

Tabla 1. Porcentajes de conversión del ácido láurico y obtención de distintos acilglicéridos en la síntesis biocatalítica en diferentes líquidos iónicos tras 4h de reacción a 60°C

2. Purificación del monolaurato de glicerilo

El agua es un solvente inmiscible con el ML, pero su miscibilidad con [C12mim][BF₄] genera una emulsión que gelifica tras el enfriamiento descartando esta estrategia de purificación (Figura 3A). En cambio [C12mim][BF₄] es insoluble en dodecano, precipitando cuando lo centrifugamos a bajas temperaturas (Figura 3B). Del sobrenadante, podemos precipitar nuestro producto centrifugando posteriormente a 0°C (Figura 3C).

La pureza del producto libre de IL se confirmó mediante ensayos de ¹⁹F RMN.

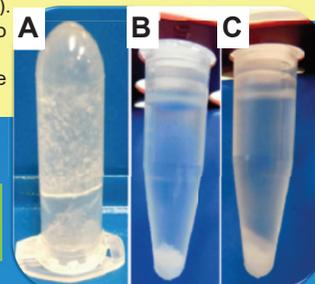


Figura 3. Comportamiento de fases de la mezcla de reacción de ML[C12mim][BF₄] tras añadir H₂O a 60°C (A), o dodecano (1 mL) y centrifugar a 10°C (B). El ML del sobrenadante puede ser precipitado posteriormente mediante centrifugación a 0°C (C).

CONCLUSIONES

Mediante el empleo de [C12mim][BF₄] hemos conseguido la total y específica conversión del ácido láurico en glicerol monolaurato (ML), a baja temperatura (60°C) en un corto periodo de tiempo (2h) y fácilmente purificable. Esto supone un gran ahorro energético en los procesos de síntesis de MAGs para su aplicación industrial, además de permitir la reutilización del subproducto generado en la síntesis del biodiesel, el glicerol.

Referencias

1. Borugadda, V. B. Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities. Renewable Sustainable Energy Rev., 2012, vol 16, pp.4763–4784
2. Zhong, N. J. Strategies to obtain high content of monoacylglycerols. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2014, vol 116, pp. 97-107.
3. Sonntag, N.O.V. Glycerolysis of fats and methyl esters-Status, review and critique. J. Am. Oil Chem Soc. 1982, 59, 795
4. European Food Emulsifier Manufacturers Association, e.V. E 471, in EFEMA Index of Food Emulsifiers, Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, June 2015 pp. 51-56 (Ed., Uwe T. Bornscheuer) (see <http://www.emulsifiers.org>).
5. Lozano, P. How to produce biodiesel easily using a Green biocatalytic approach in sponge-like ionic liquids. Energy Environ. Sci., 2013, vol. 6, pp. 1328-1338
6. Lozano, P. Active biopolymers in green non-conventional media: a sustainable tool for developing clean chemical processes. Chem. Commun., 2015, vol. 51, pp. 17361–17374.
7. Lozano, P. Highly selective biocatalytic synthesis of monoacylglycerides in Sponge-Like Ionic Liquids. Green Chemistry, 2016, DOI: 10.1039/C6GC01969B

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