

PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE GLUCONATO DE CALCIO

Mario Grajales T*, Gloria Amú, Juan Carlos Sadovnik.

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Valle.
A.A. 25360, Cali, Colombia.

Keywords: Calcium gluconate; organic electrosynthesis.

RESUMEN

Se estudió experimentalmente el efecto del potencial anódico, densidad de corriente y concentración del ion bromuro en la producción electroquímica de gluconato de calcio a partir de glucosa, usando el sistema $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ como mediador. Las condiciones de operación de la celda electroquímica con ánodo de grafito y cátodo de acero inoxidable fueron: Potencial anódico 1.3 V (vs ESC), 46 °C, densidad de corriente 26 mA / cm², y un medio acuoso compuesto por una solución de Glucosa 0.60 M + NaBr 0.20 M conteniendo CaCO_3 en suspensión (0.30 mol / L). La eficiencia de corriente fue del 98% y la pureza del gluconato obtenido del 99.7 %.

ABSTRACT

The effect of anode potential, current density, and the bromide ion concentration on the electrochemical production of calcium gluconate from glucose, using the $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ system mediator, were experimentally studied. The operating conditions of the electrochemical cell using a graphite anode and a stainless steel cathode were shown to be: Anodic potential of 1.3 V (vs. SCE), 46 °C, current density of 26 mA / cm² and an aqueous medium of 0.6M glucose + 0.2M NaBr, with CaCO_3 in suspension (0.3 mol / L) The current efficiency was 98% and the gluconate purity was 99.7%.

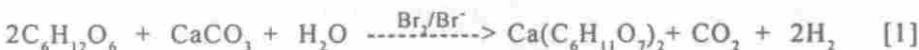
INTRODUCCIÓN

El gluconato de calcio es una sal del ácido glucónico ampliamente utilizada en las industrias farmacéutica y alimenticia. Es un compuesto con amplias perspectivas en el mercado nacional e internacional, que aún no se produce en el país. Las importaciones de este producto en los últimos años, según los datos del DANE contenidos en el Anuario de Comercio Exterior desde 1989 a 1990, ascienden a 2500 kg/mes.

El gluconato de calcio puede obtenerse química o electroquímicamente. El método químico, que consiste en la oxidación de la glucosa con un halógeno, es la forma más antigua de preparación de gluconato de calcio y presenta el problema de que la gran cantidad de sal halogenada que se produce contamina el producto.

Electroquímicamente el gluconato de calcio puede obtenerse electrogenerando un halógeno a partir de su anión; este halógeno oxida a la glucosa hasta ácido glucónico con la consiguiente regeneración del ion haluro. El método electroquímico, es una electrosíntesis indirecta que utiliza el halógeno como intermediario en el proceso de transferencia de electrones. Estos intermediarios reciben actualmente el nombre de mediadores o catalizadores redox y su importancia radica en que aumentan la velocidad de las reacciones al tiempo que disminuyen el sobrepotencial requerido para llevarlas a cabo. Los procesos de electrosíntesis indirecta son híbridos debido a que combinan una reacción electroquímica y, por tanto, una transferencia heterogénea de electrones, con un proceso químico homogéneo; el mediador sufre una reacción homogénea con el sustrato y es regenerado (1).

La reacción global del proceso de producción de gluconato de calcio, usando bromo como mediador, consume 2 faraday de electricidad por cada mol de glucosa, los principales subproductos son CO_2 (g) en el ánodo y H_2 (g) en el cátodo. El CaCO_3 se conserva en suspensión mediante fuerte agitación. El proceso global puede representarse como:



Los primeros estudios sobre la producción electroquímica de gluconato de calcio fueron realizados por Isbell y Frush en los años de 1931 y 1932 (2,3). Los experimentos realizados por dichos autores permitieron afirmar que el proceso electroquímico es de alto rendimiento. En 1954 Menon, Udupa y Dey (4) propusieron el uso de electrodos rotatorios en la preparación de gluconato de calcio. Investigaciones recientes (5,6) muestran la posibilidad de producir gluconato de calcio y sorbitol, aprovechando la

oxidación y reducción de dextrosa en un mismo reactor electroquímico. Es difícil encontrar en la literatura información detallada acerca de la producción del gluconato de calcio a escala comercial o semicomercial; las pocas referencias que aparecen en el Chemical Abstracts se encuentran casi por completo como publicaciones o patentes hindúes, polonesas y japonesas (7-13).

El presente trabajo se realizó con el objeto de estudiar la factibilidad de producción electroquímica de gluconato de calcio a partir de glucosa en nuestro medio.

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Curva potencioestática. La curva potencioestática se realizó con un potencioestato de ± 15 voltios, 1 amperio; construido con base en amplificadores operacionales y descrito en publicaciones anteriores (14, 22). El electrodo de trabajo consistió en una barra de grafito de 6.1 mm de diámetro (National Carbon) colocada dentro de un tubo de p.v.c. de 6.3 mm de diámetro interno, el espacio entre el tubo de p.v.c. y el grafito se rellenó con resina epóxica Rally; el extremo del electrodo en contacto con la solución se pulió de tal manera que el borde del tubo de p.v.c. y el grafito quedaron al mismo nivel. El contraelectrodo fue una placa de acero inoxidable ASTM 304 de 2.8 cm x 2.6 cm. El electrodo de referencia consistió en un electrodo saturado de calomel (E.S.C.) adaptado con un capilar de Luggin colocado a 1mm del electrodo de trabajo.

La mezcla de trabajo, sobre la cual se efectuó la electrólisis, consistió en una solución simultáneamente 1.00 M de glucosa (Baker) y 0.30 M de NaBr (Mallinckrodt) con CaCO_3 (Mallinckrodt) en suspensión mediante agitación. El contenido de carbonato de calcio fue de 0.50 moles por litro de mezcla. El pH de la solución se midió con pHmetro pracitronic mV 88 y fue de 8.0 durante todo el proceso. La temperatura durante el experimento fue de 28 °C.

La curva potencioestática se efectuó manteniendo la mezcla reaccionante en agitación y registrando el valor de la corriente a medida que el valor del potencial aplicado con el potencioestato se incrementaba desde 0.05 voltios(V) hasta 2.0 V, dejando estabilizar el sistema durante 1 minuto para la toma de cada dato. Los multímetros para las medidas de corriente y voltaje fueron digitales de marca SCORT EDM 302. Los resultados se presentan en 1a figura 1

Voltametría cíclica del bromo en solución de glucosa.- Se utilizó un analizador electroquímico BAS 100, para realizar voltametría cíclica del

bromo en solución de glucosa 1.00 M, con sulfato de sodio (Mallinckrodt) 1.00 M como electrolito soporte. Se utilizaron soluciones de NaBr 0.010 M, 0.100 M y 0.500 M. El electrodo de trabajo fue de grafito con una área circular expuesta a la solución de 0.057 cm², como contraelectrodo se usó platino. No hubo agitación. La figura 2, curvas 3, 2 y 1, presenta los voltamogramas a las concentraciones 0.010, 0.100 y 0.500 M de Br⁻; la curva 4 de la misma figura, presenta el voltamograma de una solución de NaBr 0.100 M en ausencia de glucosa. La velocidad de barrido en los voltamogramas fue de 10 mV/s.

Síntesis electroquímica de gluconato de calcio.- La celda consistió en un vaso de vidrio pyrex de 400 mL. Como ánodo se utilizó dos barras de grafito de 1.5 cm de diámetro, sumergidas 5.0 cm. Como cátodo se usó una lámina de acero ASTM 304 de 0.2 cm de espesor y 6.0 cm de ancho, sumergida 5.2 cm. Como electrodo de referencia se usó un electrodo saturado de calomel. La separación entre ánodo y cátodo fue de 1.5 cm. La solución electrolítica se preparó mezclando 27.00 g de glucosa anhidra (Baker), 7.50 g de carbonato de calcio (Mallinckrodt), 5.14 g de bromuro de sodio (Baker) y el agua destilada necesaria para completar 250.0 mL. La electrólisis se realizó haciendo uso de una fuente de poder DC, de voltaje variable entre 0 y 9 voltios, 20 amperios de corriente máxima. Entre el ánodo (electrodo de trabajo) y el cátodo se aplicó el voltaje necesario (5.2 V) para que el potencial del ánodo con respecto al ESC fuera de 1.4

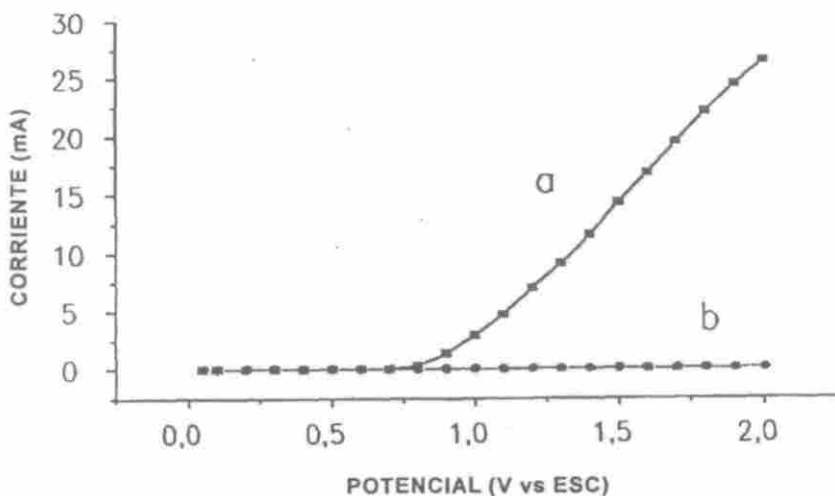


Figura 1.- a: Curva potenciostática para una solución compuesta de glucosa 1M + NaBr 0.3M con CaCO₃ en suspensión (0.5 mol/L). Electrodo de trabajo grafito (0.29 cm²). b: Iguales condiciones que la curva a, pero sin NaBr.

voltios. Bajo estas condiciones en la celda circuló una corriente de 1.5 amperios, la cual se permitió fluir durante 400 minutos, para convertir toda la glucosa presente. El pH varió desde 8.0 al inicio de la reacción hasta 5.7 al final de la electrólisis, el cual fue evidente porque la solución adquirió el color propio del Br_2 . La temperatura inicial de la solución fue $30\text{ }^\circ\text{C}$ y ascendió espontáneamente hasta estabilizarse en $46\text{ }^\circ\text{C}$, a los 150 minutos de iniciada la reacción. Durante toda la electrólisis se mantuvo agitación.

Una vez terminada la reacción, el electrolito obtenido se filtró en un embudo de caña corta, con el fin de eliminar los residuos de grafito e impurezas presentes. Posteriormente, la solución se concentró evaporando a $98\text{ }^\circ\text{C}$ una tercera parte del solvente. Luego se dejó enfriar por debajo de $70\text{ }^\circ\text{C}$, se agregó etanol hasta que la mezcla se volvió turbia, se adicionó agua a $90\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que desapareció la turbidez y se dejó enfriar de nuevo para que la precipitación ocurriera. El producto obtenido se filtró en un embudo buchner con succión y se lavó con 3 porciones de agua a $20\text{ }^\circ\text{C}$. El proceso de cristalización, filtración y lavado se efectuó tres veces. Los cristales se secaron en una estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas, se pesaron (39.84 g) y se identificaron de acuerdo con las normas FAO (15) consistentes en la solubilidad del compuesto en agua e insolubilidad en alcohol etílico, reacción con cloruro férrico, reacción con fenilhidrazina y reacción posi-

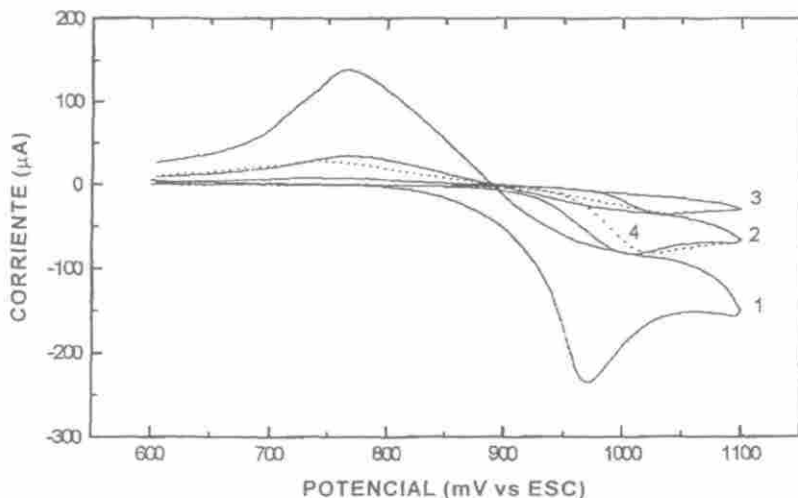


Figura 2. Voltamogramas cíclicos de soluciones acuosas de glucosa 1.00 M + Na_2SO_4 1.00 M + NaBr.

Curva 1: Glucosa 1.00 M + Na_2SO_4 1.00 M + NaBr 0.500 M.

Curva 2: Glucosa 1.00 M + Na_2SO_4 1.00 M + NaBr 0.100 M.

Curva 3: Glucosa 1.00 M + Na_2SO_4 1.00 M + NaBr 0.010 M.

Curva 4 (punteada): Na_2SO_4 1.00 M - NaBr 0.100 M.

Electrodo de trabajo: Grafito (0.057 cm^2) Velocidad 10 mV/s .

tiva para el calcio. Adicionalmente se compararon los espectros infrarrojos del compuesto electrosintetizado con el de una muestra de gluconato de calcio comercial suministrada por la compañía PROFINAS, resultando los espectros esencialmente iguales. Al someterse a calentamiento gradual en un fusiómetro, tanto el gluconato de calcio obtenido por nosotros, como el gluconato de calcio comercial, mostraron un comportamiento térmico semejante, presentando ambas muestras esponjamiento a 170 °C y coloración café a esta temperatura. A pesar del posterior incremento de la temperatura no se observó fusión. Este comportamiento térmico coincidió con lo expuesto por Morrison (21). El pH de una solución al 5% (peso/volumen) del gluconato sintetizado fue de 6.5.

La pureza del gluconato de calcio sintetizado fue de 99.7%, determinada según la norma FAO (15), mediante valoración con EDTA usando como indicador ácido 2-hidroxi-1-(2'-hidroxi-4'-sulfo-naftilazo)-3-naftoico, conocido como calcón.

Relación entre la concentración del ion bromuro, el voltaje de la celda y la densidad de corriente.- El equipo, los electrodos y la celda corresponden a los descritos en la síntesis electroquímica de gluconato de calcio. El procedimiento consistió en fijar un voltaje en la fuente de poder y registrar la corriente (I), el voltaje entre ánodo y cátodo (E_{a-c}) y el potencial del electrodo de trabajo con respecto al electrodo saturado de calomel (E_a), a concentraciones de bromuro de sodio de 0.020, 0.10 y 0.20

Tabla I. Concentración de bromuro, densidad de corriente (J), voltaje de celda y potencial del ánodo con respecto al ESC, en una celda que produce gluconato de calcio con ánodo de grafito. La concentración de glucosa fue 0.6 M.

Br ⁻	J(mA/cm ²)	Ea-c(voltios)	E _a (voltios)
0.10	4.9	3.2	0.95
	9.9	4.29	1.09
	19.8	6.78	1.29
0.20	4.0	2.47	0.89
	9.9	3.15	1.00
	19.8	4.29	1.18
	29.6	5.28	1.36
	39.1	6.14	1.46

molar (M). En todos los casos la concentración de glucosa fue de 0.60 M. El área geométrica (aparente) del electrodo fue de 50.6 cm². La densidad de corriente es obtenida dividiendo la corriente entre el área. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 1.

Eficiencia de corriente.- La eficiencia de corriente R , se determinó mediante la fórmula $R = (G_R / G_T) \times 100$, en donde G_R es la cantidad de glucosa transformada al pasar una determinada carga eléctrica y G_T es la cantidad de glucosa que debería transformarse teóricamente al pasar la misma carga eléctrica. G_R se determinó midiendo la concentración de glucosa antes y después de la reacción mediante el método de Lane y Eynon (16), consistente en la titulación de la solución de Fehling con la solución de azúcar. Los resultados obtenidos a los primeros 210 minutos de electrólisis y a 46 °C se reportan en la tabla 2.

DISCUSIÓN

Según la figura 1a, el potencial de formación del Br₂ es 0.85 voltios (vs ESC), valor bastante cercano al potencial normal del sistema Br⁻/ Br₂, el cual es de 0.83 V vs ESC. La presencia de bromo a potenciales por encima de 0.85V vs ESC también se comprobó por la coloración amarilla de la solución.

La figura 1b, que corresponde a una curva potenciostática (con agitación) de una solución de glucosa saturada con carbonato de calcio y sin bromuro, presenta una corriente relativamente pequeña. La existencia de esta pequeña corriente residual presentada en la figura 1b, puede estar relacionada con la oxidación directa de la glucosa (RCHO) o con la oxidación del agua. Los procesos son los siguientes:

Tabla 2. Eficiencia de corriente, concentración de Br⁻ corriente y densidad de corriente (J), en una celda que produce gluconato de calcio. Solución de glucosa 0.60 M + bromuro de sodio, saturada con CaCO₃. Ánodo de grafito de área 50.6 cm².

Br ⁻	J (mA/cm ²)	Eficiencia
0.02	10.6	73.4
0.10	29.0	78.7
0.20	25.7	98.0



Los potenciales de equilibrio de estas dos reacciones han sido reportados por Podesta (17) con respecto al electrodo saturado de calomel a pH 7.4 y 25 °C. Estas reacciones si bien son termodinámicamente posibles no ocurren a velocidades apreciables por debajo de los voltajes usados en la electrosíntesis de gluconato de calcio con electrodo de grafito. Podesta (17) sostiene que la reacción [2] ocurre en ácido sulfúrico 0.5 M sobre platino platinado a potenciales mayores que 0.75 V (ENH), presentando un voltamograma cíclico complicado y produciendo CO₂ y H₂O como productos principales (18). Esto indica que la oxidación de la glucosa hasta ácido glucónico no puede hacerse directamente debido a un impedimento cinético y no termodinámico.

La comparación de las curvas 2 y 4 de la figura 2, muestra que la glucosa modifica muy poco la respuesta electroquímica del bromo. Las diferencias observadas en los potenciales y corrientes de picos anódicos y catódicos para cada voltamograma, indica que el proceso Br⁻ / Br₂ sobre la superficie de grafito tiene alto grado de irreversibilidad. El desplazamiento de los potenciales de pico hacia valores negativos con el incremento de la concentración pone en evidencia la adsorción del Br₂ sobre el grafito. La forma de los voltamogramas indica que la reacción química entre la glucosa y el bromo es lenta comparada con la velocidad de electrogeneración de bromo. Si la reacción química fuera rápida, comparada con la velocidad de barrido del potencial, la porción anódica del voltamograma hubiera sido lineal debido a que el ion bromuro no se agotaría en la vecindades del electrodo por causa de la reacción rápida entre el bromo y la glucosa (19).

Según Yu (6), la oxidación de la glucosa es una reacción de segundo orden general; de primer orden con respecto al Br₂ y a la glucosa con una constante de velocidad de reacción, k_a, a pH entre 2.1 y 7.0, dada por la Ec. [4].

$$k_a = 0.051 B / (0.051 + [\text{Br}^-]); \text{ en donde } \log B = 0.967 \text{ pH} - 4.60. \quad [4]$$

El mecanismo de la electrosíntesis de gluconato de calcio a partir de glucosa (RCHO) se puede describir mediante el siguiente esquema (17):





En este mecanismo de reacción, puede verse claramente la función del bromuro como mediador y el hecho de que el único paso electroquímico es el primero. Como puede verse en el mecanismo, el CaCO_3 va reaccionando con los ácidos a medida que estos se generan y no necesita estar totalmente disuelto.

La tabla 1, de naturaleza galvanostática, corrobora la información de la figura 1, pues al aumentar la corriente aumenta el potencial del ánodo. Puede verse también que para una determinada densidad de corriente, el voltaje de la celda, E_{a-c} , es menor cuanto mayor es la concentración de bromuro. Este comportamiento puede explicarse en parte por el aumento en la conductividad de la solución.

La tabla 2 muestra que a mayor densidad de corriente mayor eficiencia de corriente. Esta situación sugiere que en la producción de gluconato de calcio debería usarse una concentración alta de ion bromuro (mayor que 0.20 M) pero es necesario considerar también que el incremento en la concentración de bromuro reduce la velocidad de reacción química, como se ve en la E_c [4], por lo que no sería recomendable emplear concentraciones de NaBr por encima de 0.20 M, o sea unos 20 g/L.

La figura 1 indica que para producir bromo debe aplicarse un potencial mayor que 0.85 V. Un potencial encima de 2.0 V podría disminuir la eficiencia de la corriente, debido al incremento de velocidad de otras reacciones, como la oxidación del agua. Por otro lado, el Br_2 electrogenerado en el ánodo podría reducirse en el cátodo disminuyendo la eficiencia de corriente. Esto pone de nuevo en evidencia la importancia de un buen acople entre el proceso electroquímico y los procesos químicos; el bromo debe reaccionar con la glucosa a medida que se genera. Según la tabla 2, si se desea una eficiencia de corriente del 98% se deberá trabajar con una concentración de Br^- 0.20 M y una densidad de corriente de 25,7 mA/cm². Bajo estas condiciones y de acuerdo a la tabla 1, el potencial del ánodo será de 1.3 V (vs ESC).

Park (5) sostiene que en el proceso de oxidación de la glucosa hasta ácido gluconico con bromo electrogenerado se genera la δ -gluconolactona como intermediario. La δ -gluconolactona puede reducirse en el cátodo hasta glucosa. Según Park, este proceso ocurre a velocidades significativas sólo

a pH por debajo de 7 y a potenciales más negativos que -1.7 V (ESC), por lo que sugerimos conservar el pH en un valor por encima de 7.0. Por otro lado la constante de velocidad de reacción entre la glucosa y el bromo disminuye al disminuir el pH, pues a pH bajos la glucosa se encuentra esencialmente en su forma cíclica y no es electroreducible.

Un compuesto que podría contaminar el gluconato de calcio es el sorbitol. En principio el sorbitol podría obtenerse en el cátodo por la reducción del grupo aldehído de la glucosa o sea:



Para que ocurra esta reacción, se requiere un cátodo de alto sobrepotencial de hidrógeno, como los que se utilizan en la generación industrial de sorbitol [Pb(Hg) y Zn(Hg)], por lo que se puede asegurar que este compuesto no se forma con cátodos de acero

CONCLUSIONES

La producción electroquímica de gluconato de calcio es un proceso factible, desde el punto de vista técnico, de desarrollar en nuestro medio. No se requiere un control riguroso ni condiciones extremas de presión y temperatura. La separación del producto tampoco requiere equipos complejos. La técnica electroquímica de producción de gluconato de calcio permite obtener un producto de alta pureza. Una celda electroquímica puede trabajar con una eficiencia de corriente del 98% y generar un producto del 99.7 % de pureza, si opera con ánodo de grafito, cátodo de acero, densidad de corriente de 26 mA/cm² y solución acuosa de glucosa 0.60 M + NaBr 0.20 M, saturada con CaCO₃.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Vicerrectoría de investigaciones de la Universidad del Valle por el patrocinio de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Steckhan, E., "Topics in Current Chemistry. Electrochemistry I". Vol. 142. Springer-Verlag. Berlin., 1987, p. 20.
2. Isbell, H. S.; Frush, H. L. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1931, 6, 1145.
3. Isbell, H. S.; Frush, H. L.; Bates, F. J. *Ind. Eng. Chem.* 1932, 24, 375.
4. Menon, S.; Udupa, H. V. K.; Dey, B. B. "Electrolytic Preparation of Calcium Gluconate". Central Electrochemical Research Institute. Aug. 1954, p. 764.
5. Park, K.; Dintura, P. N.; Baizer, M. M.; Kobe, K. *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 1850.
6. Yu, J. C.; Baizer, M. M.; Nobe, K. *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 1400.
7. Balasundaram, S.; Hirant, R.; Subrahmanyam, V. *C. A.* 45, 6512.
8. Fink, C. G.; Summers, D., *C. A.* 1938, 6955^s.
9. Ito, A.; Goses, Y. *Kagaku Kyokai Shi.* 1958, 11, 254-5.
10. Kanezo, I.; Sukeyuki, T., *C. A.* 1941, P2802².
11. Korczynski, A.; Dylewski R. *C. A.* 1972, 77, 55617^b.
12. Lal, J. B.; Mukherji, K. C. Dept. Ind. Com. United Provinces, Bull. # 29, 1941.
13. Udupa, H. V. K. *C. A.* 1975, 82, 147044^a.
14. Grajales, M.; Rosero, E.; Medina, L. F. Memoria XVI Congreso Colombiano de Ingeniería Química. Capítulo Valle. p. 49, 1989.
15. Normas de identidad y pureza de algunos aditivos alimentarios, incluyendo colores, mejoradores del sabor, estabilizadores, etc. DOCUMENTOS FAO, No 54B, p. 157. Roma.
16. Métodos Icumsa para análisis de azúcar, p. 30-49. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1964.

17. Podesta, J. J.; Piatti, R. C. V.; Arvia, A. J *Anales Asoc. Quim. Argentina*. 1974, 62, 197.
18. Castro Luna, A. M.; Bolzán, A. F; Mele, M. F., Arvia, A. J. *Pure and Appl. Chem.*, 1991, 36, 1599.
19. Nicholson, R. S.; Shain, I. *Anal. Chem.* 1964. 36, 706.
20. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. "*Electroquímica Moderna*". Vol. 2, Edit. Reverté. Barcelona, 1980.
21. Morrison, R. T.; Boyd, R. N. "*Organic Chemistry*". New York, McGraw Hill, 1973.
22. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons. inc.; New York, 1980.