

УДК 541.135:547.0

НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРАХМАЛА АКТИВНЫМИ ФОРМАМИ КИСЛОРОДА, *IN SITU* ГЕНЕРИРОВАННЫМИ НА АНОДЕ Pb/PbO₂ И ДОПИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© *Г.В. Корниенко^{1*}, С.Н. Капаева¹, В.Л. Корниенко¹, А.М. Скрипников^{1,2}, 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 не прямое электрокаталитическое окисление крахмала активными формами кислорода (АФК), *in situ* генерированными на анодах из диоксида свинца и допированном бором алмазном электроде в кислом водном электролите. Установлено влияние плотности тока, концентрации и агрегатного состояния реагента, схемы введения АФК на кинетику и выходы продукта непрямого окисления крахмала диальдегида крахмала. Определены оптимальные условия получения окисленного крахмала: анод – Pb/PbO₂, плотность тока – 25 мА/см², рН электролита – 2–3, время электролиза – 80 мин, 25 °С. На исследуемых электродах сняты циклические вольтамперограммы. Продукты окисления крахмала анализировали методами: спектрофотометрии после дериватизации динитрофенилгидразином, газовой хромато-масс-спектрометрии после гидролиза и силилирования, ИК-спектроскопии. Методом ГХМС в гидролизатах продуктов реакции обнаружены таутомеры глюкозы, а также олигомеры этиленгликоля, свидетельствующие о разрыве С-С связей в моносахаридных звеньях в процессе окисления. Методом поляризационной микроскопии исследовались образцы исходного и окисленного крахмала. Для всех образцов наблюдается гранулированная, аморфная структура. Исходный крахмал характеризуется значительной степенью агрегации гранулярных частиц. Крахмал, окисленный пероксидом водорода, демонстрирует еще большую степень агрегации, нежели исходный образец, а размер гранул уменьшается.

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

Введение

Крахмал является продуктом фотосинтеза растений и производится из различных сельскохозяйственных культур (пшеница, рис, кукуруза, картофель и др.) в крупнотоннажных объемах. Важной областью применения крахмала, кроме пищевой промышленности, являются текстильная промышленность, производство косметики и красок, фармацевтика, строительство. Считается, что в среднесрочной и долгосрочной перспективе крахмал будет играть все большую роль в производстве биоразлагаемых пластиков [1], поскольку материалы на основе крахмала являются биоразлагаемыми (время разложения – 6–12 месяцев).

Для улучшения технологических свойств крахмала его модифицируют, используя физические (воз-

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

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

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

Скрипников Андрей Михайлович – младший научный сотрудник, e-mail: And-skrpnikov@yandex.ru

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

действие температуры, давления, микроволн, ультразвука и механическое), химические (использование реагентов) и биохимические (использование ферментов) методы [2]. Одним из востребованных и перспективных веществ на основе крахмала является окисленный крахмал, представляющий значительный интерес для пищевой промышленности, в качестве компонента биоразлагаемых пластиков для упаковки, адсорбента и ловушки для

* Автор, с которым следует вести переписку.

удаления тяжелых металлов из промышленных отходов. Востребованным продуктом окисления является диальдегид крахмала (ДАК), получаемый окислением крахмала (рис. 1). Крахмал можно окислять химическим способом с использованием различных реагентов-окислителей (NaClO , H_2O_2 , KIO_4 , HCl и др.). Однако применение таких окислителей приводит к образованию большого количества опасных неорганических отходов, что неприемлемо с точки зрения концепции «зеленой химии» [3]. Электрохимические процессы, относящиеся к физико-химическим методам, не имеют такого недостатка и отвечают основным положениям указанной концепции, поэтому им в последнее время уделяется все большее внимание [4].

Электрокаталитическое окисление органических соединений активными формами кислорода (АФК): HO^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{H}_2\text{O}^\bullet$, O_3 протекает в водных растворах электролитов с высокой эффективностью. АФК относительно легко генерируются *in situ* из O_2 и H_2O с использованием углеродистых катодов и анодов с высоким перенапряжением выделения кислорода, таких как Pt, Pb/PbO₂, SnO₂, MnO₂, допированный бором алмазный электрод (ДБАЭ) [5–9]. Наиболее сильным окислителем, среди АФК, является HO^\bullet -радикалы ($E^0=2.8$ В отн. н.в.э.) [9]. Согласно существующим представлениям, вода разряжается на активных центрах анода с образованием HO^\bullet -радикалов по реакции (1):



Можно выделить два вида процессов электролиза для получения HO^\bullet : прямой и непрямой. Прямой процесс описывается уравнением (1), а концентрация продуцирующейся в этом процессе HO^\bullet зависит от каталитической активности анодного материала.

Наиболее характерным и популярным примером непрямого процесса является получение HO^\bullet , основанное на реакции Фентона (2) (электро-Фентон, фото-электро-Фентон):



Для протекания реакции (2) необходимо добавление соответствующих реагентов либо электрохимическая *in situ* генерация H_2O_2 и Fe^{2+} [4]. Последний вариант, называемый еще электро-Фентон, привлекает широкое внимание благодаря экологичности и эффективности для прямого получения гидроксильных радикалов и их использования в процессах деструкции органических загрязнителей [10]. Например, в проведенной работе [11] исследования окислительной деструкции диметилфталата в системах электро-Фентон и электро-Фентон с гидроксиламином показали повышение эффективности образования радикалов и деструкции загрязнителя при введении гидроксилamina за счет более эффективного восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Наиболее важным фактором, влияющим на эффективность процесса окисления органических соединений в системах электро-Фентон, является природа электродного материала. Электродные материалы делятся на два типа: активные электроды, такие как Pt и платиноиды, и неактивные на основе диоксидов металлов (PbO_2 и SnO_2), и допированный бором алмазный электрод [12].

Кроме гидроксил-радикалов на электродной поверхности возможно образование и других кислородсодержащих частиц, таких как озон, атомарный кислород, пероксосоединения (HO_2^\bullet или H_2O_2). Например, в работе [13] высокие концентрации пероксида водорода образуются в системе с катодом из графитового войлока за счет аэрации кислорода через электрод, что позволяет осуществлять успешную окислительную деструкцию органических соединений (нитробензол, бензойная кислота и др.).

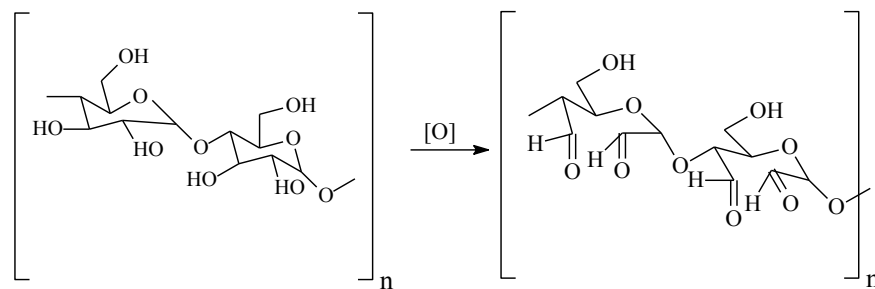


Рис. 1. Схема получения диальдегида крахмала (ДАК)

Известен ряд работ, в которых для окисления картофельного крахмала использовали пероксид водорода [14–18]. Разработан метод получения окисленных крахмалов при использовании системы электро-Фентона, комплекса железа с цитратом натрия ($SC-Fe^{2+}$) в качестве катализатора [14]. Степень окисления крахмала контролировали молярным соотношением $SC-Fe^{2+}$ и H_2O_2 и получали окисленные крахмалы, отличающиеся гранулированной структурой, высокой вязкостью и улучшенной термостабильностью. В работе [15, 16] с использованием различных катализаторов ($FeSO_4$, $CuSO_4$, $CoCl_2$, $NiCl_2$) установлено, что окисленные в кислой среде крахмалы содержат преимущественно карбоксильные группы, а в нейтральной – карбонильные. Повышение степени деструкции крахмала предложено увеличивать одновременным увеличением концентраций H_2O_2 и катализатора в растворе, причем продолжительность реакции окисления в меньшей степени влияет на содержание карбоксильных и карбонильных групп.

Цель данной работы – разработка процесса непрямого электрокаталитического окисления картофельного крахмала в системе электро-Фентон на аноде из Pb/PbO_2 и допированном бором алмазном электроде (ДБАЭ). Основное внимание было уделено роли таких факторов процесса как плотность тока, концентрации и агрегатное состояние субстрата, схем генерации АФК. Для анализа полученного продукта и выявления направлений окисления использовали методы спектrophотометрии после дератизации динитрофенилгидразином, газовой хромато-масс-спектрометрии после гидролиза и силилирования, ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовали крахмал картофельный (ГОСТ 53876-2010), а также следующие реактивы: пероксид водорода о.с.ч., серная кислота х.ч., сульфат натрия х.ч., $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ х.ч., этиловый спирт, 2,4-динитрофенилгидразин. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Циклические вольтамперные зависимости (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата /гальваностата/FRABIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France), при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в анодном направлении в интервале потенциалов от 0 до 2.5 В. Для электрода Pb/PbO_2 съемку ЦВА проводили в растворе 0.1 М H_2SO_4 с исходной концентрацией крахмала 3.3 г/л и H_2O_2 $9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Fe^{2+}}$ $2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; для электрода ДБА в аналогичном по составу растворе без катализатора в интервале потенциалов от 2 до 5 В.

Окисление крахмала проводили в бездиафрагменной ячейке при плотностях тока 25–100 мА/см². В качестве катода использовали спектрально чистый графит, площадь рабочей поверхности 8 см². В качестве анодов использовали диоксид свинца (Pb/PbO_2) с площадью рабочей поверхности 8 см², изготовленный по методике, описанной в [19], и допированный бором алмазный электрод (ДБАЭ) площадью 4.16 см². Электродный потенциал на анодах измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Для окисления на Pb/PbO_2 использовали электролит объемом 150 мл, состоящий из 2–3% водной суспензии крахмала с добавлением в отношении (3 : 1) 1 М Na_2SO_4 и 1 М H_2SO_4 . Использовалась схема генерации АФК: анодное окисление (А) с дробным добавлением H_2O_2 ($C_{H_2O_2}=0.025$ моль/л) и Fe^{2+} ($C_{FeSO_4}=2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Окисление на ДБАЭ проводили в 0.1 М H_2SO_4 . При окислении на ДБА использовали схему генерации АФК: анодное окисление с дробным добавлением H_2O_2 ($C_{H_2O_2}=0.47-1.88 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в 0.1 М H_2SO_4 . Окисление на исследуемых электродах проводили в интервале рН 2.5–7 в течение 2–4 ч при 25 °С с перемешиванием реакционной среды с помощью магнитной мешалки. Все электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ИРС-Pro MF (Россия).

Качественный анализ продуктов окисления крахмала на присутствие альдегидных групп проводили с реактивом Фелинга. Количественное определение альдегидных групп проводили спектрофотометрическим методом после дериватизации 2,4-динитрофенилгидразином на приборе Spectrofotometer Leki SS 1103 (Россия) при длине волны 550 нм. Анализ проводили по методике, описанной в [20]. По калибровочному графику определяли содержание альдегидных групп (P_a) в мг/мл. По формуле (3) определяли $X\%$ выход получаемого альдегида:

$$X\% = \frac{P_a}{P_k} \cdot 100\% \quad (3)$$

где P_a , г – навеска диальдегида крахмала, найденная по калибровочному графику; P_k , г – навеска крахмала, использованная для синтеза. Ошибка определения составляла 1–2%.

На результаты анализа по определению альдегидов существенное влияние оказывает присутствие пероксида водорода в пробах. Для выяснения влияния H_2O_2 к растворам добавляют различные стабилизаторы (органические и неорганические соединения) [21]. Нами в качестве стабилизатора был исследован пиррофосфат натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ при соотношении пробы и стабилизатора (1 мл : 0.01 г.) в течение 30 мин. Концентрация пробы оставалась постоянной и составляла 10%, без стабилизатора – 5%.

ИК-спектры окисленного крахмала регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu, Япония) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} . Обработку спектральной информации проводили по программе LabSolution IR. Твердые образцы для съемки ИК спектров готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия. Условия приготовления образцов (время перемешивания с бромистым калием, давление прессования, время вакуумирования) одинаковы. Концентрация вещества постоянна и составляла 3 мг/1000 мг КВг.

Для анализа методом ГХ-МС образцы окисленного крахмала гидролизуют в 1 М H_2SO_4 при нагревании до $90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Гидролизованные образцы дериватизировали с образованием триметилсилильных (ТМС) производных по методике, описанной в работе [22]. Анализ ТМС-производных образцов проводили на газовом хроматографе Agilent 7890А, оснащенный квадрупольным масс-детектором Agilent 7000А и капиллярной колонкой HP-5ms $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$. Температурная программа хроматографирования: начальная температура колонки $40\text{ }^\circ\text{C}$, изотерма 3 мин, подъем температуры со скоростью $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $70\text{ }^\circ\text{C}$, до $200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью подъема $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, изотерма при $200\text{ }^\circ\text{C}$ – 30 мин. Газ-носитель гелий, расход газа-носителя через колонку $1\text{ см}^3/\text{мин}$. Температура испарителя $250\text{ }^\circ\text{C}$, температура интерфейса $280\text{ }^\circ\text{C}$. Общее время анализа составляет 69 мин. Регистрацию хроматограмм проводили в режиме сканирования в диапазоне m/z от 40 до 450, время регистрации данных – 0.1 с, энергия ионизации электронов – 70 эВ, температура квадруполя – $150\text{ }^\circ\text{C}$, ионного источника – $230\text{ }^\circ\text{C}$.

Снимки поляризационной микроскопии исходного и окисленного крахмала получены на приборе BS-5070BTR/TTR.

Результаты и обсуждение

Для получения информации о работе электродов в присутствии крахмала и пероксида водорода предварительно были зарегистрированы циклические вольтамперные зависимости. На рисунке 1А представлена ЦВА для Pb/PbO₂. Такой анод отличается высоким перенапряжением выделения кислорода, и скорость процесса лимитируется стадией разряда молекул воды с образованием •ОН радикалов и их рекомбинацией с выделением кислорода (уравнения 1 и 4):

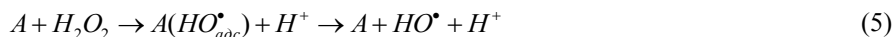


Вид фоновой ЦВА кривой (рис. 2А, кривая 1) соответствует процессам, происходящим на поверхности Pb/PbO₂ в растворе электролита, содержащего H_2SO_4 [23, 24]. В ходе анодного сканирования потенциала наблюдается только пик выделения кислорода по реакции 4 при 1.8 В. При обратном ходе появление катодного пика при 1.05 В указывает на процесс восстановления $\beta\text{-PbO}_2$ до $PbSO_4$ [19, 23]. При добавлении в ячейку крахмала, H_2O_2 и соли Fe^{2+} (рис. 2А, кривая 2) – имеет куполообразный вид. Вероятно, это связано с протеканием реакций окисления крахмала на поверхности электрода адсорбированными гидроксильными радикалами и в объеме электролита •ОН, полученными по уравнению (2).

На ДБА электроде ход ЦВА в фоновом электролите в исследуемой области потенциалов (рис. 2Б, кривая 1) свидетельствует о высокоэффективной стабильной работе электрода до 4.5 В с интенсивным выделением кислорода. При добавлении пероксида водорода происходит незначительное снижение анодной поляризации (рис. 2Б, кривая 2), а при добавлении крахмала (рис. 2Б, кривая 3) наблюдается некоторое снижение активности электрода, очевидно, за счет окисления крахмала на поверхности и частичной его блокировки окисленным субстратом. Этот процесс конкурирует с выделением кислорода по реакции 4 и окислением крахмала гидроксильными радикалами. Об этом свидетельствуют наблюдаемые плотности тока при 4.0 В: для кривой 1 – плотность тока 251, для кривой 2 – 350 и для кривой 3 – $220\text{ мА}/\text{см}^2$.

Результаты анализа ЦВА кривых свидетельствуют о существенной роли природы материала анода в процессе электроокисления крахмала и необходимости реализации различных схем генерации АФК. Так, для электрода Pb/PbO₂ необходимо использовать непрямую генерацию АФК типа процесса электро-Фентон

с использование пероксида водорода и катализатора (схема А(анод)+H₂O₂+Fe²⁺). В случае ДБА электрода можно попытаться применить прямой процесс генерации или использовать пероксид водорода без катализатора (схема А+H₂O₂):



Электрокаталитическое окисление крахмала на Pb/PbO₂ и ДБА. Картофельный крахмал является нерастворимым в холодной воде порошком, состоящим из зерен округло-овальной формы размером 5–100 мкм. Растворение крахмала в горячей воде приводит к его желатинизации, при которой происходит не только разрушение зерен, но и разрыв межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей. Таким образом, повышается доступность полимерных молекул для химических реакций, а также снимаются диффузионные ограничения, что способствует окислению крахмала с большей скоростью и в более мягких условиях [24]. Нами изучено влияние желатинизации на кинетику процесса окисления крахмала в течение 120 мин при различных плотностях тока и исходной концентрации субстрата 26.6 г/л (рис. 2А).

При использовании электрода Pb/PbO₂ и схемы генерации А+ H₂O₂+ Fe²⁺ процесс окисления нативного крахмала (рис. 3А) наиболее эффективно протекает при плотности тока 25 мА/см² (рис. 3А, кривая 3), в течение 30 мин. Содержание альдегидных групп (Р_а) в образце непрерывно возрастает, затем скорость окисления снижается, а после 60 мин происходит плавное уменьшение выхода альдегидных групп за счет их дальнейшего окисления до карбоксильных. При более высокой плотности тока 50 мА/см² содержания альдегидных групп не значительные (0.056 г/л (кривая 4)), очевидно окисление идет до кислот. Скорость окисления желатинизованного крахмала значительно возрастает, а величина Р_а составила 0.8 г/л (кривая 1) при плотности тока 50 мА/см². Этот результат подтверждает положительный эффект желатинизации на окисление крахмала. Тем не менее в большинстве опубликованных работ работают с гранулированным крахмалом по причине его большей технологичности. Далее мы продолжили эксперименты с нативным гранулированным крахмалом.

Известно, что ДБА электроды обладают высоким перенапряжением выделения кислорода, широкой областью рабочих потенциалов, высокой коррозионной устойчивостью, для них характерна физическая адсорбция HO[•] и высокая селективность генерации HO[•] радикалов [25]. Тем не менее, как уже обсуждалось выше при анализе циклических вольтамперных кривых, генерируемые на электроде гидроксильные радикалы эффективно расходуются на выделение кислорода из воды по реакции (4). Следовательно, в данном случае необходимо использовать прямую генерацию АФК или генерацию с использованием пероксида водорода без катализатора (реакция 5).

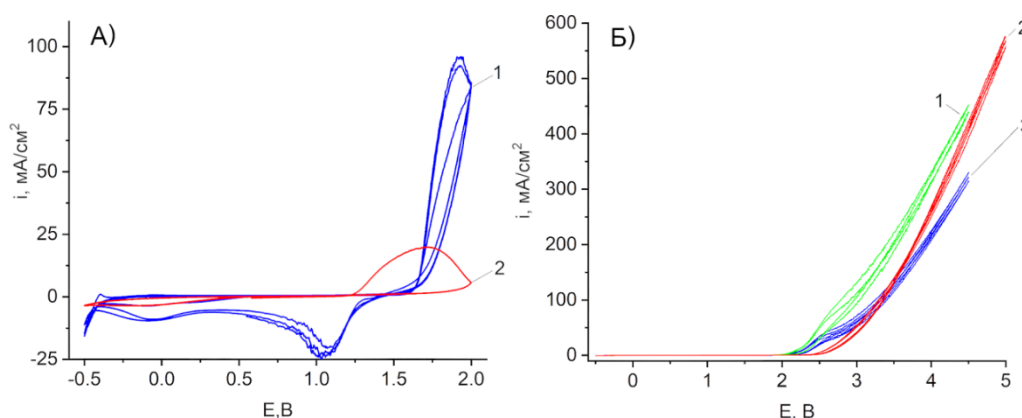


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы на исследуемых электродах. А – электрод Pb/PbO₂ в фоновом электролите (кривая 1), при добавлении крахмала C=3.3 г/л; пероксида водорода C=0.025 моль/л; C_{Fe2+}=2.2·10⁻³ моль/л (кривая 2). Б – электрод ДБА в фоновом электролите (кривая 1), при добавлении пероксида водорода C_{H2O2}=0.025 моль/л (кривая 2) и при добавлении крахмала C_{крахмала}=3.3 г/л (кривая 3). Скорость развертки – 10 мВ/с

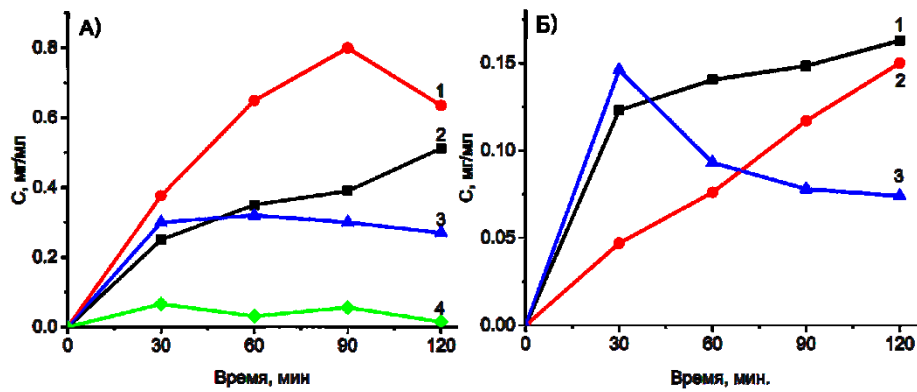


Рис. 3. Кинетические кривые окисления крахмала от плотности тока и агрегатного состояния. А – электрод Pb/PbO₂. Кривые 1, 4 – плотность тока 50 мА/см²; кривые 2, 3 – плотность тока 25 мА/см². Кривые 1, 2 – желатинизированный крахмал; кривые 3, 4 – исходный крахмал. Б – электрод ДБА. Кривая 1 – плотность тока 25 мА/см²; Кривая 2 – плотность тока 50 мА/см²; Кривая 3 – плотность тока 100 мА/см². рН 2–3, концентрации крахмала С-3.3 г/л. С – содержание альдегидных групп, мг/мл

Для электрода ДБА и схемы генерации $A+H_2O_2$ при 25 мА/см² (рис. 3Б, кривая 1) за время электролиза 120 мин концентрация ДАК составила 0.17 г/л (выход 1.2%), при 50 мА/см² (рис. 3Б, кривая 2) – 0.15 г/л (выход 1%), 100 мА/см² – 0.075 г/л (кривая 3) (выход 0.6%). Длительное окисление до 180 мин (рис. 3Б, кривые 2, 3) приводит к резкому снижению выхода до 0.6–0.5%, видимо, за счет образования карбоновых кислот. При использовании высокой плотности тока (100 мА/см²) резкое снижение эффективности (рис. 3Б, кривая 3) наблюдается уже через 60 мин электролиза. Отметим, что опыты по анодному окислению не привели к образованию альдегидов.

Реакции (1) и (2) являются рН чувствительными, следовательно, значения рН раствора должны заметно влиять на скорости окисления АФК. На рисунке 4 представлены зависимости скорости окисления крахмала от рН электролита для исходной концентрации крахмала 13.3 г/л.

При использовании электрода Pb/PbO₂ и схемы генерации $A+H_2O_2+Fe^{2+}$ (рис. 4А) окисление более эффективно протекает при значении рН 2–3 (рис. 4А, кривая 1) в течение 30–40 мин. Выход альдегида составил 5.4% за 30 мин электролиза, затем идет снижение эффективности окисления до $X=4.5\%$. В эксперименте при рН 7 (рис. 4А, кривая 2) выход составил 3.6% за 30 мин и 1.7% за 120 мин. В обоих экспериментах после 30 мин наблюдалось снижение выхода альдегида, видимо, за счет дальнейшего окисления альдегидных групп до карбоксильных. Все дальнейшие эксперименты по окислению крахмала проводили при рН 2–3.

Для электрода ДБА и схемы генерации $A+H_2O_2$ (рис. 4Б) за время 120 мин эффективность окисления крахмала составила при рН 2–3 6.3% (рис. 4Б, кривая 1), при рН 7 – 2.4% (рис. 4Б, кривая 3) и при рН 10 – 3.4% (рис. 4Б, кривая 2). Для дальнейших исследований выбрали рН 2–3.

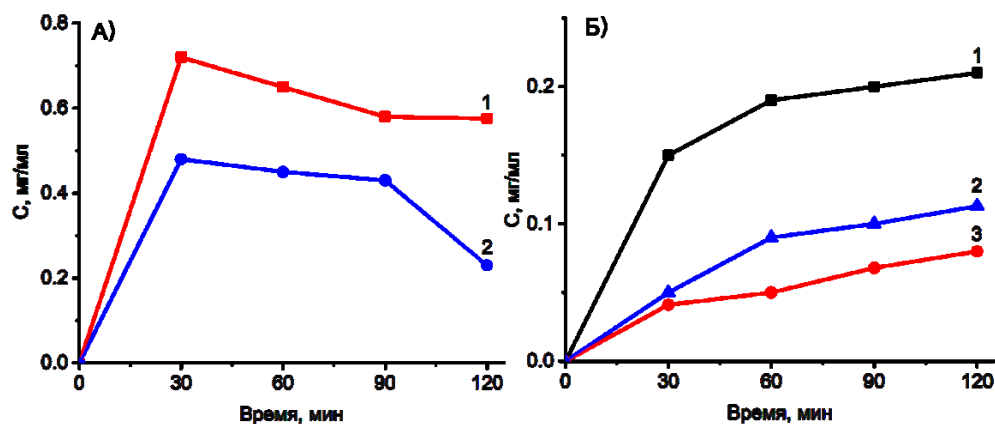


Рис. 4. Кинетические кривых окисления крахмала от величины рН. А – электрод Pb/PbO₂. Кривая 1 – рН 2; кривая 2 – рН 7. Б – электрод ДБА. Кривая 1 – рН 2; кривая 2 – рН 10; кривая 3 – рН 7. Концентрация крахмала С – 13.3 г/л, плотность тока 25 мА/см². С – содержание альдегидных групп, мг/мл

Важным параметром электрохимического процесса является загрузка субстрата. В данной работе максимальные выходы альдегида для обоих использованных электродов были получены при загрузках субстрата 3.3 г/л. В присутствии электрода Pb/PbO₂ для схемы генерации A+H₂O₂+Fe²⁺ (рис. 5А) концентрация получаемого альдегида за 30 мин составила 1.15 мг/мл. При использовании ДБА и схемы генерации A+H₂O₂ (рис. 5Б) при исходной концентрации крахмала 3.3 г/л концентрация получаемого альдегида за 30 мин составила 0.25 мг/мл. Диаграммы влияния концентрации крахмала на выход альдегидов в процесс окисления крахмала на двух различных электродах показаны на рисунке 6.

Окисление крахмала наиболее эффективно протекает при концентрации 3.3 г/л в первые 30–40 мин, с выходом 8–9% на ДБА и 32% на Pb/PbO₂. Как увеличение концентрации крахмала, так и ее уменьшение приводит к падению выходов альдегида, причем более существенному для электрода Pb/PbO₂.

Как упоминалось выше, электрод ДБА обладает рядом преимуществ по сравнению с электродом Pb/PbO₂. Однако выходы целевого продукта ДАК, полученные нами на этом электроде, заметно меньше. Для изучения возможности повышения выходов была применена схема генерации АФК: A+H₂O₂+Fe²⁺ (рис. 7). На рисунке 7 сравниваются кинетики окисления крахмала на ДБА для различных схем генерации АФК.

Для схемы генерации A+ H₂O₂ выход продукта окисления составил 7.5% за 30 мин (рис. 7, кривая 2) и 3% – за 120 мин (рис. 7, кривая 2). Для схемы A+H₂O₂+Fe²⁺ выход за 30 мин существенно выше – 26%. Однако продолжение реакции (120 мин) приводит быстрому падению выхода (до 4%) (рис. 7, кривая 1). Резкое падение выхода, по-видимому, связано с тем, что высокореакционные HO• радикалы расходуются на реакцию с Fe²⁺ [26]. Таким образом, более высокие выходы ДАК на ДБАЭ для схемы генерации АФК: A+H₂O₂+Fe²⁺ достигаются только при малых временах процесса.

Регенерация катализатора. Для практического применения каталитических, в том числе и электрокаталитических процессов, важным условием является возможность повторного использования катализатора. Для регенерации катализатора FeSO₄ в данной работе нами использован метод химического осаждения, который включает стадию превращение растворимых солей железа в нерастворимый осадок гидроксидов железа. После обработки электролита раствором щелочи двухвалентное железо окислялось до трехвалентного с образованием нерастворимого осадка. Полученный осадок отфильтровывали от раствора, содержащего целевой продукт, сушили и использовали повторно. Для повторного использования осадок растворяли в электролите, трёхвалентное железо восстанавливали до двухвалентного на катоде.

Анализ продуктов окисления методами ИК, ГХМС, поляризационной микроскопии. Результаты исследования исходного и окисленного образцов крахмала методом поляризационной микроскопии представлены на рисунке 8. Для всех образцов наблюдается гранулированная аморфная структура. Исходный крахмал характеризуется значительной степенью агрегации гранулированных частиц. Крахмал, окисленный пероксидом водорода, демонстрирует еще большую степень агрегации нежели исходный образец, а размер гранул уменьшается. Наблюдается меньшая аморфность для вертикальной оси наблюдения.

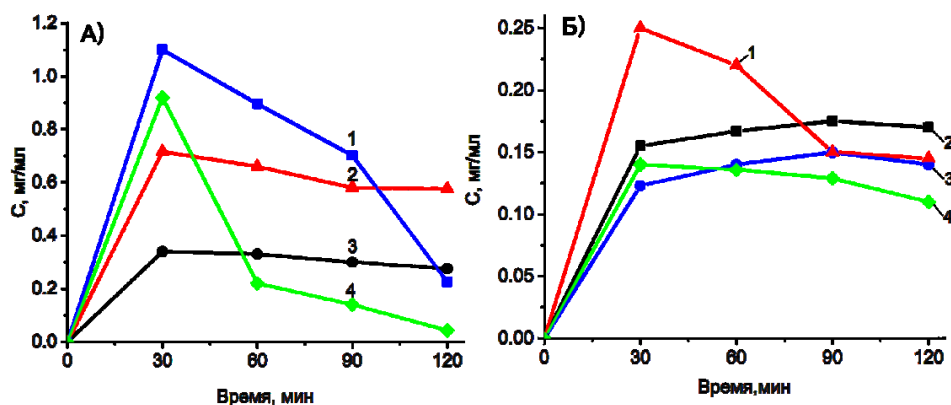


Рис. 5. Кинетические кривых окисления крахмала в зависимости от концентрации субстрата. А – электрод Pb/PbO₂. Кривая 1 – концентрация крахмала С – 3.3 г/л; кривая 2 – концентрация крахмала С – 13.3 г/л; кривая 3 – концентрация крахмала С – 26.6 г/л; кривая 4 – концентрация крахмала С – 2 г/л. Б – электрод ДБА. Кривая 1 – концентрация крахмала С – 3.3 г/л; кривая 2 – концентрация крахмала С – 26.6 г/л; кривая 3 – концентрация крахмала С – 2 г/л; кривая 4 – концентрация крахмала С – 0.3 г/л. Плотность тока 25 мА/см² и рН 2–3. С – содержание альдегидных групп, мг/мл

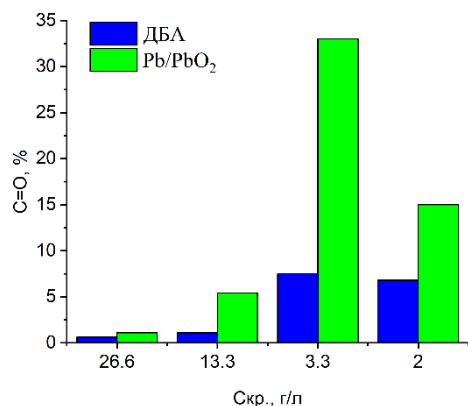


Рис. 6. Сравнение выходов альдегида ($C=O$ – выход альдегида крахмала, %) для окисления крахмала на электродах ДБА и Pb/PbO₂ в зависимости от концентрации субстрата (26.6; 13.3; 3.3 и 2 г/л) при плотности тока 25 мА/см² и рН 2–3, 90 мин

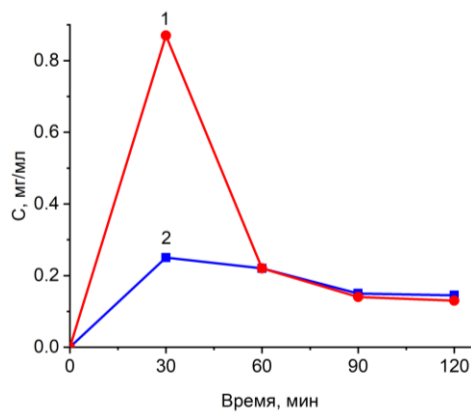


Рис. 7. Зависимость кинетических кривых окисления крахмала на электроде ДБА от различных схем генерации АФК. Кривая 1 – схема генерации $A+H_2O_2+Fe^{2+}$, кривая 2 – схема генерации $A+H_2O_2$. С – содержание альдегидных групп, мг/мл. Плотность тока 25 мА/см² и рН 2–3

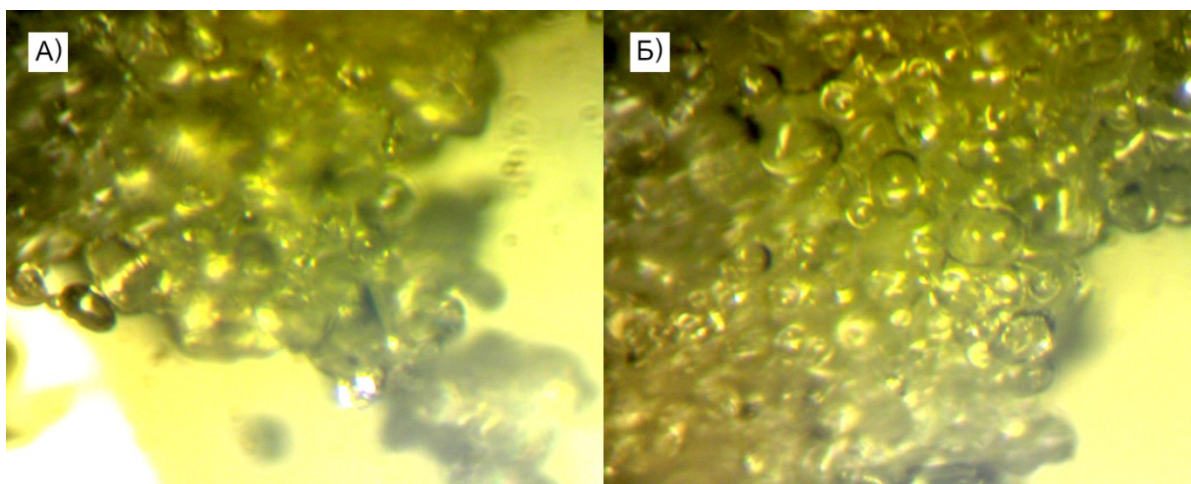


Рис. 8. Микрофотографии исходного (А) и окисленного (Б) крахмала, полученные методом поляризационной микроскопии

Образцы ДАК, полученные на Pb/PbO₂ и ДБА анодах при плотности тока 25 мА/см², рН 2–3 в течение 120 мин, исследованы методом ИК-спектроскопии. После электрохимического окисления в ИК-спектре образца появляется новая п.п. при 1730 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи $C=O$ альдегидов. Кривые ИК-спектров аналогичны приведенным в [20]. Это подтверждает окисление картофельного крахмала в направлении образования диальдегида.

Таким образом, химический анализ с реактивом Фелинга и 2,4-динитрофенилгидразином, а также исследование методом ИК-спектроскопии свидетельствует об электроокислении крахмала до ДАК (рис. 1). Однако дополнительные доказательства разрыва C2-C3 связи в мономерах глюкозы могут быть получены после гидролиза ДАК, в результате которого можно предположить образование гликолевого альдегида и эритрозы. Отметим, однако, что, с одной стороны, указанные моносахариды могут претерпевать превращения в ходе гидролиза и дериватизации. С другой стороны, наблюдавшееся нами уменьшение выходов альдегида при продолжительном электроокислении может приводить к образованию, как продуктов дальнейшего окисления (кислот), так и продуктов катодного восстановления. Для проверки этих предположений приготовлен образец в условиях наибольших выходов альдегида: в результате синтеза на Pb/PbO₂ ($A+H_2O_2+Fe^{2+}$; $C_{\text{крахмала}}=3.3$ г/л; $C_{H_2O_2}=0.025$ моль/л; $C_{Fe^{2+}}=2.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при $i=25$ мА/см². Время синтеза 90 мин. После синтеза проводили гидролиз образцов. После электроокисления крахмала, образец гидролизовали и силилировали по методикам, указанным в экспериментальной части, а затем анализировали методом ГХМС.

Основными соединениями, обнаруженными в образце, оказались ТМС-производные диолов, такие как: диэтиленгликоль (44.1 отн.%) и триэтиленгликоль (12.7 отн.%). Кроме того, идентифицированы ТМС-производные таутомерных форм глюкозы, которые в сумме составляют 43.0 отн.%.

Появление в продуктах реакции таутомерных форм глюкозы вполне закономерно, но высокие его содержания свидетельствует о невысокой степени окисления крахмала, что подтверждает результаты, показанные на рисунках 5 и 6. Появление на хроматограмме олигомеров этиленгликоля может свидетельствовать о протекании процессов катодного восстановления продуктов целевой реакции, поскольку этиленгликоль является основным продуктом, наблюдаемым в процессах гидролиз-восстановления полисахаридов [27, 28]. Тем не менее сам факт наблюдения указанных производных этиленгликоля свидетельствует о разрыве С2-С3 связей в мономерных фрагментах полимерной молекулы крахмала. Производных С3 или С4 моносахаридов нам не удалось обнаружить, по-видимому, по причине их дальнейшей деструкции. Кислотные фрагменты, которые могут образовываться в результате переокисления альдегида, также не наблюдались. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования с применением более широкого круга методов анализа для выявления указанных продуктов и выяснения детального механизма окисления.

Выводы

Исследование электроокисления крахмала до диальдегида (ДАК) *in situ* генерированными активными формами кислорода (АФК) в водных растворах показало, что для различных электродов необходимо применение разных схем генерации АФК. Для электрода Pb/PbO₂ наиболее эффективно использование схемы (A+H₂O₂+Fe²⁺), для допированного бором алмазного электрода – (A+H₂O₂). На основании полученных результатов можно заключить, что на процесс модификации крахмала существенное влияние оказывают следующие факторы: плотность тока, значение pH реакционной среды, загрузка субстрата и его агрегатное состояние. Наиболее эффективно (с выходом ДАК 33%) процесс протекает на Pb/PbO₂ электроде при плотности тока 25 мА/см², pH 2–3, 25 °С и концентрации субстрата 3.3 г/л. Использование в качестве субстрата желатинизированного крахмала позволяет повысить выход целевого продукта примерно в 2 раза. В силилированных гидролизатах продуктов электроокисления обнаружены таутомерные формы глюкозы и ди-, тримеры этиленгликоля, что свидетельствует об окислении крахмала с разрывом С2-С3 связей мономерных звеньев, а также о возможности катодного восстановления продуктов реакции.

Список литературы

1. Валеева Н.Ш., Хасанова Г.Б. Биополимеры – перспективный вектор развития полимерной промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №22. С. 184–187.
2. Руськина А.А., Попова Н.В., Науменко Н.В., Руськин Д.В. Анализ современных способов модификации крахмала как инструмента повышения его технологических свойств // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. 2017. Т. 5. №3. С. 12–20. DOI: 10.14529/food170302.
3. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ – важнейший инструмент «зеленой химии» // Успехи химии. 2010. Т. 79. №6. С. 493–515.
4. Корниенко В.Л., Колягин Г.А., Корниенко Г.В., Кенова Т.А. Перспективы использования в условиях *in situ* и *ex situ* водных растворов пероксида водорода, электросинтезированных из кислорода // Электрохимия. 2020. Т. 56. №5. С. 427–441. DOI: 10.31857/S0424857020050060.
5. Zarei M., Niaei A., Salari D. Removal of four dyes from aqueous medium by the peroxi-coagulation method using carbon nanotube-PTFE cathode and neural network modeling // Journal of electroanalytical chemistry. 2010. Vol. 639. N1-2. Pp. 167–174. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.12.005.
6. Корниенко В.Л. Непрямое окисление органических веществ пероксидом водорода, электрохимически генерированным *in situ* из кислорода // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 391.
7. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 99.
8. Brillas E. et al. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O₂-fed cathode // Journal of the Electrochemical Society. 1995. Vol. 142. N6. P. 1733. DOI: 10.1149/1.2044186.
9. Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes // Chemosphere. 2018. Vol. 197. Pp. 210–227. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.
10. Dang X. et al. The oxidation of potato starch by Electro-Fenton system in the presence of Fe (II) ions // International journal of biological macromolecules. 2019. Vol. 121. Pp. 113–119. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.012.

11. Li D. et al. Enhancement of the electro-Fenton degradation of organic contaminant by accelerating $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycle using hydroxylamine // *Journal of Industrial Engineering Chemistry*. 2022. Vol. 105. Pp. 405–413.
12. Comminellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39. N11-12. Pp. 1857–1862. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
13. Martinez-Huitle C.A., Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes // *Chemical Society Reviews*. 2006. Vol. 35. N12. Pp. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Li D. et al. A novel Electro-Fenton process characterized by aeration from inside a graphite felt electrode with enhanced electrogeneration of H_2O_2 and cycle of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ // *Journal of hazardous materials*. 2020. Vol. 396. 122591.
15. Dang X. et al. The oxidation of potato starch by Electro-Fenton system in the presence of Fe (II) ions // *International journal of biological macromolecules*. 2019. Vol. 121. Pp. 113–119. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.012.
16. Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л. Модификация картофельного крахмала под действием растворов пероксида водорода // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2015. Т. 58. №1. С. 28–32.
17. Parovuori P., Hamunen A., Forssell P., Autio K. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide // *Starch-Stärke*. 1995. Vol. 47. N1. Pp. 19–23. DOI: 10.1002/star.19950470106.
18. 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. N1-3. Pp. 52–59. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.001.
19. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М., 1985. 256 с.
20. Корниенко Г.В., Капаева С.Н., Маляр 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/jcprm.20210410590.
21. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М., 1958. 578 с.
22. Ruiz-Matute A., Hernandez-Hernandez O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M., Martínez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // *Journal of chromatography B*. 2010. Vol. 879. Pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
23. Abd El Aal E.E. Cyclic voltammetric behavior of the lead electrode in sodium sulfate solutions // *Journal of power sources*. 2001. Vol. 102. N1-2. Pp. 233–241. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00804-7.
24. Zhang Y.R., Zhang S.D., Wang X.L., Chen R.Y., Wang Y.Z. Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch // *Carbohydrate Polymers*. 2009. Vol. 78. N1. Pp. 157–161. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.04.023.
25. Brillas E., Martínez-Huitle C.A. Synthetic Diamond Films: Preparation // *Electrochemistry, Characterization, and Applications*. 2011. Vol. 8.
26. Дамодхар Г., Прабир Г. Удаление органических соединений, присутствующих в сточной воде, в усовершенствованных процессах электрохимического окисления (обзор) // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. №7. С. 771–807. DOI: 10.1134/S0424857019050050.
27. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. Insights into the effect of the catalytic functions on selective production of ethylene glycol from lignocellulosic biomass over carbon supported ruthenium and tungsten catalysts // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 263. Pp. 402–409.
28. Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Taran O.P., Parmon V.N., Timofeeva M.N. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Composite Materials Based on Tungsten Carbides: Effect of Phase Composition on the Yield of Ethylene and Propylene Glycols in the One-Pot Hydrolysis–Hydrogenolysis of Cellulose // *Catalysis in Industry*. 2020. Vol. 12. N4. Pp. 343–352.

Поступила в редакцию 2 октября 2022 г.

После переработки 15 ноября 2022 г.

Принята к публикации 15 ноября 2022 г.

Для цитирования: Корниенко Г.В., Капаева С.Н., Корниенко В.Л., Скрипников А.М., Таран О.П. Непрямое электрокаталитическое окисление крахмала активными формами кислорода, *in situ* генерированными на аноде Pb/PbO₂ и допированном бором алмазном электроде в водных электролитах // *Химия растительного сырья*. 2022. №4. С. 77–88. DOI: 10.14258/jcprm.20220412022.

Kornienko G.V.^{1*}, Kapayeva S.N.¹, Kornienko V.L.¹, Skripnikov A.M.^{1,2}, Taran O.P.^{1,2} INDIRECT ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF STARCH BY REACTIVE OXYGEN SPECIES *IN SITU* GENERATED ON Pb/PbO₂ ANODE AND BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODE IN AQUEOUS ELECTROLYTES

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, pr. Svobodny, 79, Krasnoyarsk, 660041 (Russia)

The indirect electrocatalytic oxidation of starch by reactive oxygen species (ROS) generated in situ on lead dioxide anodes and a boron-doped diamond electrode in an acidic aqueous electrolyte has been studied. The influence of the current density, concentration and state of aggregation of the reagent, the scheme of introduction of ROS on the kinetics and yields of the product of indirect oxidation of starch dialdehyde karazmal has been established. The optimal conditions for obtaining oxidized starch were determined: anode – Pb/PbO₂, current density – 25 mA/cm², electrolyte pH 2–3, electrolysis time – 80 min, 25 °C. Starch oxidation products were analyzed by the following methods: spectrophotometry after deratization with dinitrophenylhydrazine, gas chromatography-mass spectrometry after hydrolysis and silylation, and IR spectroscopy. Glucose tautomers, as well as ethylene glycol oligomers, were found in the hydrolyzates of the reaction products by GCMS, indicating the breaking of C-C bonds in the monosaccharide units during the oxidation process.

Keywords: electrocatalytic oxidation, potato starch, starch dialdehyde.

References

1. Valeyeva N.Sh., Khasanova G.B. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 22, pp. 184–187. (in Russ.).
2. Rus'kina A.A., Popova N.V., Naumenko N.V., Rus'kin D.V. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Pishchevyie i biotekhnologii*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 12–20. DOI: 10.14529/food170302. (in Russ.).
3. Beletskaya I.P., Kustov L.M. *Uspekhi khimii*, 2010, vol. 79, no. 6, pp. 493–515. (in Russ.).
4. Korniyenko V.L., Kolyagin G.A., Korniyenko G.V., Kenova T.A. *Elektrokhimiya*, 2020, vol. 56, no. 5, pp. 427–441. DOI: 10.31857/S0424857020050060. (in Russ.).
5. Zarei M., Niaei A., Salari D. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2010, vol. 639, no. 1-2, pp. 167–174. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.12.005.
6. Korniyenko V.L. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2002, vol. 10, p. 391. (in Russ.).
7. Ogibin Yu.N., Elinson M.N., Nikishin G.I. *Uspekhi khimii*, 2009, vol. 78, p. 99. (in Russ.).
8. Brillas E. et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, vol. 142, no. 6, p. 1733. DOI: 10.1149/1.2044186.
9. Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. *Chemosphere*, 2018, vol. 197, pp. 210–227. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.195.
10. Dang X. et al. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 121, pp. 113–119. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.012.
11. Li D. et al. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 2022, vol. 105, pp. 405–413.
12. Comminellis C. *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, no. 11-12, pp. 1857–1862. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1.
13. Martinez-Huitle C.A., Ferro S. *Chemical Society Reviews*, 2006, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340. DOI: 10.1039/B517632H.
14. Li D. et al. *Journal of hazardous materials*, 2020, vol. 396, 122591.
15. Dang X. et al. *International journal of biological macromolecules*, 2019, vol. 121, pp. 113–119. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.012.
16. Butrim S.M., Bil'dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshovich T.L. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 28–32. (in Russ.).
17. Parovuori P., Hamunen A., Forssell P., Autio K. *Starch-Stärke*, 1995, vol. 47, no. 1, pp. 19–23. DOI: 10.1002/star.19950470106.
18. 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.
19. 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.).
20. Korniyenko G.V., Kapayeva S.N., Malyar Yu.N., Korniyenko V.L., Taran O.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 119–127. DOI: 10.14258/jcprm.20210410590. (in Russ.).
21. Shamb U., Setterfild Ch., Ventvors R. *Perekis' vodoroda*. [Hydrogen peroxide]. Moscow, 1958, 578 p. (in Russ.).
22. Ruiz-Matute A., Hernandez-Hernandez O., Rodríguez-Sánchez S., Sanz M., Martínez-Castro I. *Journal of chromatography B*, 2010, vol. 879, pp. 1226–1240. DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.11.013.
23. Abd El Aal E.E. *Journal of power sources*, 2001, vol. 102, no. 1-2, pp. 233–241. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00804-7.
24. Zhang Y.R., Zhang S.D., Wang X.L., Chen R.Y., Wang Y.Z. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 78, no. 1, pp. 157–161. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.04.023.
25. Brillas E., Martínez-Huitle C.A. *Electrochemistry, Characterization, and Applications*, 2011, vol. 8.
26. Damodkhar G., Prabir G. *Elektrokhimiya*, 2019, vol. 55, no. 7, pp. 771–807. DOI: 10.1134/S0424857019050050. (in Russ.).

* Corresponding author.

27. Ribeiro L.S., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 263, pp. 402–409.
28. Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Taran O.P., Parmon V.N., Timofeeva M.N. *Catalysis in Industry*, 2020, vol. 12, no. 4, pp. 343–352.

Received October 2, 2022

Revised November 15, 2022

Accepted November 15, 2022

For citing: Kornienko G.V., Kapayeva S.N., Kornienko V.L., Skripnikov A.M., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 4, pp. 77–88. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220412022.