

Diana Munteanu

Delia Cinteza

Constantin Munteanu

APE FERUGINOASE



Editura Balneara

- 2012 -

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**MUNTEANU, DIANA****Ape feruginoase** / Diana Munteanu, Delia Cintează, Constantin Munteanu. - București : Editura Balneară, 2012

Bibliogr.

Index

ISBN 978-606-93159-9-6

I. Cintează, Delia

II. Munteanu, Constantin

615.838

553.73



Published by

Editura Balneară - <http://bioclima.ro>**E-mail:** secretar@bioclima.ro**B-dul Ion Mihalache, 11A, Sector 1, Bucharest, Romania**

INTRODUCERE

În Evul Mediu, fierul era asociat cu planeta Marte, cu masculinitatea, cu soliditatea și rezistența. De altfel, în alchimie, simbolul fierului era identic cu cel folosit și în prezent pentru a indica genul masculin și cu cel pentru Marte în astrologie: ♂.

Termenul "de fier" a ajuns să fie folosit pentru a indica ceva de neclintit, de netrecut (de exemplu Cortina de fier), o încercare, provocare deosebită (de exemplu triatlonul "*Ironman*", *om de fier* desfășurat în Hawaii) sau, în cazul unor persoane, o voință deosebită (persoane care conduceau "cu o mână de fier", sau "doamna de fier", supranumele fostului prim-ministru al Marii Britanii, Margaret Thatcher). "*Fier*" este și denumirea celei de-a patra povestiri din volumul "*Sistemul periodic*" publicat în 1975 de Primo Levi.

În arheologie, **epoca fierului** este perioada din istoria omenirii când folosirea fierului și procesul tehnologic al obținerii acestuia este proeminent în cadrul societății. Obținerea și prelucrarea acestui nou material coincide cu anumite schimbări în cadrul societății cum ar fi unele noi practici agricole, credințe religioase sau noi stiluri artistice.

Popoarele primitive (vechii egipteni, eschimoșii, indienii din America de Nord) foloseau incidental obiecte fabricate din fier nativ, provenit din meteoriți. Obținerea fierului din minereuri a fost descoperită la o epoca nedeterminată, de un popor locuind în Caucaz sau în Turkestan, înrudit probabil cu hitiții, cărora li se datorește răspândirea fierului în lumea antică. În Babilonia și în Egipt fierul a fost introdus pe la anul 1500, în Grecia pe la anul 1000, iar la Roma pe la anul 600 î.e.n.

Epoca fierului este ultima perioadă din sistemul celor trei epoci, pentru clasificarea societăților preistorice, precedat de epoca bronzului. Datarea acestei epoci a fierului precum și contextul acesteia variază de la o țară la alta sau de la o regiune geografică la alta.

Fierul este un element chimic metalic, notat cu simbolul Fe (din limba latină: *ferrum*), ce are numărul atomic 26 și masa atomică 56. Este un metal aflat în prima grupă a metalelor tranzitionale. Este elementul chimic cel mai întâlnit pe Terra, formând cea mai mare parte a nucleului acestei planete și este al patrulea element ca abundență în scoarța terestră. Este produs în cantitate mare ca rezultat de fuziune în stelele cu masă mare, unde producerea de nichel-56 (care se dezintegrează în fier) este ultima reacție de fuziune nucleară ce este exotermă, devenind ultimul

element care se produce înaintea stingerii unei supernove ce duce la reacții ce împrăștie precursorii radionuclizilor fierului în spațiu.

Fierul metalic a fost utilizat încă din Antichitate, deși aliajele cu punct scăzut de topire al cuprului au fost folosite primele în istorie. Fierul pur este moale (mai moale decât aluminiul), însă nu se poate obține prin topire. Materialul este întărit de impurități din procesul de topire, precum carbonul. O anumită proporție de carbon (între 0,2% și 2,1%) produce oțelul, care poate fi de 1000 de ori mai rezistent decât fierul pur.

Proprietățile mecanice ale fierului și ale aliajelor sale sunt evaluate prin teste variate, precum scala Brinell, scala Rockwell sau teste de tracțiune, printre altele; rezultatele fierului sunt atât de consistente încât fierul este des folosit pentru calibrarea măsurătorilor sau pentru a compara rezultatele unui test cu ale altuia. Aceste măsurători dezvăluie că aceste proprietăți mecanice ale fierului depind de puritate: cele mai pure cristale de fier sunt mult mai moi decât cele de aluminiu. Adăția a doar 10 părți per milion de carbon le poate dubla duritatea. Duritatea crește rapid cu un conținut de carbon de 0,2% și este saturată la ~0.6%. Fierul produs industrial, care este cel mai pur (aproape 99,99% puritate), are o duritate de 20-30 Brinell.

CHIMIA FIERULUI

La fel ca și alte elemente ale grupei 8 (cadmiu, osmiu, etc.), fierul prezintă numeroase stări de oxidare, de la -2 la +6, deși cele mai comune sunt +2 și +3. Fierul elementar este întâlnit în meteoriți și unele medii sărace în oxigen, însă este reactiv cu oxigenul și apa. Suprafețele proaspăt tăiate ale fierului au o culoare gri-argintie, sunt lucioase, însă se oxidează în aer, produsul de reacție fiind oxizii de fier, cunoscuți de asemenea sub denumirea de rugină. Spre deosebire de alte metale care pasivarează straturi de oxid, oxizii de fier ocupă un volum mai mare ca al volumului de fier, iar astfel oxizii de fier pot fi îndepărtați și să expună suprafețe proaspete pentru coroziune.

Fierul este cel mai răspândit element tranzitional și unul din cele mai abundente elemente din scoarța pământului. Cunoscut de foarte mult timp, și-a găsit atât de numeroase aplicații practice, încât civilizația actuală nu poate fi imaginată fără fier.

Fierul se deosebește foarte mult, prin proprietățile chimice, de omologii superiori din grupa VIII, asemănându-se într-o măsură mult mai mare cu cobaltul și nichelul.

Fierul metalic brut este obținut în furnale, unde minereul este redus de către cocs la fonta. O prelucrare ulterioară cu oxigen reduce conținutul de carbon pentru a se obține oțel. Oțelurile și aliajele din fier cu conținut scăzut de carbon, în combinație cu alte metale, sunt de departe cele mai comune metale în industrie, datorită numărului mare de proprietăți dezirabile.

Compușii chimici ai fierului, care includ compuși feroși și ferici, au multe utilizări. Oxidul de fier amestecat cu pudră de aluminiu poate fi aprins pentru a crea termitul, folosit în prelucrarea minereurilor. Formează compuși binari cu halogenii și calcogenii. Printre compușii organometalici, ferocenu a fost primul compus-sandwich descoperit.

Fierul este metalul greu cel mai răspândit de pe glob. În stare nativă se găsește rar, printre rocile scoarței pământului, dar miezul planetei este probabil compus dintr-un aliaj de fier și nichel. *Meteoritiții*, din spațiul interplanetar, care cad în cantități destul de mari pământ, sunt compuși, în cea mai mare parte, dintr-un aliaj de fier cu 5-20% nichel (*sideritiți*, de la *sideros* = fier) și mai rar din silicați.

Mineralele de fier sunt mult răspândite. Importanță ca minereuri de fier au, în primul rând, oxizii: *magnetita*, Fe_3O_4 , *hematita*, Fe_2O_3 și *limonita*, $FeO(OH)$, precum și carbonatul feros, *sideroza*, $FeCO_3$. Un alt mineral mult răspândit, *pirita*, FeS_2 , nu se poate utiliza direct în metalurgia fierului; oxidul obținut după arderea piritei servește însă pentru acest scop. Cantitățile cele mai mari de fier, din scoarța pământului, se găsesc sub formă de silicați. Fierul se găsește, în cantități mici, în aproape toate mineralele.

Obținere

Există mai multe metode pentru obținerea fierului. În practică, alegerea uneia sau alteia dintre aceste metode se face după proprietățile (în special puritatea) urmărite la fierul obținut.

a. *Reducerea oxizilor*. Pentru obținerea fierului pur reducerea se face cu hidrogen. În acest caz oxizii se prepară prin descompunerea unor combinații (oxalat, carbonat) purificate în prealabil. Reducerea oxizilor cu cărbune stă la baza procedurii industriale pentru fabricarea diverselor varietăți tehnice de fier. Produsul obținut prin această metodă nu este fier pur, ci aliaje cu carbon și alte câteva elemente.

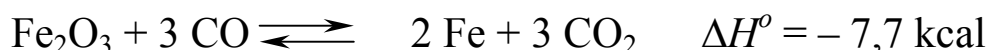
b. *Disocierea termică a combinațiilor.* Unele combinații ale fierului, de exemplu formiatul sau iodura feroasă, se descompun termic, punând în libertate metalul. Aplicație tehnică are disocierea pentacarbonilului de fier, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, prin care se obține fier de înaltă puritate, fin granulat, folosit în industria electrotehnică și în metalurgia pulberilor.

c. *Electroliza* în soluție apoasă a sărurilor feroase (FeCl_2 , FeSO_4) dă de asemenea fier pur.

2. Metalurgia fierului (siderurgia). Acest procedeu industrial, aplicat pe scară largă, se bazează pe reducerea oxizilor de fier cu cărbune, în *furnale înalte* de dimensiuni mari, căptușite cu cărămizi refractare.

Un furnal înalt funcționează neîntrerupt câțiva ani, lucrând în regim continuu. Minereul de fier, împreună cu cocs și calcar, se introduce prin conul de încărcare din partea superioară și coboară în contracurent cu aerul preîncălzit insuflat prin găurile de vânt de la partea inferioară a furnalului. În drumul său descendent, materialul ajunge în zone din ce în ce mai calde, în care suferă întâi o preîncălzire și uscare, apoi, rând pe rând, reducere, carburare și topire. Aerul, în mersul său ascendent, arde cărbunele până la oxid de carbon (temperatură mare, exces de cărbune). O parte din acesta reduce oxizii de fier, alta iese, pe la partea superioară a furnalului, și este valorificată ca gaz combustibil (gaz de furnal; putere calorifică 1000 kcal/Nm^3).

În partea de sus a furnalului, la temperatură relativ joasă, are loc reacția exotermă:



Fierul format astfel este solid și spongios. O parte din minereu se reduce numai până la FeO . În partea de jos a furnalului, mai fierbinte, are loc reacția endotermă:



Fierul astfel format înglobează carbon (se carburează). Punctul de topire scade, în acest fel, de la 1536° , pentru fierul pur, la cca. 1200° și în zonele care ating această temperatură se formează fontă lichidă. Aceasta înglobează și fierul spongios, scurgându-se, în stare topită, în creuzet.

Calcarul adăugat în încărcătura cuptorului formează cu ganga greu fuzibilă din minereu (care constă, de obicei, din SiO_2 și Al_2O_3) un alumino-silicat ușor fuzibil, numit *zgură*. Aceasta se adună în creuzet, deasupra fontei, ca zgură topită. La intervale regulate, de câteva ore, atât fonta cât și zgura se scurg din creuzet. Un furnal înalt poate produce zilnic 1000 tone fontă și cam tot atâta zgură.

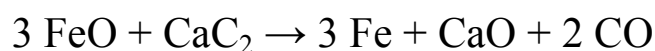
Fonta produsă în furnalul înalt are un conținut de carbon de 3 – 4%; ea mai conține, de obicei, cantități variabile de mangan, siliciu, fosfor și sulf. O parte din fontă se folosește pentru turnarea de piese felurite (după o retopire în cuptoare mai mici, pentru corectarea compoziției). Cea mai mare parte a fontei se transformă însă în oțel. Pentru aceasta conținutul în carbon trebuie micșorat la mai puțin de 2% (după scop), iar celelalte elemente străine (Mn, Si, F, S) trebuie îndepărtate practic complet.

Procedee pentru obținerea (elaborarea) oțelului.

Procedeele Siemens – Martin (1863) folosește un cuptor cu vatră, încălzit cu combustibili lichizi sau gazoși cu putere calorifică mare. Aerul necesar arderii este preîncălzit (prin schimb de căldură cu gazele de ardere) la cca. 1200° . Carbonul se elimină prin adăugarea unei zguri oxidante, obținută din minereu de fier. Oxidul feros, FeO , existent în zgură, difuzează în masa metalului oxidând carbonul. Excesul de FeO se distruge prin adăugare de *dezoxidanți* (elemente reducătoare, de ex. Al, Si, Mn etc.).

Într-o variantă perfecționată a acestui procedeu, se suflă oxigen gazos direct în masa metalică topită.

Obținerea oțelului în cuptor electric (1904). Materia primă o constituie fierul vechi iar sursa de căldură este arcul format între trei electrozi de cărbune (alimentați cu curent trifazic) și baia metalică. În material se adaugă o zgură reducătoare, formată din var, fluorură de calciu și cocs. La temperatura mare, care se obține cu ajutorul arcului, se formează carbid, CaC_2 . Zgura “extrage” din masa metalică oxidul feros, care se reduce după reacția:



Reglarea ușoară a temperaturii și dezoxidarea avansată permit obținerea unor oțeluri aliate de bună calitate.

Obținerea oțelului în convertizorul cu oxigen (procedeul LD, 1952). Oxidarea carbonului se face într-un convertizor căptușit cu material refractar, prin insuflarea unui jet puternic de oxigen (10-15 atm) pe suprafața metalului. În locul de contact al oxigenului cu metalul topit temperatura atinge 3000°. Procedeul se caracterizează printr-o mare rapiditate; oxidarea elementelor străine durează mai puțin de 20 min. La sfârșitul operației se face o dezoxidare, prin adaos de Al sau Si, pentru eliminarea oxidului feros.

Procedeul acesta a fost preconizat de Bessemer cu peste 100 ani înainte și a devenit aplicabil tehnic datorită dezvoltării procedeelor de fabricare a oxigenului.

3. Istoric. Popoarele primitive (vechii egipteni, eschimoșii, indienii din America de Nord) foloseau incidental obiecte fabricate din fier nativ, provenit din meteoriți. Obținerea fierului din minereuri a fost descoperită la o epocă nedeterminată, de un popor locuind în Caucaz sau în Turkestan, înrudit probabil cu hitiții, cărora li se datorește răspândirea fierului în lumea antică. În Balilonia și în Egipt fierul a fost introdus pe la anul 1500, în Grecia pe la anul 1000, la Roma pe la anul 600 î.e.n.

Procedeul primitiv (folosit de indigenii din Africa) constă în încălzirea minereului cu cărbune de lemn, în gropi sau în mici cuptoare cu triaj natural, făcute din pietre și lut. Se obținea astfel un bulgăre de fier impurificat cu zgură, de care se curăța prin forjare îndelungată. Un prim progres s-a realizat, încă în Orient antic, prin folosirea foalelor, în locul curentului de aer natural al cuptorului. Abia în secolul al 13-lea foalele au fost puse în mișcare de roți de apă, făcând astfel posibilă construirea unor furnale mai înalte, din care se scoteau bucăți de fier (lupe), de 200-300 kg. Înălțarea cuptoarelor și intensificarea curentului de aer au avut ca rezultat ridicarea temperaturii până la punctul de topire al fierului. S-a ajuns astfel, în secolul al 15-lea, să se obțină în cuptor un fier topit (fontă), ceea ce, la început, nu corespundea intenției metalurgiștilor, căci fonta nu se poate forja, spărgându-se sub lovitura de ciocan. S-a reușit însă curând să se transforme fonta, în fier forjabil sau în oțel, printr-un tratament ulterior, constând în topire cu minereu de fier. În secolul al 18-lea în urma distrugerii pădurilor din Europa vestică, s-a înlocuit cărbunele de lemn cu cocs, obținut din cărbuni de pământ, ceea ce a condus la o dezvoltare rapidă a producției de fontă.

Vechiul procedeu de transformare a fontei în oțel cu ajutorul minereului de fier, în care oțelul se obținea în stare solidă, a fost înlocuit în

secolul al 19-lea prin procedee în care oțelul se obținea lichid. Aceste procedee de elaborare a oțelului constau în insuflarea de aer prin fonta topită, în convertizoare Bessemer (cu căptușeală acidă) sau Thomas (cu căptușeală bazică). Prin arderea carbonului, siliciului și a altor elemente existente în fontă temperatura se ridică la cca. 1600° , obținându-se oțelul lichid.

Proprietăți fizice

Fierul pur este un metal alb, lucios, cu duritate relativ mică (4,5). Densitatea este de $7,86 \text{ g/cm}^3$, iar punctul de topire 1536° . Fierul cristalizează în trei modifiții, α , γ și δ , a căror existență se manifestă prin puncte de discontinuitate în curba de variație a căldurii specifice cu temperatura. Punctul de transformare între modifițiile α și γ este la 906° , între γ și δ , la 1401° . Până la temperatura de 769° (punctul Curie), la care căldura specifică atinge un maxim, fierul α este feromagnetic. Termenul de “modificație β ” se aplică fierului între $769-906^{\circ}$, deși forma cristalină este aceeași ca a fierului α . Modificația β , precum și modifițiile γ și δ , sunt paramagnetice. Fierul pur se magnetizează în câmp magnetic (sub punctul Curie), dar numai temporar. Dimpotrivă, aliajele Fe-C, în special oțelurile, își păstrează această proprietate și după îndepărtarea câmpului magnetic (magnetizare permanentă).

Fierul conduce relativ bine curentul electric (cca. 19% din conductibilitatea argintului).

Proprietățile mecanice ale fierului sunt mult influențate de cantități mici de adaosuri. Varietățile de fier care conțin carbon sunt mult mai rezistente la solicitări mecanice decât fierul pur.

1. Afinitatea fierului pentru oxigen este mare. În aer umed fierul rugineste, trecând în oxi-hidroxid, $\text{FeO}(\text{OH})$. Prin încălzire în aer până la incandescență, se formează magnetită, Fe_3O_4 . În formă fin divizată, fierul este piroforic. La temperatură înaltă, reacționează cu vapori de apă, trecând în Fe_3O_4 , cu formare de hidrogen. În acizii diluați fierul se dizolvă ușor, degajând hidrogen și dând săruri ferose, în concordanță cu potențialul său de oxidare pozitiv față de cel al electrodului standard de hidrogen. Tratat cu acizi concentrați, fierul arată adesea un fenomen de pasivitate.

La cald, fierul reacționează energic cu clorul și sulfurul, dând clorură ferică sau sulfură feroasă. Cu azotul nu se combină direct, dar încălzit într-o atmosferă de amoniac formează, la suprafață, o combinație extrem de dură (procedul tehnic numit “nitruare”). Hidrogenul este absorbit de fier,

numai în cantități mici, la incandescență. Nu se cunoaște însă o hidrură a fierului.

2. Cu fosforul fierul formează, la cald, combinații cu caracter de aliaje, Fe_3P și Fe_2P ; de asemenea cu siliciul: Fe_3Si , FeSi și FeSi_2 . Deosebită importanță tehnică au aliajele fierului cu carbonul, despre ale căror condiții de formare se va vorbi mai departe.

Fierul formează serii continue de soluții solide cu V, Cr, Mn, Co și Ni.

3. **Diagrama de faze a sistemului fier-carbon.** Deși fierul curat se obține ușor (atât metalurgic, prin rafinarea înaintată a fontei, cât și prin reducerea oxizilor cu hidrogen, aluminotermic, electrolitic etc.), din cauza proprietăților fizico-chimice defavorabile un asemenea fier are întrebuințări foarte limitate. În cursul obținerii, fierul tehnic vine în contact cu carbon și combinații ale acestuia (CO , CO_2), reținând un anumit conținut de carbon care îi conferă proprietăți mai bune. Din această cauză, sistemul de *aliaje fier-carbon*, prezintă o deosebită importanță practică.

Fierul topit dizolvă cantități apreciabile de carbon. La răcire și solidificare carbonul se separă, în parte, fie ca atare (*grafit*), fie sub forma unui compus definit, *cementită*, Fe_3C , metastabilă la temperaturi mai joase. O altă parte din carbon rămâne dizolvat în diferitele modificări ale fierului (α , γ , δ), sub formă de soluție solidă. La răcire în continuare au loc diferite transformări în stare solidă, astfel că în masa aliajului apar o serie de “componente” (faze) cu proprietăți chimice și fizico-mecanice foarte diferite. Stabilitatea echilibrelor de fază fiind lentă, prin răcire bruscă se pot obține componente metastabile, astfel că proprietățile aliajelor fier-carbon depind nu numai de compoziție ci și de tratamentul termic la care au fost supuse.

Diagrama de faze a sistemului fier-carbon (sau mai exact a sistemului fier-cementită) este, din motivele arătate, relativ complicată. În sistemul fier-carbon apar următoarele faze distincte:

- **Ferită:** soluție solidă de carbon în fier α cu maximum 0,02% C.
- **Martensită:** soluție solidă suprasaturată de carbon în fier α .
- **Austenită:** soluție solidă cu maximum 2,06% în fier γ .
- **Cementită:** compus definit, Fe_3C (6,67% C). (*Cementita primară* se separă din topitură; *cementita secundară* se separă în fază solidă.)
- **Perlită:** eutectoid ferită-cementită.
- **Ledeburită:** eutectic austenită (2,06% C) – cementită.
- **Grafită:** carbon 100%.

4. **Varietăți tehnice de fier.** *Fonta* conține 2-5% C și alte componente, uneori până la 10%. Se topește fără a se înmuia înainte; nu se poate forja; este casantă la rece. Se disting: *fonta cenușie*, conținând carbonul în mare parte în formă de grafit, și *fonta albă*, conținând carbonul în formă de cementită. *Fonta cenușie* se toarnă bine, umplând complet toate golurile formei. *Fonta albă*, mai dură și mai casantă, sevește mai ales ca materie primă pentru fabricarea oțelurilor.

Oțelurile cu mai puțin de 0,5% C, numite și fier forjabil, sunt ductile și moi; se lucrează cu ciocanul și se sudează bine. Duritatea, elasticitatea și rezistența la rupere prin tracțiune cresc cu conținutul în carbon, în timp ce plasticitatea scade. Oțelurile bogate în carbon (cca. 1,4% C), deosebit de dure, servesc la fabricarea se scule speciale pentru tăierea metalelor. Proprietățile oțelurilor nu variază numai cu conținutul în carbon, ci și cu adaosurile altor metale. Se numesc *oțeluri aliate*, oțeluri speciale care conțin, în afară de carbon și de proporții mici, normale, de Si și Mn, cantități mai mari din aceste elemente sau următoarele: V, Cr, Mo, W, Ni, Co sau Ti, adăugate intenționat, în timpul fabricației. Aceste oțeluri se disting prin proprietăți deosebite și se utilizează pentru scopuri speciale. Sunt interesante datorită mării lor rezistențe la coroziune prin agenți chimici, unele oțeluri numite “inoxidabile”, deosebit de utile pentru construirea de aparate chimice. Menționăm aici oțelul cu 18% Cr și 8% Ni (oțel 18:8 sau V₂A), care are o mare rezistență față de acizi. Acest oțel se caracterizează prin structură austenică (de fier γ), care rămâne stabil până la temperatura obișnuită. Din cauza aceasta, firește, nu este feromagnetic.

Combinările fierului în starea de oxidare +2 (combinații feroase)

1. **Oxidul și hidroxidul feros.** *Oxidul feros*, FeO, se obține sub forma unei pulberi negre, prin descompunerea termică a oxalatului feros, în absența aerului. La aer este piroforic; descompune apa caldă, cu degajare de H₂. Prin calcinare puternică pierde, în parte, marea sa reactivitate. Este o combinație nestoechiometrică. *Hidroxidul feros*, Fe(OH)₂, se depune, în absența aerului, din soluții sărurilor de Fe^{II}, prin adăgare de hidroxizi alcalini; are aspectul unui precipitat alb floconos. Amoniacul îl precipită incomplet, întocmai ca în cazul hidroxidului manganos. La aer absoarbe cu aviditate oxigen, căpătând imediat o culoare verde închisă, murdară, care trece apoi în culoarea roșie-brună a oxidului feric hidratat. Culoarea închisă a produsului intermediar se datorește existenței laolaltă a două stări de oxidare diferită, Fe^{II} și Fe^{III}.

Hidroxidul feros este amfoter: cu acizii diluați dă săruri feroase, iar în NaOH 50% se dizolvă, formând *tetrahidroxiferat (II) de sodiu*, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$. Cu hidroxizii metalelor alcalino-pământoase formează *hexahidroxiferați (II)*, de ex. $\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

2. Sulfura feroasă, FeS, se obține sintetic, prin topirea fierului cu sulf sau pirită, sub forma unei mase cristaline (p.t. 1170°), de culoare închisă, având uneori luciu metalic galben. De asemenea se obține sulfură feroasă, sub forma unui precipitat negru, din soluțiile ionilor de Fe^{2+} , cu ioni S^{2-} . În apă sulfura feroasă este insolubilă; în acizi diluați se dizolvă cu degajare de H_2S . În natură se găsește sulfură feroasă, sub forma mineralelor *pirotină* sau *magnetopirită* și *troilită* (ultima provenind din meteoriți). Ca și oxidul, este o combinație nestoechiometrică.

Disulfura feroasă, FeS_2 , apare în natură în cantități mari, ca *pirită*, cristalizând în cuburi aurii, și mai rar ca *marcasită*, rombică. Structura cristalină a piritei, care apare numai în puține alte disulfuri, derivă din cea a clorurii de sodiu, în care ionii de Fe^{2+} țin locul ionilor de Na^+ , iar pozițiile ionilor Cl^- sunt ocupate de ioni S_2^{2-} . Pirita și marcasita nu reacționează cu acizii diluați. Încălzite în absența aerului, ele elimină un atom S pe la 1000° , trecând în sulfură feroasă; în prezența aerului ard pe la $400\text{-}500^\circ$ dând SO_2 și Fe_2O_3 . Această reacție este aplicată industrial, pe scară mare, pentru obținerea bioxidului de sulf necesar fabricării acidului sulfuric. La rece, în prezența umezelii, pirita și marcasita trec, prin oxidare, în sulfat feros.

Se cunosc de asemenea o *seleniură*, FeSe și o *telurură*, FeTe, derivând de la Fe^{II} ; ambele se obțin direct din elemente.

3. Halogenurile feroase, se obțin prin dizolvarea fierului în acidul respectiv, în absența aerului. Din soluțiile apoase cristalizează, la concentrare, săruri hidratate (de ex. $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), de culoare verde deschis. Clorura feroasă poate fi obținută și prin reducerea clorurii ferice cu fier.

Halogenurile anhidre, FeBr_2 și FeI_2 , se obțin direct din elemente. (La combinarea fierului cu clorul se formează însă FeCl_3 .) Clorura feroasă anhidră, FeCl_2 , se prepară din clorura hidratată prin deshidratare în curent de HCl gazos.

Clorura feroasă este monomeră în fază gazoasă (determinări de densitate a vaporilor la 1000°). Se dizolvă ușor în apă și alcool; la aer se oxidează dând FeCl_3 . Cu cloruri ale metalelor alcaline formează *tetracloroferați (II)*, $\text{M}_2^1[\text{FeCl}_4]$.

4. Alte săruri feroase. Fierul se dizolvă ușor în acizii diluați. Din aceste soluții se obțin prin evaporare săruri feroase, cum sunt *azotatul feros*, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ și *sulfatul feros*, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (calaican), ambele ușor solubile în apă. Culoarea lor este verde deschis, ca și în cazul halogenurilor, și se datorește ionului Fe^{2+} hidratat. Soluțiile lor sunt slab hidrolizate, în mod similar cu sărurile de magneziu. Sărurile feroase nu se conservă bine la aer, arătând o slabă tendință de a se oxida în săruri ferice. Oxidarea este cu atât mai accentuată cu cât mediul este mai bazic; în mediu suficient de acid sărurile feroase sunt stabile.

Sărurile feroase insolubile în apă se obțin prin precipitare din soluțiile sărurilor solubile, de preferință în absența aerului. Astfel *carbonatul feros*, FeCO_3 , se formează din soluția sulfatului feros, cu un carbonat alcalin. Acest precipitat alb, amorf, pierde CO_2 când este păstrat câțva timp la aer, trecând în oxid feric hidratat brun. Carbonatul feros apare în natură ca *sideroză*, galbenă, romboedrică, izomorfă cu calcita, magnezita și dolomita. Carbonatul feros se dizolvă, în concentrație mică, în apă conținând CO_2 , cu care formează *carbonat acid de fier*, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. În această formă este conținut fierul în unele izvoare feruginoase; în contact cu aerul, apa acestor izvoare elimină cu timpul, prin hidroliză, CO_2 , depunând oxid feric hidratat, rezultat prin oxidare.

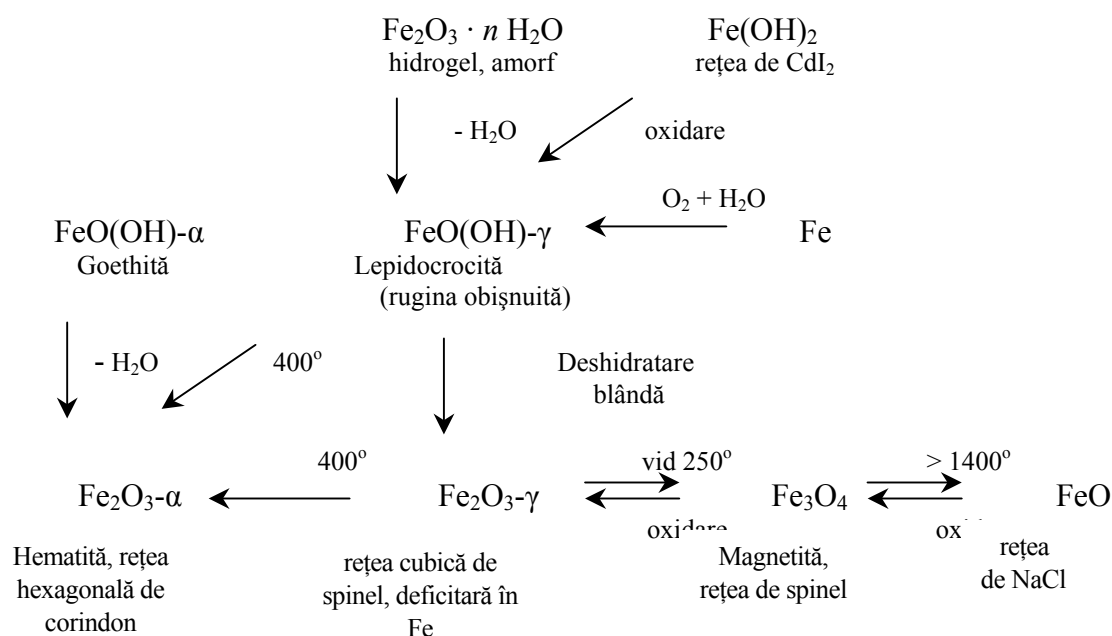
Sărurile feroase formează ușor săruri duble (complexe) cu săruri ale metalelor alcaline. Vom menționa aici *sulfatul dublu de fier și amoniu*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, verde, stabil la oxidare, solubil în apă, cunoscut sub numele de sarea lui Mohr.

Combi-națiile fierului în starea de oxidare +3 (combi-nații ferice)

1. Oxizii și hidroxizii. Transformările oxizilor și hidroxizilor fierului (III) și relațiile acestora cu combinațiile corespunzătoare ale fierului (II) sunt redată în schema alăturată.

Oxidul feric, Fe_2O_3 , există în două modifi-cații, întocmai ca Al_2O_3 și are aceeași structură ca acesta. Mineralul hematită este modifi-cația stabilă α , hexagonală. Hematita există în două varietăți compacte, negre, care dau însă toate, la frecare pe porțelan, o urmă roșie și trec, prin măcinare, într-o pulbere roșie. Se obține artificial prin calcinarea oxidului hidratat și prin arderea piritei. După o calcinare puternică nu mai este solubil în acizi, întocmai ca Al_2O_3 . Servește ca pigment în vopsele (miniu de fier, caput mortuum, roșu venețian). Modifi-cația β , cubică a oxidului feric, nu se găsește în natură, dar se obține prin deshidratarea blândă a oxi-hidroxidului.

Nu se cunoaște un hidroxid feric, corespunzând formulei $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La precipitarea soluțiilor sărurilor ferice, cu hidroxizi, carbonați alcalini sau cu amoniac, se formează un gel voluminos, de culoare brună deschisă. Conținutul în apă al acestui gel este mai mare decât cel corespunzând formulei unui hidroxid, iar deshidratarea decurge continuu, fără ca în curba presiunii de vapori să fie indicată o combinație $\text{Fe}(\text{OH})_3$ printr-un palier. Este vorba deci de un oxid feric hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Deshidratarea încetează când substanța are compoziția $\text{FeO}(\text{OH})$. Oxidul feric hidratat, proaspăt precipitat, absoarbe ușor ioni din soluție; prin spălare îndelungată, precipitatul trece coloid în soluție. Asemenea soluții de culoare roșie ca sângele se obțin și prin dializa soluțiilor sărurilor ferice (clorură, acetat).



Oxidul feric hidratat, amorf, se dizolvă ușor în acizi diluați, dând săruri ferice. De asemenea se dizolvă în hidroxizi alcalini concentrați; are deci și un caracter slab acid (amfoter), dar mai slab decât $\text{Al}(\text{OH})_3$. Din soluțiile bazice se izolează *feriți*, cu formula M^IFeO_2 . Aceștia se pot obține și prin topirea oxidului feric cu hidroxizi alcalini.

Oxi-hidroxidul feric, $\text{FeO}(\text{OH})$, apare în natură în două modifiții cristaline: *goethita* (α), cu aceeași rețea ca diasporul și *lepidocrocita* (γ), cu rețeaua boemitei. Aceasta din urmă este identică ruginii obișnuite. Ambele modifiții formează rețele stratificate, în care straturile sunt reținute prin legături de hidrogen. *Limonita* are un conținut în apă mai mare decât cel corespunzând formulei de mai sus, dar, deși amorfă în aparență, dă spectrul de raze X (șters) al goethitei.

Diversele modificării ale oxihidroxidului feric lasă, prin frecare pe porțelan poros, o urmă brună, ruginie.

Așa-numitul *oxid fero-feric*, Fe_3O_4 , care apare în natură ca *magnetită*, se obține și artificial prin arderea fierului metalic sau prin calcinarea puternică a celorlalți oxizi. Magnetita este un oxid mixt, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, conținând în rețea ambele tipuri de ioni ai fierului: Fe^{2+} și Fe^{3+} , alături de ioni O^{2-} . Magnetita apare sub formă de pulbere sau de cristale negre, insolubile în acizi, cu p.t. 1540° . Spre deosebire de ceilalți oxizi ai fierului, care sunt paramagnetici, este feromagnetică (mai exact antiferomagnetică) și conduce relativ bine curentul electric. Fiind și foarte inertă față de agenții chimici, se utilizează pentru construirea de electrozi, de ex. la electroliza clorurii de sodiu.

Rețeaua magnetitei, Fe_3O_4 este aceea a spinelilor. Celula elementară (de același tip ca la FeO) cuprinde 32 ioni O^{2-} , în ale căror goluri se repartizează 16 ioni Fe^{3+} și 8 ioni Fe^{2+} . (Lipsește deci 24 ioni Fe^{2+} din rețeaua de FeO ideală, iar în locul lor apar $2/3 \times 24 = 16$ ioni Fe^{3+} .) La Fe_2O_3 - γ celula cuprinde tot 32 ioni O^{2-} , cu aceeași așezare compactă ca în FeO , dar include, în medie, numai 21 și $1/3$ ioni Fe^{3+} ($= 2/3 \times 32$), repartizați la întâmplare între golurile rețelei.

Magnetita și alți compuși în care metalul se găsește în două stări de oxidare diferite (compuși cu valență mixtă) au proprietăți speciale, în primul rând o culoare intensă, iar în unele cazuri conductibilitate electrică mare. Magnetita conduce bine curentul la temperatura ordinară, dar la 120°K conductibilitatea scade brusc, la o valoare de cca. 100 de ori mai mică. S-a putut arăta că, deasupra temperaturii de 120°K , distanțele $\text{Fe} - \text{O}$ (octaedrice) sunt toate egale ($2,059 \text{ \AA}$), în timp ce la temperatură joasă există două distanțe $\text{Fe} - \text{O}$ diferite, una de $2,00 \text{ \AA}$ (caracteristică pentru Fe^{3+}), alta de $2,123 \text{ \AA}$ (caracteristică pentru Fe^{2+}). Faptele au fost astfel interpretate: la temperaturi peste 120°K , se produce un transfer rapid de electroni între Fe^{2+} și Fe^{3+} , deci o oscilație rapidă a stărilor de oxidare, și distanța $\text{Fe} - \text{O}$ are o singură valoare.

Ferite. Prin calcinarea unui amestec de hidroxizi, oxizi, carbonați sau azotați ai unui metal bivalent cu compușii corespunzători ai Fe^{3+} se obțin oxizi micști $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Cd}, \text{Zn}$ etc.), cristalizând de obicei cu structura spinelului. Acești compuși, numiți ferite, sunt antiferomagnetici și au numeroase aplicații tehnice.

Sulfura ferică, Fe_2S_3 , se obține pe cale uscată, din fier fin divizat și H_2S , la 100° , sau prin topirea sulfurii feroase cu sulf. La aer umed,

combinația aceasta neagră se hidrolizează și se oxidează dând oxid și sulf. Mineralul calcopirita poate fi considerat ca o sulfură mixtă, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, la fel și bornita, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$.

Halogenurile ferice. Clorura ferică, FeCl_3 , anhidră, nu se poate obține decât pe cale uscată, prin încălzirea fierului metalic într-un curent de clor uscat; cristalele negre brune formate se topesc pe la 300° și sublimează la temperatură puțin mai înaltă. În stare de vapori are masă moleculară dublă, Fe_2Cl_6 , și o structură similară cu a clorurii de aluminiu, cu care se aseamănă și în alte proprietăți ale ei; peste 750° disociază în molecule FeCl_3 . Structura cristalină a clorurii ferice anhidre este stratificată hexagonală, cu atomii de Fe așezați între două straturi de atomi de Cl, orânduși compact. În structura unui strat fiecare atom Fe este înconjurat octaedric de șase atomi de Cl.

Clorura ferică este higroscopică; la aer se transformă într-o soluție de culoare brună închisă. În apă se dizolvă cu degajare de căldură. Soluția apoasă conține ioni Cl^- și ioni $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Din această soluție, care se poate obține și prin dizolvarea fierului în acid clorhidric, introducând simultan Cl_2 , se formează prin evaporare hexahidratul $\text{FeCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, cristalizat, conținând ionii hidratați formulați mai sus. Soluția clorurii ferice este acidă, datorită hidrolizei. Prin dializă se elimină HCl , obținându-se oxid feric coloid. Clorura ferică se utilizează ca agent oxidant slab. Din soluțiile de FeCl_3 și cloruri alcaline cristalizează *cloroferați (III)*, de tipul $\text{M}^I[\text{FeCl}_4]$.

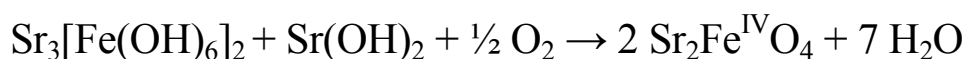
Se mai cunosc *fluorura ferică*, FeF_3 și *bromura ferică*, FeBr_3 . Iodura ferică nu poate fi obținută în stare pură, ci numai alături de iodură feroasă. În soluție apoasă ionul Fe^{3+} oxidează ionul I^- la iod molecular, astfel încât în aceste condiții nu poate exista deloc FeI_3 .

Alte săruri ferice. Sulfatul feric, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, cristalizând cu 6 sau 9 H_2O , se obține din sulfatul feros, prin oxidare cu HNO_3 , sau direct din oxid feric, prin dizolvare în acid sulfuric concentrat. *Alaunii ferici*, obținuți prin cristalizarea unui amestec de sulfat feric cu sulfatul unui metal alcalin, de ex. $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, sunt incolori în stare pură, dar în general colorați slab violet, datorită unor urme de mangan; sunt izomorfi cu alaunii de Al și Cr.

Sărurile ferice dau cu ionii de tiocianat o colorație roșie ca sângele, datorită formării *tiocianatului feric*, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, solubil în apă, și a unor ioni complecși printre care și $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Reacția aceasta, foarte sensibilă, se utilizează pentru recunoașterea fierului.

Combinatii ale fierului în alte stări de oxidare

Fier (IV). Ferații (IV) de Br sau Sr se obțin prin oxidarea unui amestec de hexahidroxiferat (III) și hidroxidul respectiv:



Fier (V). În reacția fierului metalic cu superoxid de potasiu, KO_2 , la 450° se formează cantitativ *ferat (V) de potasiu*, $\text{K}_3\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$. Această combinație are un moment magnetic de $3,7\mu_{\text{B}}$ (în bună concordanță cu valoarea teoretică de $3,87\mu_{\text{B}}$, corespunzătoare pentru Fe^{5+}). În soluție apoasă se disproporționează în $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ și Fe^{III} .

Fier (VI). Prin încălzirea fierului, în formă de pilitură, cu azotat de potasiu, el se oxidează energetic, ajungând la incandescență. Dacă, după răcire, topitura se dizolvă în apă, se obține o soluție intens violetă conținând *ferat (VI) de potasiu*, $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$. Prin adăugare de clorură de bariu, precipită $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mai greu solubil. Se mai obțin ferați prin oxidarea electrolică a oxidului feric hidratat, suspendat într-o soluție concentrată de KOH . Acești ferați au compoziție analogă sulfatilor și cromatilor. Măsurători ale momentului magnetic au dovedit că acești compuși conțin fierul în stare de oxidare +6.

Feratul de potasiu este izomorf cu sulfatul de potasiu. Ferații (VI) au proprietăți oxidante mai puternice decât permanganatul de potasiu. Acidul feric nu se cunoaște în stare liberă; prin acidularea soluției feraților se degajă oxigen și fierul (VI) trece în ioni Fe^{3+} .

Alte stări de oxidare neuzuale (0, +1) apar în unele combinații complexe.

Combinații complexe ale fierului

După cum s-a arătat mai sus, sărurile de Fe^{3+} conțin în soluție apoasă ionul complex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. S-a menționat de asemenea existența unor cloro-complecși ce conțin ioni $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ și $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$.

Cianuri complexe. a. La tratarea unei sări feroase cu o cianură alcalină, se formează imediat ionul complex de *hexacianoferat (II)*, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (o cianură feroasă nu se poate obține).

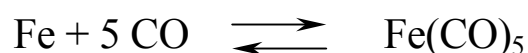
Hexacianoferatii (II) ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase sunt solubili în apă (cu excepția celui de bariu). *Hexacianoferatul (II) de potasiu*, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (numit impropriu ferocianură de potasiu) formează cristale mari, galbele. Ionul acestor complecși este deosebit de stabil. Din cauza aceasta hexacianoferatul (II) de potasiu nu dă reacțiile ionului Fe^{2+} , nici pe ale ionului cian și nu este toxic.

Din soluția hexacianoferratului (II) de potasiu se precipită, la acidulare puternică cu HCl, *acidul hexacianoferic(II)*, $H_4[Fe(CN)_6]$, sub forma unei pulberi albe, care se conservă bine la aer uscat. În acidul solid, astfel izolat, cei patru protoni sunt legați de atomi de azot. Acidul hexacianoferic (II) este solubil în apă și se comportă ca un acid tare.

b. Ionii ferici reacționează de asemenea cu un exces de ioni cian, dând ionul complex de *hexacianoferrat (III)*, $[Fe(CN)_6]^{3-}$. O sare caracteristică este *hexacianoferratul (III) de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$ (numit impropriu fericianură de potasiu), care formează cristale roșii frumoase. Această sare se poate obține și din hexacianoferrat (II) de potasiu, prin oxidare cu clor, permanganat, etc. Hexacianoferații (III) sunt agenți oxidanți relativ puternici; spre deosebire de hexacianoferații (II), sunt toxici. *Acidul hexacianoferic (III)* liber, obținut în același mod ca acidul hexacianoferic (II), este mai puțin stabil decât acesta.

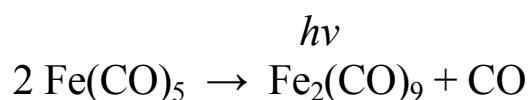
Nitroprusiatul de sodiu (pentaciano-nitrozil-ferat (II) de sodiu), $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2 H_2O$, se obține prin tratarea hexacianoferratului (II) de potasiu în soluție apoasă, cu acid azotic și neutralizarea excesului de acid cu carbonat de sodiu. Formează cristale roșii-rubinii și se utilizează ca reactiv pentru ionii S^{2-} și HS^- , cu care dă o colorație violetă închis.

Carbonili de fier. Fierul se combină direct cu oxidul de carbon, chiar la presiunea și temperatura ordinară, dar mai bine la presiune ridicată și temperatură mai înaltă, dând *pentacarbonilul de fier*:



Pentacarbonilul de fier, $Fe(CO)_5$ este un lichid uleios galben, cu p.t. – 20°, ușor solubil în solvenți nepolari, dar insolubil în apă. Reacția de formare este reversibilă. La încălzire, $Fe(CO)_5$ se descompune în Fe și CO, procedeu folosit industrial pentru obținerea fierului pur.

Enneacarbonilul de fier, $Fe_2(CO)_9$, se formează din $Fe(CO)_5$, sub acțiunea luminii:



Se cunoaște și un al treilea carbonil de fier, corespunzând formulei $Fe_3(CO)_{12}$.

Structură. Carbonilii fierului (și ai altor metale tranziționale) conțin metalul în starea de oxidare zero. Pentacarbonilul de fier are structura unei bipiramide trigonale. Legăturile Fe–C axiale și ecuatoriale au lungimi diferite. În enneacarbonilul de fier, două grupe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sunt unite prin trei “punți” CO; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ conține un ciclu de trei atomi Fe.

Diciclopentadietil-ferul (ferocenu), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, este reprezentantul unei clase importante de compuși organo-metalici, cu structură și proprietăți neobișnuite.

Complecși ai fierului cu importanță biochimică. Fierul este un element indispensabil vieții. Toate celulele animale și vegetale conțin fier, atât legat de substanțe organice, cât și ca ioni de fier. Colorantul din sânge, *hemoglobina*, se compune dintr-o proteină cu masă moleculară foarte mare, *globina*, unită de colorantul propriu-zis, *hemul*. Molecula organică, complicată, a acestuia din urmă conține, legat complex, un atom de fier (II). De acest atom se poate fixa o moleculă de oxigen, printr-o legătură slabă peroxidică, fără ca fierul să își schimbe starea de oxidare. Rolul fiziologic al acestei combinații (oxi-hemoglobina) este de a transporta oxigenul de la plămân la țesuturi. În celule se mai găsesc, de asemenea legați de proteine, unii compuși ai fierului, înrudiți de aproape cu hemoglobina, dar având funcțiunea unor enzime de oxido-reducere. Acești compuși, *citocromii* și *fermentul respirator* conțin fier (II) când se află în stare redusă și fier (III) în stare oxidată. Pe această trecere între două stări de oxidare se bazează funcționarea catalitică a acestor substanțe, în procesul de oxidare al componentelor hranei în organism.

BIOCHIMIA FIERULUI

Fierul joacă un rol important în biologie, formând substanțe compuse cu oxigen molecular în hemoglobina și mioglobina; acești doi compuși sunt proteine comune ce au rol în transportul oxigenului la vertebrate. De asemenea, fierul este metalul cel mai utilizat în enzimele redox cele mai importante, care sunt implicate în respirația celulară, procesele de oxidare și reducere la organismele vegetale și animale.

Fierul este un element esențial pentru aproape toate organismele vii. El este inclus, de regulă în formă stabilă, în metaloproteine, deoarece în formă liberă sau expusă duce la producerea de radicali liberi care în general sunt toxici pentru celule. Fierul se poate combina cu orice tip de biomoleculă și, ca atare, va adera la membrane, acizi nucleici, proteine etc.

Multe animale înglobează fierul în hemuri, o componentă esențială a citocromilor, proteine implicate în reacții redox (incluzând respirația celulară), și a proteinelor purtătoare de oxigen hemoglobina și mioglobina. Fierul anorganic implicat în reacții redox se găsește de asemenea în complexe fier-sulf din multe enzime, cum ar fi nitrogenaza și hidrogenaza. Atunci când organismul se confruntă cu o infecție bacteriană, fierul este "sechestrat" în interiorul celulelor (de obicei în molecula de depozitare feritină) astfel încât să nu poată fi folosit de către bacterii.

Fierul absorbit din duoden este legat în transferină și transportat prin sânge către diverse celule, unde este înglobat în proteine prin mecanisme încă neidentificate.

Metabolismul uman al fierului în organism, constă din 3 faze: asimilare (resorbție, încorporare), distribuire și eliminare (excreție).

Fiindcă doar 5 - 10 % din fierul ce ajunge prin hrană în intestine, poate fi resorbit, la un necesar zilnic de peste 2 mg, trebuie pentru recuperarea sa, ca alimentele să conțină peste 20 mg de fier. Fierul participă esențial la preluarea și asimilarea oxigenului, la anumite funcțiuni specifice celulare și în general, la întregul metabolism uman. Toate acestea depind de îndestulătoarea prezență a fierului în organism.

Corpul unui om conține, în general, cam 4 - 5 g (grame) de fier. El se găsește, activ, în enzime și fermenți dar și în hemoglobină (pigmentul celulelor roșii) și mioglobină. Ca rezervă de fier, el este depozitat în ficat și în celulele macrofage ale sistemului histiocitar-reticular, sub formă de feritină și hemosidorină. Necesarul de fier (activ) zilnic este de aprox. 0,5 - 1,5 mg (miligrame) la copii mici, și de la 2 până la 5 mg la adulți.

După funcțiile pe care le îndeplinesc, compușii cu fier pot fi grupați astfel:

1) Fier pentru transportul și depozitarea oxigenului molecular: hemoglobina (cam $\frac{3}{4}$ din totalul fierului), mioglobina.

2) Fier enzimatic („catalizatori celulari feruginoși” sau „heminele celulare”): citocromii, citocromoxidaza, catalaza, peroxidaza (cam 0,2 % din fierul organismului). Deși cantitatea lor e mică, ele sunt foarte active și au un turnover ridicat.

3) Fier de transport și depozitare, reprezentat prin Feritina, Hemosiderina, Ferina și Transferina;

4) Fierul neheminic muscular, care poate fi extractibil sau neextractibil cu pirofosfat de Na.

Pierderile normale zinice, exceptând - la femei - menstruația, sunt în general reduse. Ele se produc prin descuamarea pielii, și prin transpirație, urină, scaun. O pierdere de fier de 1 mg pe zi, pentru un bărbat adult, este considerată ca fiind normală și poate fi compensată prin conținutul în fier al alimentației. Prin hemoragii, pierderile produse pot deveni totuși considerabile, deoarece conținutul de fier a 2 ml de sânge este de 1 mg. La o menstruație se pierde o cantitate de sânge de 30 - 60 ml în mod normal, adică o pierdere de aprox. 15-30 miligrame de fier, dar la hipermenoree (menstruație abundentă) se poate ajunge și la 800 ml pierdere de sânge, și deci lipsa de fier devine mai mare.

Spre deosebire de alte metale, cum sunt calciul sau natriul, necesarul de fier și pierderile zilnice nu pot fi în mod voluntar controlate (reglate), și astfel, compensarea acestora prin procesul de resorbție a fierului din hrană, rămâne ca singură soluție posibilă.

Cele mai bune surse de fier în alimente sunt carnea de porc, peștele, carnea de pui, linte, fasolea, pătrunjelul, pâinea din făină integrală etc. *Urtica urens* (urzica) conține o mare cantitate de fier (100mg fier la 100 g planta). În schimb, spanacul ca sursă principală de fier este un mit datorat unei greșeli de transcriere a cantității de fier.

Fierul în cantități excesive este toxic pentru oameni, deoarece reacționează cu peroxizii din corp, producând radicali liberi. Toxicitatea apare atunci când cantitatea de fier o depășește pe cea de transferină necesară pentru legarea fierului liber. O cantitate prea mare de fier ingerată poate leza direct celulele din tractul gastro-intestinal și poate intra în sânge, distrugând celulele care altfel ar restricționa intrarea sa.

Odată ajuns în sânge, fierul în exces poate afecta celulele din inimă, ficat (unde poate duce la sideroză) etc., putând duce la deteriorarea organelor respective pe termen lung sau chiar la moarte. De aceea, preparatele pe bază de fier sunt indicate doar în cazul unei deficiențe de fier.

Toxicitatea fierului se manifestă la valori de peste 20 mg de fier pentru fiecare kilogram de masă corporală, 60 mg/kg reprezentând o doză letală.

Tratarea medicală a problemelor cauzate de toxicitatea fierului este complexă. Un aspect în acest sens este folosirea deferoxaminei, care leagă și elimină excesul de fier din organism.

Anemia feriprivă (fierodeficitară, lipsa de fier) este cea mai răspândită formă de anemie și probabil cea mai frecventă carență alimentară întâlnită în

lume. Prevalența acestei boli este estimată la circa 600 de milioane de pacienți de pe întregul glob. Carența de fier afectează producția de globule roșii (hemoglobină). Persoanele care suferă de anemie feriprivă prezintă deseori simptome de oboseală sau slăbiciune și tind să se albească la față.

Cele mai frecvente cauze ale anemiei feriprive sunt: alimentația deficitară și hemoragiile. Sugarii, a căror alimentație constă din produse lactate artificiale, obținute din lapte de vacă nefortificat cu Fe, sunt mai expuși decât cei alăptați de mamă, deoarece laptele de vacă are o concentrație de fier mai mică decât cel de mamă, prezentând și o resorbție mult mai slabă. Din același motiv carnea de vițel are o culoare așa de deschisă: Animalele sunt alăptate aproape exclusiv cu lapte de mamă la vârsta la care în natură ar fi trebuit de mult să se hrănească singure. Din această cauză nu pot beneficia de fierul existent în iarbă și frunze și devin atunci anemice.

Hemoragiile apar deseori la femei și bărbați în tractul gastrointestinal, putând fi și de natură tumorală, la femeile tinere cauza lipsei de fier putând fi și menstruațiile prea puternice. În timpul sarcinii necesarul de fier din organism aproape că se dublează. Chiar și donatorii frecvenți de sânge au un necesar de fier mai mare, deoarece prin prelevarea unei cantități de jumătate de litru de sânge se pierd și cca. 250 mg de fier.

Deoarece cauza unei anemii poate consta în diverse boli grave se recomandă consultarea unui medic. Printr-o alimentație bogată în fier se poate preveni însă lipsa acestuia din organism. Dacă se poate asigura cantitatea necesară de fier numai printr-o alimentație corespunzătoare nu se mai recomandă folosirea preparatelor pe bază de fier, deoarece acestea pot fi ușor supradozate. Mai ales la copii există pericolul apariției unor intoxicații grave atunci când preparatele sunt lăsate la îndemâna lor. Un copil mic se poate intoxica grav deja cu o cantitate de 500-1000 mg de fier consumat, iar o cantitate de 2000-3000 mg poate fi chiar mortală. O astfel de concentrație de fier o prezintă un număr de numai 20-30 de capsule sau tablete (doză = 100 mg). La o astfel de doză nu se poate ajunge niciodată printr-o alimentație specifică, motiv din care această opțiune este considerată varianta cea mai sigură.

În UE se consideră că necesarul zilnic de fier este de 10 mg la bărbați și 15 mg la femei. În mod normal, aparatul digestiv nu poate asimila decât 10% sau maxim 5g din această cantitate necesară. Rata de resorbție crește până la 40% în timpul sarcinii sau în cazul unei lipse de fier în organism. Această rată scade la 5% în cazul existenței unui excedent de fier în corp.

Într-un studiu efectuat de cercetători indieni pe copii vegetarieni suferind de lipsă de fier s-a demonstrat că această deficiență se poate trata cu o cantitate mai mare de vitamina C. După ce – fără nici un alt regim de alimentație – timp de 60 de zile probanților li s-au administrat la masa de prânz și de seară câte o cantitate de 100 mg de vitamină C (acid ascorbic), la toate persoanele s-a constatat o creștere considerabilă a hemoglobinei. Din motive practice, în timpul acestui studiu s-a folosit acidul ascorbic artificial. Cercetările efectuate au demonstrat însă că efectul acidului ascorbic natural și al celui artificial este același, conducând la o creștere a ratei de absorbție a fierului până la factorul 7. Cantitatea sus menționată se poate de exemplu obține din 200 ml suc proaspăt de portocale, 100 g broccoli, sau câteva felii de ardei gras roșu, fiind totuși suficientă și jumătate din această cantitate pentru a obține o mare creștere a factorului de resorbție. Condiția este ca între momentul în care s-au consumat alimente bogate în acid ascorbic și cel în care s-au consumat alimentele bogate în fier să nu treacă decât câteva ore, pentru ca în tractul digestiv să mai rămână o cantitate suficientă de vitamina C. Soluția ideală ar fi ca cele două tipuri de alimente să se consume la aceeași masă.

Cele mai importante surse de Fe sunt carnea, cărnații și ficatul, deoarece laptele și ouăle îngreunează asimilarea fierului, în timp ce pâinea albă, cu toate că are o rată de resorbție bună, nu are o concentrație de Fe decât de cca. 10% din cea a pâinii integrale. Deoarece vegetarieni nu consumă carne, pește și alte produse animale, ei folosesc surse alternative care sunt și ele bogate în fier. Numeroase alimente vegetale conțin printre altele și foarte mult Fe, cum ar fi condimentele (coriandru uscat, pătrunjelul, piperul negru și scorțișoara), păstăile (lintea), semințele de cereale (în special grau încolțit), oleaginoasele (susanul, macul, etc.), alunele și alte alimente (cum ar fi drojdia de bere care are 20 mg Fe/100). De exemplul, fasolea albă și boabele de soia conțin la 100 kcal până la opt ori mai mult Fe decât carnea de vită, scorțișoara chiar de peste douăzeci de ori mai mult. Prin urmare "te hranește ceea ce asimilezi și nu cât mănânci".

În general pentru o mai bună asimilare a fierului în organism se consumă fructe precum: portocalele, capsunile și grapefruitul.

Substanțele minerale patrund în organism odată cu aerul, apa și hrana. Organismul uman conține mai mult de 80 de micro- și macroelemente.

Deși organismul are nevoie de cantități mici de oligoelemente (zinc, mangan, fier, cupru, seleniu, crom, molibden), ele sunt indispensabile

vietii. Acestea participa la toate procesele de schimb si sunt deosebit de importante pentru viata celulara.

Insuficienta sau excesul catorva minerale produc degradarea starii psihice si a tonusului muscular, mai intai reactionand sistemul nervos central si periferic, apoi dezechilibrul care duce la boala se transmite si la alte sisteme, deoarece intre ele este o stransa interactiune.

Unele minerale, cum ar fi calciul, magneziul, potasiul, sunt necesare in cantitati mai mari. Mineralele si oligoelementele participa impreuna in numeroase procese chimice din organism si au o actiune sinergica.

Fierul este necesar in procesul de formare a globulelor rosii (hemoglobinei) si la producerea anumitor enzime.

Mineralele sunt deosebit de importante pentru viata celulara, structura proteinelor, activitatea fermentilor si hormonilor.

Fierul (Fe) - in general, sunt necesare 8 mg pentru femei care au trecut de menopauza si pentru barbati. Femeile gravide au nevoie de 27 mg.(necesar 18 mg); se gaseste in: varza (30 mg), tomate (25 mg), urzici, macris, sparanghel, cicoare, fasole boabe (6,6 mg), fulgi de ovaz (6 mg), patrunjel-radacina (6 mg), alune (4,5 mg), migdale (4,4 mg), mazare (4,7 mg), smochine uscate (3,5 mg), spanac (3 mg) prune uscate (2,9 mg), seminte de dovleac (2,7 mg), nuca (2,1 mg), macese (2 mg) ridichi (2 mg), salata (2 mg), castane (1,7 mg), arpacas de orz (1,6 mg), sfecla rosie (1,5 mg), orez decorticat (1,3 mg), pastarnac(1,3mg), piersici (1,3 mg), hrean (1,2 mg) coacaze negre (0,92-4,7 mg), gutui (0,90 mg), afine (0,85 mg), mure (0,85 mg), zmeura, fragi (1 mg), capsune (0,71 mg), caise (0,62 mg), smochine proaspete (0,60 mg), banane (0,55 mg), corcoduse, visine (0,52 mg), prune (0,5 mg), portocale (0,50 mg), lamai (0,45 mg), cirese (0,45 mg), pere (0,4 mg), mere (0,35 mg), carne, *alga spirulina*, struguri, stafide, polen, galbenus de ou (doua galbenusuri asigurand necesarul zilnic), ciuperci. Este component al hemoglobinei care transporta oxigenul si intra in compozitia enzimelor de oxidoreducere din lantul respirator. Se utilizeaza in tratamentul anemiilor. Nu se va asocia painea alba cu orez glasat, paste fainoase, produse zaharoase. Se asociaza cu alimente bogate in tiamina si Fe. Fe este necesar pentru un bun nivel imunologic. Vitamina C ajuta la asimilarea Fe.

Consumarea de cantitati mari de proteine animale poate produce anemie prin intoxicarea colonului (care are ca rezultat o diminuare a asimilarii). De asemenea, trebuie evitat consumul mare de cafea, ceai

negru, aspirina, medicamente cu cortizon care pot micșora asimilarea fierului.

Deficitul duce la: anemie, oboseala, paloare, inapetenta, iritabilitate, slabiciune, respiratie scurta, dureri de cap (mai ales la frunte), ameteala. Organismul isi ia Fe mai ales din cereale nedecorticate, legume uscate (mai ales linte), fructe uscate etc. Pentru a putea fi asimilat are nevoie de Ca. Poate duce la aclorhidrie sau hipoclorhidrie gastrica, atrofia mucoasei bucale si aparitia de leziuni, dureri la inghitire, glosita, modificari epiteliale, unghii fragile, fara luciu (lipsa de Fe + Si afecteaza rezistenta unghiilor), limba dureroasa, senzatie de lipsa de aer, palpitatii, tulburari de ciclu menstrual.

Supraincarcari cu Fe: hemocromatoza (leziune congenitala rara) cu depunere de pigmenti de Fe pe tegumente si viscere; ciroza hepatica; fibroza pancreatica cu diabet; tahicardie ; risc de artrita prin depunerea Fe in articulatii, sterilitate, impotentia.

Fierul este implicat într-o gamă largă de reacții biochimice și este un constituent esențial pentru viață.

În complex cu protoporfirina IX, Fe formează hemul, gruparea prostetică a proteinelor: hemoglobina, mioglobina, citocromii

Fierul este transportat cu ajutorul transferinei, o glicoproteină serică care poate lega 2 atomi de fier și îl transportă la toate țesuturile. Excesul de fier este depozitat în organism de feritină și este înglobat în apoferitină. Hemosiderina reprezintă histologic depozite de Fe amorf.

Metabolismul fierului arată o reînnoire continuă: fierul plasmei se reînnoiește de 8-10 ori pe zi, cel din hemoglobină, în 15 – 20 de zile, iar hematiile în aproximativ 100 de zile.

Nu există o cale fiziologică de eliminare a fierului. El se pierde prin eliminarea celulelor îmbătrânite din tractul gastrointestinal, genitourinar și descuamarea tegumentului. Eliminarea fierului se face, așadar, prin urina (0,02 - 0,5 mg/zi), prin bilă și fecale (0,1 – 0,2 mg/zi) și prin descuamarea pielii, păr și unghii (1mg/zi). Zilnic din globulele roșii, prin „îmbătrânire”, se eliberează 25 mg Fe, la care se adaugă și celelalte forme menționate, din care se elimină numai 1 mg, deci majoritatea se reutilizează, putând astfel vorbi de o economie internă a fierului.

Cercetările moderne acordă un rol special participării Fe și în alte sisteme enzimatică decât cele anterior menționate, ca de exemplu, flavoproteide (NAD-citocromreductaza, xantinoxidaza, etc.).

DATE ȘTIINȚIFICE PRIVIND ROLUL FIERULUI ÎN ORGANISM

Ionii metalici pot exista în mai multe forme. Schimbul ionic între diferitele forme joacă un rol important în chimia analitică modernă.

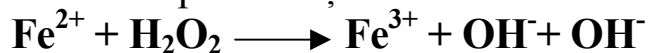
Fierul este o componentă esențială a metabolismului datorită proprietății sale de a prelua (trecând de la feric la feros) sau de a ceda electroni (trecând de la Fe^{3+} la Fe^{2+}) într-o manieră relativ simplă.

La nivelul sistemului nervos central, fierul prezintă un dualism funcțional fiind esențial pentru viață, dar toxic la valori care exced domeniul normal de variație. La nivel celular, fierul este necesar pentru creștere celulară dar în cantități excedentare determină stres oxidativ și moarte celulară. În acest context, nivelul fierului este bine controlat prin mecanismele de homeostazie ale fierului. Principala strategie de protecție la nivelul sistemului nervos central este reprezentată de bariera hematoencefalică, prin care este limitată trecerea fierului din sânge în creier.

La nivelul creierului, multiple bucle feedback formează un elaborat sistem de control al nivelului fierului, fiind menținută o balanță a concentrației de fier ce corespunde unui nivel optim de funcționare.

Fierul este important pentru o serie de procese celulare de bază, printre care generarea ATP la nivel mitocondrial și replicarea ADN, astfel că, deficiența fierului la nivel nervos afectează diviziunea celulelor neuronale precursore, a astrocitelor și oligodendrocitelor. De asemenea fierul este necesar pentru mai multe funcții specifice, cum ar fi sinteza neurotransmițătorilor dopaminergici și mielinizarea axonilor. În aceste condiții nu este surprinzătoare ideea că anemia în stadii incipiente determină mai târziu retardul mental, deficitul de fier în dezvoltarea timpurie determinând anomalii neurologice.

Acumularea fierului la nivelul creierului adult poate determina neurodegenerescențe, știind abilitatea fierului de a dona electroni oxigenului, astfel, niveluri ridicate de fier pot determina formarea radicalilor hidroxil și a ionilor hidroxil prin reacția Fenton:



Niveluri crescute de fier pot de asemenea genera radicali peroxy/alkoxy datorita peroxidării lipidice Fe^{2+} dependente.

Stresul oxidativ indus de fier este în mod particular periculos deoarece determină eliberarea fierului la nivelul proteinelor ce conțin fier, precum feritina, hemul sau asocierile Fe-S, formându-se astfel o buclă feedback pozitivă care exacerbează efectul toxic al fierului la nivelul creierului.

Asimilarea celei mai mari cantități celulare de fier feric (Fe^{3+}) are loc prin intermediul endocitozei TF receptor mediate (cale de import vezicular IN2). Ionii Fe^{3+} din complexe cu proteine cu mare afinitate de legare pentru fier, Tf care apoi se leagă specific TfR din membrana. După endocitoza, mediul acid al endozomilor timpurii declanșează eliberarea de Fe^{3+} din complexul Tf – TfR.

Fe^{2+} este eliberat în citosol prin DMT1 într-un mod dependent de H^+ . Fe^{3+} poate fi, de asemenea, preluat în LE Rab7 - pozitive și LY, caz în care acesta este redus în Fe^{2+} de proteine Steap în LE sau LY. În LE și LY, Fe^{2+} poate fi, de asemenea, eliberat de alte canale de fier endolizosomale cu eliberare / transportatori, cum ar fi TRPML1, Nramp1 (în macrofage), sau Zip8.

Alte mecanisme pentru absorbția de fier receptor-mediată există în oligodendrocite și alte celule, în care ionii Fe^{3+} se leagă la receptorii Ft (Scara5 sau Tim - 2) și supuse la endocitoza mediată de receptor. Lizozomii cu Fe^{3+} sau complexe FT- Fe pot fi exportate în afara celulei prin intermediul exocitozei lizosomale. În unele tipuri de celule, absorbția de fier legat de proteine non-TF (NTBI), în forma sa Fe^{2+} pot fi mediate prin importatori membranari - localizate de fier, cum ar fi DMT1 (IN3), TRPC6 (IN4), canale voltaj-dependente Ca^{2+} (VGCC, IN5), și Zip14 (Slc39a14, IN6).

Fe^{2+} liber în citosol constituie o rezervă de fier (LIP ; $\sim 3 \mu\text{M}$) pentru utilizarea celulară. Dacă nu este utilizată imediat, ea poate fi, de asemenea, sechestrată rapid prin Ft citosol într-o stare nereactivă. În cele din urmă, fierul poate fi eliberat din celulele de exportatori FPN de fier.

Exportul celular de Fe^{2+} este de obicei cuplat de o ferroxidază citosolică sau legată de membrană, cum ar fi Hp sau Cp, care oxidează forma reactivă Fe^{2+} la cea mai puțin reactivă Fe^{3+} înainte de difuziune în spațiul extracelular. Fe^{3+} poate fi legat în spațiul extracelular de Tf, citrat, acorbat sau ATP. Supraîncărcarea citosolică sau intralizozomala cu fier poate cataliza producerea de radicali liberi ai oxigenului prin reacția Fenton. Radicalii liberi pot provoca leziuni celulare la nivelul macromoleculilor, cum ar fi lipide, ADN-ului, și proteinelor.

Ample cercetări asupra fierului, metalul de tranziție cel mai abundent în biologie, au contribuit la o înțelegere mai bună a echipamentului molecular implicat în menținerea homeostaziei sale în țesuturile periferice ale mamiferelor. Cu toate acestea, mecanismele celulare și intercelulare de transport ale fierului la nivelul SNC sunt încă insuficient înțelese.

Dovezile acumulate sugerează ca alterarea metabolismului fierului este o cauză inițială a neurodegenerescenței, mai multe afecțiuni neurodegenerative comune genetice și sporadice au fost propuse ca fiind asociate cu o homeostazie neregulată a fierului ca rezultat al unui transport perturbat al fierului la nivelul celulelor endoteliale ale barierei hematoencefalică și la nivelul interfețelor neuro - glie și unități vasculare ale creierului.

O gama patologică reprezentată de mai multe boli neurodegenerative comune, cum ar fi boala Alzheimer, boala Parkinson și boala Huntington, este asociată cu acumularea de fier în creier ce coincide cu zone extinse de moarte celulară. În mod normal, regiunile bogate în fier din creier, cum ar fi globus pallidus, nucleul roșu, substantia nigra (SN), putamenul și nucleul caudat, par a fi mai sensibile la procesele neurodegenerative. În timpul procesului de îmbătrânire tipic, acumularea de fier apare în mai multe regiuni ale creierului cunoscute a fi mai vulnerabile la neurodegenerări dependente de vârstă. De exemplu, invazia fierului cu vârstă predomină în zonele motorii ale creierului, cum ar fi ganglionii bazali, ceea ce poate explica deteriorarea motorie, frecvent întâlnită în multe boli neurodegenerative.

Date recente sugerează ca invazia fierului este o cauză inițială pentru moartea celulelor neuronale și degenerare axonală. Mai multe tulburări moștenite de metabolism ale fierului la om sunt cunoscute pentru a determina neurodegenerare a creierului în conexiune cu acumularea de fier (NBIA). Acest grup de tulburări progresive eterogene genetic include NBIA de tip I (sindromul Hallervorden - Spatz) neuroferritinopatie, distrofie infantilă neuroaxonală - 1 (INAD1), și aceruloplasminemia. Studii detaliate ale acestor tulburări sugerează că un gradient de fier format în țesuturile creierului este de cauzalitate pentru declanșarea toxicității neuronale. Alte tulburări ale SNC care au fost propuse pentru a avea o componentă dependentă de fier - includ ataxie Friederich, sindromul picioarelor neliniștite, ischemic/accident vascular cerebral și a sclerozei hemoragice multiple. Dong și colab. a demonstrat recent că receptorul tranzitor mucolipin 1 potențial (TRPML1), MCOLN1 este gena care suferă mutații în mucolipidoza IV (ML4) boli neurodegenerative, codifică un canal pentru eliberarea de fier, găsiindu-se în endosomul târziu și lizozomii (LELs). În plus, mai multe studii ale proteinelor de reglare ale fierului, utilizând rozătoare transgenice sugerează că fierul poate fi un factor patogen pentru

neurodegenerare. Chelatori de fier și manipularea genetică determină valori scăzute de fier ce se dovedesc a fi neuroprotectoare.

În plasma umană normală, fierul seric ($\sim 20\mu\text{M}$), există în primul rând în formă de Fe^{3+} și este complexat de transferina, proteina cu mare afinitate de legare a fierului (Tf, $\sim 40\mu\text{M}$), într-un raport de 2:1 (Tf- Fe^{2+}). Prin urmare, Tf este doar parțial ($\sim 25\%$) saturată. În condiții de supraîncărcare cu fier, Tf este saturată și fierul nontrasferrin - legat (NTBI) se poate ajunge la 1-2 μM .

În lichidul cefalorahidian (CSF), în care concentrația Tf este scăzută ($<0,5\mu\text{M}$), NTBI poate ajunge la o concentrație de sub un micromolar ($<1\mu\text{M}$). În funcție de micromediul și disponibilitatea reductazelor ferice, NTBI poate exista în ambele forme Fe^{3+} și Fe^{2+} . În interiorul celulelor, fier liber în forma sa redusă (Fe^{2+}) constituie rezervorul "labil de fier" ($\sim 2-3\mu\text{M}$), care furnizează Fe^{2+} în calitate de co - factor pentru multe enzime Fe^{2+} - dependente din citosol, mitocondrii și nucleu. Dacă fierul din citosol nu este necesar pentru utilizare imediată, acesta este de obicei stocat în complexe Fe^{3+} - Ft.

Fierul nonhemic poate intra în celulele de mamifere, prin intermediul a două mecanisme distincte: import de fier vezicular și nonvezicular. Fe^{3+} formează un complex cu proteine de legare a fierului, cum ar fi Tf, pentru a intra în celulă pe calea endocitozei mediată de receptor.

Fe^{2+} , pe de altă parte, poate intra în celulă prin canale transmembranare sau transportatori secundari (transportul nonvezicular de fier).

Similar, fierul poate părăsi celula prin mecanisme de transport vezicular și nonvezicular. Atât Fe^{3+} cât și Fe^{2+} din interiorul veziculelor intracelulare poate ieși din celulă prin exocitoza endozomilor de reciclare (RE) sau lizozomii. Fe^{2+} pot, de asemenea părăsi celula prin intermediul canalelor transmembranare sau transportatori. Cele mai multe celule de mamifer transportă fierul utilizând o combinație a acestor căi de import și export.

Nivele sistemice de fier sunt în principal reglate la nivel de absorbție de către intestinul subțire. Absorbția intestinală de fier implică transportul transcelular mediat de enterocite (celulele epiteliale polarizate din lumenul intestinelor). Fierul traversează membrana apicală de frontieră, traversează celulele, și apoi iese prin membrana basolaterală pentru a intra în plasma sanguină. Fierul dietetic, existent în principal în forma insolubilă Fe^{3+} , se reduce mai întâi la Fe^{2+} prin citocrom B duodenal (DcytB), de asemenea,

numit CYBRD1), o ferrireductază prezentă pe membranele apicale ale enterocitelor.

Fe^{2+} intra apoi în enterocite prin transportatorul de metale bivalente - 1 (DMT1, Slc11a2), un H^+ - dependent transportor de Fe^{2+} (cale nonveziculară de import a fierului IN3), exprimat pe membrana apicală. Odată ajunși, ionii Fe^{2+} pot părăsi enterocitele prin intermediul ferroportinei (FPN), un canal / transportor de Fe^{2+} (cale de export de fier nonveziculară EX3) exprimat la nivelul membranei basolaterale. Eliberat Fe^{2+} este rapid oxidat în Fe^{3+} - formă bio- indisponibilă printr-o ferroxidază citosolică sau legată de membrană, cum ar fi Hephaestin (Hp), sau Cp.

Pentru a fi disponibil pentru utilizare, Fe^{3+} intră în plasmă prin formarea de complexe cu proteine de legare a fierului de mare afinitate, cum ar fi Tf sau cu molecule de joasă - afinitate pentru fier, cum ar fi citrat, ascorbat sau ATP. Incapacitatea de a menține un nivel suficient de fier în plasmă este definit ca deficit de fier, adesea asociat cu anemie, în timp ce absorbția excesivă de fier este numită supraîncărcare cu fier.

În cele mai multe celule de mamifer, în celule precursorare eritroide în special, fierul este sechestrat într-o formă nereactivă (Fe^{3+}) de Tf în plasma sanguină, prin formarea unui complex Tf- Fe_2 . Afinitatea de legare a Fe^{3+} pentru Tf este extrem de mare ($K_d \sim 10^{-23}$ M). Deoarece Tf este abundentă ($\sim 40 \mu\text{M}$) și numai parțial saturată în plasmă ($\sim 25\%$), Tf - Fe_2 este forma predominantă a fierului prezent în spațiul extracelular înconjurător al celulelor precursorare eritroide. În acest mecanism clasic pentru absorbția fierului, complexul Tf- Fe_2 este preluat de receptorii pentru transferină (RTF)1 de pe celulele precursorare eritroide prin endocitoza receptor - mediată în vezicule clathrin - filmate (calea veziculară de import de fier IN2). Mediul acid din endozomii timpurii Rab5 - pozitivi declanșează eliberarea de Fe^{3+} din complexul Tf- TfR, care sunt sortați în RE Rab11 - pozitiv înainte de traficul de membrana celulară și exocitoza ulterioară.

În celulele precursorare eritroide, în mod special, reductazele ferice endosomale 6-transmembranare - antigen epitelial de prostată 3 (Steap 3) reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} , care este apoi eliberat în citosol prin DMT1 într-o manieră H^+ - dependentă. Fierul feros din citosol reprezintă rezerva labilă de fier, care este disponibil direct pentru utilizare celulară.

Majoritatea Fe^{2+} citosolic este transportat în mitocondrii prin importator de fier Mfrn pentru sinteza unor clustere de fier-sulf (Fe - S) și biogeneza de hem. Dacă nu este utilizat imediat, Fe^{2+} citosolic poate fi, de asemenea, stocat în complexe de feritina - Fe^{3+} , proteine de stocare a fierului

citoplasmatic. Aceste complexe sunt degradate în lizozom, eliberând forma reactivă Fe^{2+} prin intermediul DMT1. În plus față de utilizarea și depozitare, fier poate fi, de asemenea, eliberat din celula de exportatorul FPN (cale nonveziculară de export a fierului EX3).

Fierul este necesar pentru multe funcții neuronale și este un cofactor necesar pentru sinteza de neurotransmițători dopaminergici. O parte substanțială a consumului de oxigen în organism (~ 20 %) se bazează pe respirația mitocondrială în creier, din care fierul este un factor trofic esențial, necesar pentru consumul de oxigen și generarea ATP.

TfR este exprimat în neuronii centrali, sistemul Tf - TfR fiind o cale importantă de intrare a fierului. Mai mult, atât DMT1 și TRPML1 sunt foarte bine exprimate în neuroni. Din moment ce ambele proteine de transport ale Fe^{2+} , dar și Fe^{3+} , o reductază ferică trebuie să existe în endosomii și lizozomii de neuroni. În timp ce Steap3 este indicat să funcționeze în endosomii celulelor eritroide, atât Steap1 și -2 sunt exprimate în creier.

În plus, un omolog al ferrireductazei duodenale DcytB, este exprimată în creier.

Creșterea expresiei DMT1 a fost dovedită a fi asociată cu neurodegenerarea. Salazar și colab. raportează că transportatorul contribuie la neurodegenerare pe modele animale de PD. Utilizarea model șoarecelui cu PD indusă prin intoxicare cu 1 - metil - 4phenyl - 1,2,3,6 - tetrahidropiridină, autorii demonstrează că DMT1 crește exprimarea în mezencefalul ventral, ceea ce duce la acumularea de fier și o creștere a nivelului de stres oxidativ și moartea celulelor dopaminergice. O mutație hypomorfică ce afectează transportul de fier (G185R) în DMT1 a fost suficientă pentru a proteja rozătoarele împotriva inducției neurodegenerării prin 1-metil-4phenyl-1,2,3,6-tetrahidropiridină, sugerând un rol critic pentru absorbția neuronală de fier DMT1 - mediate în regiuni ale creierului afectate în mod obișnuit de PD în cazul modelelor animale. În concordanță cu rolul toxic al fierului - mediate în modele animale de PD, Kaur și colab. a folosit exprimarea transgenică a Ft pentru a demonstra efectul său protector asupra neuronilor dopaminergici din SN după injectarea de 1-metil-4phenyl-1,2,3,6-tetrahidropiridină. Rezultate similare au fost obținute folosind administrarea orală de chelatori de fier, precum Clioquinolul.

Mutațiile în TRPML1 provoacă maladii neurodegenerative ML4. Dong și colab. propune ca acumularea excesivă de fier intralizosomal duce la formarea de fier - catalizată ROS și, eventual, la formarea și acumularea lipofuscinei în celule post- mitotice, cum ar fi neuroni.

Deteriorarea progresiva a macromoleculilor celulare in cele din urma duce la retardare psihomotorie și degenerarea retinei. Este de remarcat că celulele ML4 prezinta supraincarcare cu fier intralizosomal și deficit de fier la nivel citosolic. Deficitul de fier citosolic observat în celulele ML4 poate duce la dereglarea sistemului de reglementare IRE - PIR, în continuare localizarea eronată a fierului si neurodegenerare. Astfel, deși conținutul celular de fier este corespunzător, localizarea eronată a fierului provoacă moartea celulelor neuronale si degenerare .

Două terapii principale legate de fier în cazul tulburarilor neurodegenerative sunt tratamente anti - oxidante sau de chelare . In timp ce terapia anti - oxidantă are scopul de a atenua stresul oxidativ prin scaderea cantitatii de ROS, tratament chelator este orientat spre suprimarea formării de radicali prin scăderea nivelului de catalizator, respectiv de fier. Deferoxamina (DFO), un chelator de fier bine cunoscut, a fost demonstrat a incetini declinul cognitiv la pacientii cu Alzheimer, iar Clioquinolul a demonstrat efect neuroprotector in modele animale cu PD. Majoritatea agenților terapeutici, cu toate acestea, sunt îngreunate de capcane. De exemplu, Clioquinolul are efecte secundare, în special neurotoxice, iar DFO are capacitate scăzută de a traversa bariera hemato-encefalică.

Mai multe tehnologii noi poate oferi noi metode de direcționare pentru chelatori de fier. De exemplu, DFO pot fi încorporate în sisteme de livrare a medicamentelor cu nanoparticule. Sistemele chelator - nanoparticule de fier permit agenti terapeutici pentru a traversa bariera hemato-encefalică, cu ajutorul lipoproteinelor cu densitate redusă.

Această abordare minimizează toxicitatea permițând complexului chelator - nanoparticule să fie transportat, împreună cu fierul. Aceste sisteme de transport pot fi capabile să livreze eficient orice compus de fier legat terapeutic sau proteine de fuziune transgenice la SNC, echivalent cu un "chelator de fier genetic" .

Și acumularea de fier in bolile neurodegenerative, este de multe ori "regională", iar cercetarea poate duce la orientarea strategiilor specifice pentru regiunile de interes din creier, care sunt deosebit de vulnerabile la acumularea de fier și la toxicitatea fier - mediată, cum ar fi SN.

Supraincarcarea cu fier poate fi, de asemenea, o problemă "subcelulara", așa cum se vede în celulele ML4 , care prezintă deficit de fier citosolic și supraîncărcare cu fier intralizosomal.

Prin urmare, chelatori de fier care vizează lizosomul, cum ar fi acidul α -lipoic plus (PLA), pot reduce în mod special supraîncărcarea cu fier intralizosomal și formarea ulterioară de lipofuscină.

Deși PLA are potențialul de a traversa bariera hemato-encefalică, conjugarea cu nanoparticule poate facilita foarte mult transportul în și din creier. Specificitatea și eficacitatea chelatorilor de fier poate fi testată în modelele animale menționate anterior.

În cele din urmă, terapia genică poate oferi o strategie alternativă de neuroprotecție. Utilizând tehnici de inginerie genetică se caută exprimarea TfR himeric condensat cu un anticorp monoclonal peptidomimetic.

Boado colab. demonstrează că TfR poate servi ca un mecanism de administrare medicamentoasă viabil să traverseze bariera hemato-encefalică pentru proteine de fuziune terapeutice la șoareci.

În plus, Chang și colab. au arătat că nanoparticule legate de transferină interacționează cu celulele într-o manieră specifică și pot să pătrundă în celulele prin calea veziculară.

Stresul oxidativ indus de fier este un semn distinctiv al tulburărilor neurodegenerative precum Alzheimer și Parkinson. Acest mediu redox în care trăiesc neuronii devine extrem de ostil, ducând la instalarea proceselor de neurodegenerare și declanșarea mai multor raspunsuri celulare opuse.

Daunele induse de fier prin stresul oxidativ activează calea PI3K/Akt în terminale sinaptice, GSK3 β fiind unul dintre principalii efectori în aval. Semnalele sinaptice de semnalizare mediate de Akt și kinaze extracelulare (ERK) 1 și 2 au fost activate diferențiat de prezența peptidelor beta-amiloide (A β) și supraîncărcarea cu fier.

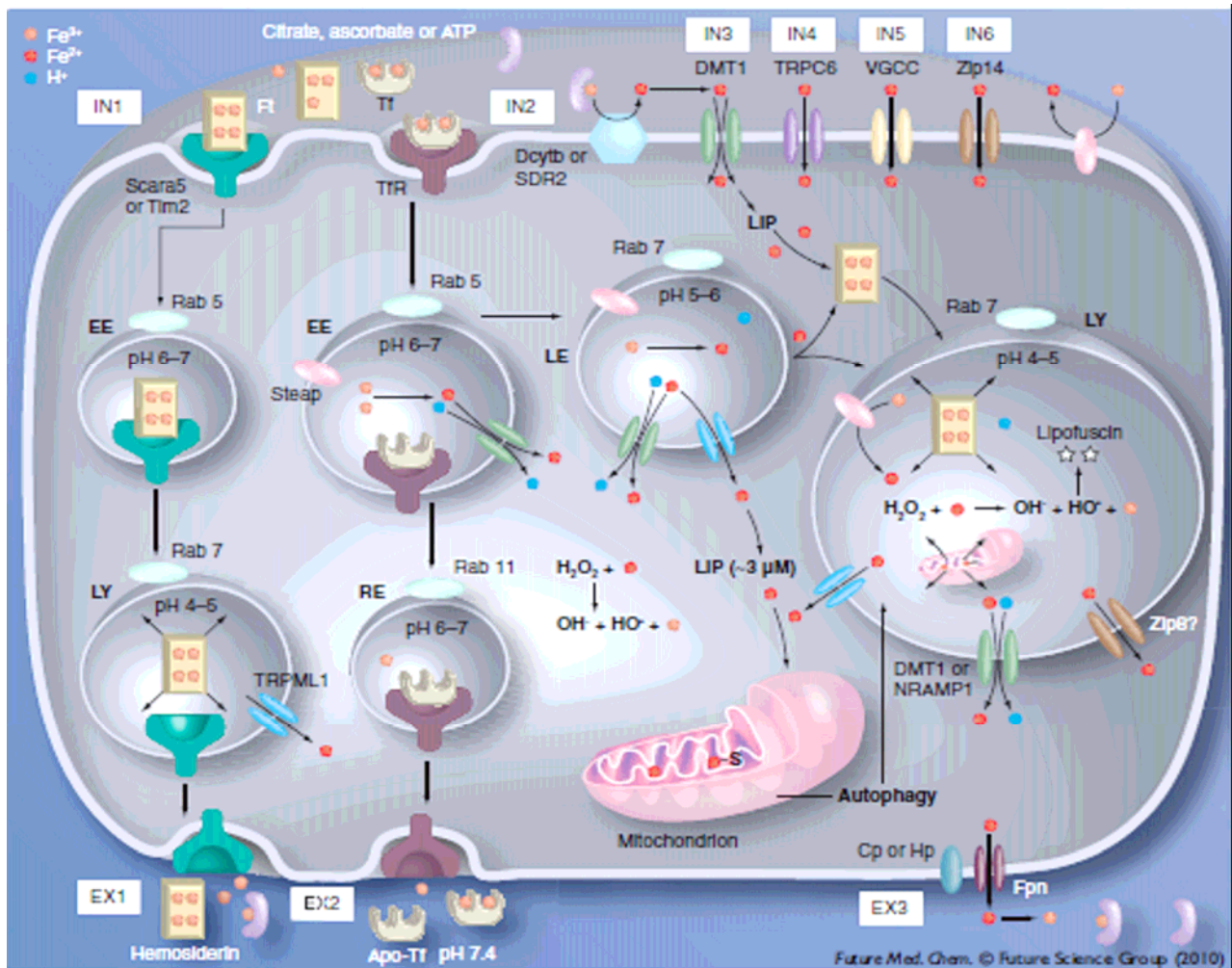


Fig. 1 Mecanismele moleculare de transport ale fierului la nivel intracelular [12]

CP: Ceruloplasmina, Dcytb: citocromul duodenal b561; DMT1: Transportor metale bivalente - 1, EE: endosom timpuriu, FPN: ferroportin, Ft: Feritina, HP : Hephaestin, LE : Late endosome, LIP: rezerva de fier labil, LY: Lizozom; SDR2: receptori derivați ai celulelor stromale - 2, Tf : transferina, TfR : receptor pentru transferina; VGCC : canale voltaj-dependente Ca²⁺.

IMPORTANȚA TERAPEUTICĂ A APELOR FERUGINOASE

Apa reprezintă un excelent dizolvant pentru multe substanțe și este mediul în care se desfășoară cele mai multe reacții chimice legate de metabolismul substanțelor și deci de viață. Rolul apei în organismul uman este foarte mare. Chimistii știu foarte bine ce se întâmplă când vor ca două substanțe să reacționeze între ele. În organismul uman au loc numeroase reacții chimice care dau naștere la căldură, energie și la metabolismul necesar vieții. Aceste reacții au nevoie de un mediu apos, altfel substanțele nu se pot desface în ioni iar reacțiile nu pot avea loc.

Apele minerale ca factor terapeutic - se utilizează cel mai frecvent în cura internă (crenoterapie) dar, în funcție de conținut, și în cura externă, pentru băi, prin inhalatii, irigații etc.

Apele minerale feruginoase - în această categorie se înscriu apele minerale ce conțin cel puțin 10 mg ion fier/ litru de apă. Fierul din aceste ape provine din spălarea rocilor eruptive sau sedimentare, prin ape de infiltrație ce conțin întotdeauna și bioxid de carbon (ape feruginoase carbo-gazoase).

Grupul cel mai numeros de ape feruginoase îl constituie apele carbogazoase-bicarbonat-teroase. De obicei, prezența Fe este frecventă în apele carbogazoase sau mixte și reprezintă un element negativ, datorită aspectului și gustului neplăcut al acestor ape, care impune unele măsuri tehnice de deferizare a apelor minerale ce se îmbuteliază. Apele feruginoase sunt instabile datorită oxidării ionilor de Fe^{2+} în ioni Fe^{3+} , greu resorbabili în intestin.

Indicația exclusivă a apelor minerale feruginoase carbogazoase o constituie bolile de sânge de tip feripriv prin aport insuficient exogen de fier. În condițiile apariției unor preparate medicamentoase ameliorate de Fe redus resorbabil, importanța crenoterapiei cu ape feruginoase s-a restrâns foarte mult.

Uneori întâlnim fierul din apa minerală, legat de anionul sulfat sub formă de sulfat de fier (ape minerale vitriolice).

Hidrocarbonatul de fier din apa minerală este foarte labil, el se oxidează repede în contact cu aerul și precipită fierul. La precipitarea fierului din apa minerală contribuie și activitatea metabolică a bacteriilor feruginoase. Din aceste motive se preferă cura la izvor, iar îmbutelierea este necesar să fie corect executată.

Pentru folosirea apelor feruginoase ca *apă de masă* se face de obicei diferențierea prealabilă a apei minerale pentru asigurarea stabilității fierului în apă.

Apele feruginoase se prescriu în cura internă, efectul lor farmacodinamic bazându-se pe prezența fierului bivalent (Fe^{++}), foarte ușor asimilabil și activ metabolic și enzimatic, cu condiția ca aciditatea sucului gastric să fie normală. Curele cu apă minerală feruginoasă se recomandă în anemii secundare, coalescențe etc.

Având în vedere efectul congestiv al fierului asupra mucoaselor, se contraindică o astfel de cură hidro-minerală în gastroduodenitele cu tendința la hemoragii (chiar microscopice).

Este contraindicată cura și în glomerulonefrite cu hematurie.

Metale grele, pesticidele, substanțele chimice din apele reziduale pot afecta mediul înconjurător. Deoarece acești compuși inhibă activitatea colinesterazei, determinarea activității acestei enzime este un indicator biologic fiabil și utilizat pe scară largă pentru a evalua expunerea la acești agenți. Ionii de fier (Fe^{2+} și Fe^{3+}) au mai multe funcții în organism, inclusiv transportul de oxigen și activitatea unor enzime. Funcția principală a fierului este de a participa la sinteza hemoglobinei, care preia oxigenul de la nivelul căilor respiratorii. Atât Fe^{2+} cât și Fe^{3+} pot suprima activitatea colinesterazei.

În țara noastră există numeroase stațiuni cu izvoare cu ape minerale carbogazoase sau mixte indicate în cură internă și care au și caracter feruginos: Băile Tușnad, Buziaș, Vatra Dornei, Balványos, Lipova, Malnaș-Băi, Miercurea Ciuc, Băile Crăciunești, Băile Homorod, Ozunca Băi, Remetea, Sărmașul, Stâna de Vale, Tămășeu, Turți-Băi, Vâlcele.

În străinătate ape feruginoase există la: Saint Nactaire, Vals (Franța); Bad Bruckenau, Bad Homburg, Kissingen, Nauheim (Germania); Bukovicza-Banja (Iugoslavia); Passugg (Elveția); Spa (Belgia); Recoaro (Italia); Bad Weinberg (Austria).

BIBLIOGRAFIE

1. Cura Balneoclimatică- indicații și contraindicații. Ministerul Sănătății – Institutul de Medicină Fizică, Balneoclimatologie și Recuperare Medicală, Autori: Aniței Lidia, Baican Ileana, Chirvasie Lidia, Conu A., Degeratu Cornelia, Dumitrescu Stelian, Florian Mariana, Samson Sanda Gheorghievici, Gavrilescu Mihaela, Hoancă Vasile, Kiss Jaroslav, Luca I., Lucescu Viorel, Lungu Petre, Moldovan Yolanda Solange, Mustață Eugen, Persache Carmen, Roboș Gavril, Rădulescu Andrei, S Benghe Tudor, Swoboda Didlof, Swoboda Mariana, Sdic Laurian, Teleki Nicolae, Teodorescu Elena, Teveanu Eugen, Colectiv de redacție: Degeratu Cornelia, Ivănescu Traian, Moldovan Solange, Baican Ileana, Editura medicală. București (1986).
2. Indicații și contraindicații de trimitere la cură balneoclimatică – Ministerul Sănătății, institutul de Medicină Fizică, Balneoclimatologie și Recuperare Medicală, Autori: Agârbiceanu T., Andrieș Maria, Andrieș V., Baican Ileana, Bazilescu Irina, Berceanu St., Berlescu Elena, Chirvasie Lidia, Conu A, Degeratu Cornelia, Dinculescu Tr., Gheorghiu N.N, Hoancă V., Ivănescu Tr., Milcu Șt., Moldovan Solange, Persache Carmen, Pilat I., Roboș G., S Benghe T., Stoicescu C., Sdic L., Teleki N., Voiculescu Camelia; Colectiv de Redacție: Dinculescu Tr., Teleki N., Berlescu Elena, Drăgan M., Ivănescu Tr., S Benghe T., Editura medicală. București (1975).
3. APELE MINERALE ȘI NĂMOLURILE TERAPEUTICE DIN R.P./R.S. ROMÂNĂ - Ministerul Sănătății - Institutul de Balneologie și Fizioterapie – Editura medicală, București (Vol II –1965; Vol III – 1970; Vol. IV - 1973).
4. STUDII ȘI CERCETĂRI DE BALNEOLOGIE ȘI FIZIOTERAPIE - Ministerul Sănătății - Institutul de Balneologie și Fizioterapie – Editura medicală, București (Vol V –1963; Vol VII – 1965; Vol. X – 1969; Vol. XI - 1972).
5. Munteanu, C., Cintează Delia – Cercetarea științifică a factorilor naturali terapeutici, Editura Balneara, ISBN 978-606-92826-8-7, 2011
6. Teodoreanu, E., Grigore, L., Stoicescu, C., Munteanu, L., Teleki, N. (1984), *Cura balneoclimatică în România*, Editura Sport-Turism, București.
7. Gheorghievici Liana M., Pompei Iulia, Gheorghievici G., Tănase I.– The influence of abiotic factors on suppliers of organic matter in the peloidogenesis process from Lake Techirghiol, Romania, AACL Bioflux, Vol.5 issue 1, (2012), p. 69 – 78
8. Delia Cintează, Horia Lăzărescu, Consuela Brăilescu, Iulia Bunescu, Anatoli Covaleov, Sebastian Diaconescu, Augustin Dima, Liviu Enache, Carmen Enescu, Dorina Farcaș, Gina Gălbează, Victorița Marcu, Lucian Mirescu, Ana Munteanu, Liana Păiuș, Daniela Poenaru, Adrian Popa, Simona Popescu, Iuri Simionca- Ghidul Balnear, Ediția I, 2011, Institutul National de Recuperare, Medicina Fizica si Balneoclimatologie,
9. Feru, Adrian – Ghidul apelor minerale naturale, Cluj-Napoca: Risoprint, 2012, ISBN: 978-973-53-0850-6
10. MASTER / CURS BALNEOLOGIE, SEMESTRUL II, 2009 – <http://www.scribd.com/doc/26960203/Curs-Balneologie#page=12>
11. <http://ro.wikipedia.org/wiki/Fier>

12. Mills Eric, Dong Xian-ping, Wang Fudi, Xu Haoxing – Mechanisms of brain iron transport: insight into neurodegeneration and CNS disorders, *Future Med. Chem.* (2010) 2(1), 51-64, DOI: 10.4155/FMC.09.140
13. Majeed, M. Ifran; Lu, Q.; Yan, W.; Li, Z.; Hussain, I.; Tahir, M. Nawaz, Tremel, W., & Tan, B. (2013). Highly water-soluble magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles for drug delivery: enhanced in vitro therapeutic efficacy of doxorubicin and MION conjugates. *Journal of Materials Chemistry b*, 1 (22), 2874-2884
14. Şenyuva H.Z., Sarica D.Y., Özden T – Simultaneous Determination of Fe (II) and Fe (III) in Pharmaceutical Samples by Post-Column Derivatization/HPLC. *Turk J. Chem.* 26 (2002), 425-430
15. Garcia C.R., Angle-Martinez C., Wilkes J.A., Wang H.C., Battin E.E., Brumaghim J.L. – Prevention of iron and copper – mediated DNA damage by catecholamine and amino acid neurotransmitters, L-DOPA, and curcumin: metal binding as a general antioxidant mechanism, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 6458-6467, DOI: 10.1039/c2dt30060e
16. Uranga R.M., Katz S., Salvador G.A. – Enhanced phosphatidylinositol 3-kinase (PI3K)/Akt signaling has pleiotropic targets in hippocampal neurons exposed to iron-induced oxidative stress. *J. Biol. Chem.* DOI: 10.1074/jbc.M113.457622
17. Karami M., Ebrahimzadeh M.A., Mahdavi M.R., Kazemi A. – Effect of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions on human plasma cholinesterase activity. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*, 2010; 14: 897-901
18. Nenişescu C.D. *Chimie Generala*, Ed. Didactică și Pedagogică, Bucureşti, 1972
19. Manta I., Vanghelovici M., Sibi M., Oeriu S., Soru E., Maftai E., Kiss-Eperessy A., Kovacs A., Batcu A., Bedeleanu D. – *Biochimie Medicală*, Editura Didactica si Pedagogica, Bucureşti, 1965

ISBN 978-606-93159-9-6



Published by
Editura Balneară - <http://bioclima.ro>
E-mail: secretar@bioclima.ro
B-dul Ion Mihalache, 11A, Sector 1, Bucharest, Romania

