

УДК 541.135:547.0

НЕПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРАХМАЛА ПЕРИОДАТОМ С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ *IN SITU* ОКИСЛИТЕЛЯ НА ОКСИДНОРУТЕНИЕВО–ТИТАНОВОМ И ПЛАТИНОВОМ АНОДАХ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© С.Н. Капаева¹, Г.В. Корниенко^{1*}, В.Л. Корниенко¹, С.А. Новикова¹, О.П. Таран^{1,2}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50-24, Красноярск, 660036, Россия, kornienko@icct.ru

² Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск,
660041, Россия

Исследован процесс электрохимического окисления картофельного крахмала иодатом калия в двухкамерной электролитической ячейке с регенерацией окислителя *in situ* на оксиднорутениево-титановом (ОРТА) и платиновом (Pt) анодах в зависимости от плотности тока, pH электролита, концентрации субстрата, его агрегатного состояния и ультразвуковой обработки. Определены условия процесса получения окисленного крахмала: плотность тока – 100 мА/см² для ОРТА и 50.0 – Pt, pH 7, время электролиза – 90 мин, время ультразвуковой обработки – 30 мин. Установлено, что существенное влияние на реакцию периодатного окисления оказывает температурный режим и обработка крахмала ультразвуком. При ультразвуковой обработке и температуре реакции 40 °С содержание альдегидных групп увеличивается до 65 мол.%. Продукты реакции анализировали методами: ИК-спектроскопии, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. После электрохимического окисления наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных линий крахмала вследствие разрушения его кристаллической компоненты. В ИК-спектре окисленного крахмала появляется новая п.п. при 1734 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями связи С=О альдегидов. Исследование показало, что не прямое электрокаталитическое окисление крахмала периодатом с *in situ* регенерацией окислителя наиболее эффективно протекает на оксиднорутениево-титановом электроде в двухкамерной ячейке, а предложенный подход представляет интерес для дальнейшего развития.

Ключевые слова: электрохимическая окислительная модификация, иодат калия, диальдегид крахмала, окисленный крахмал, ультразвуковая обработка, оксиднорутениево-титановый анод, платиновый анод.

Для цитирования: Капаева С.Н., Корниенко Г.В., Корниенко В.Л., Новикова С.А., Таран О.П. Непрямое окисление крахмала периодатом с регенерацией *in situ* окислителя на оксиднорутениево-титановом и платиновом анодах в водных средах // Химия растительного сырья. 2024. №4. С. 100–111. DOI: 10.14258/jcprm.20240415315.

Введение

Крахмал является распространенным продуктом глубокой переработки различного растительного сырья (картофеля, кукурузы, риса, пшеницы и др.), который ежегодно в мире производится в крупномасштабном количестве [1]. Кроме прямого применения в пищевой промышленности крахмал используется в других отраслях (текстильной, бумажной, фармацевтической и др.), часто в модифицированном виде. Модифицированный крахмал заметно отличается от природного улучшенными физико-химическими свойствами, обеспечивающими его более широкое использование в различных технологических приложениях. Для получения модифицированного крахмала применяют физические, химические и ферментативные методы модификации [2].

Ультразвуковая обработка (УЗО) способна вызывать физическую деградацию гранул крахмала с образованием видимых трещин и пор на поверхности, что приводит к разрыву водородных связей амилопектина. В свою очередь, через образовавшиеся поры амилоза частично диффундирует из аморфной части зерен и переходит в раствор [3]. Кроме того, более активное выделение амилозы из крахмального зерна, обработанного ультразвуком, может быть обусловлено изменением дисперсного состава крахмальных зерен и

* Автор, с которым следует вести переписку.

эффектом микронизации [4, 5]. Ультразвук ускоряет процесс деполимеризации, отделяя звенья амилопектина и вымывая звенья амилозы из общей массы, оставшейся в аморфной гелевой фазе [6]. Таким образом, УЗО может ускорять химические реакции крахмала, уменьшать время обработки и снижать энергопотребление [7]. В настоящее время применяют две стратегии стимулирования химической реакции с помощью УЗО углеводного полимера. Первая – заключается в том, что УЗО проводят до химической реакции. Вторая – УЗО и химическая реакция выполняются одновременно. Результаты исследований показали, что обе вышеуказанные стратегии могут способствовать увеличению степени окисления крахмала [8].

Среди химических подходов к модификациям крахмала одним из наиболее популярных направлений является его окисление, которое осуществляется путем обработки крахмала различными окислителями, например, гипохлоритом натрия, периодатом натрия или калия, пероксидом водорода, озоном [9].

Окисленный крахмал (ОК) в своей молекулярной цепи содержит карбонильные и/или карбоксильные группы. Он может вступать в реакции с электрофильными веществами, такими как спирты, амины, гидразин и белки. Таким образом, ОК может использоваться в качестве химического промежуточного продукта или химического сырья в различных отраслях, включая пищевую, кожевенную, бумажную, текстильную отрасли промышленности и фармацевтику. Разработка методов модификаций и использования ОК в последнее время стали важными направлениями исследований с целью получения высококачественных промежуточных продуктов из растительного сырья [10].

Окисление крахмала периодатами приводит к расщеплению связи C(2)-C(3) ангидроглюкозных звеньев полисахаридных цепей крахмала (рис. 1). Окисленные таким образом крахмалы называют диальдегидами крахмала (ДАК). Они проявляют уникальные свойства, поскольку образующиеся альдегидные группы обладают высокой реакционной способностью и склонны к большому числу превращений [11].

ДАК может применяться в качестве депрессоров при флотации металлических руд, дезинтоксикантов почвы, загрязненной тяжелыми металлами, и собирателей тяжелых металлов из сточных вод. Особую группу производных ДАК составляют комплексы полисахаридов с металлами, которые широко используются в медицине [12].

В [13] описано получение ДАК с электрохимической регенерацией периодата на диоксидносвинцовом аноде. Процесс проводили при pH 6.5 и получали содержание карбонильных групп окисленного крахмала – 17%. В работах [8, 11] показано, что диоксид свинца является селективным анодным материалом для окисления иодата в периодат. В нашей предыдущей работе [14] на электроде Pb/PbO₂ в двухкамерной ячейке исследовано окисление крахмала до ДАК при pH 7 и плотности тока 25 мА/см². В ходе электрохимического окисления возможно незначительное растворение диоксидносвинцового анода, что представляется экологически небезопасным.

В концепции развития современных химических технологий, в соответствии принципами «зеленой химии» и устойчивого развития, большое внимание уделяется использованию анодных материалов, которые не оставляют вредного следа, например: платина, допированный бором алмаз (ДБА), оксиднорутениево-титановый (ОРТА), стеклогуглерод. Данные электроды обеспечивают генерированию •ОН – интермедиатов прямого окисления воды до кислорода [15]. Применение графитового электрода, который является экологически безопасным, в рассматриваемом процессе рассмотрено нами в уже упомянутой работе [14]. Однако количество карбонильных групп ДАК на графите оказались в примерно в 3 раза ниже, чем на электроде Pb/PbO₂.

Цель данной работы – испытание оксиднорутениево-титанового и платинового анодов в процессе непрямого электрохимического окисления крахмала периодатом калия генерируемым *in situ* в двухкамерной ячейке и определение зависимости эффективности от параметров проведения этого процесса. В качестве варьируемых параметров рассмотрены плотность тока, pH электролита, температура, концентрация субстрата, его агрегатное состояние, а также исследовано влияние и ультразвуковая обработка крахмала.

Экспериментальная часть

В работе использовали химические реактивы фирмы Вектон (Россия): KIO₃ (ч.д.а.), K₂SO₄ и картофельный крахмал (х.ч.). Остальные химические реактивы марки ХЧ использовали без дополнительной очистки. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

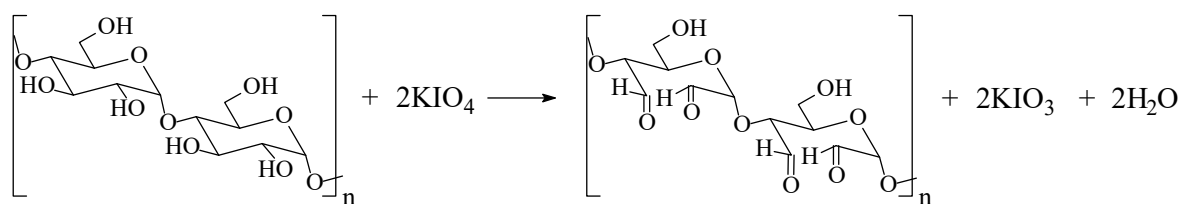


Рис. 1. Схема процесса окисления крахмала периодатом калия

Окисление крахмала проводили в двухкамерной ячейке (рис. 2) с катионообменной мембраной МФ-4СК. Объем анодной и катодной камер составлял 100 мл. Катодом служил графитовый стержень из спектрально чистого графита. Площади электродов (анодов) составляли: для ОРТА – 3.5 см², Pt – 2.8 см², графита – 5 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод (х.с.э.), относительно которого приведены все значения потенциала. В качестве анолита использовали 2–5% водную суспензию крахмала с добавлением 0.5 М Na₂SO₄, а в качестве католита – 0.5 М K₂SO₄. Процесс окисления проводили в течение 90 мин при 25 и 40 °С и плотностях тока 25, 50 и 100 мА/см², значение pH анолита – 7. Содержимое анодной камеры перемешивали с помощью магнитной мешалки. По окончании электролиза суспензию фильтровали на воронке Бюхнера под вакуумом. Полученный осадок промывали большим количеством дистиллированной воды, сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °С до постоянного веса.

Электрокаталитическое окисление крахмала проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Циклические вольтамперные зависимости (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата/гальваностата FRABIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France), при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в интервале потенциалов от 0 до 3.5 В. Для электрода ОРТА снимали ЦВА в растворе 0.5 М Na₂SO₄ с исходной концентрацией крахмала 3.3 г/л, для электрода из Pt в тех же условиях – интервал потенциалов от 2 до 2.5 В.

Ультразвуковую обработку проводили на приборе УЗДН-2Т (Россия). Готовили 8% водный раствор крахмала, обработку вели с частотой 44 кГц в течение 30 мин. Затем водную суспензию крахмала фильтровали через бумажный фильтр с белой лентой. Полученный осадок влажного крахмала сушили при 40 °С в сушильном шкафу до постоянного веса.

Качественный анализ продуктов окисления крахмала на присутствие альдегидных групп проводили с реактивом Фелинга. Количественное содержание альдегидных групп определяли с помощью обратного титрования по методике оксимирования [16]. Метод основан на взаимодействии альдегидов с раствором солянокислого гидроксилamina, освобождающую при этом соляную кислоту оттитровывают 1 н NaOH. Уравнение реакции образования оксимов:

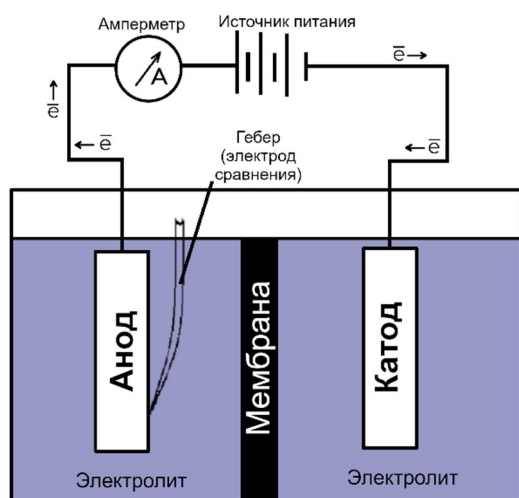
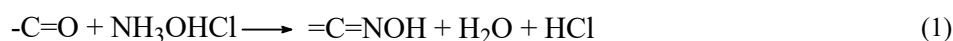


Рис. 2. Принципиальная схема ячейки – электролизера

Для определения содержания карбоксильных групп использовали методику [16].

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением 32 сканирований. Образцы для съемки готовили прессованием образцов с бромистым калием в соотношении 1 : 300. Анализ и математическую обработку спектров выполняли с помощью программного обеспечения OPUS версии 7.5.

Элементный состав исследовали с помощью CHN-анализатора Vario EL Cube (ELEMENTAR, Германия). Содержание кислорода рассчитывали по разности. Условия определения: CHNS-конфигурация, сжигание пробы в присутствии кислорода с последующим газоадсорбционным разделением и детектированием продуктов сгорания при помощи детектора теплопроводности.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения частиц крахмала получены в обратно отраженных электронах с помощью сканирующего электронного микроскопа TM4000Plus (Hitachi, Япония) в режиме низкого вакуума, при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Экспериментальные дифракционные данные для образцов крахмала получены с использованием автоматического дифрактометра X'PertPro (PANalytical), оснащенного вторичным плоским графитовым монохроматором в сочетании с полупроводниковым детектором PIXcel. Образцы готовили с использованием стандартного держателя с загрузкой сверху. Излишки вещества отсекались острым ножом. Дифрактограмма сканировалась с шагом 0.026° по 2Theta и временем счета 55 с/шаг в наиболее информативном диапазоне углов от 5 до 80° по 2 Theta при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Исследование стабильности электродов. Выбор области рабочих значений потенциалов электродов для проведения электрокаталитического окисления крахмала сделан на основе снятых циклических вольтамперных кривых (ЦВА). Таким способом определены интервалы плотностей тока, областям рабочих потенциалов для исследуемых электродных материалов.

На рисунке 3А представлена ЦВА для ОРТА. Такой анод отличается высоким перенапряжением выделения кислорода, а скорость процесса лимитируется стадией разряда молекул воды с образованием HO• радикалов и их рекомбинацией с выделением кислорода (уравнения 2 и 3). Согласно существующим представлениям, вода разряжается на активных центрах анода с образованием HO• радикалов по реакции (2) и (3):



На ОРТА электроде ход ЦВА в фоновом электролите в исследуемой области потенциалов (рис. 3А) свидетельствует о стабильной работе электрода до 3.5 В с интенсивным выделением кислорода. При добавлении крахмала наблюдается некоторое снижение активности электрода, очевидно, за счет окисления поверхности гранул крахмала гидроксильными радикалами HO• или частичной его блокировки окисленным субстратом.

На платиновом аноде ход ЦВА в фоновом электролите (рис. 3Б), в исследуемой области потенциалов, свидетельствует о стабильной работе электрода до 2В. При добавлении крахмала активность электрода не снижается. На основании полученных результатов можно заключить, что наличие в анодной камере крахмала не будет заметно влиять на протекание реакции регенерации окислителя (уравнение 3).

Влияние параметров процесса на получение ДАК. Окисление крахмала на электроде ОРТА проводили при плотностях тока 25, 50 и 100 мА/см², концентрациях субстрата 3.3, 6.6, 13.3, 26.6 и 33.3 г/л., температурах 25 и 40 °С, время электролиза составляло 90 мин. Концентрацию окислителя 0.93 г/л выбрали исходя из результатов ранее проведенных нами исследований [14].

Известно, что при температурной обработке крахмала может изменяться его структура. Крахмал приобретает желеобразное состояние, увеличивается его однородность и поверхность контакта с реакционной средой, что благоприятно влияет на скорость окисления. При окислении крахмала активными формами кислорода с температурой реакции 40 °С на аноде из диоксида свинца (Pb/PbO₂) количество альдегидных групп

составило 33% [17]. Таким образом, можно констатировать, что большую роль при электрохимическом окислении крахмала играет не только природа анодного материала, но и температура процесса.

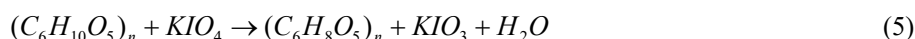
В литературе [5] сообщается о том, что ультразвук способен вызывать физическую деградацию гранул крахмала с видимыми трещинами и порами на поверхности, что вероятно приводит к разрыву водородных связей амилопектина. В свою очередь через образовавшиеся поры амилоза частично диффундирует из аморфной части зерен и переходит в раствор, чем вероятно и обусловлены полученные результаты с высоким содержанием альдегидных групп.

Электрокаталитическое окисление крахмала на ОРТА и Pt. Принципиальная схема процесса периодатного окисления крахмала может быть описана уравнениями (4) и (5). Уравнение (4) представляет гетерогенный процесс регенерации окислителя в условиях *in situ*, проходящий на поверхности анода. Уравнение (5) представляет гомогенный процесс, проходящий в объеме анодной камеры.

Электрохимическая стадия регенерация окислителя:



Химическая стадия окисления:



ОРТА (оксиднорутениево-титановый анод) в последнее время стал применяться в процессах электро-синтеза органических соединений. Электрод характеризуется электрокаталитической активностью и коррозионной стойкостью и хорошо работает в сернокислых электролитах [18].

Pt-электроды можно отнести к универсальным электродным материалом, на которых успешно проводят процессы электроокисления и электровосстановления. Все результаты наших исследований на электродах представлены в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что при окислении крахмала значительное влияние оказывают условия проведения процесса: температурный режим, ультразвуковая обработка субстрата, и плотность тока. Для ОРТА-электрода исследуемые плотности тока составляли 25, 50, 100 мА/см² (табл. 1, №1–3). Эту серию экспериментов проводили при концентрации крахмала 3.3 г/л и 25 °С. Увеличение плотности тока приводит к существенному увеличению содержания карбонильных групп, что связано с гетерогенной реакцией на аноде (увеличение •ОН радикалов). Содержание карбоксильных групп практически не изменяется.

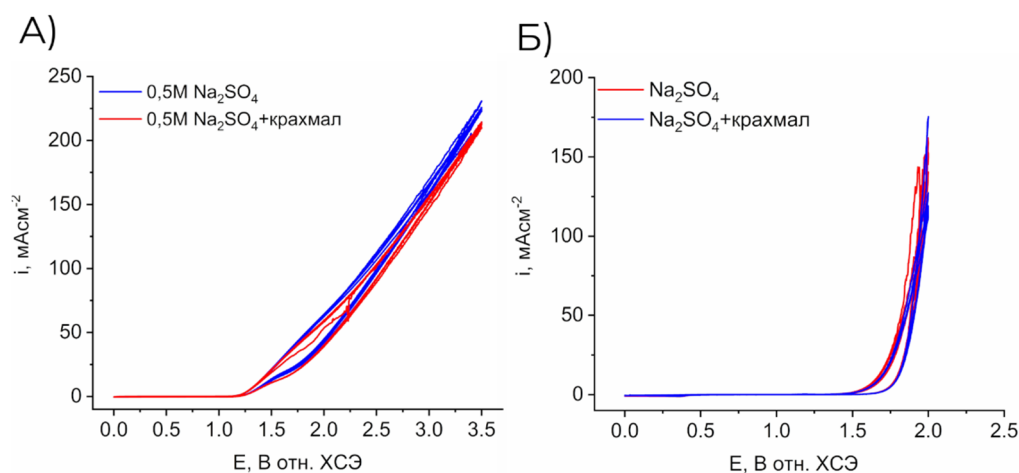


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы на исследуемых электродах. А – электрод ОРТА в фоновом электролите при добавлении крахмала $C_{\text{крахмала}} = 3.3$ г/л; Б – электрод Pt в фоновом электролите при добавлении крахмала $C_{\text{крахмала}} = 3.3$ г/л. Скорость развертки – 10 мВ/с

Таблица 1. Экспериментальные результаты по окислению крахмала в двухкамерной ячейке на исследуемых электродах

№	Анод	Плотность тока, i , мА/см ²	Концентрация крахмала, г/л	Температура реакции, °С	УЗО	Альдегидные (-CH=O) группы, %	Карбоксильные (-COOH) группы, %
1	Оксиднорутени- ево-титановый анод (ОРТА)	25	3.30	25	–	10.25	0.50
2		50	3.30	25	–	25.81	0.40
3		100	3.30	25	–	48.21	0.54
4		50	13.30	25	–	32.60	0.22
5		100	13.30	25	–	48.21	0.18
6		100	26.60	25	–	32.60	0.20
7		100	33.30	25	–	31.81	0.28
8		100	13.30	25	+	56.83	0.23
9		100	13.30	40	–	65.62	0.21
10		100	13.30	40	+	70.20	0.22
11	Платина (Pt)	15	13.30	25	–	0.50	0.09
12		20	13.30	25	–	10.22	0.10
13		25	13.30	25	–	21.43	0.12
14		35	13.30	25	–	29.62	0.15
15		50	13.30	25	–	40.41	0.15

Используемые электролиты для ОРТА – 0.5M Na₂SO₄ и Pt – 0.1M NaOH. Концентрация окислителя KIO₃ – 0.93 г/л.

При варьировании исходных концентраций субстрата от 3.3 до 13.3 г/л содержание альдегидных групп не изменяется, а карбоксильных – уменьшается примерно в 2 раза (табл. 1, №3–5). Дальнейшее повышение концентрации до 33.3 г/л приводит к падению карбонильных групп от 48 до 31%, содержание карбоксильных групп практически не изменяется (табл. 1, №4–7). Предпочтительная концентрация субстрата, позволяющая получать высокие содержания карбонильных групп при достаточно высокой загрузке субстрата, составляет 13.3 г/л при плотности тока 100 мА/см². Можно предположить, что при этих условиях соотношение исходной концентрации субстрата и плотности тока для регенерации окислителя является наилучшей.

Повышение температуры до 40 °С увеличивает содержание альдегидных групп до 65% (табл. 1, №9, 10). При ультразвуковой обработке крахмала содержание альдегидных групп увеличивается от 48 до 56% при 25 °С (табл. 1, №5, 8), повышение температуры до 40 °С способствует повышению их содержания до 70% (табл. 1, №8, 9).

Электрокаталитическое окисление крахмала на Pt проводили в 0,1M NaOH при плотности тока от 15 до 50 мА/см² и концентрации субстрата 13.3 г/л (табл. 1, №11–15). В этих условиях при температуре 25 °С содержание альдегидных групп увеличивается с увеличением плотностей тока, а при плотности тока 50 мА/см² получен 40% альдегидных групп, что несколько выше чем максимальное количество, полученное для электрода ОРТА (табл. 1, №4, 15). На содержание карбоксильных групп плотность тока влияет несущественно, максимум на платиновом электроде достиг 0.15%. Известно, что при анодном окислении на Pt большое влияние оказывают оксиды, образующие на ее поверхности и экранирующие ее. Поляризация платинового анода до еще более положительных потенциалов (2.7–2.8В) сопровождается образованием соединений формальной стехиометрии PtO₃, имеющих пероксидное строение [19]. В связи с этим применение более высоких плотностей тока нецелесообразно из-за снижения эффективности окисления субстрата за счет экранизации активной поверхности электрода. Таким образом, показано, что применение недорогого электрода ОРТА и подходящих условий проведения процесса электрохимического окисления крахмала позволяет получать более высокие содержания карбонильных групп ДАК, по сравнению с процессом на платиновом электроде.

Физико-химические методы анализа, полученного ДАК

ИК-спектроскопия. На ИК-спектрах, исходного и окисленного крахмала (табл. 1, №10), наблюдается полоса поглощения (п.п.) с максимумом 3437 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям ОН-групп vOH и адсорбированной воды (рис. 4). Полосы поглощения с максимумами 2927 и 2895 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям С-Н групп vCH. Полоса с максимумом ~1645 см⁻¹ связана с влажностью образцов, а именно деформационными колебаниями адсорбированных молекул воды δНОН в некристаллической области. Указанная полоса маскирует валентные колебания карбонильной группы vC=O в альдегиде крахмала, в связи с

чем мы можем наблюдать только асимметрию указанной полосы. Однако при вычитании ИК-спектра исходного крахмала из ИК-спектра окисленного крахмала можно заметить появление новой п.п. слабой интенсивности с максимумом 1734 см^{-1} . На п.п. с максимумами 1645 см^{-1} и $\sim 973\text{ см}^{-1}$ заметно влияет количество присутствующей воды, т.е. интенсивность указанных п.п. отражает количество водородных связей между гидроксильными группами. Полосы с максимумами 1462 и 1378 см^{-1} относятся к асимметричным $\nu_{\text{as}}\text{CH}$ и симметричным $\nu_{\text{s}}\text{CH}$ деформационным колебаниям С-Н групп соответственно. Полосы в области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ чувствительны к изменениям структуры крахмала и относятся к объединенным валентным колебаниям $\nu\text{C-O}$ и $\nu\text{C-C}$ молекул полисахаридов. П.п. с максимумами 922 , 857 и 763 см^{-1} указывают на скелетные (С-О-С, С-С) колебания крахмала. Полосы в области $707\text{--}450\text{ см}^{-1}$ соответствуют скелетным колебаниям пиранозного кольца.

Таким образом, альдегидные группы на ИК-спектре окисленного крахмала присутствуют. Однако по сравнению с другими функциональными группами они присутствуют в небольшом количестве и не могут быть количественно определены в связи с наложением деформационных колебаний адсорбированных молекул воды.

Элементный анализ. Результаты элементного анализа исходного и окисленного крахмала (табл. 1, №10), представлены в таблице 2. Здесь же представлен расчетный элементный состав согласно молекулярным формулам: крахмала ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ с молекулярной массой 162) и ДАК ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ с молекулярной массой 160).

Расчетный и экспериментальный элементный состав крахмала оказались близки в пределах ошибки определения. Экспериментальный элементный состав ДАК отличается от расчетного более существенно. Однако ДАК, по расчетам, должен содержать по сравнению с крахмалом повышенное количество углерода и кислорода и пониженное – водорода. В нашем эксперименте после окисления содержание углерода, действительно, снижается, водорода – повышается, а кислорода – остается неизменным, причем все эти изменения остаются в пределах ошибки. Следовательно, в данном случае элементный анализ не позволил получить дополнительных данных о продукте электрохимического окисления крахмала.

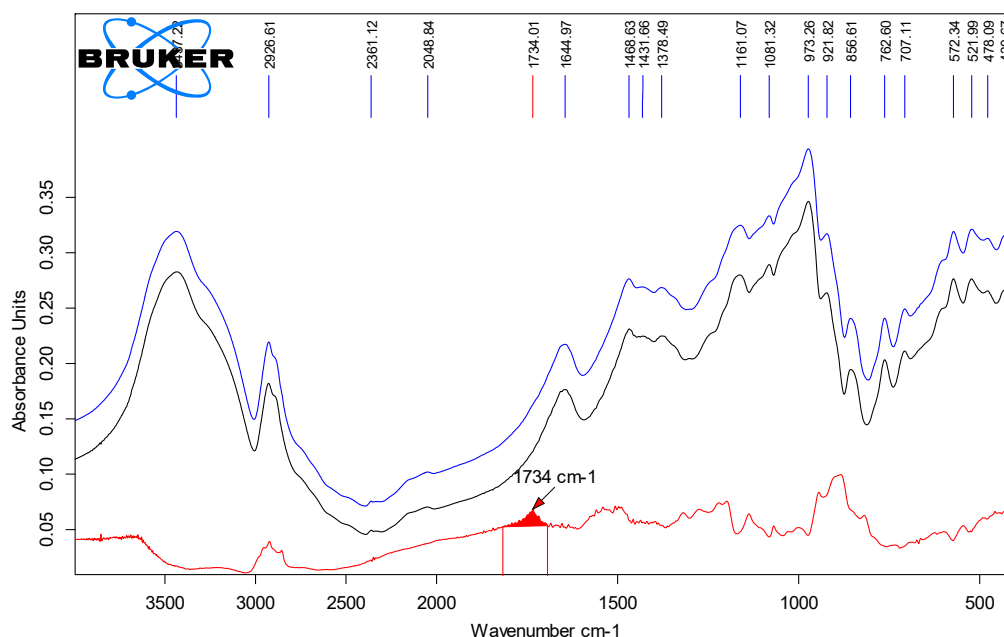


Рис. 4. ИК-спектры. Черный спектр – исходный крахмал, синий – ДАК, красный – разность спектров для уточнения наличия и положения С=О связи

Таблица 2. Элементный состав исходного и окисленного крахмала (табл. 1, №10)

Образцы	Содержание элементов, % мас.		
	С	Н	О
Крахмал (расчет)	44.4	6.2	49.4
Крахмал исходный (эксперимент)	42.48	6.79	50.73
Диальдегид крахмала (расчет)	45.0	5.0	50.0
Диальдегид крахмала (эксперимент)	43.0	6.65	50.35

Совпадение параллельных результатов составило в пределах 0.3–0.4% (абс.).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Морфологические и структурные характеристики образцов крахмала изучены методом СЭМ (рис. 5). В процессе модификации образцов наблюдается заметное изменение морфологии поверхности. Округлые гранулы исходного крахмала имеют довольно большой разброс по размерам от 6 до 60 мкм и характеризуются гладкой поверхностью (рис. 5А). В процессе модификаций распределение по размерам в целом сохраняется. Однако форма отдельных частиц изменяется существенно. У крахмала, обработанного ультразвуком, встречаются частицы с неровной (негладкой) поверхностью, а целостность некоторых зерен нарушена глубокими разрывами вплоть до полного разрушения частиц (рис. 5В, 1,2,3). В окисленной фракции крахмала гранулы агрегируются в крупные (до 100–150 мкм) конгломераты по 20–30 частиц, некоторые из них имеют неровную, «бугорчатую» поверхность (рис. 5С, 1). Целостность отдельных частиц нарушена разрывами оболочки (рис. 5С, 2,3).

Рентгеноструктурный анализ. Получены дифрактограммы для следующих образцов крахмала: А) исходный крахмал, Б) после электрохимической обработки (табл. 1, №9), С) исходный крахмал, обработанный ультразвуком (рис. 6). На рентгенограмме исходного крахмала можно выделить кристаллическую и аморфную компоненты. Кристаллическая часть образует достаточно четкие рефлексы – дифракционные максимумы, характеристики которых показаны на оси абсцисс (2 Theta). Рентгеновские данные кристаллической части хорошо соответствуют литературным данным. Аморфная часть вносит вклад в рентгенограмму как протяженное поднятие фона с центром на 17° . Если считать, что первый максимум (5.72°) является одиночным рефлексом, представляется возможным оценить размеры кристаллических блоков, которые составляют $\sim 120\text{--}150 \text{ \AA}$.

После электрохимического окисления (рентгенограмма 2) наблюдается деградация (уширение) и уменьшение интенсивности кристаллических дифракционных линий. По-видимому, это является следствием разрушения кристаллической компоненты. На рентгенограмме 3 зафиксировано состояние практически полного разрушения кристаллов. Поскольку вещество сохраняет твердое состояние, то можно утверждать, что на рентгенограмме 3 доминирует аморфная компонента.

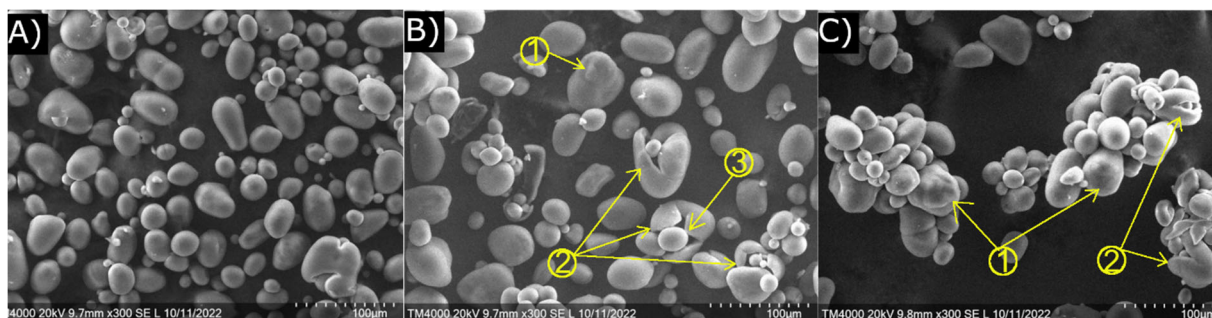


Рис. 5. Микрофотографии зерен крахмала: А – зерна крахмала – исходного; В – зерна исходного крахмала, обработанного ультразвуком; С – зерна окисленного крахмала (табл. 1, №9). 1 – неровная поверхность, 2 – разрыв оболочки, 3 – полное разрушение частицы

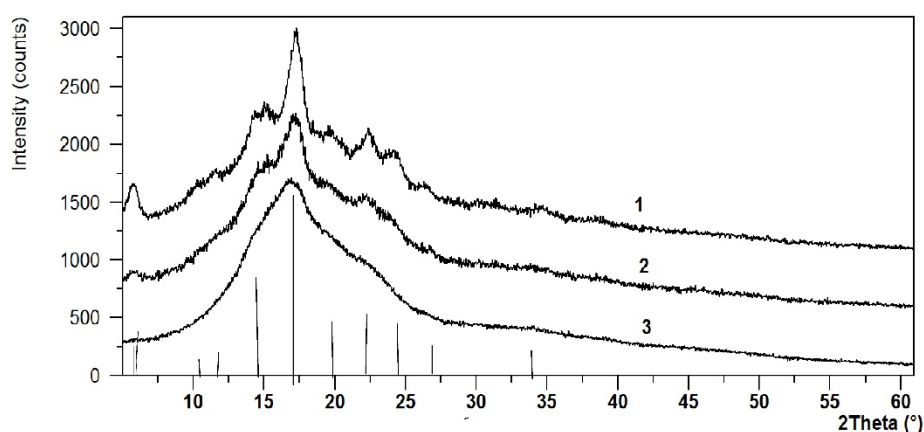


Рис. 6. Рентгенограммы крахмала: (1) исходный крахмал, (2) после электрохимической обработки (табл. 1, №9), (3) исходный крахмал, обработанный ультразвуком

Характер наблюдаемого процесса деградации позволяет сделать заключение, что кристаллическая компонента крахмала сосредоточена на внешних границах частиц. По-видимому, ее появление связано с «уходом» (потерей) адсорбированной воды и кристаллизацией вещества при длительном хранении продукта. В работе [11] отмечено, что различия, наблюдаемые на дифрактограммах диальдегидного картофельного крахмала, ясно указывают на постепенное снижение кристалличности в образцах и с последующей полной потерей кристалличности в зависимости от степени окисления.

Заключение

Исследована зависимость эффективности непрямого электрокаталитического окисления картофельного крахмала периодатом калия в двухкамерной электролитической ячейке с *in situ* регенерацией окислителя на оксиднорутениево-титановом и платиновом анодах от плотности тока, pH электролита, температуры, времени электролиза и ультразвуковой обработки. Определены условия процесса получения ДАК: плотность тока – 50.0 мА/см² для Pt и 100 мА/см² – для ОРТА, pH 7, время электролиза – 90 мин, температура – 25 °С, время ультразвукового воздействия – 30 мин. Установлено, что при ультразвуковой обработке крахмала содержание альдегидных групп увеличивается до 56% и существенное влияние на реакцию окисления также оказывает температура при УЗО и t=40 °С содержание альдегидных увеличивается до 70%. В ИК-спектре окисленного крахмала выявлена новая полоса поглощения при 1734 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связи С=О альдегидов. В окисленной фракции крахмала гранулы агрегируются в крупные (до 100–150 мкм) агломераты по 20–30 частиц, некоторые из них имеют неровную, «бугорчатую» поверхность. Целостность отдельных частиц нарушена разрывами оболочки. По данным метода РФА, можно предположить, что первоначально окислению подвергается кристаллическая часть крахмала. На рентгенограмме окисленного и обработанного ультразвуком крахмала зафиксировано состояние практически полного разрушения кристаллов. Проведенное исследование показало, что не прямое электрокаталитическое окисление крахмала периодатом с *in situ* регенерацией окислителя в двухкамерной ячейке в описанных условиях наиболее эффективно протекает на оксиднорутениево-титановом электроде и представляет интерес для дальнейшего развития.

Благодарности

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и центра коллективного пользования Сибирского федерального университета. Авторы выражают признательность профессору доктору химических наук С.Д. Кирику, кандидатам химических наук А.М. Жижжаеву и О.Ю. Фетисовой за помощь в физико-химических исследованиях и интерпретации результатов.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0012).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Валеева Н., Хасанова Г. 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.
3. Руськина А.А., Калинина И.В., Попова Н.В., Науменко Е.Е., Глаз Н.В., Уфимцева Л.В. Влияние ультразвуковой модификации картофельного крахмала на его функционально-структурные свойства и дисперсный состав // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020. Т. 82, №3 (85). С. 176–182.

4. Халиков Р.М., Нигаматуллина Г.Б. Трансформации макромолекул амилозы и амилопектина при технологической переработке крахмальных гранул растительного сырья в пищевой индустрии // *Nauka-rastudent.ru*. 2015. №1. С. 51–51.
5. Kalinina I., Ruskina A., Fatkullin R., Naumenko N., Potoroko I., Sonawane S., Shaik S. The application of ultrasound for the regulation of the starch gel viscosity // *Bulgarian Journal of Agricultural Science*. 2020. Vol. 26, no. 3. Pp. 690–695.
6. Iida Y., Tuziuti T., Yasui K., Towata A., Kozuka T. Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2008. Vol. 9, no. 2. Pp. 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2007.03.029>.
7. Wen C., Zhang J., Zhang H., Duan Y., Ma H. Effects of divergent ultrasound pretreatment on the structure of watermelon seed protein and the antioxidant activity of its hydrolysates // *Food chemistry*. 2019. Vol. 299. 125165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125165>.
8. Wei B., Qi H., Wang Z., Bi Y., Zou J., Xu B., Ren X., Ma H. The ex-situ and in-situ ultrasonic assisted oxidation of corn starch: A comparative study // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020. Vol. 61. 104854. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104854>.
9. Pandeirada C.O., Achterweust M., Janssen H.-G., Westphal Y., Schols H.A. Periodate oxidation of plant polysaccharides provides polysaccharide-specific oligosaccharides // *Carbohydrate Polymers*. 2022. Vol. 291. 119540. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119540>.
10. Zhang J., Cao S., Liu P., Shan Z. Electrochemical Oxidation of Starch Investigated by Single Current Transition Method // *Starch Stärke*. 2022. Vol. 74, no. 3-4. 2100154. <https://doi.org/10.1002/star.202100154>.
11. Fiedorowicz M., Para A. Structural and molecular properties of dialdehyde starch // *Carbohydrate Polymers*. 2006. Vol. 63, no. 3. Pp. 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.054>.
12. Сибикина О., Иозеп А., Москвин А. Комплексы полисахаридов с катионами металлов: применение и строение (обзор) // *Химико-фармацевтический журнал*. 2009. Т. 43, №6. С. 35–39.
13. Para A., Karolczyk-Kostuch S., Hajdon T., Tomasik P. Dialdehyde starch of low degree of oxidation and its derivatives // *Polish journal of food and nutrition sciences*. 2000. Vol. 2. 09/50.
14. 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. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20210410590>.
15. 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, no. 12. Pp. 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>.
16. Kuakpetoon D., Wang Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content // *Carbohydrate Research*. 2006. Vol. 341, no. 11. Pp. 1896–1915. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.04.013>.
17. 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. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220412022>.
18. Кенова Т., Корниенко Г., Голубцова О., Корниенко В., Максимов Н. Электрокаталитическое окисление органических поллютантов на допированном бором алмазном и оксидном Ti-Ru анодах в сульфатной среде // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91, №9. С. 1241–1251. <https://doi.org/10.1134/S0044461818090025>.
19. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. М., 1985. С. 256.

Поступила в редакцию 17 июня 2024 г.

После переработки 9 сентября 2024 г.

Принята к публикации 17 сентября 2024 г.

Kapaeva S.N.¹, Kornienko G.W.^{1*}, Kornienko V.L.¹, Novikova S.A.¹, Taran O.P.^{1,2} INDIRECT OXIDATION OF STARCH BY PERIODATE WITH IN SITU REGENERATION OF AN OXIDIZER ON RUTHENIUM OXIDE TITANIUM AND PLATINUM ANODES IN AQUEOUS MEDIA

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

² Siberian Federal University, Svobodny av., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

The process of electrochemical oxidation of potato starch with potassium iodate in a two-chamber electrolytic cell with in situ oxidant regeneration on ruthenium-titanium oxide (ORTA) and platinum (Pt) anodes depending on current density, pH of the electrolyte, substrate concentration, its aggregate state and ultrasonic treatment is studied. The conditions of the oxidized starch production process were determined: current density of 100 mA/cm² for ORTA and 50.0 – Pt, pH 7, electrolysis time – 90 minutes, ultrasonic treatment time 30 minutes. It has been established that the temperature regime and the treatment of starch with ultrasound have a significant effect on the reaction of periodate oxidation. With ultrasonic treatment and a reaction temperature of 40 °C, the yield of aldehyde groups increases to 65 mol.%. The reaction products were analyzed by methods: IR spectroscopy, elemental analysis, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis. After electrochemical oxidation, a decrease in the intensity of the starch diffraction lines is observed due to the destruction of its crystalline component. A new PP appears in the IR spectrum of oxidized starch. at 1734 cm⁻¹, due to valence fluctuations of the C=O bond of aldehydes. The study showed that indirect electrocatalytic oxidation of starch with periodate with in situ oxidant regeneration proceeds most effectively on a ruthenium-titanium oxide electrode in a two-chamber cell, and the proposed approach is of interest for further development.

Keywords: electrochemical oxidative modification, potassium iodate, starch dialdehyde, oxidized starch, ultrasonic treatment, ruthenium oxide – titanium anode, platinum anode.

For citing: Kapaeva S.N., Kornienko G.W., Kornienko V.L., Novikova S.A., Taran O.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 4, pp. 100–111. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240415315.

References

- Valeyeva N., Khasanova G. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 22, pp. 184–187. (in Russ.).
- 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. (in Russ.).
- Rus'kina A.A., Kalinina I.V., Popova N.V., Naumenko Ye.Ye., Glaz N.V., Ufimtseva L.V. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy*, 2020, vol. 82, no. 3 (85), pp. 176–182. (in Russ.).
- Khalikov R.M., Nigamatullina G.B. *Nauka-rastudent.ru*, 2015, no. 1, pp. 51–51. (in Russ.).
- Kalinina I., Ruskina A., Fatkullin R., Naumenko N., Potoroko I., Sonawane S., Shaik S. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 2020, vol. 26, no. 3, pp. 690–695.
- Iida Y., Tuziuti T., Yasui K., Towata A., Kozuka T. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2008, vol. 9, no. 2, pp. 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2007.03.029>.
- Wen C., Zhang J., Zhang H., Duan Y., Ma H. *Food chemistry*, 2019, vol. 299, 125165. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125165>.
- Wei B., Qi H., Wang Z., Bi Y., Zou J., Xu B., Ren X., Ma H. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, vol. 61, 104854. <https://doi.org/10.1016/j.ulsonch.2019.104854>.
- Pandeirada C.O., Achterweust M., Janssen H.-G., Westphal Y., Schols H.A. *Carbohydrate Polymers*, 2022, vol. 291, 119540. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119540>.
- Zhang J., Cao S., Liu P., Shan Z. *Starch Stärke*, 2022, vol. 74, no. 3-4, 2100154. <https://doi.org/10.1002/star.202100154>.
- Fiedorowicz M., Para A. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 63, no. 3, pp. 360–366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.054>.
- Sibikina O., Iozep A., Moskvina A. *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal*, 2009, vol. 43, no. 6, pp. 35–39. (in Russ.).
- Para A., Karolczyk-Kostuch S., Hajdon T., Tomasik P. *Polish journal of food and nutrition sciences*, 2000, vol. 2, 09/50.
- Kornienko G.V., Kapayeva S.N., Malyar YU.N., Kornienko V.L., Taran O.P. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 119–127. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20210410590>. (in Russ.).
- Martinez-Huitle C.A., Ferro S. *Chemical society reviews*, 2006, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>.
- Kuakpetoon D., Wang Y.-J. *Carbohydrate Research*, 2006, vol. 341, no. 11, pp. 1896–1915. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.04.013>.
- 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. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20220412022>. (in Russ.).
- Kenova T., Kornienko G., Golubtsova O., Kornienko V., Maksimov N. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2018, vol. 91, no. 9, pp. 1241–1251. <https://doi.org/10.1134/S0044461818090025>. (in Russ.).

* Corresponding author.

19. Fioshin M.Ya., Smirnova M.G. *Elektrokhimicheskiye sistemy v sinteze khimicheskikh produktov*. [Electrochemical systems in the synthesis of chemical products]. Moscow, 1985, p. 256. (in Russ.).

Received June 17, 2024

Revised September 9, 2024

Accepted September 17, 2024

Сведения об авторах

Капаева Светлана Николаевна – младший научный сотрудник, Sveta0480@inbox.ru

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

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

Новикова Светлана Андреевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, snovik.chem@gmail.com

Таран Оксана Павловна – доктор химических наук, профессор, директор, taran.op@icct.krasn.ru

Information about authors

Kapaeva Svetlana Nikolaevna – Junior Researcher, Sveta0480@inbox.ru

Kornienko Galina Vasilievna – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, kornienko@icct.ru

Kornienko Vasily Leontievich – Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, kvl@icct.ru

Novikova Svetlana Andreevna – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, snovik.chem@gmail.com

Taran Oksana Pavlovna – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director, taran.op@icct.krasn.ru