

ELETRO-OXIDAÇÃO DO GLICEROL PARA PRODUZIR ALFA-HIDROXIÁCIDOS

E. D. SILVA¹, N. M. LIMA FILHO²

¹ Universidade Federal de Pernambuco, DCCA

² Universidade Federal de Pernambuco, DEQ

E-mail para contato: eduardo.silva@ufpe.br

RESUMO – No trabalho de pesquisa utilizou-se o processo de eletro-oxidação da glicerina em meio alcalino aquoso, objetivando alcançar elevadas conversões do glicerol com boas seletividades em alfa-hidroxiácidos. Foi observado o efeito de eletro-oxidação do glicerol com eletrodo de titânio platinado e de grafite operando em condições pré-estabelecidas através de um potenciostato onde se considera os picos do correspondente voltamograma cíclico. Estudou-se a influência de variáveis operacionais: temperatura do meio reacional entre 303K e 333K, razão molar de hidróxido de sódio e glicerol de 1:1 mol/mol a 30:1 mol/mol, densidade de corrente de $0,25\text{Acm}^{-2}$ a $1,75\text{Acm}^{-2}$. O sistema de eletro-oxidação usa as células separadas por cerâmica. Os dados experimentais são obtidos por CLAE com detector de índice de refração. Mostra a melhor conversão da série resultante a partir da percentagem $18,63\pm 0,93$ de produtos do glicerol.

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade da glicerina como coproduto de diversos processos industriais motiva a possibilidade de sua transformação por via química, fotoquímica, bioquímica e eletroquímica. A estrutura química desse composto sugere a viabilização de transformações que podem levar as especialidades químicas de alto valor industrial, agregando desta forma valor significativo a esse insumo.

Uma desta transformação leva à produção de alfa-hidroxiácidos (AHA). São ácidos carboxílicos que têm o grupo hidroxila ligados ao primeiro carbono, (alfa). Desses o ácido glicérico e ácido glicólico são incorporados aos produtos cosméticos em concentrações de 5 a 20% com funções de limpeza, condicionadores, para melhorar a aparência da pele e reduzir as linhas e as rugas da pele humana. Atualmente, muitos produtos tópicos no mercado contêm um ou mais AHA como componentes principais de suas fórmulas (Nardin e Guterres, 1999). Os AHAs podem ocorrer naturalmente ou serem sintetizados.

O ácido tartrônico serve para eliminar o oxigênio, segundo Bizot *et al.* (1998) que descrevem sua patente sobre um modo para remoção de oxigênio considerada eficaz na forma de um carboxilato

solúvel quando o mesmo encontra-se dissolvido em água alcalina à temperatura superior a 477K. Quando mais baixas é necessário adicionar um catalisador para remover o oxigênio.

O ácido oxálico, outro produto derivado da oxidação do glicerol, é utilizado no combate do ácaro varroa “*varroa destructor*” causador da varrose, doença das abelhas, geralmente causadora de elevada mortalidade das colônias, motivo do maior estrangulamento da atividade apícola que causa prejuízo em todo o mundo. O produto é tóxico e deve ser manuseado com cuidado (Murilhas e Casaca, 2005).

O uso de diversos eletrodos para oxidação do glicerol vem sendo estudado com intuito de beneficiá-lo em vários aspectos para obtenção de rotas com alta seletividade em novos produtos orgânicos. Nos estudos realizados que envolvem esse tipo de reação, maior atenção é dada a produtos de oxidação primária, como o gliceraldeído, o ácido glicérico e o ácido tartrônico Corma *et al.* (2008).

Os processos electrocatalíticos na maioria dos casos são conduzidos em meio alcalino com eletrodo de titânio platinado e têm mostrado eficiente no estudo de eletro-oxidação do glicerol conforme as pesquisas realizadas por Gomes e Tremiliosi-Filho (2011).

Ishiyama *et al.* (2013) mostram três grupos de produtos da eletro-oxidação do glicerol usando eletrodo de platina a temperaturas 235 – 260^oC. O primeiro grupo constituído de hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano. O segundo tem ácido glicólico, etileno glicol, ácido acético, etano e etileno. O terceiro grupo com menor formação tem hidroxiacetona, ácido propiônico, acroleína, acetona, 1,2-propanodiol, e ácido acrílico.

O presente trabalho tem como objetivo mostrar o melhor resultado em termos de conversão para as principais variáveis do processo de eletro-oxidação da glicerina na produção de alfa-hidroxiácidos tais como temperatura, densidade de corrente e razão molar. Trata-se também de um processo benigno e renovável por substituir aqueles recursos tradicionais de petróleo (Zhang *et al.* 2012). Portanto considerado um processo de tecnologia verde.

2. MATERIAIS E MÉTODO

As soluções alcalinas foram preparadas utilizando-se hidróxido de sódio (DINÂMICA, 97% MM=40g/mol). O glicerol foi utilizado como reagente (DINÂMICA 99,5%, MM = 92,09 g/mol).

O ácido sulfúrico (VETEC 98%) é utilizado no preparo da solução 5 mM da fase móvel para análise cromatográfica. Já o cloreto de potássio PA (VETEC 97%) é usado no preparo da solução de eletrólito com concentração de 1mol L⁻¹ do eletrodo de referência Ag/AgCl.

O ácido nítrico PA (Mai indústria e comércio 65%) é utilizado na forma concentrada na limpeza dos eletrodos. Na preparação de todas as soluções, foi utilizada água destilada e produzida com resistividade de 18,2 MΩ/cm.

O ar comprimido foi utilizado para promover a agitação nas soluções ao longo da evolução dos processos para minorar o efeito da depleção (Fraunhoufer e Banks, 1972).

Foram utilizados os seguintes produtos no preparo das soluções para a construção das curvas de calibração nas análises cromatográficas: ácido tartrônico (ALFA AESAR, 98%), ácido glicérico (SIGMA-ALDRICH, 99,9%), ácido glicólico (VETEC, 70%), ácido oxálico di-hidratado (VETEC).

Os experimentos foram conduzidos em um reator eletroquímico do tipo batelada onde a célula anódica e catódica estão separadas por cerâmica. Para isto utiliza eletrodo de titânio platinado de 10cm^2 de área em formato de lâmina no ânodo.

O cátodo é constituído de grafite em formato cilíndrico. Tem área de $7,5\text{cm}^2$. O eletrodo de referência Ag/AgCl fornecido pela LabSolutionsCom. Equipamentos Industriais Ltda utiliza solução 1M de cloreto de potássio.

Para manter calor e concentração estáveis na célula do cátodo utilizou-se no processo um equipamento de agitação mecânica magnética. De marca Fisatom, sem aquecimento modelo 752 tem capacidade para 6L, potência de 25Wm 60Hz.

As análises dos produtos e do reagente foram realizadas utilizando o método da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aliada a uma interface (VARIAN modelo 350) e um detector de índice de refração (VARIAN modelo 310). O método aplicado para determinação a partir da identificação e da quantificação de reagente e produtos de reação se deu pela utilização da coluna AMINEX HPX-87H ou PHENOMENEX, adequada na separação de ácidos orgânicos. Como fase móvel, foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico a 0,005 M, com vazão volumétrica de $0,6\text{cm}^3/\text{min}$. O calor na coluna é mantido à 323K, por meio do forno termicamente controlado (VARIAN, modelo 500).

Soluções de hidróxido de sódio nas concentrações: $0,01\text{ mol.L}^{-1}$, $0,04\text{ mol.L}^{-1}$, $0,05\text{ mol.L}^{-1}$, $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, $0,2\text{ mol.L}^{-1}$, $0,3\text{ mol.L}^{-1}$, $0,4\text{ mol.L}^{-1}$, $0,5\text{ mol.L}^{-1}$, $0,75\text{ mol.L}^{-1}$, $1,0\text{ mol.L}^{-1}$, $1,5\text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0\text{ mol.L}^{-1}$ foram preparadas para obter razão molar de: 1:1 mol/mol, 2:1 mol/mol, 3:1 mol/mol, 5:1 mol/mol, 10:1 mol/mol, 12,5:1 mol/mol, 20:1 mol/mol e 30:1 mol/mol relativas à glicerina. Este procedimento estabeleceu a melhor escolha e encontra-se dentro das faixas estabelecidas na literatura (Porta e Prati, 2004).

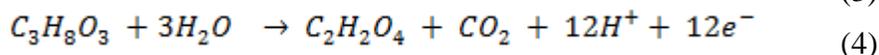
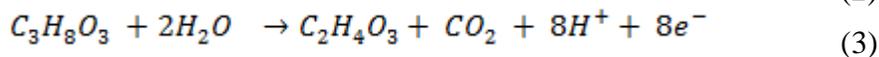
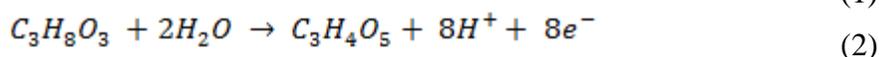
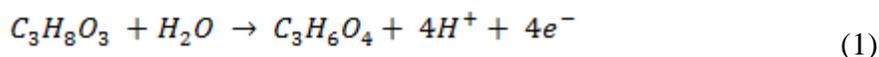
Colocou-se juntamente com os eletrodos a solução de eletrólito no reator. Em seguida, se fez os ajustes de temperatura e corrente para o início do processo de eletro-oxidação onde se utilizou o método galvanostático.

As amostras foram coletadas periodicamente em intervalo de tempo que variam de quinze minutos à uma hora dependendo do ensaio. Elas foram diluídas (1:5) em água deionizada e depois analisadas por CLAE.

O limiar inferior de oxidação eletroquímico é determinado graficamente por meio de outro sistema composto de um potenciostato MQPG-01 desenvolvido para trabalhar com uma interface

MQI12/8PG, instalada em um microcomputador e processada por meio de um programa fornecido pela Microquímica Equipamentos Ltda. As velocidades de varredura estão entre os limites 0,0001V/s a 100V/s. A soma dos potenciais internos e externos não ultrapassa o limite de 5V. As escalas de corrente são disponíveis de 500nA a 1A. A escala de potencial foi selecionada automaticamente de acordo com os limites estabelecidos e serve para atenuar os potenciais recebidos da interface e melhorar a resolução.

O mecanismo simplificado das reações eletroquímicas de obtenção dos principais ácidos considerando apenas os compostos detectados da análise cromatográfica é dado pelas equações 1 a 4, está baseado na literatura e dão suporte para posterior modelagem da cinética de reação (Roquet *et al.*, 1994 e Fernandez *et al.*, 2012):



3. RESULTADOS

Buscando viabilizar o processo eletroquímico da oxirredução do glicerol, foram construídos diversos voltamogramas para se determinar os limiares dos potenciais de oxidação e a respectiva densidade de corrente. “*Por convenção na eletroquímica, a densidade de corrente catódica é negativa ($j_c < 0$) enquanto que a densidade anódica é positiva ($j_a > 0$)*” diz Coeuret, (1992).

Da convenção deduz-se a Figura 1 tratar de uma curva anódica por situar na região de ordenada positiva. Ela representa o voltamograma cíclico para velocidade de varredura de 50 mV/s de avaliação da melhor amostra. O voltamograma serve para estabelecer o limite mínimo do processo de eletro-oxidação.

Depreende-se também das coordenadas da referida figura obtida através do filtro aplicado à transformação de Fourier rápida (FFT), o início do processo de adsorção acontece a potencial elétrico de 580,9mV, correspondente à intensidade corrente de 1,1mA onde ocorre a oxidação do glicerol.

O processo de dessorção acontece no eletrodo de titânio platinado a potencial elétrico de 1595,7mV e corresponde à intensidade de corrente 333,7mA onde acontece a redução do glicerol (Gomes *et al.* 2013).

A avaliação da variável agitação, temperatura, densidade de corrente e razão molar foram avaliadas com outros ensaios em publicação anterior (Silva e Lima Filho, 2012).

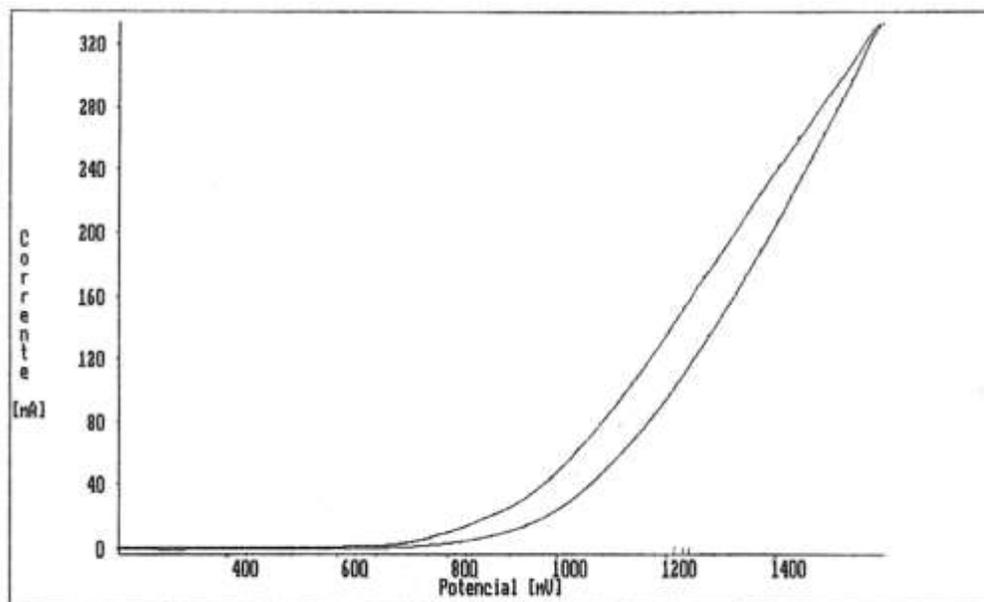


Figura 1 – Voltamograma cíclico da solução de razão molar 20:1 mol/mol, temperatura de 323K conduzida à velocidade de varredura de 50,0 mV/s.

Apresentar-se-á o resultado e dados do experimento que apresentou conversão reacional mais desfavorável do conjunto analisado (Figura 2).

A referida figura indica o menor resultado em termos de conversão e geração de produtos analisadas. Mostra também o comportamento de geração destes estão em termos de concentrações muito próximos impedindo os distinguir graficamente.

Assim tem-se a conversão percentual de $18,63 \pm 0,93$ de glicerol para os quais $8,38 \pm 0,50$ representa o percentual de ácido tartrônico, $7,49 \pm 0,38$ o percentual de ácido glicérico e $2,76 \pm 0,11$ o percentual de ácido glicólico.

Os pontos coincidentes com o eixo do tempo representa o percentual de concentração zero de ácido oxálico porque nestas condições o mesmo ficou ausente do processo.

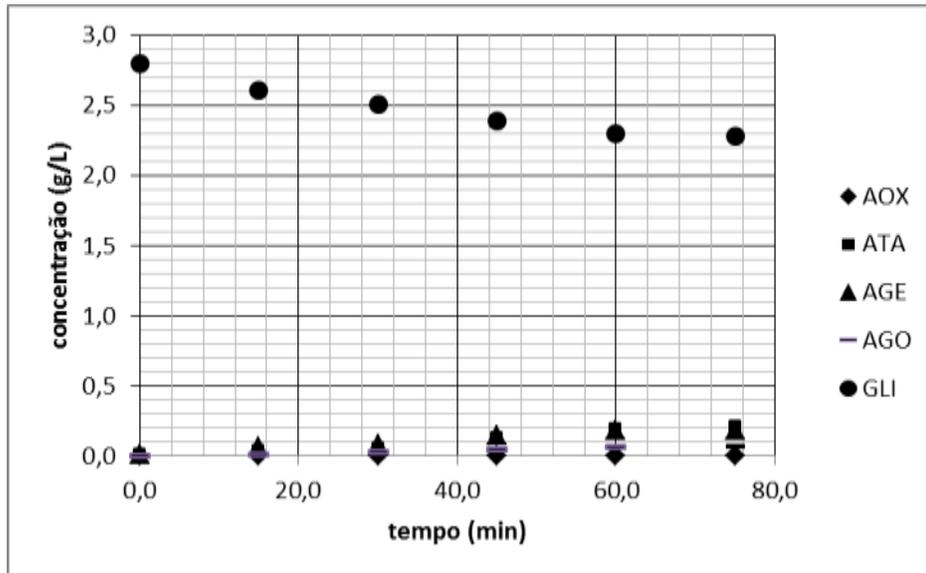


Figura 2 – Consumo de glicérol e geração de produtos da reação, temperatura 313K, densidade de corrente $0,25 \text{ Acm}^{-2}$, razão molar 10:1 mol/mol.

A Figura 3 seguinte apresenta o melhor resultado obtido em termos de conversão dos ensaios realizados.

Na figura distingue-se o consumo de glicérol atinge o percentual de $49,37 \pm 0,75$. Tem-se então o percentual de $29,49 \pm 0,58$ de ácido tartrônico, obtido de forma mais expressiva. O segundo maior valor percentual de $13,23 \pm 0,63$ é do ácido glicérico.

O percentual de $4,32 \pm 0,29$ para o ácido oxálico e $2,33 \pm 0,78$ do ácido glicólico respectivamente representam os menores valores.

Dos experimentos constataram-se os valores das variáveis da conversão reacional em estudo: temperatura de 323K, $0,50 \text{ Acm}^{-2}$, razão molar 20:1 mol/mol conforme Figura 3.

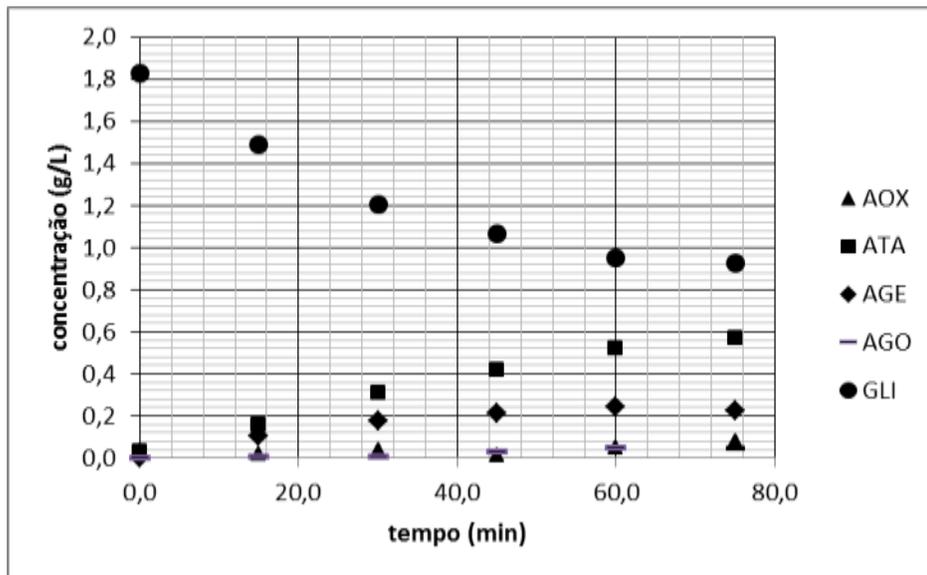


Figura 3 – Consumo de glicerol e geração de produtos da reação, temperatura 323K, densidade de corrente $0,50\text{Acm}^{-2}$, razão molar 20:1 mol/mol.

4. CONCLUSÕES

Observou-se durante a realização experimental, para manter a temperatura em 313K se consome menos energia externa oriunda da fonte de calor porque a reação já o libera o suficiente. Fonte externa de energia foi exigida para as temperaturas de 303K, 323K e 333K. Para a manutenção em 303K é necessário resfriamento do meio por causa do aquecimento inerente ao sistema eletroquímico que libera calor consequente do aumento da densidade de corrente.

A concentração alcalina de $0,3\text{mol.L}^{-1}$ é obtida considerando-a como a de maior atividade para o potencial de oxidação existente nas condições operacionais de bancada. Sob a temperatura de 323K, razão molar 20:1 mol/mol e densidade de corrente 50A.cm^{-2} , a conversão reacional atinge o percentual de $49,37\pm 0,75$. Deste tem-se o percentual de $29,49\pm 0,58$ contendo ácido tartrônico, obtido de forma mais expressiva. O segundo maior valor percentual chega a $13,23\pm 0,63$ de ácido glicérico. $4,32\pm 0,29$ para o ácido oxálico e $2,33\pm 0,78$ do ácido glicólico respectivamente representam os percentuais de menores valores.

5. REFERÊNCIAS

BIZOT, P. M.; BAILEY, B. R.; HICKS, P. D. **Use of tartrônico acid as a scavenger**. United States Patent, n. 5.750.037, 1998.

CORMA, A; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, v. 25, p. 163-171, 2008.

COEURET, F. **Introduction a La Ingeniería Electroquímica**. Universidad de Rennes. Editorial Reverté, S. A. Barcelona, Espanha. 1992.

DALAVOY, T. S.; JACKSON, J. E.; SWAIN, G. M.; MILLER, D. J.; LI, J.; LIPKOWSKI, J. Mild electrocatalytic hydrogenation of lactic acid to lactaldehyde and propylene glycol. **Journal Catalysis**, v. 246, p.15-28, 2007.

FERNANDEZ, P.; MARTINS, M. E.; CAMARA, A,C. New insights about the electro-oxidation of glycerol on platinum nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 180-187, 2012.

FORKER, W. **Cinética eletroquímica**. Eudeba: Editorial Universitária de Buenos Aires. 1971, 172p.

FRAUNHOFER, J. A; BANKS, C. H. **Potentiostat and its applications**. 1. ed. London: Butterworth & Co. Ltda. London, 1972, 254p.

GOMES, J. F.; MARTINS C. A.; GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA,G. A. Insights into the adsorption and electro-oxidation of glycerol: Self-inhibition and concentration effects. **Journal of Catalysis**, v.301, p. 154-161, 2013.

GOMES, J. F; TREMILIOS-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acid and alkaline media. **Electrocatal.**, v.2, p. 96-105, 2011.

PORTA, F; PRATI, L. Selective of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 397-403, 2004.

ISHIYAMA, K; KOSAKA, F; SHIMADA, I; OSHIMA, Y; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. **Journal of Power Sources**. V. 225, p. 141-149. 2013.

MURILHAS, A.; CASACA, J. **Ácido oxálico: Guia de utilização do ácido oxálico na luta contra a varroa**. Universidade de Évora. Pt. 2005

NARDIN, P; GUTERRES, S. S. Alfa-hidroxiácidos: Aplicações cosméticas e dermatológicas. **Caderno de Farmácia**, v.15, n. 1, p. 7-14, 1999.

ROQUET, I.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. M.; LAMY, C. Kinetics and mechanisms of the electrocatalytic oxidation of glycerol as investigated by chromatographic analysis of the reaction products: potential and pH effects. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 16, p. 2387-2394. 1994.

SILVA, E. D.; LIMA FILHO, N. M. Processamento eletrocatalítico do glicerol para a produção de ácidos orgânicos. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**. 2012. Armação de Búzios, RJ.

ZHANG, Z.; XIN, L.; QI, J.; WANG, Z.; LI, W. Selective electro-conversion of glycerol to glycolate on carbon nanotube supported gold catalyst. **Green Chemistry**, v. 14, p. 2150-2152, 2012,