

Artigo de pesquisa científica / <http://dx.doi.org/10.15446/rcciquifa.v51n1.102723>

A conversão eletrocatalítica de etanal em glioxal. Uma avaliação teórica

Volodymyr V. Tkach^{1,2*}, Marta V. Kushnir¹, Sílvio C. de Oliveira², Svitlana M. Lukanova¹, Yana G. Ivanushko³, Vitalii V. Lystvan⁴, Inna M. Dytyuchenko⁴, Petro I. Yagodynets¹, Zholt O. Kormosh⁵

¹ Universidade Nacional de Chernivtsi, 58001, Rua de Kotsyubynsky, 2, Chernivtsi, Ucrânia.

² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil.

³ Universidade Estatal de Medicina de Bucovina, 58001, Praça Teatral, 9, Chernivtsi, Ucrânia.

⁴ Universidade Estatal de Zhytomyr, 10010, Rua Grande da Cidade de Berdychiv, 40, Zhytomyr, Ucrânia.

⁵ Universidade Nacional do Leste Europeu, 43025, Av. Da Liberdade, 13, Lutsk, Ucrânia.

*Autor correspondente correio eletrônico: nightwatcher2401@gmail.com

Recebido: 27 de setembro de 2019

Revisado: 2 de agosto de 2021

Aceto: 5 de agosto de 2021

RESUMO

Introdução: uma proposta de modificação da síntese industrial de glioxal, o aldeído mais simples, amplamente usado nas indústrias cosmética e farmacêutica, tem sido avaliada teoricamente. Trata-se, de fato, de uma adaptação de um método químico para a síntese eletroorgânica no ânodo, modificado por um revestimento polimérico condutor, dopado pelo íon selenito. **Metodologia:** o modelo matemático correspondente tem sido desenvolvido e analisado mediante a teoria de estabilidade linear e análise de bifurcações. O conjunto de equações de balanço, para o modo potencioestático é bivariante. **Resultados:** foi provado que as capacitâncias da dupla camada elétrica (DCE) vêm sendo afetada tanto na etapa eletroquímica como na química. Essas influências são responsáveis pela aparição do comportamento oscilatório no sistema. Por outro lado, o estado estacionário se estabelece e se mantém facilmente, indicando um processo eletrocatalítico eficiente e com rendimento superior ao do processo químico. **Conclusão:** o eletrodo polimérico condutor, dopado pelo íon selenito é uma ferramenta eficiente para a conversão eletroorgânica do

etanal em glioxal. Ao contrário do método clássico, este processo pode ser usado em escala industrial.

Palavras-chave: Glioxal, síntese industrial, oxidação eletrocatalítica, selenito, estado estacionário estável.

SUMMARY

Electrocatalytical conversion of ethanal to glyoxal: A theoretical evaluation

Introduction: A proposal for industrial synthesis for glyoxal, the simplest dialdehyde, widely used in cosmetics and pharmaceutical industry, has been theoretically evaluated. In fact, this is an adaptation of a chemical method for electroorganic synthesis over an anode, modified by a conducting polymer coating, doped by the selenite-ion. **Methodology:** A correspondent mathematical model has been developed and analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis. The balance equation-set for potentiostatic mode is bivariate. **Results:** It was proven that the double electric layer (DEL) capacitances are affected on both electrochemical and chemical stages. These influences are responsible for the appearance of the oscillatory behavior in the system. On the other hand, the steady-state becomes stable and maintains stable, indicating an efficient electroorganic method. The yield is expected to be higher than for the chemical system. **Conclusion:** The selenite-doped conducting polymer electrode is an efficient tool for ethanal electroorganic conversion into glyoxal. Contrarily to the classic method, it may be used in industrial scale.

Keywords: glyoxal, industrial synthesis, electrocatalytical oxidation, industrial synthesis, stable steady-state.

RESUMEN

Conversión electrocatalítica de etanal a glioxal: una evaluación teórica

Introducción: una propuesta de síntesis industrial de glioxal se ha evaluado teóricamente, este es el aldehído más simple y es ampliamente utilizado en la industria cosmética y farmacéutica. De hecho, se trata de una adaptación de un método químico de síntesis electroorgánica sobre un ánodo, modificado por un recubri-

miento de polímero conductor, dopado por el ion selenito. **Metodología:** se ha desarrollado y analizado un modelo matemático adecuado mediante la teoría de la estabilidad lineal y el análisis de bifurcaciones. El conjunto de ecuaciones de equilibrio para el modo potencioestático es bivalente. **Resultados:** se comprobó que las capacitancias de doble capa eléctrica (DEL) se ven afectadas tanto en las etapas electroquímicas como químicas. Estas influencias son las responsables de la aparición del comportamiento oscilatorio en el sistema. Por otro lado, el estado estacionario se vuelve estable y se mantiene estable, lo que indica un método electroorgánico eficiente. Se espera que el rendimiento sea mayor que para el sistema químico. **Conclusión:** el electrodo de polímero conductor dopado con selenita es una herramienta eficiente para la conversión electroorgánica de etanal en glioxal. A diferencia del método clásico, puede utilizarse a escala industrial.

Palabras clave: Glioxal, síntesis industrial, oxidación electrocatalítica, síntesis industrial, estado estacionario estable.

INTRODUÇÃO

Glioxal [1-4] é o dialdeído mais simples, frequentemente usado pela indústria farmacêutica e a cosmética para a produção de fármacos, aditivos alimentares, pomadas, cremes, batons, chicletes. A sua fórmula é representada na figura 1.

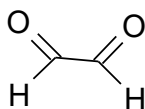
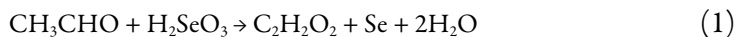


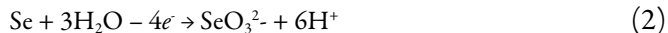
Figura 1. Glioxal.

O glioxal industrial pode ser obtido de diferentes maneiras, incluindo a oxidação de etilenglicol [5], acetileno (em condições bastante específicas) [6] e de acetaldeído pelo íon selenito, segundo a equação 1 [7].



O último processo é usado em laboratório e na produção do glioxal em pequena escala. Posto que tenha um rendimento bastante alto, o seu uso em grande escala é impedido pela utilização dos compostos de selênio, que são altamente tóxicos. Este problema poder-se-ia resolver pelo desenvolvimento de um processo eletroquímico, baseado na reação 1. Neste processo, o íon selenito hospedar-se-ia numa matriz carbônica ou poli-

mérica condutora, como em [8-10], realizando a oxidação do acetaldeído conforme a reação 1 e, posteriormente, viria a ser regenerado conforme a reação 2.



No entanto, antes de ser realizado na prática, o processo eletrocatalítico industrial deve ser avaliado do ponto de vista teórico. Este tipo de análise, além de providenciar a previsão acerca da estabilidade e eficiência do estado estacionário, as condições para aparição das instabilidades, típicas para a eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas [11-18], incluindo a eletropolimerização, deixa comparar o comportamento do sistema com os semelhantes sem ensaios experimentais.

Destarte, o objetivo geral deste trabalho é avaliar mecanística e teoricamente o processo da conversão eletrocatalítica do acetaldeído em glicoxal, assistida por um polímero, dopado pelo íon selenito. Para alcançar este objectivo, dever-se-á atingir os objectivos específicos como:

- Sugerir o mecanismo mais provável das sequências de reações, que compõem o processo.
- Desenvolver um modelo matemático, baseado neste mecanismo e capaz de descrever adequadamente o comportamento do sistema eletrocatalítico.
- Analisar o modelo e definir os requisitos de estabilidade do estado estacionário, bem como os das instabilidades oscilatória e monotônica.
- Comparar o comportamento do sistema com o dos semelhantes [19-21].

O SISTEMA E O SEU MODELO

Esquemáticamente, o sistema eletrocatalítico, composto das reacções 1 e 2 pode ser representado conforme na figura 2:

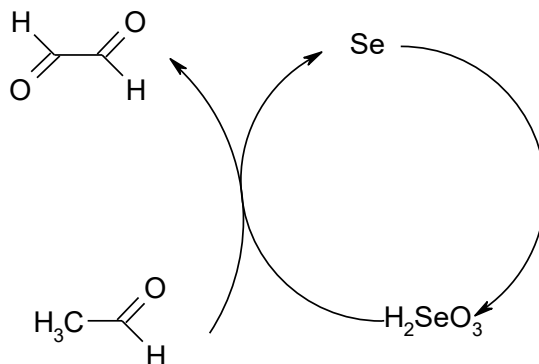


Figura 2. Esquema da conversão eletrocatalítica do acetaldeído para glioxal

Destarte, o comportamento do sistema eletrocatalítico no modo potencioestático será bastante semelhante ao dos sistemas eletroanalíticos, baseados nos polímeros condutores dopados [19-21] e será descrito por um conjunto de equações diferenciais de balanço de duas variáveis:

a : a concentração de acetaldeído na camada pré-superficial.

S : o grau do recobrimento do seleno na matriz polimérica do ânodo.

Para simplificar a modelagem, supomos que o reator esteja sob agitação intensa (destarte, podemos menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (destarte, podemos menosprezar o fluxo de migração). Outrossim, supomos que o perfil concentracional das substâncias na camada pré-superficial seja lineal, e a sua espessura, constante, igual a δ .

Diante do exposto, o comportamento do sistema será descrito por um conjunto de equações diferenciais (3), conforme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{da}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{A}{\delta} (a_0 - a) - r_1 \right) \\ \frac{ds}{dt} = \frac{1}{S} (r_1 - r_2) \end{array} \right. \quad (3)$$

Sendo A o coeficiente da difusão do aldeído, a_0 a sua concentração no interior da solução, S a concentração máxima do selênio e os parâmetros r , as velocidades das respectivas reações, que se podem calcular conforme (4-5):

$$r_1 = k_1 a (1 - s) \exp(\alpha s) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2 s \exp\left(\frac{4F\phi_0}{RT}\right) \quad (5)$$

Sendo os parâmetros k as constantes das velocidades das respectivas reacções, F é o número de Faraday, α é um parâmetro, que descreve a influência da aparição e desaparecimento de compostos iónicos na dupla camada eléctrica durante a etapa química na capacitância desta camada, ϕ_0 é salto do potencial, relativo ao potencial de carga zero, R é a constante universal de gases e T é a temperatura absoluta do reator.

Neste caso, o comportamento do sistema se apresenta bastante semelhante aos expostos em [19-21]. Assim, se trata de um sistema eletrocatalítico eficiente, conforme se descreverá abaixo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar o comportamento do sistema com a conversão eletrocatalítica do acetaldéido em glicoxal, assistida pelo eléctrodo, modificado pelo íon selenito, analisamos o conjunto de equações diferenciais (3), havendo vista as relações algébricas (4-5), mediante a teoria de estabilidade lineal. Os elementos estacionários da matriz Jacobiana se descreverão como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (6)$$

sendo:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{A}{\delta} - k_1(1-s) \exp(\alpha s) \right) \quad (7)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_1 a \exp(\alpha s) - \alpha k_1 a(1-s) \exp(\alpha s)) \quad (8)$$

$$a_{21} = \frac{1}{s} (k_1(1-s) \exp(\alpha s)) \quad (9)$$

$$a_{22} = \frac{1}{s} (-k_1 a \exp(\alpha s) + \alpha k_1 a(1-s) \exp(\alpha s) - k_2 \exp\left(\frac{4F\phi_0}{RT}\right) - j k_2 s \exp\left(\frac{4F\phi_0}{RT}\right)) \quad (10)$$

As principais condições da análise de um conjunto bivariante são representadas na tabela 1.

Tabela 1. As principais condições da análise de um conjunto bivalente

Estabilidade do estado estacionário	$\text{Tr } J < 0, \text{Det } J > 0$
Instabilidade oscilatória (bifurcação de Hopf)	$\text{Tr } J = 0, \text{Det } J > 0$
Instabilidade monotónica (bifurcação de sela e nó)	$\text{Tr } J < 0, \text{Det } J = 0$

Observando os elementos (7) e (10), neste sistema, há mais probabilidade de o *comportamento oscilatório* ser concretizado que no caso comum, exposto em [19]. Em aspectos comportamentais o sistema se aproxima aos descritos em [20, 21], porque nele há mais de um processo influenciando as capacitâncias da DCE, contra apenas um em [19]. Para a condição principal da instabilidade oscilatória ($\text{Tr } J = 0$) ser satisfeita, é preciso que haja elementos positivos, correspondentes à positiva conexão de retorno, na diagonal principal da matriz.

Estes elementos são $\alpha k_1 a(1-s) \exp(\alpha s) > 0$, se $\alpha > 0$ e $-jk_2 s \exp(\frac{4F\varphi_0}{RT}) < 0$, se $j < 0$, e a sua positividade descreve as influências periódicas na capacitância da dupla camada eléctrica, causadas nas etapas química e eletroquímica, correspondentemente. Mas se o elemento análogo ao $-jk_2 s \exp(\frac{4F\varphi_0}{RT})$ é característico para todos os sistemas semelhantes [19-21], o primeiro só é característico para a aparição, modificação e desaparecimento de compostos iônicos durante a etapa química, casos observados em [20, 21]. As oscilações se esperam frequentes e de pouca amplitude.

Para simplificar a análise da matriz, evitando a aparição das expressões grandes, introduzimos as novas variáveis, de modo que o determinante da matriz seja descrito como:

$$\frac{2}{\delta G} \begin{vmatrix} -\kappa_1 - \mathcal{E} & \Omega \\ \mathcal{E} & -\Omega - \Lambda \end{vmatrix} \quad (11)$$

Em que:

$$\kappa_1 = \frac{S}{\delta} \quad (12)$$

$$\mathcal{E} = k_1(1-s) \exp(\alpha s) \quad (13)$$

$$\Omega = k_1 a \exp(\alpha s) - \alpha k_1 a(1-s) \exp(\alpha s) \quad (14)$$

$$\Lambda = k_2 \exp(\frac{4F\varphi_0}{RT}) + jk_2 s \exp(\frac{4F\varphi_0}{RT}) \quad (15)$$

Matematicamente, a condição do comportamento oscilatório será descrita como:

$$\begin{cases} -\kappa_1 - \mathcal{E} = \Lambda + \Omega \\ \kappa_1 \Omega + \kappa_1 \Lambda + \mathcal{E} \Lambda > 0 \end{cases} \quad (16)$$

É preciso admitir que, se as influências de ambos os fatores forem muito fortes, mesmo que a primeira condição ($\text{Tr } J = 0$) seja satisfeita, a segunda condição não se satisfará, haja vista que o determinante terá valores negativos. Por isso, o comportamento oscilatório será causado, neste sistema, ou apenas pelo primeiro fator, ou apenas pelo segundo e realizar-se-á somente quando a difusão é relativamente devagar.

A instabilidade monotônica, que se manifesta pelo trecho N-formado do voltamperograma, também será possível apenas por causa destas influências. A condição desta instabilidade, que se descreve como:

$$\begin{cases} -\kappa_1 - \mathcal{E} - \Omega - \Lambda < 0 \\ \kappa_1 \Omega = -\kappa_1 \Lambda - \mathcal{E} \Lambda \end{cases} \quad (17)$$

Só será satisfeita, quando o parâmetro Λ , ou é negativo, só então a segunda condição do conjunto (17) terá valor nulo.

É possível ver que, no caso da positividade dos parâmetros Λ e Ω , a qual descreve a fraqueza ou ausência das influências do acoplamento e da eletrooxidação na DCE, o estado estacionário será garantidamente estável. Deveras, sendo os parâmetros Λ e Ω positivos, garantir-se-á a negatividade do traço da matriz jacobiana $\text{Tr } J = a_{11} + a_{22}$. Já o determinante da matriz se manterá positivo, haja vista a positividade do resto dos parâmetros que o compõem.

Matematicamente, o requisito de estabilidade será descrito como:

$$\begin{cases} -\kappa_1 - \mathcal{E} - \Omega - \Lambda < 0 \\ \kappa_1 \Omega + \kappa_1 \Lambda + \mathcal{E} \Lambda > 0 \end{cases} \quad (18)$$

E este requisito se satisfaz numa zona topológica de parâmetros vasta, ou seja, o estado estacionário estável é fácil de manter. Isto indica um processo eletrocatalítico eficiente e estável. A dependência linear entre a concentração do acetaldeído convertido e corrente elétrica manter-se-á facilmente. O processo eletrocatalítico será controlado pela difusão de acetaldeído.

Este modelo é vigente para o modo potenciostático. No modo galvanostático o potencial é variável. Desta maneira, ao conjunto (3) acrescentar-se-á a terceira equação. As velocidades das reações laterais com a formação do íon seleneto também deverá ser

incluídas no modelo. Assim, o modo potencioestático é mais compatível e, ainda por cima, mais fácil de realizar do ponto de vista econômico.

CONCLUSÕES

Da análise teórica do sistema com a conversão eletrocatalítica de acetaldeído em glicoxal para fins da indústria farmacêutica foi possível concluir que:

- Se trata de um processo eletrocatalítico da conversão do acetaldeído em glicoxal, que se apresenta bastante vantajoso em relação ao seu análogo químico.
- O comportamento do sistema será controlado pela difusão do aldeído. O estado estacionário estável forma-se rápido e mantém-se facilmente.
- A forma oxidada do selênio (o selenito) vem sendo rapidamente regenerada durante a etapa eletroquímica, o que reduz o uso de compostos tóxicos no processo industrial e semi-industrial.
- O comportamento oscilatório pode ser realizado no sistema, quando causado pelas influências tanto da etapa química como da eletroquímica. Neste caso, a difusão do aldeído é devagar, e as mudanças periódicas da capacitância da dupla camada elétrica se fazem sentir melhor.
- O modo potencioestático é mais favorável à síntese e mais fácil de realizar do ponto de vista econômico, vista a presença das reações laterais e mudanças do potencial do ânodo nos modos galvanostático e potenciodinâmico.

CONFLITO DE INTERESSES

Os autores não relatam nenhum conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

1. S.K. Vineeth, R.V. Gadhave, P.T. Gadekar, P.T. Glyoxal, Cross-linked poly-vinyl-alcohol-microcrystalline cellulose blend as wood adhesive with enhanced mechanical, thermal and performance properties, *Mat. Int.*, **2**, 277-285 (2020).
2. M. Abdulwahed, L. Mamoly, W. Bosnali, A simple spectrophotometric method for determination of glyoxylic acid in its synthesis mixture, *Int. J. Anal. Chem.*, **2020**, 5417549 (2020).

3. K.N. Richter, N.H. Revelo, K.J. Seitz, *et al.*, Glyoxal as an alternative fixative to formaldehyde in immunostaining and super-resolution microscopy, *EMBO J.*, **37**, 139-159 (2018).
4. J. Çatak, Quantitative analysis of glyoxal and methylglyoxal compounds in French fry samples by HPLC by HPLC Using 4-nitro-1,2-phenylenediamine as a derivatizing reagent, *Inn. Res. Rev.*, **4**, 20-24 (2020).
5. Z. Zhang, Y. Wang, J. Gu, *et al.*, Ethylene glycol and glycolic acid production from xylonic acid by *Enterobacter Cloacae*, *Microb. Cell. Fact.*, **19**, 89 (2020).
6. F. Zhang, Yu Xiaofei, J. Chen, *et al.*, Dark air-liquid interfacial chemistry of glyoxal and hydrogen peroxide, *NPJ Clim. Atm. Sci.*, **2**, 28 (2019).
7. H.L. Riley, J.F. Morley, N.A.C. Friend, Selenium dioxide, a new oxidising agent. Part I. Its reaction with aldehydes and ketones, *J. Chem. Soc.*, 1875-1883 (1932).
8. Y. Kumar, V.K. Vashistha, D.K. Das, Synthesis of Perovskite-type NdFeO₃ nanoparticles and used as electrochemical sensor for detection of paracetamol, *Lett. Appl. Nanobiosci.*, **9**, 866-869 (2020).
9. X. Long, Electrochemical sensors with antifouling properties for sensitive detection of isoproturon based on glassy carbon electrode modified with nafion membrane, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **15**, 4964-4977 (2020).
10. M.V.S. Sant'Anna, S.W.M.M. Carvalho, A. Gevaerd, *et al.*, Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination, *Talanta*, **220**, 121334 (2020).
11. F. Laghrib, M. Bakasse, S. Lahrich M.A. El Mhammedi, Electrochemical sensors for improved detection of paraquat in food samples: A review, *Mater. Sci. Eng. C*, **107**, 110349 (2020).
12. B. Pérez-Fernández, A. Costa-García, A.d.l. Escosura-Muñiz, Electrochemical (bio)sensors for pesticide detection using screen-printed electrodes, *Biosensors*, **10**, 32 (2020).
13. H. Xiang, Q. Cai, Y. Li, *et al.*, Sensors applied for the detection of pesticides and heavy metals in freshwaters, *J. Sensors* **2020**, 8503491 (2020).
14. J.S. Noori, J. Mortensen, A. Geto, Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review, *Sensors*, **20**, 2221 (2020).

15. N.M. Hosny, Y. Sherif, Molecular docking study on some isonicotinoyl hydrazide derivatives as potential inhibitors of Covid-19, *Lett. Appl. NanoBioSci.*, **9**, 1217-1224 (2020).
16. E. Lima, R. Boto, D. Ferreira, *et al.*, Quinoline- and benzoselenazole-derived unsymmetrical squaraine cyanine dyes: Design, synthesis, photophysicochemical features and light-triggerable antiproliferative effects against breast cancer cell lines, *Materials*, **13**, 2646 (2020).
17. I. Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S.K. Gupta, Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono-and mixed surfactants, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 12888-12896 (2010).
18. I. Das, N. Goel, S.K. Gupta, N.R. Agrawal, Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants, *J. Electroanal. Chem.*, **670**, 1-10 (2012).
19. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, Y.G. Ivanushko, *et al.*, The theoretical description for neotame electrochemical determination, assisted by vanadium oxyhydroxide composite with a squarainic dye, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, **6**, 109-115 (2020).
20. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, N.M. Storoshchuk, *et al.*, The theoretical description for the confection of the novel thiourea-based active surface for cathodic conducting polymer deposition, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, **6**, 143-148 (2020).
21. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, Y.G. Ivanushko, *et al.*, The theoretical description for the electrochemical synthesis of squaraine dye doped conducting polymer, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, **6**, 51-56 (2020).

COMO CITAR ESTE ARTIGO

V.V. Tkach, M.V. Kushnir, S.C. de Oliveira, S.M. Lukanova, Y.G. Ivanushko, V.V. Lystvan, I.M. Dytynchenko, P.I. Yagodynets', Z.O. Kormosh, A conversão eletrocatalítica de etanal em glicoxal. Uma avaliação teórica, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **51**(1), 432-442 (2022).