

**Descriere:**

Invenția se referă la domeniul epurării apelor și anume la micșorarea concentrației de nitriți în apa potabilă.

Este cunoscut că nitrații și nitriții sunt toxici pentru organismul omului. Toxicitatea lor este dublă. În primul rând ionul de nitrit oxidează fierul din molecula hemoglobinei, trecându-l din Fe (II)→Fe(III). Ultimul nu este în stare să lege oxigenul, slăbind funcția de transport a hemoglobinei. În al doilea rând nitriții, nimerind în tractul digestiv, în care mediul este slab acid, interacționează cu aminele, transformându-se în nitrozoamine, care la rândul lor sunt cancerogene și mutagene. De aceea, problema micșorării cantităților de nitriți în apă și produse alimentare este de o mare importanță.

Se cunosc principalele procedee utilizate pentru denitrificarea compușilor de azot din apă: schimbul de ioni, electrodializa, osmoza inversă.

1. Înlăturarea nitriților din apă se bazează pe proprietatea lor de a se oxida cu clor sau cu alți oxidanți până la nitrați. Însă înlăturarea ulterioară a nitraților în cantități mai mari decât 45 mg/l prezintă o problemă foarte dificilă. În acest caz este utilizat procedeul schimbului de ioni cu ajutorul anioniților puternic bazici, de regulă -forma clor-ionică, sulfată sau hidrocarbonată. Procedeul de utilizare a ioniților se bazează pe prepararea diferitor combinații ale acestor forme de ioniți, introduse în săculețe dintr-o masă poroasă și afundate în apă pentru 0,5-30 min.

Numărul de săculețe depinde de concentrația nitriților în apă.

2. Procedeul de electrodiализă. Pentru înlăturarea nitriților și nitraților se utilizează membrane semipermeabile cu o rezistență mică și o înaltă selectivitate. Ele se fabrică, acoperind suprafața unor sorbenți poroși cu 4-benzilpiridină cu grosimea de 0,002 - 0,004 mm.

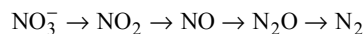
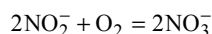
Dezavantajele acestui procedeu constau în selectivitatea joasă a membranelor, necesitatea pregătirii minuțioasă a apei, obținerea unor soluții concentrate, care cer cheltuieli suplimentare pentru prelucrarea și lichidarea lor.

3. Procedeul osmozei inverse. Gradul de înlăturare a nitriților și nitraților prin acest procedeu depinde de presiunea utilizată și de concentrația substanțelor dizolvate. Acest procedeu poate fi utilizat numai pentru tratarea apei ce conține 8-10 mg/l de nitriți.

Dezavantajele constau în necesitatea de prelucrare preliminară a apei pentru excluderea impurificării modulelor și a membranelor, formarea reziduurilor concentrate ș.a.

Cel mai apropiat procedeu după rezultatul tehnic este procedeul biologic cu utilizarea microorganismelor denitrificatoare.

Pentru efectuarea procesului de denitrificare a apei se recomandă ca microorganismele în reactoare să fie immobilizate pe suprafața diferitor materiale. Bioxidarea compușilor minerali de azot până la nitrați [1,2] și bioreducerea lor până la azot are loc conform schemei:



După denitrificarea biologică este necesară prelucrarea suplimentară a apei: aerarea, filtrarea și dezinfectarea. Aceste operații necesită mari cheltuieli de energie, utilaj respectiv, ceea ce constituie un mare dezavantaj al acestui procedeu.

Esența invenției constă în faptul că se propune un procedeu de purificare a apei potabile de nitrit-ion, care include prelucrarea apei cu un reducător, caracterizat prin aceea că în calitate de reducător se utilizează acidul ascorbic (AAs) în următorul raport molar [AAs]: [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] =10:1, purificarea apei efectuându-se timp de 30-40 min.

Rezultatul tehnic al invenției constă în aceea că acidul ascorbic interacționează cu cationul de nitrozoniu, transformându-l în agent neactiv de nitrozare și anume oxidul de azot (II), micșorând concentrația de nitrit-ion în apa potabilă de 10 ori, ceea ce duce la ameliorarea ei, folosind în acest scop mai puține cheltuieli materiale.

Acidul ascorbic, utilizat ca reducător, este un compus, care are o mare importanță vitală pentru organismul omului, de aceea utilizarea lui la tratarea apei potabile este foarte binevenită. Acest procedeu de tratare se bazează pe proprietatea nitriților de a se reduce sub acțiunea reducătorului, aici acidul ascorbic. Datorită acestui proces are loc oxidarea lui până la acidul dehidroascorbic.

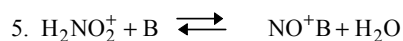
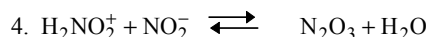
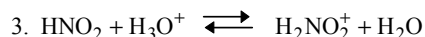
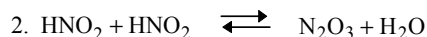
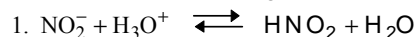
Investigația în literatură face posibilă constatarea că procesul de interacțiune a nitritului cu acidul ascorbic a fost studiat în alt context și anume micșorarea cantității de acid ascorbic sub acțiunea nitrit-ionului.

Invenția propusă se bazează pe studiul cinetic experimental asupra transformării nitriților sub acțiunea acidului ascorbic în funcție de diferiți parametri: [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] [AAs]<sub>0</sub>. Acești parametri au fost variați în următoarele intervale:

$$[\text{NO}_2^-]_0 = (1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/l}, [\text{AAs}]_0 = (1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/l}, \text{pH } 1,0 - 3,5.$$

Studiul variației nitritului în funcție de [H<sup>+</sup>] în intervalul pH 1,0-3,5 ne demonstrează (fig.1), că odată cu creșterea [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> în mediul reactant crește și viteza reacției. Această dependență se poate explica pe baza echilibrului ce se stabilește în soluția de nitrit în funcție de pH.

Nitrit - ionul și HNO<sub>2</sub> ca agenți de nitrozare în mediul acid se transformă în agenți activi de nitrozare:



(B - o particulă neutră sau încărcată negativ)

În funcție de condițiile reacției, în calitate de agenți de nitrozare pot fi N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub><sup>+</sup> sau NO<sup>+</sup>B, activitatea cărora depinde considerabil de natura bazei B.

Din mecanismul de mai sus rezultă că mărirea concentrației de [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> duce la mărirea concentrației agenților de nitrozare în mediul reactant. Pentru a determina natura lor trebuie examinată oxidarea AAs în funcție de [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub>. Curbele cinetice ne indică că

viteza de oxidare a AAs crește odată cu mărirea concentrației de nitrit-ion (fig. 2). Ordinul de reacție după nitrit-ion pentru diferite concentrații ale AAs ( $[AAs]=1\cdot 10^{-4}$  mol/l și  $[AAs]=1\cdot 10^{-3}$  mol/l) este diferit, în timp ce intervalul de variație a nitrit-ionului este același. Când  $[AAs]_0=1\cdot 10^{-3}$  mol/l, ordinul  $n=0,86$ , iar pentru  $[AAs]_0=1\cdot 10^{-4}$  mol/l  $n=1,5$ .

Din aceste date experimentale concludem că în cazul când raportul dintre  $[NO_2^-]_0$  și  $[AAs]$  este mai mic, ordinul de reacție ( $n$ ) tinde către 1, iar când acest raport crește,  $n$  tinde către 2. Am putea presupune, că în primul caz nitrozarea are loc cu ionul  $H_2NO_2^+$ , care se formează după ecuația 3, însă  $H_2NO_2^+$  nu este altceva decât cationul de nitrozoniu:



Pentru a determina raportul dintre nitrit-ion și acidul ascorbic necesar pentru reducerea completă a nitritului s-a studiat atât variația concentrației de nitrit în dependență de  $[AAs]_0$  (fig.3), cât și variația concentrației de AAs în dependență de  $[NO_2^-]_0$  (fig.2).

Din rezultatele obținute (fig. 2, 3) constatăm că procesul de reducere a nitrit-ionului cu acid ascorbic durează 30-50 min. Cu mărirea concentrației de acid ascorbic viteza de transformare a nitrit-ionului crește. Conform datelor experimentale (fig.3, curba 5) aproape toată cantitatea de nitrit-ion se reduce atunci, când raportul dintre  $[AAs]_0$  și  $[NO_2^-]_0 = 10$ . În cazul dat avem  $[AAs]_0 = 1\cdot 10^{-3}$  mol/l și  $[NO_2^-]_0 = 1\cdot 10^{-4}$  mol/l nu tot acidul ascorbic din mediul reactant se supune oxidării. Rezultatele experimentale prezentate în (fig.3) ne indică (de exemplu curba 1), că nici o treime din AAs inițial nu se oxidează în rezultatul reacției. Dar cu creșterea concentrației AAs se mărește viteza inițială de reducere a nitritului (fig.4) și în rezultat se micșorează durata de reducere a nitritului. Dar deoarece AAs, vitamina C, este necesară pentru menținerea proceselor vitale din organismul omului, excesul de această substanță nu-i poate provoca daune. Exemple de realizare a invenției.

I. Variația concentrației de nitrit și AAs în funcție de  $[AAs]_0$

#### Exemplul 1.

Se ia un volum de 40 ml soluție cu următoarea compoziție:

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

acid ascorbic -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^\circ C$

Se prepară câte 20 ml de soluție de  $NaNO_2$  și acid ascorbic pe apă distilată, se stabilește în parte pentru fiecare component pH-ul corespunzător și apoi se toarnă în celula termostatică. Peste anumite intervale de timp se determină concentrația nitritului cu reactivul Griss. Reacția decurge timp de 30-60 min.

#### Exemplul 2.

Se ia același volum de soluție reactantă - 40 ml cu compoziția:

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

acid ascorbic -  $4\cdot 10^{-4}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^\circ C$

Soluțiile se prepară în același mod ca în ex.1, reacția decurge identic ca în exemplul 1.

#### Exemplul 3.

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

acid ascorbic -  $6\cdot 10^{-4}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^\circ C$

#### Exemplul 4.

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

acid ascorbic -  $8\cdot 10^{-4}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^\circ C$

#### Exemplul 5.

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-4}$  mol/l

acid ascorbic -  $1\cdot 10^{-3}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^\circ C$

În sistemele sus-menționate au fost studiate viteza variației concentrației de nitrit de sodiu și a concentrației de acid ascorbic.

II. Variația concentrației de AAs în funcție de concentrația ionului  $NO_2^-$ .

#### Exemplul 6.

nitrit de sodiu -  $1\cdot 10^{-5}$  mol/l

acid ascorbic -  $1\cdot 10^{-3}$  mol/l

pH-ul soluției = 2,5

$t = 25^{\circ}\text{C}$

*Exemplul 7.*

nitrit de sodiu -  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  
acid ascorbic -  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
pH-ul soluției = 2,5  
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

*Exemplul 8.*

nitrit de sodiu -  $8 \cdot 10^{-5}$  mol/l  
acid ascorbic -  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
pH-ul soluției = 2,5  
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

*Exemplul 9.*

nitrit de sodiu -  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  
acid ascorbic -  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

*Exemplul 10.*

nitrit de sodiu -  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/l  
acid ascorbic -  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  
 $t = 25^{\circ}\text{C}$

S-a stabilit (fig.3) că cu mărirea  $[\text{AAs}]_0$  în mediul reactant crește viteza inițială de reducere a nitritului și scade concentrația lui în sistem. S-a constatat că pentru oxidarea completă este necesar de a mări concentrația AAs față de  $\text{NO}_2^-$  de 10 ori.

Datorită studiului vitezei de variație a AAs în funcție de concentrația lui s-a constatat, că viteza de oxidare a  $[\text{AAs}]$  este aproape egală cu viteza de reducere a nitrit-ionului pentru intervalul dat de concentrații.

Acidul ascorbic utilizat în surplus nu se cheltuiește complet la reducerea nitritului, dar mărirea concentrației lui față de nitrit duce la micșorarea duratei reacției.