STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, 2016, nr.6(96)
Seria "Ştiinţe reale şi ale naturii" ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X p.170-177

CZU: 621.3.035: 665.7

STABILIREA PROPRIETĂŢILOR ACIDO-BAZICE ALE CĂRBUNILOR ACTIVI

Raisa NASTAS, Vasile RUSU, Tudor LUPAŞCU

Institutul de Chimie al AŞM

Au fost precizate unele aspecte metodologice ale tehnicilor de titrare vizuală (metoda Boehm) şi electrometrică (titrări alcalimetrice şi acidimetrice) pentru stabilirea proprietăţilor acido-bazice ale adsorbanţilor carbonici. Pe suprafaţa cărbunilor activi obţinuţi prin metoda fizico-chimică predomină grupările funcţionale bazice, pentru determinarea conţinutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice acidimetrice. De rând cu grupările bazice, pe suprafaţa acestor cărbuni există şi grupări funcţionale acide, pentru determinarea lor fiind recomandată metoda titrării pH-metrice indirecte. Pe suprafaţa cărbunilor activi obţinuţi prin metoda chimică predomină grupările funcţionale acide, pentru determinarea conţinutului lor fiind recomandă metoda titrării conductometrice alcalimetrice. Pentru determinarea grupărilor bazice pe suprafaţa acestor cărbuni se recomandă metoda titrării pH-metrice indirecte.

Cuvinte-cheie: *cărbuni activi, grupări funcţionale, chimia suprafeţei, titrare electrochimică.*

EVALUATION OF ACTIVE CARBONS ACID-BASIC PROPERTIES

The methodological peculiarities of visual titration method (Boehm method) and electrometric (alkalimetric and acidimetric titrations) for researching of acid-basic properties of carbonaceous adsorbents have been specified. On the surface of active carbons obtained by physical-chemical method of activation the basic sites predominate being recommended acidimetric conductometric titration for their determination. Besides of such groups there are also acidic sites being recommended alkalimetric pH-metric back titration for their determination. On the surface of active carbons obtained by chemical activation the acidic groups predominate being recommended alkalimetric conductometric titration for their determination. Besides of such groups there are also basic sites being recommended acidimetric pH-metric back titration for their determination.

Keywords: *active carbons, functional group, surface chemistry, electrochemical titration.*

Introducere

Graţie structurii poroase foarte dezvoltate, cărbunii activi manifestă proprietăţi sorbtive pronunţate, având un spectru foarte larg de aplicare în calitate de adsorbanţi carbonici. De rând cu cercetările structurii poroase şi privind proprietăţile „clasice" de suprafaţă ale acestor adsorbanţi, în ultimele decenii se înregistrează concentrarea atenţiei cercetătorilor asupra studierii chimiei suprafeţei acestor solide, constatându-se noi proprietăţi, specifice, de suprafaţă, de exemplu: proprietăţi catalitice sau de schimbători de ioni [1]. Reactivitatea chimică a cărbunilor este cauza prezenţei valenţelor nesaturate (poziţiilor active) pe marginile planurilor aromatice sau a „straturilor grafitice". Raportul acestor poziţii active la totalul de atomi de carbon inerţi în straturile de grafit creşte pe măsura majorării suprafeţei solidului. Prezenţa heteroatomilor (de exemplu, a oxigenului, hidrogenului sau azotului) şi a diferitelor grupări funcţionale acido-bazice de asemenea influenţează proprietăţile de suprafaţă ale cărbunilor activi.

Pe suprafaţa cărbunilor activi pot fi prezente atât grupări acide, cât şi bazice, în proporţii diferite, în funcţie de materia primă şi metoda de activare. Prezenţa grupărilor funcţionale pe suprafaţă (de exemplu, carboxilice, fenolice, lactonice etc.) este considerată sursa centrelor (poziţiilor) acide, în vreme ce poziţiile bazice sunt postulate ca fiind centre bazice de tip *Lewis* asociate structurii însăşi a cărbunilor [2].

De fapt, există încă anumite incertitudini în interpretările proprietăţilor acido-bazice ale cărbunilor. Grupările funcţionale pe suprafaţa cărbunilor microporoşi sunt supuse, foarte probabil, unei game largi de interacţiuni inter- şi intramoleculare, incluzând efecte inductive, mezomerice, tautomerice, sterice, inclusiv prin formarea legăturilor de hidrogen [3]. Asemenea interacţiuni pot modifica atât de puternic caracterul acido-bazic *Brönsted* al grupărilor funcţionale, încât ele propriu-zis pierd asemănarea grupărilor din compuşii chimici corespunzători. În consecinţă, este de presupus o distribuire continuă a proprietăţilor acido-bazice ale suprafeţei pentru fiecare tip de grupări funcţionale şi în majoritatea cazurilor domeniile mărimilor pK ale diferitelor grupări pot fi parţial suprapuse.

Un rol aparte aparţine efectului inductiv. Tăria acidică a grupărilor carboxilice pe suprafaţa cărbunilor este afectată în mare măsură de natura grupărilor vecine [4]. În general, grupările cu o afinitate (electronegativitate)

© Universitatea de Stat din Moldova, 2016

mai mare pentru electroni (electron-acceptoare, de exemplu: grupările hidroxilice, carbonilice) măresc aciditatea grupărilor carboxilice. Astfel, mărimile pK în şirul acizilor acetic – hidroxiacetic – oxoacetic sunt clasate în şirul 4,75 – 3,83 – 3,30; altfel spus, se modifică tăria grupărilor carboxilice spre un grad mai puternic acid.

Tradiţional, pentru determinarea grupărilor funcţionale acide pe suprafaţa cărbunilor activi se foloseşte metoda de titrare Boehm, care constă în contactarea mostrelor de cărbune cu soluţii bazice de diferită tărie [5-9]. În linii generale, soluţia bazică neutralizează complet doar acele grupări acide, care sunt mai puternic disociate decât acidul conjugat al bazei utilizate. Se presupune că bicarbonatul de sodiu (pK 6,37) neutralizează doar grupele acide puternice, fiindu-le atribuite grupările carboxilice în general, uneori specificându-se ca fiind grupări carboxilice „puternic acide" [10]. Carbonatul de sodiu (pK 10,25) neutralizează primele grupări şi grupările acide mai slabe, fiind atribuite în general grupărilor carboxilice şi lactonice sau specificându-se ca fiind grupări carboxilice „puternic acide şi slab acide". Definirea „puternic sau slab acide" este în sens relativ, în contextul, cum s-a menţionat, modificării tăriei grupărilor carboxilice spre un grad mai puternic acid, de exemplu, graţie efectului inductiv al grupărilor vecine. Hidroxidul de sodiu (pK 15,74) neutralizează primele două grupări acide, precum şi grupările acide fenolice, cele mai slabe. Utilizând etilat de sodiu, pot fi determinate şi grupările carbonilice. În ansamblu, prin metoda Boehm pot fi determinate 4 tipuri de grupări acide, schematic fiind divizate în grupări carboxilice „puternic acide", carboxilice „moderat acide", hidroxi-fenolice şi carbonilice (Fig.1). Grupările de tipul 2 sunt prezente, de regulă, sub formă de hidroxi-lactone, astfel că între grupările de tipul 2 şi 4 se presupune existenţa unei relaţii strânse. În cazul insuficienţei apei la oxidarea cărbunilor activi, mai probabil, se formează grupările de tipul 1. În rezultatul hidratării, gruparea de tipul 1 se transformă în structura de tipul 2, incluzând grupări carboxilice, hidroxi-fenolice şi inelul tetragonic lactonic. Ultimul, în anumite condiţii (de exemplu, sub acţiunea soluţiei bazice (Na_2CO_3)), se poate regrupa în structură chinonică, formându-se încă o grupare carboxilică, ceea ce explică, conform [6], aciditatea diferită a grupărilor carboxilice pe suprafaţa cărbunilor activi oxidaţi.

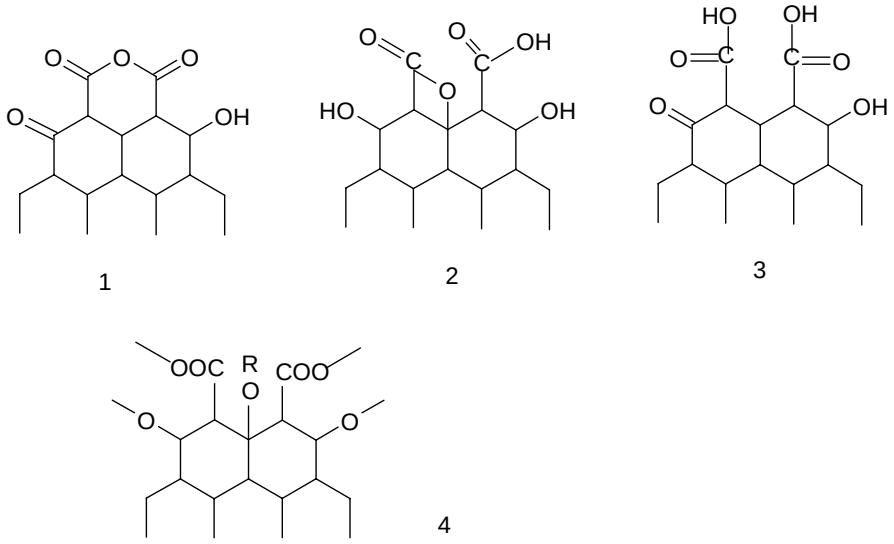


Fig.1. Grupări funcţionale acide pe suprafaţa cărbunilor activi, conform Boehm [6].
1 – grupări carbonilice, 2 – grupări hidroxi-fenolice şi lactonice, 3 – grupări carboxilice şi hidroxi-fenolice, 4 – grupări carboxilice „puternic acide".

De rând cu titrările efectuate în mod obişnuit, vizuale cu diferite baze în prezenţa indicatorilor, au fost întreprinse numeroase cercetări în vederea utilizării metodelor fizice şi fizico-chimice pentru determinarea proprietăţilor acido-bazice ale cărbunilor activi [11]. Tentativele de aplicare a titrărilor pH-metrice directe pentru determinarea grupărilor acide au dus, până nu demult, la rezultate nesatisfăcătoare, cauza considerându-se stabilirea foarte lentă a echilibrului de schimb ionic. Cercetările în această direcţie s-au intensificat în ultimele decenii, mai cu seamă graţie dezvoltării tehnicilor instrumentale şi implicării tehnicilor computerizate.

Prezintă interes, de asemenea, aplicarea titrărilor conductometrice pentru determinarea grupărilor acide pe suprafaţa cărbunilor activi. Mai frecvent, titrările conductometrice se dovedesc a fi mai eficiente, curbele de titrare având puncte de flexiune distinctive, spre deosebire de titrările pH-metrice. Rezultate mai reuşite, în

concordanţă cu titrările după Boehm, au fost obţinute titrând conductometric cu soluţie de $NaOCH_3$ în alcool metilic [5,10].

Scopul prezentei lucrări a fost precizarea unor aspecte metodologice ale tehnicilor de titrare vizuală (metoda Boehm) şi electrometrică (titrări alcalimetrice şi acidimetrice) pentru stabilirea proprietăţilor acido-bazice ale adsorbanţilor carbonici.

Material şi metode

Material

În cercetare au fost folosiţi cărbuni activi obţinuţi din diferite materii vegetale (sâmburi de prune şi piersici, coji de nuci), prin metoda fizico-chimică (cu vapori de apă, anhidridă sulfuroasă sau soluţie amoniacală), prin metoda chimică (cu acid fosforic), de asemenea modificaţi prin oxidare cu acid azotic [12,13].

Metode

Aplicarea metodei Boehm

Pentru determinarea grupărilor acide pe suprafaţa adsorbanţilor carbonici sunt utilizate soluţiile bazice propuse în metoda Boehm, cu anumite precizări metodologice referitor la condiţiile de contactare şi procedeul de analiză a soluţiilor de echilibru.

Procedura determinării grupărilor funcţionale acide pe suprafaţa cărbunilor activi prin metoda Boehm include contactarea mostrelor cu soluţii bazice de 0,05 N de $NaHCO_3$, Na_2CO_3 sau NaOH, separarea supranatantului şi titrarea lui. Titrarea se efectuează indirect, în alicote de supranatant adăugând surplus de soluţie 0,05 N HCl. În continuare soluţia se fierbe sau se barbotează azot sau argon pentru eliminarea CO_2 şi se titrează surplusul de acid cu soluţie 0,05 N NaOH în prezenţa fenolftaleinei ca indicator [5-7,14]. Folosind pentru titrarea grupărilor funcţionale acide etilatul de sodiu în alcool etilic (bază mai puternică decât NaOH) se titrează şi grupările carbonilice (grupări aprotonice) cu formare de săruri de sodiu ale hemiacetalilor. Boehm şi col. au găsit că în reacţia dintre etilatul de sodiu şi grupările carbonilice pe suprafaţa cărbunilor activi se leagă cantităţi echivalente de ioni de sodiu şi etilat [5]. Deşi Boehm şi col. au propus determinarea grupărilor carbonilice prin neutralizare cu etilat de sodiu, nu au prezentat detalii experimentale.

Etapa de neutralizare cu surplus de acid a cantităţii reziduale din surplusul de bază adăugată iniţial prezintă, propriu-zis, o operaţiune de estimare a alcalinităţii supranatantului, care însă în metoda Boehm va fi elucidată indirect la etapele corespunzătoare de calcul. Prin urmare, mai rezonabilă pare varianta de determinare directă a alcalinităţii totale a supranatantului după contactare cu mostra de cărbune. În acest mod se evidenţiază semnificaţia fizico-chimică a mărimii alcalinităţii totale şi capacitatea proton-acceptor a speciilor rezultante la contactarea adsorbanţilor carbonici cu soluţii bazice. Alcalinitatea unei soluţii apoase prezintă capacitatea speciilor componente de a accepta protoni, altfel spus – de a lega cantităţi echivalente de acid tare [15]. Asemenea componente în soluţie sunt ionii de hidroxil şi anionii acizilor slabi, de exemplu: bicarbonaţi, carbonaţi, fosfaţi, silicaţi. Cantitatea de acid tare necesară pentru neutralizarea acestor ioni prezintă alcalinitatea totală.

Procedura determinării grupărilor acide pe suprafaţa adsorbanţilor carbonici prin metoda Boehm în varianta propusă este următoarea. Mostrele de cărbuni activi sunt mărunţite şi cernute prin site, pentru prelevarea fracţiunilor granulometrice supuse cercetărilor. Pentru evaluarea grupărilor carboxilice „puternic acide", într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 5 mL soluţie de 0,05 N $NaHCO_3$ şi 50 mL de apă distilată. Contactarea se efectuează la agitare pe agitator cu platformă timp de mai multe zile, până la stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafaţa cărbunilor. Prima probă se agită timp de 2-3 ore, se lasă static peste noapte, continuând agitarea încă 2-3 ore a doua zi, considerând în linii generale timpul de contactare de 24 ore. Proba a doua se contactează în modul descris deja 48 de ore, proba a treia 36 de ore ş.a.m.d., pentru a estima timpul optim de neutralizare a grupărilor acide pe suprafaţa cărbunilor. După contactare, suspensiile sunt centrifugate, analizând în supranatant concentraţia de echilibru a soluţiei bazice prin determinarea alcalinităţii ei totale. Paralel, se efectuează determinarea alcalinităţii totale a soluţiei bazice iniţiale, folosite pentru contactare cu mostrele de adsorbant. Determinarea alcalinităţii totale se efectuează conform procedeului recomandat de Organizaţia Mondială a Sănătăţii pentru stabilirea alcalinităţii apelor naturale, prin titrare directă cu soluţie 0,05 N HCl în prezenţa indicatorului fenolftaleină (determinând la această etapă alcalinitatea carbonată), continuând apoi titrarea în prezenţa indicatorului metiloranj (virarea culorii de la galben la oranj, la pH-ul 4,5), determinând astfel alcalinitatea totală [15].

STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, 2016, nr.6(96)
Seria "Științe reale și ale naturii" ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X p.170-177

Cantitatea grupărilor acide pe suprafața cărbunilor (Cα, mechiv/g), neutralizate cu soluție de $NaHCO_3$, se calculează conform expresiei aplicate în cazul cercetării adsorbției din soluții [16]:

$$C\alpha = \frac{(Alc_o - Alc_e)\cdot V}{m}, \quad (1)$$

unde: Alc_o reprezintă alcalinitatea totală a soluției bazice inițiale (mechiv/L), Alc_e – alcalinitatea totală a soluției bazice de echilibru în supranatant după contactare (mechiv/L), V – volumul soluției pentru contactare (0,055 L), m – masa cărbunelui cercetat (g).

Pentru evaluarea grupărilor carboxilice şi lactonice (sau a grupărilor carboxilice „puternic acide şi slab acide"), într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 10 mL soluție 0,1 N Na_2CO_3 şi 50 mL de apă distilată. Contactarea şi determinarea alcalinității totale se efectuează în modul descris, calculând cantitatea grupărilor acide neutralizate cu soluție de Na_2CO_3 conform expresiei (1), volumul soluției pentru contactare în acest caz fiind 0,06 L.

Pentru evaluarea cantității totale a grupărilor carboxilice, lactonice şi fenolice, într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă 20 mL soluție 0,05 N NaOH şi 50 mL de apă distilată. Contactarea şi determinarea alcalinității totale se efectuează în modul descris, calculând cantitatea grupărilor acide neutralizate cu soluție de NaOH conform expresiei (1), volumul soluției în acest caz fiind 0,07 L.

Pentru evaluarea conținutului de grupări carbonilice (aprotonice), într-o serie de probe paralele a câte 0,1 g se adaugă soluție alcoolică de etilat de sodiu NaOEt (de diferite concentrații: 0,02; 0,05; 0,07; 0,09 N), volumul total fiind 0,05 L. După stabilirea echilibrului (contactare-agitare) se determină concentrația etilatului de sodiu la echilibru prin titrare directă cu soluție 0,05 N HCl în prezența indicatorilor fenolftaleină şi metiloranj.

Aplicarea titrărilor electrometrice

Titrările potențiometrice (pH-metrice) se efectuează, de regulă, în soluții de suport în prezența electroliților indiferenți, pentru menținerea tăriei ionice constante. În aceste scopuri, titrările se efectuează, mai frecvent, în prezența $NaNO_3$ sau NaCl în concentrații de la 0,01 M până la 1 M [12,16]. De fapt, prezența diferitelor concentrații ale electroliților şi posibilele influențe asupra sistemului sunt încă insuficient elucidate [17]. Cercetările efectuate evidențiază condițiile optime de efectuare a titrărilor electrometrice, în vederea stabilirii proprietăților acido-bazice ale cărbunilor activi.

Pentru titrări alcalimetrice (cu NaOH în cazul determinării grupărilor acide) sau acidimetrice (cu HCl sau HNO_3 în cazul determinării grupărilor bazice pe suprafața cărbunilor) sunt preparate suspensii apoase cu un conținut de 0,1-0,2 g probă în 50-60 mL suspensie, în prezența electrolitului de suport $NaNO_3$ 0,1 M. Mostrele de cărbune sunt amestecate pe agitator cu platformă timp de două zile, pentru umectarea granulelor cărbunelui şi stabilirea echilibrului la interfața solid-lichid. Titrarea se efectuează în atmosferă inertă, barbotând argon prin suspensie timp de 1 oră înainte de titrare şi în timpul titrării, pentru diminuarea influenței CO_2. A fost utilizată instalația de titrare T-108 (St. Petersburg, Rusia), perfectată pentru titrări conductometrice sau pH-metrice, dotată cu dozator automat (viteza de dozare a titrantului fiind de 0,23 mL/min) şi recordere electronice pentru înregistrarea curbelor conductometrice sau, în cazul titrărilor potențiometrice, a curbelor de pH integrale şi, paralel, a curbelor diferențiale de titrare. Condițiile de titrare alese sunt asemănătoare celor folosite la cercetarea proprietăților acido-bazice ale mineralelor argiloase, solurilor şi ale sedimentelor sistemelor acvatice [18]. Exactitatea măsurării curbei de pH în aşa mod creşte esențial. În plus, curbele diferențiale dau posibilitatea de a obține unele informații suplimentare, de exemplu: de a determina capacitatea de tamponare a analitului (cărbunilor activi) [18,19]. Aparatura: conductometru OK/102 (Ungaria), pH-metru EV-74 (Gomely, Bielorusia).

Rezultate şi discuții

O etapă importantă, ce precede etapa de determinare a grupelor funcționale prin metode de titrare vizuală şi electrometrică, este selectarea fracțiunii granulometrice de lucru, cât mai reprezentativă şi omogenă pentru mostra de cărbune activ studiat [16,20].

Aplicarea metodei Boehm

Timpul optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafața cărbunilor activi trebuie determinat individual pentru fiecare mostră în parte, deoarece acest parametru depinde atât de fracțiunea granulometrică selectată, cât şi de tipul porozității adsorbantului. Timpul de neutralizare a grupărilor acide depinde în mare măsură de difuzia agenților bazici în microporii cărbunelui activ [20]. În Figura 2 este prezentată cinetica procesului de neutralizare cu soluții bazice a grupărilor funcționale acide pe suprafața cărbunelui

activ (două fracţiuni granulometrice: 0,14-0,31 mm şi 0,63-1,25 mm), obţinut din sâmburi de prune prin activare fizico-chimică cu vapori de apă şi oxidat în continuare cu acid azotic, prin metoda Boehm în varianta propusă [16]. Timpul optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pe suprafaţa acestui cărbune constituie circa 5 zile.

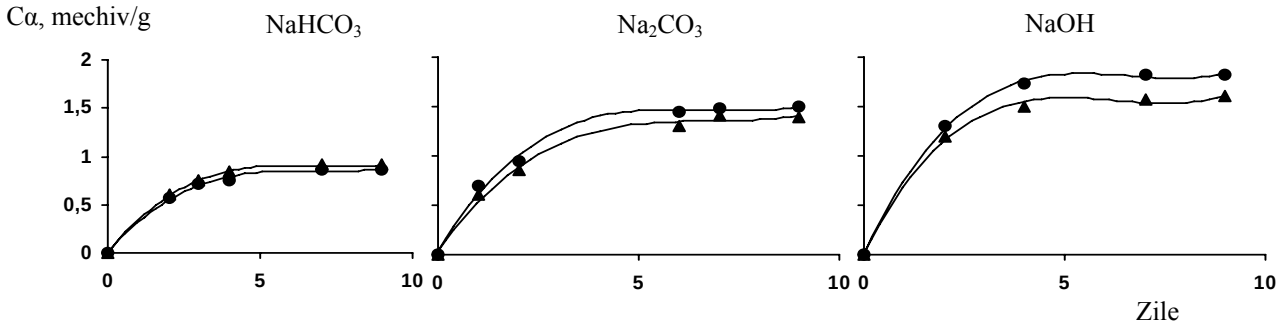


Fig.2. Cinetica procesului de neutralizare cu soluţii bazice a grupărilor funcţionale acide pe suprafaţa cărbunelui activ oxidat, obţinut din sâmburi de prune:
▲ – fracţiunea granulometrică 0,14-0,31 mm;
● – fracţiunea granulometrică 0,63-1,25 mm.

În Tabel sunt prezentate cantitatea şi caracterul grupărilor funcţionale acide pe suprafaţa cărbunelui activ obţinut din sâmburi de piersici prin activare fizico-chimică cu vapori de apă şi oxidat în continuare cu acid azotic. Fracţiunea granulometrică a fost 0,63-1,00 mm, iar echilibrul de neutralizare s-a stabilit după 7 zile de contactare-agitare. Conţinutul total de grupări acide (titrate cu NaOH) atinge 2,33 mechiv/g, dintre care 0,97 mechiv/g sau 42% din totalul grupărilor acide constituie grupările carboxilice „puternic acide" (titrate cu soluţie de $NaHCO_3$) (*a se vedea* Tabelul). Conţinutul grupărilor lactonice şi/sau carboxilice „slab acide", determinate din diferenţa titrărilor [Na_2CO_3-$NaHCO_3$], atinge 0,40 mechiv/g sau 17% din totalul grupărilor acide. Astfel, cca 60% din totalul de grupări funcţionale acide, formate în procesul oxidării pe suprafaţa cărbunelui activ, sunt grupări carboxilice de diferită tărie, restul aparţine grupărilor fenolice (0,96 mechiv/g, determinate din diferenţa titrărilor [NaOH-Na_2CO_3]). Folosind pentru titrarea grupărilor funcţionale acide etilatul de sodiu (NaOEt) în alcool etilic (bază mai puternică decât NaOH) se titrează şi grupările carbonilice (grupări aprotonice (Fig.3)). Pe suprafaţa acestui cărbune se găsesc cca 2,3 mechiv/g grupări protonogene (titrate cu soluţie NaOH) şi cca 1,5 mechiv/g grupări aprotonice (determinate din diferenţa [NaOEt–NaOH]) (*a se vedea* Tabelul).

Tabel

Determinarea grupărilor funcţionale pe suprafaţa cărbunelui activ obţinut din sâmburi de piersici prin activare fizico-chimică cu vapori de apă şi oxidat cu acid azotic (fracţiunea 0,63-1,00 mm). Metoda Boehm modificată

Cantitatea grupărilor funcţionale, mechiv/g				Caracterul grupărilor acide, mechiv/g				
Titrant				Carboxilice			Fenolice	Carbonilice
$NaHCO_3$	Na_2CO_3	NaOH	NaOEt	Puternic acide	Slab acide	Suma		
0,97±0,01	1,37±0,07	2,33±0,07	3,80±0,03	0,97	0,40	1,37	0,96	1,47

În cazul folosirii soluţiei de etilat de sodiu în calitate de titrant, trebuie de remarcat că, pe măsura măririi concentraţiei iniţiale de contactare, aparent se majorează valoarea conţinutului grupărilor acide determinate, din cauza denaturării raportului echivalenţilor. Pentru titrări se recomandă a folosi soluţii alcoolice de etilat de sodiu (0,025 N) în concentraţii mici, deoarece concentraţia mică favorizează disocierea moleculelor de etilat de sodiu.

STUDIA UNIVERSITATIS MOLDAVIAE, 2016, nr.6(96)
Seria "Științe reale și ale naturii" ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X p.170-177

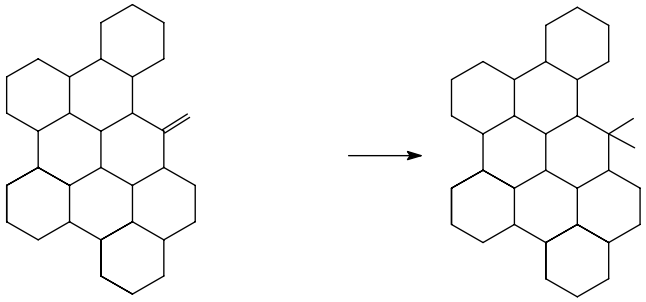


Fig.3. Prezentarea schematică a interacțiunii dintre etilatul de sodiu şi grupările carbonilice de pe suprafața cărbunilor activi.

Aplicarea titrărilor electrometrice

Pe suprafața cărbunilor activi pot fi prezente atât grupări acide, cât şi bazice, în proporții diferite, în funcție de materia primă şi metoda de activare [12,13]. Prin metoda fizico-chimică de activare cu vapori de apă, anhidridă sulfuroasă sau soluție amoniacală se obțin cărbuni activi cu suprafața bazică, iar prin metoda de activare chimică cu acid fosforic sau acid sulfuric se obțin cărbuni activi cu suprafața acidă [12,13].

Titrările electrometrice, efectuate în diferite variante, se dovedesc a fi destul de eficiente pentru evaluarea conținutului grupărilor funcționale (acide sau bazice). Pentru determinarea grupărilor funcționale bazice pe suprafața cărbunilor activi bazici se propune a utiliza titrări conductometrice acidimetrice în condițiile descrise. În Figura 4 este prezentată curba de titrare conductometrică cu HCl a cărbunelui activ obținut din sâmburi de piersici prin activare fizico-chimică cu anhidridă sulfuroasă [16]. Curba de titrare indică un singur punct de flexiune, sugerând prezența pe suprafața adsorbantului cercetat a grupărilor bazice având natură chimică destul de apropiată. Pentru determinarea grupărilor acide pe suprafața acestor cărbuni, se propune efectuarea titrărilor pH-metrice indirecte cu NaOH. În acest scop, se adaugă surplus de soluție de HCl, pentru neutralizarea grupărilor bazice pe suprafața cărbunelui şi, după stabilirea echilibrului timp de 2-3 ore, suspensia este titrată pH-metric cu soluție de NaOH. Curba de pH indică distinct titrarea surplusului de acid tare (prima flexiune), în continuare urmând titrarea grupărilor acide pe suprafața cărbunelui activ (Fig.4).

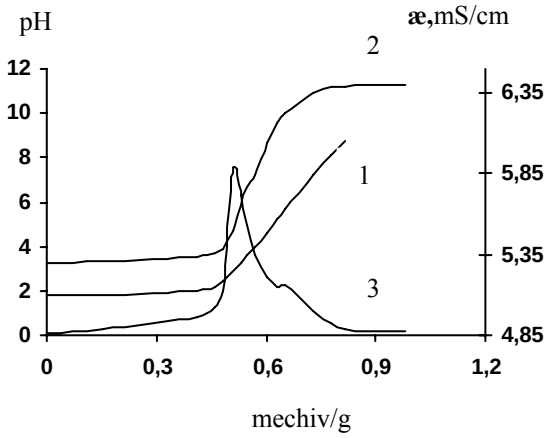


Fig.4. Titrare conductometrică cu HCl (curba 1) a cărbunelui activ obținut din sâmburi de piersici prin activare cu anhidridă sulfuroasă. Titrare pH-metrică indirectă cu NaOH (2 – curba integrală, 3 – curba diferențială).

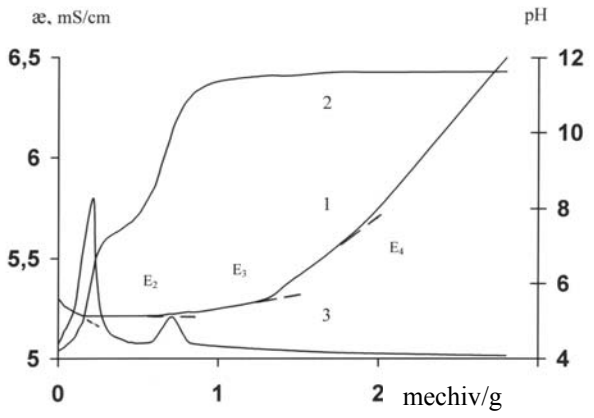


Fig.5. Titrare alcalimetrică cu NaOH a cărbunelui activ obținut din coji de nuci prin activare chimică cu acid fosforic. Curbele conductometrică (1) şi pH-metrice (2 – curba integrală, 3 – curba diferențială).

Pentru determinarea conținutului de grupări funcționale acide pe suprafața cărbunilor activați acizi (obținuți prin metoda chimică) se propune efectuarea titrărilor conductometrice alcalimetrice. În Figura 5 este prezentată curba de titrare conductometrică a cărbunelui activ, obținut din coji de nuci prin activare chimică cu acid fosforic [16]. Curba de pH indică prezența a două tipuri de grupări funcționale acide, în vreme ce din curba

conductometrică se disting 4 tipuri de grupări funcţionale acide pe suprafaţa cărbunelui activ. Se constată o concordanţă bună a cantităţilor primelor două tipuri de grupări acide pe suprafaţa adsorbantului, determinate din titrări conductometrice şi pH-metrice.

Însă, de rând cu prezenţa grupărilor acide, pe suprafaţa cărbunilor activaţi prin metoda chimică există şi anumite cantităţi de grupări funcţionale bazice. Pentru determinarea conţinutului lor, se propune efectuarea titrărilor pH-metrice indirecte cu HCl. În acest scop, se adaugă surplus de soluţie de NaOH, pentru neutralizarea grupărilor acide şi, după stabilirea echilibrului timp de 2-3 ore, suspensia este titrată pH-metric cu soluţie de HCl. Curba de pH indică distinct titrarea surplusului de bază tare (prima flexiune), în continuare urmând titrarea grupărilor bazice pe suprafaţa cărbunelui activ (Fig.5) [16].

Concluzii

1. Au fost precizate unele aspecte metodologice ale tehnicii de titrare Boehm: (i) prin determinarea timpului optim pentru stabilirea echilibrului de neutralizare a grupărilor acide pentru fiecare mostră de cărbune activ cercetat; (ii) prin determinarea directă a alcalinităţii totale a supranatantului; (iii) prin folosirea etilatului de sodiu pentru determinarea grupărilor carbonilice pe suprafaţa cărbunilor.
2. Au fost evidenţiate particularităţile metodologice, fiind recomandate modificări şi perfecţionarea metodelor instrumentale electrometrice, incluzând titrări pH-metrice şi conductometrice, pentru determinarea grupărilor funcţionale acide şi bazice pe suprafaţa cărbunilor activi.
3. Pe suprafaţa cărbunilor activi obţinuţi prin metoda fizico-chimică predomină grupările funcţionale bazice, pentru determinarea conţinutului lor fiind recomandată metoda titrării conductometrice acidimetrice. De rând cu grupările bazice, pe suprafaţa acestor cărbuni există şi grupări funcţionale acide, pentru determinarea lor fiind recomandată metoda titrării pH-metrice indirecte, titrând alcalimetric surplusul de acid adăugat pentru neutralizarea grupărilor bazice.
4. Pe suprafaţa cărbunilor activi obţinuţi prin metoda chimică predomină grupările funcţionale acide, pentru determinarea conţinutului lor fiind recomandă metoda titrării conductometrice alcalimetrice. Pentru determinarea grupărilor bazice pe suprafaţa acestor cărbuni, se recomandă metoda titrării pH-metrice indirecte, titrând acidimetric surplusul de bază adăugat pentru neutralizarea grupărilor acide.

Referinţe:

1. BENADI, H., BANDOSZ, T.J., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J.A., ROUZAUD, J.N., LEGRAS, D., BEGUIN, F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. In: *Carbon*, 2000, vol.38, p.669-674.
2. BARTON, S.S., EVANS, M.J., HALLIOP, E., MACDONALD, J.A.F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. In: *Carbon*, 1997, vol.35, p.1361-1366.
3. CONTESCU, A., CONTESCU, C., PUTYERA, K., SCHWART, J.A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. In: *Carbon,* 1997, vol.35, p.83-94.
4. MORENO-CASTILLA, C., LOPEZ-RAMON, M.V., CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. In: *Carbon*, 2000, vol.38, p.1995-2001.
5. BOEHM, H.P. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. In: *Carbon*, 1994, vol.32, p.759-769.
6. BOEHM, H.P, DIEL, E., HECK, W., SAPPOK, R. Surface oxides of carbon. In: *Angewante Chemie International Edition*, 1964, vol.3, p.669-677.
7. BOEHM, H.P. Chemical Indentification of Superficial Groups. In: *Advances in Catalysis*, New York: Academic Press, 1966, p.179-274.
8. BOEHM, H. Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies. In: *Adsorption by carbons*. BOTTANI EDUARDO, J., TASCO´N JUAN, M.D. (eds). Amsterdam: Elsevier, 2008. p.301-27.
9. SEREDYCH, M., HULICOVA-JURCAKOVA, D., LU, G.Q., BANDOSZ, T.J. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. In: *Carbon*, 2008, vol.46, p.1475-88.
10. SALAME, I.I., BANDOSZ, T.J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol.240, p.252-8.
11. MENENDEZ, J.A., XIA, B., PHILLIPS, J., RADOVIC, L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of active carbon: Microcalorimetric, electrochemical, and thermal desorption probes. In: *Langmuir*, 1997, vol.13, p.3414-3421.

12. NASTAS, R., RUSU, V., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPAŞCU, T. Modificarea structurii chimice a suprafeței cărbunilor activi vegetali. În: *Revista de Chimie* (Bucureşti), 2008, vol.59, p.159-164.
13. LUPASCU, T., PETUKHOVA, G.A., NASTAS, R., POLYAKOV, N.S. Pore structure and adsorption properties of stone active carbons prepared by physicochemical and chemical activation methods. In: *Rus. Chem. Bull.*, 2006, vol.55, p.770-775.
14. GOERTZEN, S.L., THERIAULT, K.D., OICKLE, A.M., TARASUK, A.C., ANDREAS. H.A. Standardization of the Boehm titration: Part I. CO_2 expulsion and endpoint determination. In: *Carbon*, 2010, vol.48, p.1252-1261.
15. MADERA, V., ALLEN, H.E., MINEAR, R.A. Non-metallic Constituents. In: *Examination of Water for Pollution Control*, A Reference Handbook, M. J. Sues, Wold Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark (Eds.), 1st Edition, Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press, 1982. 310 p.
16. RUSU, V., NASTAS, R., GIURGINCA, M., MEGHEA, A., LUPASCU, T. Chimia suprafeței adsorbanților carbonici. În: *Materialele Simpozionului internațional „Mediul şi Industria"*, Bucureşti, 2007, p.140-145.
17. ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces.* Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1976. 700 p.
18. RUSU, V., LUPAŞCU, T. *Chimia sedimentelor sistemelor acvatice. Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice.* Chişinău: Elena VI, 2004. 272 p.
19. STUMM, W., MORGAN, J.J. *Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters.* Third edition. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1996. 1024 p.
20. OICKLE, A.M., GOERTZEN, S.L., HOPPER, K.R., ABDALLA, Y.O., ANDREAS. H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. In: *Carbon*, 2010, vol.48, p.3313-3322.

Prezentat la 16.10.2016