

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100019>

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO GLICÓLICO COM ÁCIDO CROMOTRÓPICO ASSISTIDA POR FORNO DE MICROONDAS

Andréa Cristina GIGANTE*

Leonardo PEZZA**

Helena Redigolo PEZZA*

RESUMO: No presente trabalho foi desenvolvido um método espectrofotométrico rápido, simples e seletivo para análise de ácido glicólico, o qual baseia-se na reação colorida entre o formaldeído liberado pelo ácido glicólico e o ácido cromotrópico, quando a reação é realizada em meio de ácido fosfórico concentrado e com aquecimento, utilizando para isso irradiação em forno de microondas doméstico para acelerar a reação. O composto corado formado apresenta um máximo de absorção a 570 nm, sendo necessários apenas 30 segundos de irradiação em forno de microondas (1100 Watts) para que a reação seja completa. A Lei de Beer é obedecida no intervalo de 0-2208 mg L⁻¹. O método proposto foi aplicado na análise de amostras comerciais de ácido glicólico utilizadas em farmácias de manipulação no preparo de medicamentos de combate à acne, fornecendo bons resultados, com recobrimentos entre 97,0-101,4% e desvio padrão de 0,2-0,4%.

PALAVRAS-CHAVE: Ácido glicólico, ácido cromotrópico, espectrofotometria, irradiação por microondas.

Introdução

O ácido glicólico (ácido α -hidroxiacético ou hidroxietanóico) é utilizado em numerosas áreas da tecnologia, tais como na manufatura de adesivos, na limpeza de metais, em polímeros biodegradáveis⁵, em cosméticos (principalmente os de combate à acne), sendo ainda um dos constituintes do caldo de cana^{1,2}. Além disso, a concentração de ácido glicólico em fluidos biológicos é usada como um índice para a diagnose diferencial das síndromes de hiperoxalúria¹⁶.

Hiperoxalúria predispõe à formação de cálculo renal, onde dois tipos têm sido descritos, sendo que o aumento da síntese de oxalato é comum à ambos. Na hiperoxalúria tipo I há um aumento da excreção urinária de ácidos oxálico e glicólico. Na tipo II há um aumento da excreção de ácido oxálico e glicérico.

Devido à sua importância, vários métodos para sua determinação vêm sendo desenvolvidos podendo-se citar: volumetria de neutralização⁴, cromatografia iônica e eletroforese capilar¹², CG/MS^{6,9}, HPLC¹¹ e espectrofotometria^{14,13,10,8}. A espectrofotometria UV-visível é a técnica instrumental mais usada nos laboratórios devido à sua simplicidade, baixo custo de equipamento e aplicação a análise de traços.

A determinação de ácido glicólico pelo método espectrofotométrico descrito na literatura¹⁴ utiliza o b-naftol, H₂SO₄ concentrado e aquecimento em banho-maria por 30 minutos, o que torna o procedimento moroso. O ácido glicólico produz formaldeído e ácido fórmico (o qual decompõe-se a CO e H₂O) quando aquecido com H₂SO₄ concentrado³. O formaldeído liberado pode ser determinado pelo método oficial NIOSH⁷, que utiliza ácido cromotrópico em meio de H₂SO₄ concentrado, com aquecimento em banho-maria (100°C) por uma hora.

As desvantagens na determinação de formaldeído pelo método NIOSH do ácido cromotrópico, em meio de H₂SO₄ concentrado, reside na utilização do H₂SO₄ concentrado, o qual é potencialmente perigoso e corrosivo, além de envolver o aquecimento em banho-maria (100°C) por uma hora tornando o procedimento moroso.

No presente trabalho desenvolvemos metodologia para a determinação de ácido glicólico, substituindo o H₂SO₄ concentrado e aquecimento em banho-maria por, respectivamente, H₃PO₄ concentrado e irradiação em forno de microondas por 30 segundos.

O método baseia-se na reação entre o formaldeído (liberado pelo ácido glicólico) e o ácido cromotrópico, quando há aquecimento em meio de H₃PO₄ concentrado, em forno de microondas doméstico, à 1100 Watts.

Materiais e Métodos

• Equipamentos

As medidas de absorbância efetuadas foram obtidas com o auxílio de um espectrofotômetro Hewlett Packard - HP 8453, utilizando-se cubetas de vidro de 1,00 cm de caminho óptico.

Medidas de volume foram efetuadas com micropipetas "Brand" e "Eppendorf" e buretas classe A. Vidraria de grau A foi empregada nas medidas volumétricas.

Como fonte de energia utilizou-se um forno de microondas doméstico PANASONIC 1100 Watts modelo Junior Plus Intelligent Chaos.

• Reagentes e Soluções

Todas as soluções destinadas à investigação espectrofotométrica foram preparadas com água desionizada. Vidraria de grau A foi utilizada nas medidas volumétricas.

Foram utilizados os reagentes p.a.:

- Ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado (85%), Mallinckrodt;
- Ácido cromotrópico ($\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sal dissódico dihidratado), Merck: foi preparada uma solução 10%(m/v);
- Ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$), Carlo Erba: foi preparada uma solução contendo 7360 mg L^{-1} pela dissolução de 0,7605 g de ácido em 100,00 mL de água deionizada. A solução foi padronizada conforme descrito na literatura¹⁵.
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 , 30 volumes) Merck: foram preparados 100,00 mL de uma solução de concentração final $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e a mesma foi padronizada por permanganimetria¹⁵.
- Hidróxido de sódio (NaOH) : foi preparada uma solução de concentração $9,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, por diluição conveniente, e a qual foi padronizada com ftalato ácido de potássio¹⁵.

Procedimento Recomendado

• Conversão do Ácido Glicólico à Sal de Sódio

Quando se utilizou ácido o glicólico nos experimentos preliminares, constatou-se a falta de repetibilidade do sistema. Devido a este fato, o ácido glicólico foi convertido ao respectivo sal de sódio, seguindo-se o procedimento descrito na literatura¹⁴.

• Construção da Curva Analítica para o Ácido Glicólico

Foram preparados seis béquers com quantidades variáveis de ácido glicólico e com quantidades fixas dos demais reagentes. Primeiro o ácido glicólico foi convertido ao sal de sódio, utilizando-se 500m L de hidróxido de sódio $9,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e 10mL, 50mL, 90mL, 110mL e 150mL de solução de ácido glicólico 7360 mg L^{-1} em cada um dos béquers e levando-os para aquecimento em banho-maria à 80°C. No béquer do branco foi adicionado apenas hidróxido de sódio.

Após a secura, foram adicionados em cada um dos béquers 350mL de água desionizada, 500mL da solução 10% de ácido cromotrópico, 5,00 mL de ácido fosfórico e 150mL de peróxido de hidrogênio. Os béquers foram cobertos com vidro de relógio e, individualmente, irradiados em forno de microondas por 30 segundos (à 1100 W). Após o seu resfriamento, essas soluções foram submetidas à leitura espectrofotométrica a 570 nm, contra o reagente branco.

Os gráficos da curva analítica foram obtidos representando-se a absorvância *versus* a concentração de ácido glicólico. Estes gráficos são utilizados para se converter a absorvância na concentração do ácido, para qualquer amostra analisada.

• Análise de Amostra de Ácido Glicólico utilizada em Farmácias de Manipulação

Para a análise da amostra de ácido glicólico 70%(m/v), foram tomados 21mL da mesma e diluídos para um balão volumétrico de 2,00mL, de modo a se ter uma solução $9,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (7360 mg L^{-1}), que é a concentração próxima àquela que se trabalhou anteriormente.

Foram preparados 4 béquers, sendo um para o branco e os outros para amostras contendo 736 mg L^{-1} de ácido glicólico (50mL da solução preparada anteriormente), seguindo-se o procedimento recomendado.

O resultado obtido foi comparado com aquele obtido por titulação ácido-base^{15,4}.

Resultados e Discussões

O espectro de absorção do produto da reação mostra que o melhor comprimento de onda está localizado a 570nm ([Figura 1](#)).

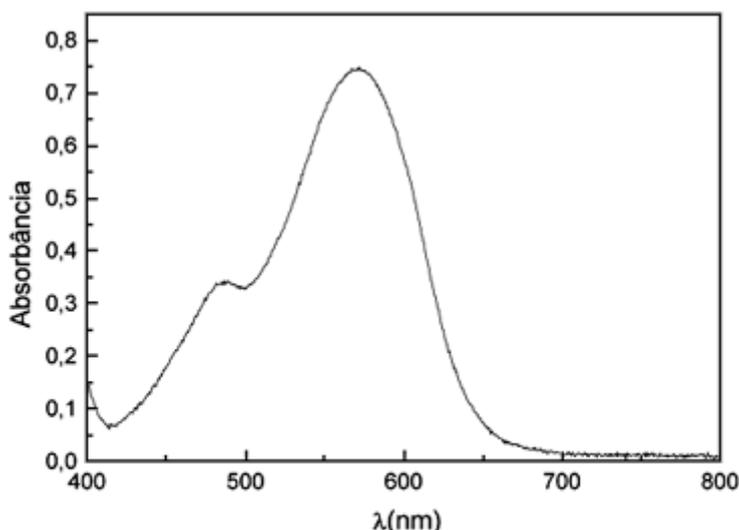


Figura 1: Espectro de absorção do produto de reação. Concentração final de ácido glicólico: 2208 mg L^{-1} Medidas realizadas à 25°C , contra o reagente branco, após aquecimento em microondas e respectivo resfriamento da solução, como descrito no procedimento recomendado.

Os resultados demonstraram que o uso de irradiação de microondas acelera a velocidade da reação utilizada no método, diminuindo-se substancialmente o tempo de análise (de uma hora com aquecimento em banho-maria para 30 segundos com irradiação no microondas).

A substituição do ácido sulfúrico concentrado por ácido fosfórico concentrado foi viável, diminuindo-se substancialmente os riscos ao operador. A conversão do ácido glicólico em sal de sódio possibilitou a construção da curva analítica com repetibilidade, o que não vinha acontecendo quando se usou solução aquosa do ácido, pois o mesmo, por tratar-se de um α -hidroxiácido, pode polimerizar-se⁴ em soluções aquosas segundo a equação:

Verificou-se obediência à Lei de Beer na faixa de $0-2208 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido glicólico, apresentando

um coeficiente de correlação muito bom ($R = 0,9961$). Os resultados das análises obtidos pelo método proposto e por titulação ácido-base, são apresentados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Resultados Obtidos na Análise de Amostras de Ácido Glicólico pelo Método Proposto e por Titulação Ácido-Base.

Amostra	Valor	Método	Rec (%)	Titulação	Rec (%)
	Nominal ^a % (m/v)	Proposto ^b (% m/v)		ácido-base ^b (% m/v)	
Amostra A	70	67,9 ± 0,4	97,0	72,8 ± 0,2	104,0
Amostra B	70	70,8 ± 0,3	101,1	73,0 ± 0,1	104,3
Amostra C	70	71,0 ± 0,2	101,4	73,2 ± 0,1	104,6
Amostra D	70	70,9 ± 0,4	101,3	73,2 ± 0,2	104,6

a) valor nominal fornecido pelo fabricante.

b) média de três determinações.

A grande vantagem do método proposto é sua alta seletividade para o formaldeído liberado pelo ácido glicólico, o que não ocorre com a titulação ácido-base. A solução aquosa 70% (m/v) da amostra pode conter também ácido fórmico⁴, justificando o resultado mais elevado obtido na titulação ([Tabela 1](#)).

Conclusão

O método espectrofotométrico proposto para a determinação de ácido glicólico apresenta a grande vantagem de ser rápido, simples e seletivo, onde a utilização de ácido altamente corrosivo como o ácido sulfúrico e aquecimento em banho-maria a 100°C por tempo prolongado são evitados. A aplicação da irradiação de microondas acelerou substancialmente a reação entre o formaldeído (liberado pelo ácido glicólico) e o ácido cromotrópico, em meio de ácido fosfórico. A metodologia proposta foi aplicada com sucesso à análise de amostras comerciais de ácido glicólico 70% (m/v).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro, à Farmácia Santa Paula pela doação das amostras comerciais de ácido glicólico e à Maria Aparecida Polli Silvestre pelo apoio técnico.

GIGANTE, A.C., PEZZA, L., PEZZA, H.R. Spectrophotometric determination of glycolic acid with chromotropic acid assisted by microwave oven. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v. 27, p. 2002.

ABSTRACT: A rapid, simple and selective spectrophotometric for the determination of glycolic acid is proposed. This method is based on selective reaction between the formaldehyde splitted off by the glycolic acid, which reacts with chromotropic acid in a phosphoric acid medium, producing a violet-red compound ($\lambda_{max} = 570 \text{ nm}$). The colored compound formation was accelerated by irradiating the reacting mixture with microwave energy for 30 seconds (1100 Watts). Beer's Law is obeyed in a concentration range of 0-2208 mg L⁻¹. The proposed method was applied in the analysis of comercial samples of glycolic acid. Recoveries were within 97,0-101,4%, with standard deviations ranging from 0,2 to 0,4%.

KEYWORDS: Glycolic acid, chromotropic acid, spectrophotometry, irradiation by microwave.

Referências Bibliográficas

- 1 BUDAVALI, S.; FERTIG, M.N.; STROUMTSOS, L.Y.; WINDHOLZ, M. *The Merck index*. 9th.ed. Rahway: Merck & Co., 1976. p.583. [[Links](#)]
- 2 CHEN, J.C.P.; CHOU, C.C. *Cane sugar handbook*, 12th.ed. New York: John Wiley & Sons, 1993. p.33. [[Links](#)]
- 3 FEIGL, F. *Spot tests in organic analysis*. 7th.ed. New York: Elsevier, 1956. p.434-437. [[Links](#)]
- 4 KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. *Encyclopedia of chemical technology*. New York: The Interscience Encyclopedia, 1951, v.7, p.232-237. [[Links](#)]
- 5 KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. *Encyclopedia of chemical technology*. New Yoirk: Wiley, 1981, v.13, p.92. [[Links](#)]
- 6 LÉBOULANGER, C.; SERVE, L.; COMELLAS, L.; JUPIN, H. Determination of glycolic acid released from marine phytoplankton by post-derivatization gas chromatography mass spectrometry. *Phytochem.l Anal.*, v.9, p.5-9, 1998. [[Links](#)]
- 7 NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. *NIOSH manual of analytical methods (NMAM): method 3500(2)-formaldehyde*. 4th.ed. 1994. p.1-5. [[Links](#)]
- 8 OUNGPIPAT, W.; ALEXANDER, P.W. An amperometric bienzyme sensor for glycolic acid determination based on spinach tissue and ferrocene-mediation. *Anal. Chim. Acta*, v.295, p.37- 46, 1994. [[Links](#)]
- 9 PORTER, W.H.; RUTTER, P.W.; YAO, H.H. Simultaneous determination of ethylene glycol and glycolic acid in serum by GC/MS. *Clin. Chem.*, v.43, p.485, 1997. [[Links](#)]
- 10 SARFATI, S.R.; SZABÓ, P. Quantitative micro-determination of glycolic acid in complex mixtures obtained from periodate oxidation of carbohydrates. *Carbohydr. Res.*, v.12, p.290-292, 1970. [[Links](#)]
- 11 SCALIA, S.; CALLEGARI, R.; VILLANI, S. Determination of glycolic acid in cosmetic products by solid-phase extraction and reversed-phase Ion-pair high-performance liquid

chromatography. *J. Chromatogr. A*, v.795, p.219-225, 1998. [[Links](#)]

12 SOUZA, S.R.; VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F. Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: winter measurements in Sao Paulo City, Brazil. *Atm. Environ.*, v.33, p.2563-2574, 1999. [[Links](#)]

13 TAKAHASHI, K. A Colorimetric method for quantitative determination of glycolic acid with 2,7-dihydroxynaphthalene. *J. Biochem.*, v.71, p.563-565, 1972. [[Links](#)]

14 VICCARO, J.P.; AMBYE, E.L. Colorimetric determination of glycolic acid with b-naphthol. *Microchem. J.*, v.17, p.710, 1972. [[Links](#)]

15 VOGEL, A.I. *Análise química quantitativa*. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. p.225-226, 241-242, p. 304-305, 1992. [[Links](#)]

15 WILLIAMS, H.E. Oxalic-acid and hyperoxaluric syndromes. *Kidney Int.*, v.13, p.410-417, 1978. [[Links](#)]

Recebido em 22.02.2002.

Aceito em 05.04.2002.

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP – Brasil.

** Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP – Brasil.