

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТРАНС-3,4-ДИГИДРОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Криворожский педагогический институт Криворожского национального университета

В работе исследованы особенности электрохимического окисления транс-3,4-дигидроксикоричной кислоты (ДНСА) в различных условиях. Установлено, что при одинаковых условиях проведения различных способов окисления наиболее эффективным является разрушение органических веществ электрохимически генерируемыми озоном и перекисью водорода.

Транс-3,4-дигидроксикоричная кислота (ДНСА), а также продукты ее биодegradации довольно быстро накапливаются в окружающей среде. Эти токсиканты попадают в водоемы и почву, главным образом, через фармацевтические, косметические, сельскохозяйственные производства [2,3]. Принимая во внимание высокую токсичность и химическую стойкость этих соединений, необходимо развивать доступные и дешевые методы их деструкции. В последнее десятилетие наиболее эффективными считают методы окислительной деструкции с помощью кислородсодержащих частиц, генерируемых в результате химических или электрохимических реакций. Один из таких методов – процесс электрохимического окисления при высоких анодных потенциалах, протекающий с образованием гидроксилрадикалов, образуемых в результате анодного окисления воды с переносом первого электрона. К преимуществам электрохимического окисления относятся: легкость управления процессом при различных условиях, в результате чего образуются соединения, незагрязняющие окружающую среду [1].

В предлагаемой статье проанализированы особенности электрохимического окисления дигидроксикоричной кислоты в различных условиях. При проведении исследований за основу были приняты следующие способы окисления:

- 1) прямое электроокисление на анодах из платинированного титана;
- 2) вторичное химическое окисление, где в качестве химического окислителя применяли электрохимически генерируемый озон;
- 3) вторичное химическое окисление, где в качестве окислителей использовали смесь электрохимически синтезированных на аноде озона и перекиси водорода, полученной на катоде путем восстановления кислорода [4].

Прямое электрохимическое окисление. Все эксперименты были проведены в фосфатном бу-

фере при pH 7,2. В этой среде ДНСА имеет достаточно высокую растворимость, в то время как в кислых растворах ее растворение вызывает определенные проблемы. С другой стороны, при pH более 10 растворы ДНСА нестабильны, о чем говорит изменение спектров поглощения в УФ области во времени.

На рис. 1 приведены стационарные поляризационные кривые на анодах из платинированного титана, полученные в фосфатном буфере в отсутствие и присутствии ДНСА.

В последнем случае наблюдается зависимость тока от перемешивания раствора в области низких поляризаций. Следует отметить, что подобная зависимость наблюдается только для первой кривой. При получении последующих кривых на том же электроде мы не наблюдали эффектов перемешивания раствора, а полученные результаты не отличались от фосфатного буфера, не содержащего ДНСА. При последовательном получении их поляризационных кривых было обнаружено их некоторое смещение к меньшим значениям тока в области низких поляризаций.

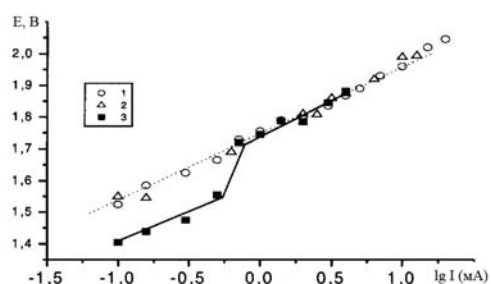


Рис. 1. Квазистационарные поляризационные кривые Ti/Pt электрода в перемешиваемом (1, 3) фосфатном буферном растворе (pH 7,2) в отсутствие (1) и в присутствии 0,5 мМ транс-3,4-дигидроксикоричной кислоты (2, 3). Площадь электрода – 0,42 см². T=20°C

Более удачной иллюстрацией наблюдаемого явления являются хронопотенциометрические из-

мерения, которые были выполнены при перемешивании электролита и постоянной плотности тока, как в присутствии, так и в отсутствие ДНСА. В случае последовательных циклов измерения при относительно низких токах (находящихся в области поляризаций, где наблюдается зависимость измеряемых параметров от перемешивания раствора) в присутствии ДНСА потенциал возрастает, принимая более высокие значения, чем в фосфатном буфере. Если затем электрод очистить в $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и провести новые измерения в растворе, содержащем ДНСА, то наблюдаемые значения стационарного потенциала вновь приобретают более низкие значения. Наблюдаемый эффект может быть связан с адсорбцией продуктов окисления дигидроксикоричной кислоты. Следует отметить, что при увеличении поляризации мы не наблюдали аналогичной зависимости. В этом случае, потенциалы, измеряемые в отсутствие и в присутствии ДНСА в растворе, в основном, определяются протеканием процесса выделения кислорода, который является доминирующим в данных условиях.

Полученные результаты указывают на изменение механизма окисления ДНСА при переходе от низких к высоким поляризациям. Для более убедительного подтверждения нашего предположения провели серию спектральных измерений в видимой и УФ областях для растворов, которые были подвергнуты электролизу при низких и высоких плотностях тока. При низких плотностях тока на спектрах ясно видна точка перегиба при 340 нм, что указывает на образование одного стабильного продукта окисления ДНСА, который имеет более высокую оптическую плотность при больших длинах волн (рис. 2,а). В этом случае, скорее всего, происходит процесс, аналогичный окислению ОН-группы в ароматическом ядре с образованием окрашенного сопряженного хинона.

В противоположность этому при высоких анодных плотностях тока наблюдается линейное уменьшение оптической плотности при длинах волн выше 250 нм (рис. 2,б), что указывает на полное разрушение ароматических соединений. Электрохимические данные позволяют предположить, что процесс окисления ДНСА, протекающий при высоких анодных поляризациях, в значительной мере контролируется стадией разряда воды с образованием ОН-радикалов, которые способны инициировать окислительное разрушение ароматического соединения.

На рис. 3 проиллюстрирована конверсия ДНСА в зависимости от времени электролиза при двух плотностях тока в области высоких поляризаций, когда параллельно на аноде протекают процессы выделения O_2 и O_3 . Как следует из того же рисунка, в присутствии ДНСА в растворе в первое время электролиза озон практически не выде-

ляется, в то время как начиная с остаточной концентрации дигидроксикоричной кислоты на уровне 20% от исходной ВТ озона по току заметно возрастает во времени.

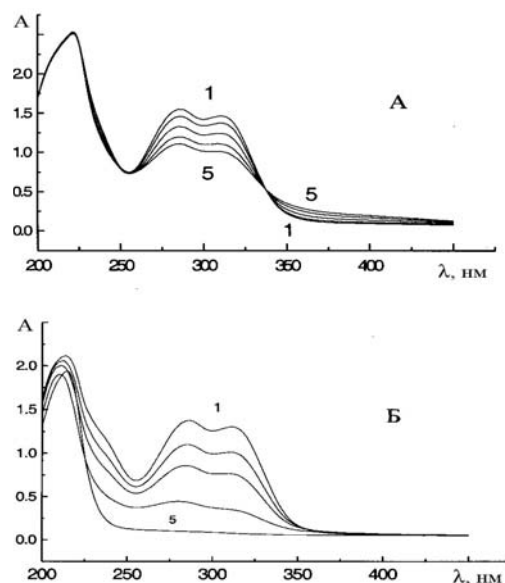


Рис. 2. УФ-спектры раствора (0,5 мМ транс-3,4-дигидроксикоричной кислоты в фосфатном буфере), который подвергали электролизу на Ti/Pt электроде при анодных плотностях тока 1,8 мА/см² (А) и 50 мА/см² (В) в течение различного времени: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 100. Температура – 20°С

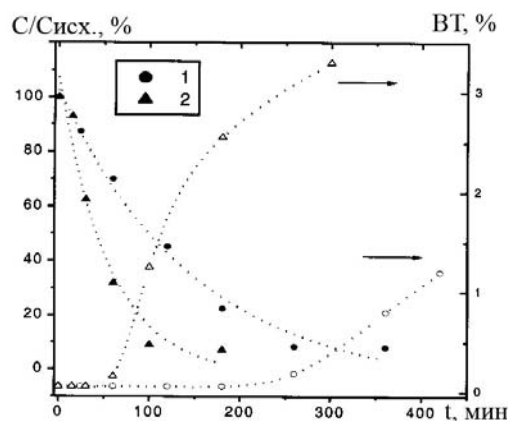
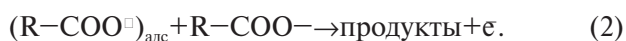
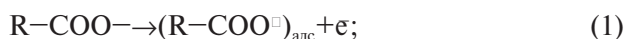


Рис. 3. Окисление транс-3,4-дигидроксикоричной кислоты и выделение озона на Ti/Pt электроде в фосфатном буфере (рН 7,2) при различных анодных плотностях тока, мА/см²: 1 – 25; 2 – 50. Исходная концентрация органического вещества – 0,5 мМ

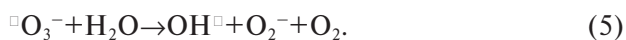
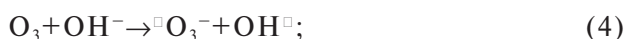
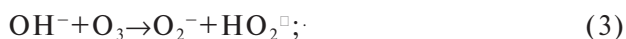
В работе [1] был описан аналогичный эффект, который наблюдался при окислении фенолов. Это дает основания утверждать, что процесс окисления ДНСА описывается аналогичными закономерностями, а торможение реакции выделе-

ния озона связано с ингибированием образования прочносвязанных кислородсодержащих частиц за счет адсорбции органического вещества на поверхности электрода. Предположительно кинетическая схема процесса выглядит следующим образом:



Рассмотрим химическое взаимодействие ДНСА с озоном, электрохимически генерированным на аноде из платинированного титана. Генерированный газ (O_3+O_2) пропускали через внешний сосуд, содержащий ДНСА в фосфатном буферном растворе. Закономерности реакции исследовали методами жидкостной хроматографии и УФ-спектроскопии.

В принципе, окисление может протекать как в результате прямой атаки молекулы O_3 [5], так и при взаимодействии с частицами радикального типа, например OH^\cdot , образующимися при разложении озона [6]:



При этом радикальный механизм окисления выглядит более предпочтительным, поскольку по литературным данным прямое окисление органических соединений молекулами озона обычно протекает с низкой скоростью [5].

Типичные результаты представлены на рис. 4, кривая 2. В этом случае ВТ озона составлял 6–7% при анодной плотности тока 50 mA/cm^2 и комнатной температуре. Приведенные данные позволяют корректно сравнить скорость конверсии ДНСА при ее химическом окислении озоном и при анодном окислении в тех же условиях (рис. 4, кр. 1). Интересно отметить, что скорость химического окисления в начальные моменты времени выше, чем электрохимического. Однако увеличение времени (более 100 мин) приводит к практически полной остановке химической реакции, в то время как электрохимический процесс продолжает протекать, приводя к практически полной конверсии органического вещества.

Одним из путей роста скорости химической реакции, в нашем случае, является возрастание концентрации озона в растворе за счет роста его выхода по току, при использовании анодов из платинированного титана. При увеличении количества озона наблюдается как рост скорости первичной конверсии ДНСА, так и уменьшение количества окрашенных промежуточных соединений

(рис. 5,а). Вместе с тем, даже при ВТ озона 14% нам не удалось добиться полного разрушения окрашенных промежуточных продуктов. Как следует из данных высокоэффективной жидкостной хроматографии, в этом случае раствор представлял собой смесь различных органических соединений, вероятно, полученных в результате взаимодействия некоторых нестабильных промежуточных продуктов [7].

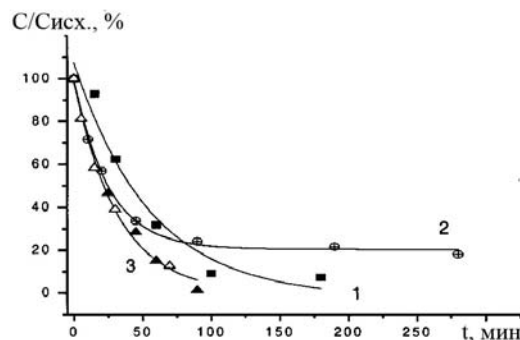


Рис. 4. Сравнение различных методов окисления транс-3,4-дигидрокси-коричной кислоты (0,5 мМ): 1 – анодное окисление при 50 mA/cm^2 ; 2 – окисление электрохимически генерируемым озоном (50 mA/cm^2 , 20°C , ВТ O_3 – 7%); 3 – окисление электрохимически генерируемыми перекисью водорода и озоном (50 mA/cm^2 , 20°C , ВТ O_3 – 7 %)

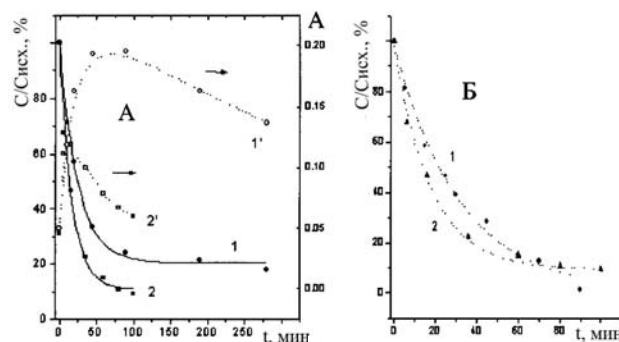


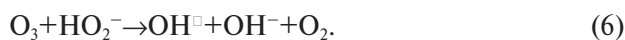
Рис. 5,а Окисление транс-3,4-дигидрооксикоричной кислоты в фосфатном буферном растворе (рН 7,2): а – (1, 2), а также формирование и исчезновение окрашенных промежуточных продуктов (1', 2') при различных выходах озона по току, %: 1, 1' – 7; 2, 2' – 16; б – 1 – электрохимически генерируемыми перекисью водорода и озоном (ВТ O_3 – 7%); 2 – электрохимически генерируемым озоном (ВТ O_3 – 16 %)

Как уже отмечалось в литературе [3,6–12], озон может взаимодействовать с органическими соединениями как в результате прямой атаки молекулы O_3 , так и за счет образования радикалов при разложении озона, предположительно оба процесса протекают по одинаковому механизму.

Рассмотрим вторичное химическое окисление электрохимически генерированными озоном и перекисью водорода. Использование кислород-

ного катода позволяет в катодном пространстве наработать перекись водорода, являющуюся основным окислительным агентом [4]. В этом случае, органическое вещество, находящееся в католите взаимодействует с ОН радикалами, образующимися при каталитическом разложении перекиси водорода. В принципе, известно довольно большое число различных гомогенных и гетерогенных каталитических процессов разложения H_2O_2 . В частности, эффективность окисления может быть существенно увеличена использованием системы Фентона, где катализатором являются ионы Fe^{2+} .

В случае окисления дигидроксикоричной кислоты предпочтительно использовать в качестве катализатора анодногенерируемый озон. Этот метод является довольно эффективным, поскольку позволяет получать все необходимые реагенты при проведении электролиза в одной электрохимической ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами и не требует дополнительного введения в раствор каких-либо реагентов. На аноде из платинированного титана образуется озон-кислородная смесь, которая подается на катод из углеродного войлока. Образующаяся при восстановлении кислорода перекись водорода (на катоде) взаимодействует с озоном, генерируя кислородсодержащие радикалы



Основные результаты, полученные при окислении ДНСА этим методом представлены на рис. 4 (кр. 3) и рис. 5,б (кр. 1). Следует отметить, что ДНСА не претерпевает никаких изменений во времени, если вместо озон-кислородной смеси на катод подавать только O_2 . В этом случае образующаяся на катоде перекись водорода не вступает в химические реакции с органическими веществами.

Данные, приведенные на рис. 4 позволяют сравнить эффективность всех трех методов окисления при одинаковых условиях. Метод вторичного химического окисления электрохимически генерируемыми озоном и перекисью водорода оказывается наиболее эффективным. Этот вывод остается в силе даже, если процесс химического окисления озона проводить при значительно больших концентрациях озона. Формально скорость первичной конверсии кислоты в последнем случае несколько выше. Однако, как показывают более длительные измерения, из-за медленного окисления окрашенных промежуточных продуктов содержание общего органического углерода после 120 мин окисления оказывается в 1,5–1,7 раза выше, чем при химическом окислении электрохимически генерированными озоном и перекисью водорода.

Как уже было указано, озон является ката-

лизатором разложения перекиси водорода, что приводит к дополнительному количеству гидроксил-радикалов в растворе. В данном способе окисления ДНСА может окисляться как радикалами, образующимися при разложении озона и перекиси водорода [13–15], так и при прямом взаимодействии с молекулой озона. Последний маршрут вероятно более предпочтителен в начальное время реакции, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 4, кр.2, 3) – в первые 30 мин реакции кинетические кривые практически не отличаются для двух различных методов химического окисления. Механизм исследуемого процесса, скорее всего, подобен окислению п-кумаровой кислоты, где атака молекулы озона на акриловую двойную связь является первой стадией процесса [12]. Когда концентрация органического соединения снижается, окисление кислородсодержащими радикалами становится преобладающим процессом, что ведет к более эффективному и полному окислению ДНСА при низких концентрациях.

Таким образом, было исследовано окисление транс-3,4-дигидроксикоричной кислоты при различных условиях, в частности, когда электрохимически генерированный озон выступал в качестве потенциального окислителя.

Анодное окисление дигидроксикоричной кислоты является сложным процессом, природа которого зависит от потенциала электрода. При относительно низких анодных поляризациях скорость процесса зависит от перемешивания, что, скорее всего, обусловлено замедленным подводом органического вещества к электроду. В этом случае образуется один продукт электролиза, который адсорбируется на электроде. При более высоких потенциалах скорость процесса не зависит от перемешивания раствора. Процесс протекает на фоне основной реакции выделения кислорода с участием адсорбированных на электроде кислородсодержащих радикалов, образующихся при анодном разряде воды. Химическое окисление ДНСА озоном идет как за счет прямого взаимодействия с молекулами O_3 , так и по радикальному механизму при разложении озона или перекиси водорода. Последний маршрут становится более предпочтительным при достаточно высоких значениях рН растворов. Полученные результаты указывают на то, что при одинаковых условиях проведения различных способов окисления наиболее эффективным является разрушение органических веществ электрохимически генерируемыми озоном и перекисью водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитрикова Л.В., Коптева Л.В., Фадеева Т.М. Закономерности электрохимического окисления некоторых

- производных фенола // Вісник Дніпропетр. ун-ту. – 2006. – Вип.6. – С.56-61.
2. *Wang Yin-Tin*. Water pollution by aromatic compounds // *Water Environ. Res.* – 1992. – Vol.64. – № 3. – P.268-275.
3. *Distribution* of some pollutants in industrial water / Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol.36. – № 6. – P.638-644.
4. *Fleszar B., Ploszynska J.* An attempt to define benzene and phenol electrochemical oxidation mechanism // *Electrochim. Acta.* – 1985. – Vol.30. – № 1. – P.31-42.
5. *Getoff N.* Peroxyl Radicals. – Chichester: Wiley Interscience, 1997. – 498 p.
6. *Staelin J., Buehler R.E., Hoigne J.* Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO₄ as chain intermediates // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol.88. – № 24. – P.5999-6004.
7. *Ozonation* of phenol in water studied by electron tunneling / Skarlatos Y., Barker R.C., Haller G.L. et al. // *J. Phys. Chem.* – 1975. – Vol.79. – № 24. – P.2587-2592.
8. *Chemical* interration of ozone with some phenolic compounds / Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L. et al. // *Toxicol. and Environ. Chem.* – 1994. – Vol.46. – № 1. – P.37-44.
9. *Hoigne J., Bader H.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non-dissociating organic compounds // *Water Res.* – 1983. – Vol.17. – № 2. – P.173-183.
10. *Hoigne J., Bader H.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – II. Dissociating organic compounds // *Water Res.* – 1983. – Vol.17. – № 2. – P.184-194.
11. *Ozonation* of organic compounds. 2. Ozonation of phenol in water / Yamamoto Y., Hiki E., Shiokawa H. et al. // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol.44. – № 13. – P.2137-2142.
12. *Andreozzi R., Caprio V., D'Amore M.G.* p-Coumaric acid abatement by ozone in aqueous solution // *Water Res.* – 1995. – Vol.29. – № 1. – P.1-6.
13. *Feng J., Johnson D.C.* Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: titanium substrates for pure and doped lead dioxide films // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol.138. – № 11. – P.3328-3337.
14. *Electrocatalysis* of anodic oxygen-transfer reactions. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to study of pure and bismuth-doped beta-lead dioxide film electrodes / Larew L.A., Gordon J.S., Yun-Lin Hisao et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – Vol.137. – № 10. – P.3071-3078.
15. *Gerischer H., Heller A.* Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – Vol.139. – № 1. – P.113-118.

Поступила в редакцию 5.03.2013