

УДК 541.135:547.0

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРАХМАЛА В ДВУХКАМЕРНОЙ ЯЧЕЙКЕ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ ОКИСЛИТЕЛЯ *IN SITU* НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ Pb/PbO₂ И ГРАФИТА

© *Г.В. Корниенко^{1*}, С.Н. Капаева¹, Ю.Н. Маляр^{1,2}, В.Л. Корниенко¹, О.П. Таран^{1,2}*

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 (Россия), e-mail: kornienko@icct.ru*
²*Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 (Россия)*

Исследовано электрокаталитическое окисление картофельного крахмала иодатом калия в двухкамерной электролитической ячейке с регенерацией окислителя *in situ* на электродах из Pb/PbO₂ и графита в зависимости от плотности тока, pH электролита и времени электролиза. Образцы исходного и окисленного крахмала анализировали методами фотометрии, рентгеновской дифракции, гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии. Определены оптимальные условия получения диальдегида крахмала: плотность тока – 50 мА/см², pH электролита – 7, время электролиза – 80 мин, 25 °С. Определены средневесовые молекулярные массы (M_w) образцов ДАК, которые на несколько порядков ниже (10⁴), чем средняя молекулярная масса нативного крахмала (10⁸). Методом рентгеноструктурного анализа установлено различие, наблюдаемое на дифрактограммах диальдегидного крахмала и отсутствие кристаллической составляющей, которое указывает, что первоначальному окислению подвергается кристаллическая часть крахмала. Анализ ИК-спектров показывает, что после электрохимического окисления крахмала в ИК-спектре окисленного образца появляется новая полоса поглощения при 1730 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи С=О альдегидов. Определены оптимальные условия в получении пленки окисленного крахмала, которую можно использовать для модификации полисахаридов.

Ключевые слова: электрокаталитическое окисление, картофельный крахмал, диальдегид крахмала.

Работа выполнена в рамках проекта ИХХТ СО РАН (0287-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Введение

В настоящее время крахмал, благодаря широкой доступности и низкой стоимости, является важным и интересным биополимером для промышленности. Загустители, стабилизаторы, эмульгаторы, топливный этанол, а также биопластики можно производить из природного крахмала. В бумажной промышленности крахмал широко используется в качестве проклеивающего агента, улучшающего механические и пленкообразующие свойства бумаги, картона и текстиля, связывая вместе компоненты бумажного полотна (волокна, пигменты и наполнители) [1–5]. Известно, что добавление крахмала может значительно изменять механические, термические, морфологические, структурные и барьерные свойства разнообразных резиновых пленок [5, 6].

Корниенко Галина Васильевна – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: kornienko@icct.ru

Капаева Светлана Николаевна – младший научный сотрудник, e-mail: Sveta0480@inbox.ru

Маляр Юрий Николаевич – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: yumalyar@gmail.com

Корниенко Василий Леонтьевич – ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, e-mail: kvl@icct.ru

Таран Оксана Павловна – директор, доктор химических наук, e-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Окисление крахмала как способ его модификации с получением востребованных продуктов представляет значительный практический интерес для пищевой промышленности и других технологических применений. Окисленные крахмалы относят к группе расщепленных модифицированных крахмалов. Такие вещества отличаются от обычных крахмалов пониженной молекулярной массой полисахаридов и появлением в элементарных звеньях новых функциональных групп – карбонильных и карбоксильных [3, 6].

* Автор, с которым следует вести переписку.

Одним из востребованных и перспективных веществ на основе окисленного крахмала является диальдегид крахмала (ДАК), который представляет значительный интерес для пищевой промышленности в качестве компонента биоразлагаемых пластиков для упаковки, суперабсорбента и ловушки для удаления тяжелых металлов из промышленных отходов. Недавно было показано, что ДАК образует стабильные комплексы с ионами тяжелых металлов и, следовательно, его можно использовать в качестве биоразлагаемой ловушки для ионов тяжелых металлов сточных вод и почвы [7–8]. Диальдегид крахмала (ДАК) можно получать химическим способом с использованием различных окислителей (NaClO , H_2O_2 , KIO_4 , HCl и др.). Такой окислитель как периодат известен как селективный по отношению к расщеплению диолов с образованием альдегидов, поэтому крахмал, им окисленный, имеет две альдегидные группы на каждую глюкозную единицу (рис. 1) и характеризуется уникальными свойствами [9]. Однако применение стехиометрических окислителей приводит к образованию большого количества вредных неорганических отходов, что неприемлемо с точки зрения концепции «зеленой химии» [10].

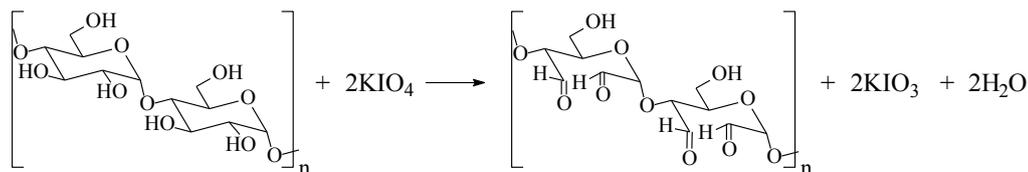
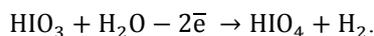


Рис. 1. Схема процесса окисления крахмала периодатом калия

Гораздо более экологически безопасным представляется электрохимическое окисление крахмала [11]. Достоинством этого способа является простота контроля процесса, отсутствие вредных отходов, высокая активность электрогенерированных частиц окислителя, не требующая хранения заранее синтезированных окислителей [12]. В качестве окислителей чаще используют электрохимически генерируемые гипогалогениды, являющиеся эффективными окислителями для многих органических соединений [5, 13].

В работах [14, 15] представлен процесс получения йодной кислоты электрохимическим окислением йодноватой кислоты в отдельном объеме по реакции:



Полученные растворы HIO_4 могут быть использованы для окисления крахмала. Таким образом, окисление крахмала представляет собой двухстадийный процесс с электролитической генерацией окислителя в отдельном объеме. Однако более перспективной представляется генерация на аноде йодной кислоты из йодноватой, например, на анодах из диоксида свинца в двухкамерной ячейке, разделенной керамической мембраной, и использование ее в условиях *in situ* в анодном объеме двухкамерной электролитической ячейки, представленной на рисунке 1 [16].

Цель данного исследования – электрокаталитическое окисление крахмала периодатом калия *in situ* генерированных в сопряженных реакциях на анодах из Pb/PbO_2 и графита при различных pH в двухкамерной ячейке, разделенной полимерной мембраной, полностью предотвращающей диффузию продуктов окисления в катодную камеру. Изучено влияние плотности тока, pH раствора электролита и времени электролиза на кинетику и эффективность процесса.

Экспериментальная часть

Для периодатного окисления использовали химические вещества фирмы Вектон (Россия): KIO_3 (ч.д.а.), K_2SO_4 и картофельный крахмал (х.ч.). Остальные химические вещества марки ХЧ использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Для окисления крахмала использовали двухкамерную ячейку с катионообменной мембраной МФ-4СК. Объем анодного и катодного отделений составлял по 100 мл. Катодом служил графитовый стержень из спектрально чистого графита. Площади электродов (анодов) составляли: для Pb/PbO_2 – 8 см^2 , графита – 8.24 см^2 . Анод из диоксида свинца (Pb/PbO_2) изготавливали по методике, описанной в [17]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (х.с.э.), относительно которого приведены все значения потенциала. В качестве анолита использовали 2–5% водную суспензию крахмала с добавлением 0.5 М K_2SO_4 для увеличения электропроводности, а в качестве католита – 0.5 М K_2SO_4 . Процесс окисления проводили в интервале pH 2.5–8.5 в течение 2–5 ч при 25 °C и перемешивании реакционной среды с помощью магнитной мешалки. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Окисление крахмала проводили при плотностях тока 7.5, 25 и 50 mA/cm^2 .

Результаты и обсуждение

Получение ДАК из картофельного крахмала изучали в двухкамерной ячейке, разделенной полимерной мембраной, полностью предотвращающей диффузию продуктов окисления в катодную камеру, т.е. потери полученных продуктов на катоде, которые были возможны при использовании пористой керамической мембраны в работе [16], были исключены. Продукты электролиза отбирали из ячейки через 30-минутные интервалы и определяли концентрацию альдегидных групп фотометрическим методом. По результатам этого анализа были построены кинетические кривые окисления крахмала до ДАК, представленные на рисунках 2, 3.

Окисление крахмала на электроде из Pb/PbO₂ проводили при плотностях тока 7.5, 25 и 50 мА/см² при pH 7. Кинетические кривые окисления крахмала в течение 120 мин при различных плотностях тока показаны на рисунке 2. Из хода кривой при плотности тока 50 мА/см² следует, что процесс окисления крахмала наиболее эффективно протекает в течение 60 мин, затем происходит резкий спад скорости накопления продукта, а далее – его расходование. Очевидно, это объясняется дальнейшим окислением альдегидных групп до кислотных. При плотности тока 25 мА/см² накопление продукта практически подчиняется прямолинейному закону, но скорость его накопления заметно (примерно в 2 раза) ниже, чем при плотности тока 50 мА/см². Такой ход кривой накопления продукта, вероятно, связан в более низкой скоростью генерации окислителя – иодата. Ход кинетической кривой накопления продукта при плотности тока 7.5 мА/см² практически подчиняется логарифмическому закону. Наиболее вероятной причиной этого является недостаток окислителя при низкой скорости его генерации при столь малой плотности тока. Дальнейшие эксперименты проводили при плотности тока 25 мА/см².

Важным параметром проведения процесса является кислотность реакционной среды, т.е. электролита. Ход кинетических кривых накопления ДАК (рис. 3) свидетельствует о том, что окисление крахмала в нейтральной среде при значении pH раствора электролита равном 7 и плотности тока 25 мА/см² подчиняется линейному закону, а при pH 2.5 через 30 мин электролиза наблюдается монотонное снижение концентрации продукта, связанное с его дальнейшим окислением.

Хорошо известна возможность получения, требуемого в изучаемом нами процессе окислителя, – периодата из иодида с близкими к 100% выходами и высокими выходами по току на анодах на основе диоксида свинца [14, 15]. В качестве анодов могут быть также использованы платина или никель [14]. Однако электроды, содержащие свинец, нежелательны с экологической точки зрения, а никель и в особенности платина – с экономической. Поэтому было проведено исследование возможности использования экологически безопасных и недорогих графитовых анодов и их сравнение с Pb/PbO₂. При окислении крахмала на графитовом аноде (рис. 3) в кислой среде (pH 2–3), нейтральной (pH 7) и слабощелочной (pH 8–9) при плотности тока 25 мА/см² существенного различия в ходе кинетических кривых в первые 30 мин электролиза не наблюдается (в отличие от Pb/PbO₂ анода), а процесс окисления крахмала протекает с высокой скоростью, близкой к скорости, наблюдаемой на Pb/PbO₂ аноде. Однако в течение последующего 30-минутного периода времени скорость накопления продукта резко снижается, и далее кривые практически выходят на плато. Наиболее вероятной причиной такого хода кинетических кривых является дальнейшее окисление ДАК до кислоты. Однако при pH в пределах 8–9 выход на плато происходит при несколько более высоких концентрациях продукта. Таким образом, показана принципиальная возможность получения ДАК на графитовых анодах, хотя и с меньшими выходами, чем на анодах на основе свинца. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования для подбора более подходящей марки графита и оптимизации условий процесса.

Качественный анализ продуктов окисления крахмала на присутствие альдегидных групп проводили с реактивом Фелинга. Количественное определение альдегидных групп проводили фотоколориметрическим методом, основанным на восстановлении альдегидными группами хлорида 2,3,5-трифенилтетразолия с образованием красного красителя 1,3,5-трифенилформазана, который определяли фотоколориметрически на приборе Spectrofotometer Leki SS 1103 (Финляндия) при длине волны 546 нм. Для определения альдегидных групп строили градуировочный график. Готовили 0.1%-ный раствор химически чистой глюкозы. В мерную пробирку вносили микропипеткой 0.05 мл этого раствора, добавляли 0.5 мл раствора гидроксида калия концентрацией 0.2 моль/мл и 0.5 мл 0.2% раствора ХТТ. Смесь в пробирке нагревали 10 мин на кипящей водяной бане, охлаждали, доливали этанолом до метки, соответствующей 10 мл, и фотоколориметрировали. Найденное значение оптической плотности соответствовали 0,5 мг глюкозы или 0,007775 мг СНО-групп. Строили градуировочный график, откладывая по оси абсцисс найденную оптическую плотность 0,1% раствора глюкозы, а по оси ординат – массу СНО-групп. Содержание альдегидных групп определяли по градуировочному графику в мкг.

Средневесовая молекулярная масса (M_w), среднечисловая молекулярная масса (M_n) и полидисперсность (PD) нативного картофельного крахмала и диальдегидных образцов крахмала определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием хроматографа Agilent 1260 Infinity II Multi-Detector GPC/SEC System с рефракционным детектором. Разделение производили на трёх колонках Agilent PL aquagel-OH с различным диапазоном молекулярных масс с использованием раствора 0.1 М NaNO_3 в деионизированной воде в качестве подвижной фазы. Колонку калибровали с использованием стандартов полиэтиленгликоля (Agilent, США). Скорость потока элюента составляла 1 мл/мин, а объем пробы – 150 мкл. Перед анализом образцы растворяли в подвижной фазе (5 мг/мл) при нагревании (80 °С) и фильтровали через мембранный фильтр Agilent PES с размером пор 0.45 мкм (Millipore). Сбор и обработка данных выполняли с помощью программного обеспечения Agilent GPC/SEC MDS.

Оксисленные образцы крахмала, полученные на Pb/PbO₂ аноде при различных условиях проведения процесса, были изучены методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) по сравнению с исходным крахмалом. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) образцов ДАК (рис. 4) значительно отличаются от кривой ММР нативного крахмала, и, принимая во внимание профили ММР, полученные для окисленных крахмалов, можно делать вывод о том, что окисление амилопектиновых цепей приводит к явным изменениям в структуре исходного полисахарида.

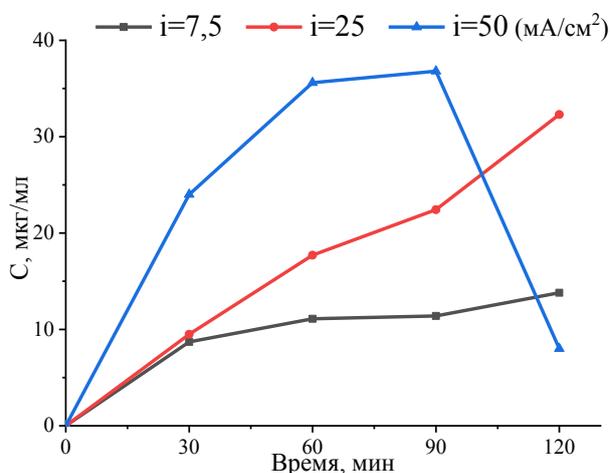


Рис. 2. Зависимость кинетических кривых окисления крахмала от времени электролиза на электроде Pb/PbO₂ при разных плотностях тока, время электролиза 120 мин. С – содержание альдегидных групп, мкг/мл

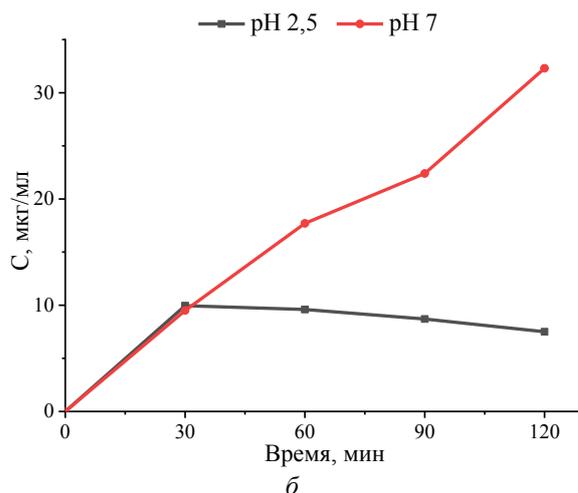
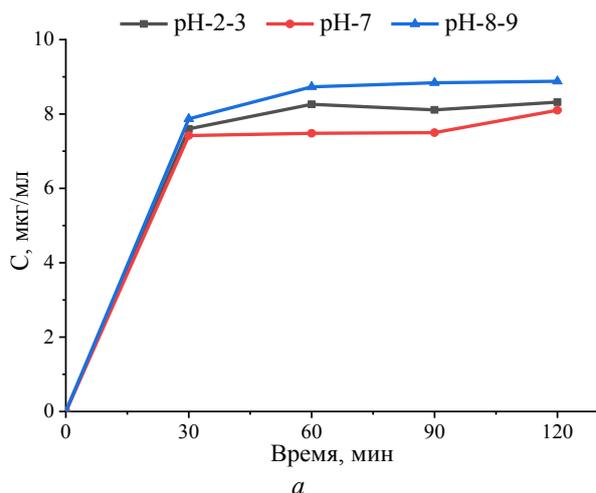


Рис. 3. Кинетические кривые окисления крахмала при различных pH анолита на графитовом (а) и Pb/PbO₂ (б) электродах при плотности тока 25 мАсм⁻²

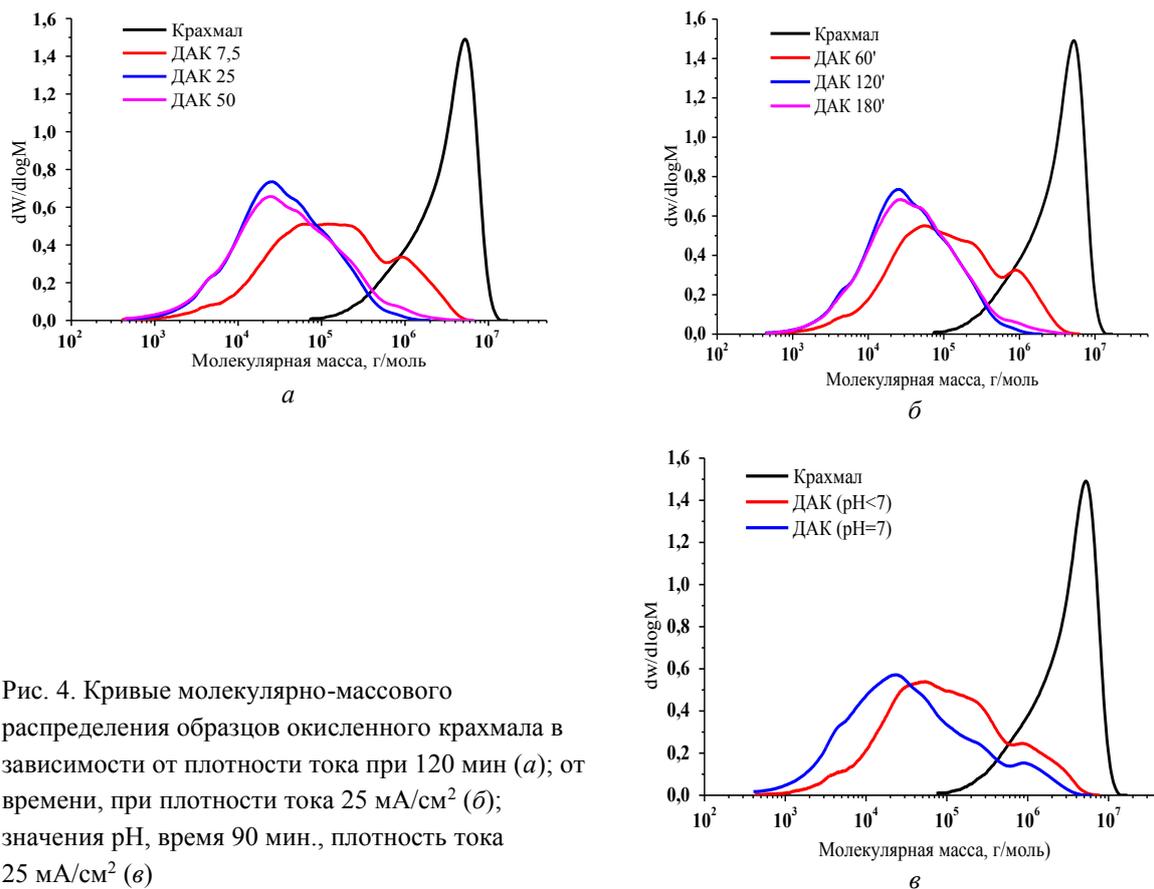


Рис. 4. Кривые молекулярно-массового распределения образцов окисленного крахмала в зависимости от плотности тока при 120 мин (а); от времени, при плотности тока 25 mA/cm^2 (б); значения pH, время 90 мин., плотность тока 25 mA/cm^2 (в)

Из кривых молекулярно-массового распределения (рис. 4) рассчитаны молекулярно-массовые характеристики образцов (табл.). Исходный крахмал имеет среднечисловую молекулярную массу (M_n), равную $8.16 \cdot 10^6$, и средневесовую (M_w) – $1.87 \cdot 10^6$ г/моль, что соответствует примерно 11 тыс. глюкозных единиц в молекуле крахмала (рассчитано с использованием M_w). Для окисленных при минимальной плотности тока (а) (ДАК 7.5) и в течение наименьшего времени (т) (ДАК 60') образцов среднечисловая молекулярная масса падает более чем на 2 порядка, средневесовая – в 5 раз. Это соответствует примерно 2.4 тыс. и 2.0 глюкозных единиц в молекуле для ДАК 7.5 и ДАК 60' соответственно и указывают на то, что окисление приводит к быстрой деградации полисахаридных цепей крахмала. При небольшой плотности тока (ДАК 7.5) и продолжительности (ДАК 60') происходят два процесса, оказывающих влияние на молекулярно-массовое распределение образцов: разрыв гликозидных связей $\alpha(1 \rightarrow 4)$ основной цепи амилозы и боковых цепочек $\alpha(1 \rightarrow 6)$ амилопектинов с образованием олигосахаридов, а также окисление гидроксильных групп. С увеличением плотности тока и продолжительности реакции (ДАК 25 и ДАК 120') деполимеризация продолжается, что выражается в снижении молекулярной массы: M_n примерно в 2 раза в обоих случаях и M_w примерно в 5.5 и 4.5 раза соответственно, что свидетельствует об уменьшении длины цепи крахмала до ~ 500 глюкозных единиц. При этом образец становится более однородным, полидисперсность снижается до 5.1. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса или увеличении плотности тока значимых изменений не наблюдается. Вероятно, происходит стабилизация олигосахаридных цепочек, и дальнейшее воздействие тока заключается в окислении гидроксильных групп до карбонильных и карбоксильных и возможном разрыве некоторых гликозидных связей, что приводит к увеличению полидисперсности.

Скорость реакции окисления крахмала сильно зависит от pH. Скорость реакции выше при значениях pH около 7 (ДАК (pH=7), табл., рис. 4в), чему могут способствовать процессы гидролиза, и медленней при pH < 7 (ДАК (pH < 7), табл., рис. 4в) при одинаковых условиях реакции окисления. Щелочность от слабой до умеренной способствует образованию карбоксильных групп, которые, как предполагается, стабилизируют вязкость крахмальной дисперсии и препятствуют ретроградации крахмала.

Образец ДАК, полученный на Pb/PbO₂ аноде при плотности тока 25 mA/cm^2 , pH 7 в течение 120 мин, исследован методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии по сравнению с исходным неокисленным крахмалом.

Молекулярно-массовые характеристики образцов исходного и окисленного крахмала и параметры реакции

Образец	Условия реакции		Молекулярно-массовые характеристики образцов		
	t, мин	i, mA/cm ²	M _n , г/моль	M _w , г/моль	Полидисперсность
Растворимый крахмал	–	–	8.16×10 ⁶	1.87×10 ⁶	2.29
ДАК 7,5	120	7.5	2.99×10 ⁴	39.33×10 ⁴	13.14
ДАК 25	120	25	1.43×10 ⁴	7.30×10 ⁴	5.10
ДАК 50	120	50	1.34×10 ⁴	10.61×10 ⁴	7.94
ДАК 60'	60	25	2.86×10 ⁴	32.47×10 ⁴	11.34
ДАК 120'	120	25	1.43×10 ⁴	7.30×10 ⁴	5.10
ДАК 180'	180	25	1.50×10 ⁴	10.25×10 ⁴	6.81
ДАК (pH<7)	90	25	2.51×10 ⁴	34.04×10 ⁴	13.56
ДАК (pH=7)	90	25	1.02×10 ⁴	17.14×10 ⁴	16.80

Порошковые дифракционные данные получены с использованием CuK α излучения на дифрактометре X'Pert PRO с детектором PIXcel (PANalytical), снабженным графитовым монохроматором. Образец растирали в агатовой ступке и подготавливали методом прямой набивки кюветы. Съёмки проводили при комнатной температуре в диапазоне от 5 до 80° по шкале 2 θ , шагом 0.026°, Δt – 50 с.

Дифрактограмма исходного крахмала (рис. 5) свидетельствует о том, что определенная доля крахмала находится в кристаллическом состоянии со структурой В-типа [18]. Линия фона на рентгенограмме крахмала указывает на большую долю аморфной составляющей с максимумом ~ 22 Θ . В окисленном продукте отсутствует кристаллическая составляющая. Можно отметить, что контур рентгенограммы продукта окисления очень близко повторяет контур фона исходного крахмала. Это дает основание предположить, что первоначально окислению подвергается кристаллическая часть.

ИК-спектры образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре IRTTraser-100 (Shimadzu, Япония) в области 4000–400 см⁻¹. Образцы для получения ИК-спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях. Полученная спектральная информация была обработана с помощью пакета программ LabSolution IR.

ИК-спектры (рис. 6) образцов крахмала (кривая) и окисленного образца (кривая 2), которые содержат полосы поглощения (п.п.), относящиеся к определенным структурным группам. Так, п.п. в области 3800–2500, при 1624 и в области 850–400 см⁻¹ обусловлены валентными, деформационными и маятниковыми колебаниями связанной воды и различными типами ОН - групп; п.п. в области 3000–2800 и \approx 1455 и \approx 1380 см⁻¹ – валентными и деформационными колебаниями алифатических СН₂ и СН₃ групп, п.п. в области 1300–850 см⁻¹ – валентными колебаниями колебаниями С–О, С–С связей и деформационным колебаниями СН₂ и СН₃ групп [19, 20]. Сравнительный анализ приведенных ИК-спектров показывает, что после электрохимического окисления в ИК-спектре окисленного образца 2 появляется новая п.п. при 1730 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи С=О альдегидов [21]. Это подтверждает, что процесс окисления картофельного крахмала протекает в направлении образования диальдегида.

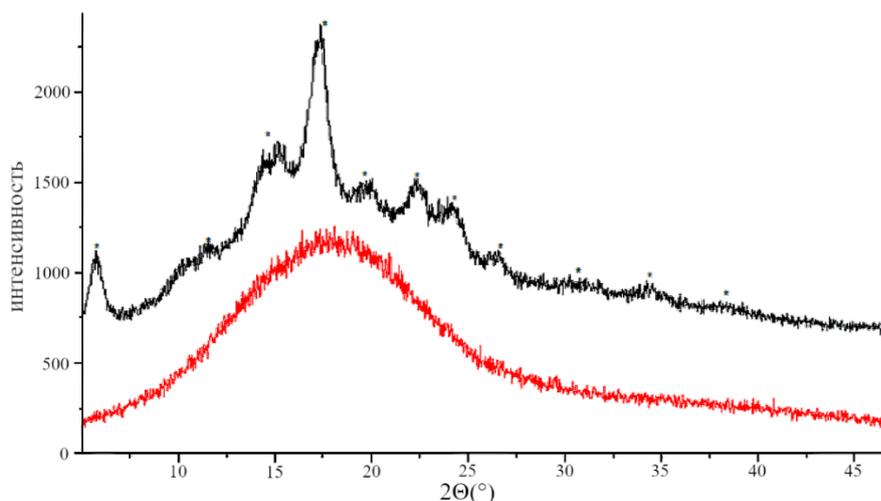


Рис. 5. Рентгенограммы исходного крахмала (черный) и продукта окисления (красный). На рентгенограмме крахмала отмечены рефлексы крахмала, согласно данным [18]

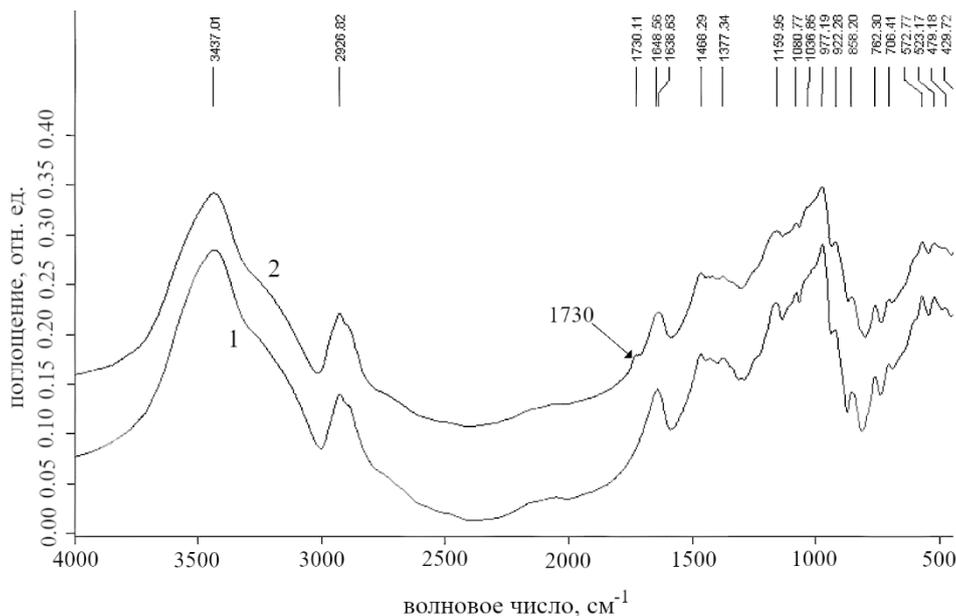


Рис. 6. 1 – ИК-спектр крахмала, 2 – ИК-спектр окисленного образца

На рисунке 7 представлена пленка из образца ДАК, полученного в результате окисления крахмала в оптимальных условиях при плотности тока 25 mA/cm^2 и pH 7. Навеску ДАК (4 г) растворяли в воде при 100°C в течение 1 ч и высушивали при 105°C . Таким образом, приготовленный электрохимическим методом ДАК может быть использован для получения полимерных пленок и модификации полимеров.

Заключение

Исследовано электрокаталитическое окисление картофельного крахмала иодатом калия в двухкамерной электролитической ячейке с регенерацией окислителя *in situ* на электродах из Pb/PbO₂ и графита в зависимости от плотности тока, pH электролита и времени электролиза. Определены оптимальные условия процесса получения ДАК: плотность тока 50.0 mA/cm^2 , pH 7, время электролиза – 80 мин. и температура 25°C . По данным метода РФА можно предположить, что первоначально окислению подвергается кристаллическая часть. Методом гель-проникающей хроматографии установлено, что окисление вызвало разрушение полисахаридных цепей крахмала. Определены среднечисловые и средневесовые молекулярные массы (M_w) образцов ДАК, которые на несколько порядков ниже (10^4), чем средняя молекулярная масса исходного нативного крахмала (10^8). В ИК-спектре окисленного крахмала выявлена новая полоса поглощения при 1730 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям связи C=O альдегидов. Показана принципиальная возможность использовать графитовые аноды для получения ДАК. По результатам проведенного исследования можно утверждать, что электрокаталитическое окисление крахмала в описанных условиях представляет интерес для дальнейшего развития этого подхода.

Авторы выражают признательность профессору С.Д. Кирику, И.В. Корольковой и В.С. Боровковой за помощь в исследовании.



Рис. 7. Полимерная пленка, полученная из окисленного крахмала

Список литературы

1. Petersen K. et al. Potential of biobased materials for food packaging // Trends in food science & technology. 1999. Vol. 10, no. 2. Pp. 52–68. DOI: 10.1016/S0924-2244(99)00019-9.
2. Княжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А. Последние достижения химии и технологии производных крахмала // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 5–12.
3. Vanier N.L., El Halal S.L.M., Dias A.R.G., Zavareze E. da R. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review // Food Chemistry. 2017. Vol. 221. Pp. 1546–1559. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.138
4. Tolvanen P., Mäki-Arvela P., Sorokin A.B., Salmi T., Murzin D.Yu. Kinetics of starch oxidation using hydrogen peroxide as an environmentally friendly oxidant and an iron complex as a catalyst // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 154, no. 1–3. Pp. 52–59. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.001.
5. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69, №5. С. 494–504. DOI: 10.1070/RC2000v069n05ABEH000505
6. Yang J., Gao B., Zhang S., Chen Y. Improved antibacterial and mechanical performances of carboxylated nitrile butadiene rubber via interface reaction of oxidized starch // Carbohydrate Polymers. 2021. Vol. 259. Pp. 117739. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117739.
7. Ding W., Zhao P.Li R. Removal of Zn (II) ions by dialdehyde 8-aminoquinoline starch from aqueous solution // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 83, no. 2. Pp. 802–807. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.057
8. Para A., Karolczyk-Kostuch S., Fiedorowicz M. Dihydrazone of dialdehyde starch and its metal complexes // Carbohydrate Polymers. 2004. Vol. 56, no. 2. Pp. 187–193. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.02.001.
9. Veelaert S., Polling M., De Wit D. Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation // Starch-Stärke. 1995. Vol. 47, no. 7. Pp. 263–268. DOI: 10.1002/star.19950470706.
10. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ — важнейший инструмент «зеленой химии» // Успехи химии. 2010. Т. 79, №6. С. 493–515.
11. Литвяк В.В. и др. Модификация картофельного крахмала электрохимическим способом и изучение его физико-химических свойств // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя аграрных навук. 2007. №4. С. 109–115.
12. Авруцкая И.А., Кокарев Г.А. Реакции электрохимического синтеза с участием катализаторов-переносчиков // Электросинтез и биоэлектрохимия. Прогресс электрохимии органических соединений. М., 1975. С. 52.
13. Shaarawy H.H., El-Rafie S.M., Abd El-Ghaffar A.M., El-Rafie M.H.. Electrocatalytic oxidation of rice starch using mixed oxidant generated via titanium/rhodium thermally activated modified electrode: Part (I) // Carbohydrate polymers. 2009. Vol. 75, no. 2. Pp. 208–213. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.06.007.
14. Aiya Y., Fujii S., Sugino K., Shirai K. Improved electrolytic processes for the production of iodic acid, periodic acid, and their salts using a special lead dioxide anode // Journal of The Electrochemical Society. 1962. Vol. 109, no. 5. Pp. 419. DOI: 10.1149/1.2425435.
15. Фиошин М.Я. Успехи в области электросинтеза неорганических соединений. М., 1974. 214 с.
16. Fiedorowicz M., Para A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 63, no. 3. Pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.08.054.
17. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М., 1985. 256 с.
18. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallogr. 2002. Vol. 58. Pp. 380–388. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
19. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. G.Socrates. John Wiley- Sons. 2004. 347 p.
20. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1964. 590 с.
21. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., 1979. 240 с.

Поступила в редакцию 20 октября 2021 г.

После переработки 24 ноября 2021 г.

Принята к публикации 24 ноября 2021 г.

Для цитирования: Корниенко Г.В., Капаева С.Н., Мальяр Ю.Н., Корниенко В.Л., Таран О.П. Электрокаталитическое окисление крахмала в двухкамерной ячейке с регенерацией окислителя *in situ* на электродах из Pb/PbO₂ и графита // Химия растительного сырья. 2021. №4. С. 119–127. DOI: 10.14258/jcrgrm.20210410590.

Kornienko G.W.^{1*}, Kapaeva S.N.¹, Malyar Y.N.^{1,2}, Kornienko V.L.¹, Taran O.P.^{1,2} ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF STARCH IN TWO-CHAMBER CELL WITH REGENERATION OF OXIDANT *IN SITU* ON ELECTRODES FROM Pb/PbO₂ AND GRAPHITE

¹ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, FRC KSC SB RAS, Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036, (Russia), e-mail: kornienko@icct.ru

² Siberian Federal University, Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

Electrocatalytic oxidation of potato starch was investigated potassium iodate in a two-chamber electrolytic cell with in situ regeneration of the oxidant on Pb/PbO₂ and graphite electrodes, depending on the current density, electrolyte pH and electrolysis time. To analyze the samples of the starting and oxidized starch, the methods of photometry, X-ray diffraction, gel permeation chromatography, and IR spectroscopy were used. The optimal conditions for starch dialdehyde production were determined: current density 50 mA/cm², electrolyte pH 7, electrolysis time 80 min. and a temperature of 25 °C. The weight average molecular weights (M_w) of AIBN samples were determined, which are several orders of magnitude lower (10⁴) than the average molecular weight of native starch (10⁸).

Keywords: electrocatalytic oxidation, potato starch, starch dialdehyde.

References

1. Petersen K. et al. *Trends in food science & technology*, 1999, vol. 10, no. 2, pp. 52–68. DOI: 10.1016/S0924-2244(99)00019-9.
2. Knyazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2010, no. 4, pp. 5–12. (in Russ.).
3. Vanier N.L., El Halal S.L.M., Dias A.R.G., Zavareze E. da R. *Food Chemistry*, 2017, vol. 221, pp. 1546–1559. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.138
4. Tolvanen P., Mäki-Arvela P., Sorokin A.B., Salmi T., Murzin D.Yu. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 154, no. 1–3, pp. 52–59. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.001.
5. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova Ye.I. *Uspekhi khimii*, 2000, vol. 69, no. 5, pp. 494–504. DOI: 10.1070/RC2000v069n05ABEH000505. (in Russ.).
6. Yang J., Gao B., Zhang S., Chen Y. *Carbohydrate Polymers*, 2021, vol. 259, pp. 117739. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117739.
7. Ding W., Zhao P., Li R. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, no. 2, pp. 802–807. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.08.057.
8. Para A., Karolczyk-Kostuch S., Fiedorowicz M. *Carbohydrate Polymers*, 2004, vol. 56, no. 2, pp. 187–193. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.02.001.
9. Veelaert S., Polling M., De Wit D. *Starch-Stärke*, 1995, vol. 47, no. 7, pp. 263–268. DOI: 10.1002/star.19950470706.
10. Beletskaya I.P., Kustov L.M. *Uspekhi khimii*, 2010, vol. 79, no. 6, pp. 493–515. (in Russ.).
11. Litviak V.V. etc. *Viesci Nacyjanal'naj akademii navuk Bielarusi. Sieryja ahrarnych navuk*, 2007, no. 4, pp. 109–115. (in Russ.).
12. Avrutskaya I.A., Kokarev G.A. *Elektrosintez i bioelektrokhimiya. Progress elektrokhemii organicheskikh soyedineniy*. [Electrosynthesis and bioelectrochemistry. Progress in the electrochemistry of organic compounds]. Moscow, 1975, pp. 52. (in Russ.).
13. Shaarawy H.H., El-Rafie S.M., Abd El-Ghaffar A.M., El-Rafie M.H. *Carbohydrate polymers*, 2009, vol. 75, no. 2, pp. 208–213. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.06.007.
14. Aiya Y., Fujii S., Sugino K., Shirai K. *Journal of The Electrochemical Society*, 1962, vol. 109, no. 5, pp. 419. DOI: 10.1149/1.2425435.
15. Fioshin M.Ya. *Uspekhi v oblasti elektrosinteza neorganicheskikh soyedineniy*. [Advances in the field of electrosynthesis of inorganic compounds]. Moscow, 1974, 214 p. (in Russ.).
16. Fiedorowicz M., Para A. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 63, no. 3, pp. 360–366. DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.08.054.
17. Fioshin M.YA., Smirnova M.G. *Elektrokhimicheskiye sistemy v sinteze khimicheskikh produktov*. [Electrochemical systems in the synthesis of chemical products]. Moscow, 1985, 256 p. (in Russ.).
18. Allen F.H. *Acta Crystallogr.*, 2002, vol. 58, pp. 380–388. DOI: 10.1107/S0108768102003890.
19. Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts. G.Socrates. John Wiley- Sons. 2004. 347 p.
20. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, 1964, 590 p. (in Russ.).
21. Kazitsina L.A., Kupletskaya N.B. *Primeneniye UF-, IK- i YAMR-spektroskopii v organicheskoy khimii*. [Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, 1979, 240 p. (in Russ.).

Received October 20, 2021

Revised November 24, 2021

Accepted November 24, 2021

For citing: Kornienko G.W., Kapaeva S.N., Malyar Y.N., Kornienko V.L., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 119–127. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcpr.20210410590.

* Corresponding author.

