

STUDIUL CALITĂȚII CLORURII DE SODIU IODATE. DETERMINAREA FEROCIANURII

Conferențiar dr. ing. Petru NEGREA
Universitatea “Politehnica” din Timișoara,
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului



Absolvent al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. A obținut titlul de doctor inginer la Universitatea “Politehnica”, Timișoara, în 1996. A publicat 80 de lucrări științifice în reviste de specialitate și volumele manifestărilor științifice din țară și din străinătate, 2 cărți și a colaborat la realizarea a 30 contracte de cercetare și 1 brevet de invenție în domeniul ingineriei chimice, Vicepreședinte al Filialei AGIR Timiș, secretar științific al facultății.



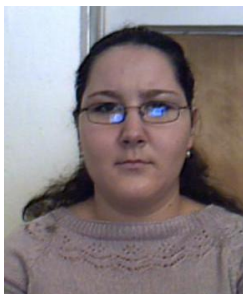
Student Andreea BANCIOIU
Universitatea “Politehnica” din Timișoara,
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

Studentă în anul V al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, specializarea Ingineria substanțelor anorganice. A colaborat la realizarea a 2 contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului.

Student Cristina DRAGA
Universitatea “Politehnica” din Timișoara,
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului



Studentă în anul V al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, specializarea Ingineria substanțelor anorganice. A colaborat la realizarea a 2 contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului.



Student Georgeta MIHOC
Universitatea “Politehnica” din Timișoara,
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

Studentă în anul V al Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității “Politehnica” din Timișoara, specializarea Ingineria substanțelor anorganice. A colaborat la realizarea a 2 contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice și protecției mediului.

REZUMAT

Clorura de sodiu este utilizată în industria alimentară, fiind condiment în consumul alimentar și substanță care asigură păstrarea și conservarea alimentelor. Un organism normal consumă circa 3-5 g NaCl/zi, iar OMS recomandă limitarea consumului de sare (NaCl), la maximum 6 g/zi. Clorura de sodiu este higroscopică, îndeosebi în cazul în care este impurificată cu săruri de calciu și magneziu. Principalii antiaglomeranți utilizați pentru sare și substituenții săi sunt: E 535 – ferocianura de sodiu, E 536 – ferocianura de potasiu și E 538 – ferocianura de calciu. Metoda de analiză a ferocianurii din clorura de sodiu, se bazează pe formarea ferocianurii de fier,

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, compus colorat în albastru. În lucrare sunt prezentate studiile asupra metodelor de analiză a ferocianurii din clorura de sodiu și analiza unor probe de sare existente în comerț.

ABSTRACT

Sodium chloride is used in the alimentary industry being spice in the alimentary consume and substance which assure the maintaining and conservation of foods. A normal organism consume approximately 3 - 5 g of NaCl/day, OMS recommend the limiting of the salts, NaCl, consume at maximum 6 g/day. Sodium chloride is hygroscopic, in special in the case in which is contaminated with calcium and magnesium salts. The main anti-agglomerating used for salts and his substituents are: E 535 - sodium hexacyanoferrate (II), E 536 - potassium hexacyanoferrate (II) and E 538 - calcium hexacyanoferrate (II). The analyses method of the hexacyanoferrate (II) from sodium chloride, is based on the forming of the iron (III) hexacyanoferrate (II), $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, compound colored in blue.

Cuvinte cheie: clorură de sodiu, ferocianură, E 535, E 536, E 538

Keywords: sodium chloride, cyanoferrate, E 535, E 536, E 538

1. INTRODUCERE

Principalele zăcămintele naturale de săruri de sodiu sunt sub formă de cloruri, sulfați, borați, silicați, aluminosilicați și altele.

Sarea gemă (halitul), NaCl, s-a format în decursul proceselor exogene, prin degradarea rocilor sub acțiunea agenților atmosferici, și s-a acumulat în lacuri, mări și oceane, iar prin depunere și evaporarea unor lacuri și mări interioare s-au format imense depozite de sare (saline).

Cele mai importante surse naturale de clorură de sodiu sunt: masivele de sare, apa mărilor, oceanelor și lacurilor sărate, soluțiile izvoarelor saline și ale apelor subterane, sărăturile (pământurile sărate) și depozitele din craterele și crăpăturile vulcanilor.

În funcție de tipul și caracterul surselor de sare, metodele de extracție se împart în mai multe grupe: extracția sării geme, a sării depuse din lacurile sărate, din apa mărilor și lacurilor prin metoda bazinelor și din izvoare sărate.

Sarea gemă extrasă din straturi și masive (saline) are conținut de 94,42-99,02 % NaCl, este impurificată cu 0,29-0,85 % CaSO_4 , 0,05-0,07 % MgCl_2 , 0,20-0,33 % CaCl_2 și are o umiditate de 0,10-1,11 %. Purificarea sării se face prin dizolvare și recristalizare.

Compoziția sării din lacuri sărate, în funcție de greutatea saramurii, este cuprinsă între 7,48 și 15,29 % NaCl, 0,15 și 0,45 % KCl, 0,29 și 9,43 % MgCl_2 , 0,74 și 3,69 % MgSO_4 , 0,20 și 0,39 % CaSO_4 .

Compoziția sării depuse din bazinele de evaporare a apei din mare sau ocean este cuprinsă între 96,7 și 99,32 % NaCl, 0 și 0,24 % CaCl_2 , 0 și 1,14 % MgCl_2 , 0 și 1,27 % CaSO_4 și 0 și 0,59 % MgSO_4 .

Clorura de sodiu are întrebuințări foarte variate. Este materie primă în industria produselor sodice și clorosodice (fabricarea hidroxidului de sodiu, clorului, acidului clorhidric, carbonatului de sodiu, produșilor de înălbire și a altor săruri). Clorura de sodiu are importante aplicații în industria lacurilor și vopselelor, săpunurilor, coloranților, în industria pielăriei, textilă, a grăsimilor, uleiurilor, tutunului, hârtiei, maselor plastice, la rafinarea petrolului, în procesele de oxidare, în industria alimentară fiind

condiment în consumul alimentar și substanță care asigură păstrarea și conservarea alimentelor, în medicină (ser fiziologic, băi de apă sărată etc.) și altele. Cristalele transparente se folosesc la confecționarea prismelor necesare instalațiilor de analiză prin spectrometrie în IR și UV.

Anual, se extrag pe plan mondial circa 400 milioane tone, iar în România, peste 3,8 milioane tone.

În România se află importante zăcămintele de sare gemă la Ocna-Mureș, Dej, Ocnele Mari, Târgu-Ocna, Praid, Ocna Sibiului etc.

Proprietăți fizice. Clorura de sodiu (NaCl) conține 39,4% Na și 60,6% Cl. În stare brută este, de obicei, impurificată cu mici cantități de clorură de potasiu, clorură de magneziu, gips și incluziuni argiloase sau organice. Sarea gemă impură este higroscopică, datorită impurificării cu săruri de calciu și magneziu. Apare colorată din cauza impurităților: cenușie (particule de argilă), galbenă (hidroxizi de fier), brun-neagră (impurități organice) sau albastră (datorită emisiei de radiații ale radioizotopilor naturali de potasiu și rubidiu). Are gust sărat. La cald se topește ușor, decrepită, colorează flacăra în galben.

Tabelul 1. Solubilitatea clorurii de sodiu în funcție de temperatură

Temperatura, °C	Solubilitatea, g NaCl/100 g apă
0	35,7
10	35,8
20	36,0
30	36,3
40	36,6
50	37,0
60	37,3
70	37,8
80	38,4
90	39,0
100	39,8

Clorura de sodiu apare sub forma unor cruste cristaline granulare sau compacte ori sub forma unor druze de cristale foarte mari. Masele de sare gemă curate sunt transparente, incolore sau albe, cu luciu sticlos și gras. Are densitatea 2,1-2,2 g/cm³ și duritate mică (2 pe scara Mohs).

Clorura de sodiu cristalizează în sistemul cubic (rețea tip NaCl).

În stare pură este o substanță cristalină, ionică, de culoare albă, nehigroscopică, cu densitatea 2,17, care se topește la 801°C și fierbe la 1454°C.

Este ușor solubilă în apă (35,7% la 0°C), cu degajare de căldură, solubilitatea crescând puțin cu temperatura (39,8% la 100°C).

Proprietăți fiziologice. Spre deosebire de plante, organismele animale preferă sodiul înaintea potasiului, el fiind răspândit în aproape toate celulele corpului omenesc și al animalelor. Procentual, sodiul reprezintă circa 0,10% din greutatea corpului. De exemplu, într-un organism uman de 70 kg se găsesc aproximativ 100 g sodiu.

Cantitatea de sodiu din organismul animal variază cu vârsta, embrionul fiind relativ mai bogat în sodiu decât animalul complet dezvoltat.

În cantități mari, sodiul se găsește răspândit sub formă de clorură de sodiu în sânge și în limfă, care scaldă toate țesuturile animalelor și ale corpului omenesc.

Conținutul de sodiu în organism este următorul:

- 0,34% Na în plasmă;
- 0,04% Na în globulele roșii;
- 0,33% Na în sucul pancreatic;
- 0,05% Na în mușchi.

Sodiul joacă un rol esențial în repartiția apei și în reglarea presiunii osmotice. Membrana celulară acționează ca o pompă ionică de sodiu, asigurând transportul ionilor de sodiu de pe o parte a ei pe cealaltă parte, unde sunt eliberați. Totodată, ionii de sodiu au rol important la reglarea echilibrului acido-bazic, a fenomenelor de polarizare ale membranei celulare, ca sistem tampon în menținerea constantă a pH-ului diferitelor lichide și, nu în ultimul rând, a excitabilității neuromusculare, care permite menținerea mușchilor într-o stare de iritabilitate normală.

Într-o soluție de electroliți din care lipsește sodiul, mușchiul se găsește într-o stare de inhibiție; de aceea, este necesar ca lichidul pericelular să conțină sodiu.

Între ionii de sodiu și cei de potasiu din organism există un antagonism. Ionii de potasiu inhibă activitatea musculară, iar ionii de sodiu intervin în menținerea excitabilității și contractibilității, asigurând refacerea.

Spre deosebire de ionii de potasiu care joacă un rol aparte, de excitant al funcționării inimii, sodiul liniștește activitatea cardiacă. De aceea, organismul caută întotdeauna să mențină o concentrație constantă de săruri în sânge.

S-a stabilit că un om adult pierde într-un interval de 24 de ore, prin transpirație și alte secreții, aceeași cantitate de sare pe care o consumă.

În organism, sodiul este introdus prin alimentație, sub formă de clorură de sodiu. Un organism normal consumă circa 3-5 g NaCl/zi, din care ionii de sodiu sunt absorbiți aproape total în traectul intestinal. Totodată, organismul uman elimină o parte din sodiu prin urină și, într-o măsură mai mică, prin piele (25 mg/zi).

O atenție deosebită se acordă, în ultimul timp, rolului sodiului în producerea bolilor cardiovasculare. Cercetările

efectuate de OMS pe animale de laborator și populații cu diverse obiceiuri alimentare au arătat că (nu totdeauna evident) sodiul, în special sub formă de clorură de sodiu, joacă un rol important în producerea hipertensiunii arteriale. De aceea, OMS recomandă limitarea consumului de sare, NaCl, la maximum 6 g/zi.

Antiaglomeranți. Antiaglomeranții sunt utilizați datorită proprietății acestora de a reduce capacitatea de aglomerare a produselor higroscopice mărunțite.

Clorura de sodiu este higroscopică, îndeosebi în cazul în care este impurificată cu săruri de calciu și magneziu. Ea are capacitate de aglomerare, adică se lipește și se tasează în timpul depozitării, formând, în felul acesta, o masă compactă.

Capacitatea de aglomerare a substanțelor este determinată de mai mulți factori: capacitatea de a cristaliza din soluțiile saturate prin răcire sau uscare, lipirea particulelor la comprimare, conținut ridicat de umiditate în produsul finit, precum și higroscopicitatea lui.

Principali antiaglomeranți utilizați pentru sare și substituenții săi sunt:

- E 535 – ferocianura de sodiu, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$;
- E 536 – ferocianura de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$;
- E 538 – ferocianura de calciu, $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Doza recomandată este de 20 mg/kg sare (ca ferocianură de potasiu anhidră).

Principalele riscuri ale utilizării ferocianurii sunt:

- toxicitate redusă în condiții obișnuite (temperatura mediului ambiant, în absența acizilor) datorită legăturii puternice între ionii de fier și ionii cian;
- nefrototoxic la șobolani.

Doza zilnică admisibilă pentru om este 0-0,025 mg/kilo-corp.

2. MATERIALE ȘI METODE

Metoda de analiză a fost adaptată după metoda de analiză a ferocianurii din clorura de sodiu, recomandată de European Pharmacopoeia, metodă bazată pe formarea ferocianurii de fier, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, compus colorat în albastru.

În cadrul analizelor a fost utilizat spectrofotometrul UV-VIS Varian Cary 50.

Reactivi utilizați:

- soluția A: 50 ml H_2SO_4 0,1 N, 1 g de $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ și 50 ml apă;
- soluția B: 1g FeSO_4 , 100 ml apă;
- soluția C: amestec format din 5 ml din soluția 1 și 95 ml din soluția 2.

Modul de lucru. 10 g sare se dizolvă în 25 ml apă, se adaugă 2 ml soluție C, se agită, apoi se lasă în repaus 10 minute. După 10 minute se citește absorbanta corespunzătoare, utilizând cuve de cuarț cu lățimea de 1 cm.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Spectrele corespunzătoare soluțiilor sintetice cu un conținut de ferocianură de potasiu, cuprins între 0 și 200 mg/L, sunt prezentate în figura 2. Viteza de scanare a fost de 4800 nm/min, iar domeniul lungimii de undă, 200-800 nm.

Cu ajutorul datelor obținute s-a realizat o dreaptă de calibrare utilizând soluții de ferocianură de potasiu, pentru domeniul de concentrație 0 – 100 mg $K_4[Fe(CN)_6]/L$, la 700 nm (fig. 2).

Pentru dreapta de calibrare obținută, caracteristicile sunt:

- ecuația dreptei: $Abs = 0,01235 * Conc$;
- coeficient de corelare: 0,9988.

4. CONCLUZII

Studiile efectuate au arătat că metoda studiată permite analiza ferocianurii utilizate ca antiaglomerant pentru clorura de sodiu, obținându-se o dreaptă a dependenței

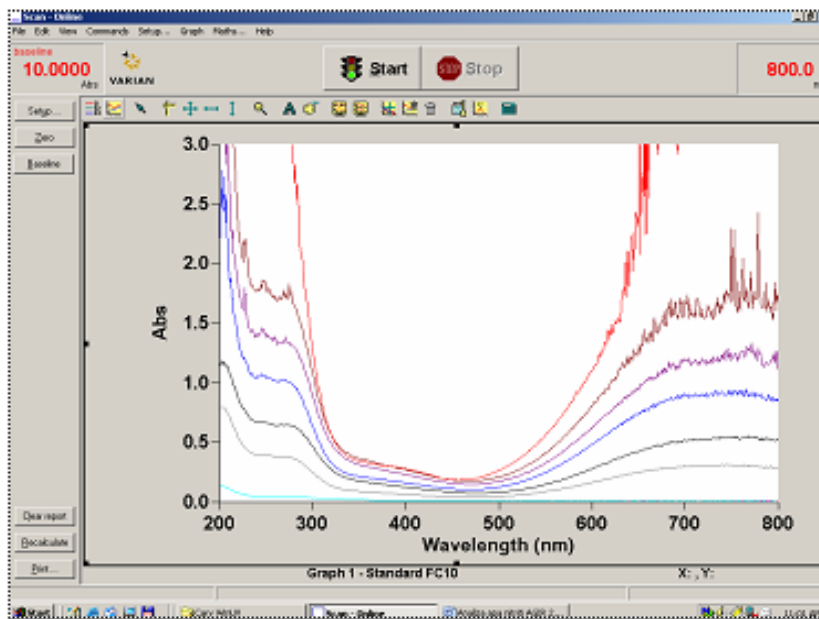


Fig. 1. Spectrele soluțiilor sintetice cu un conținut de ferocianură de potasiu cuprins între 0 și 200 mg/L (25, 50, 75, 100, 125, 200).

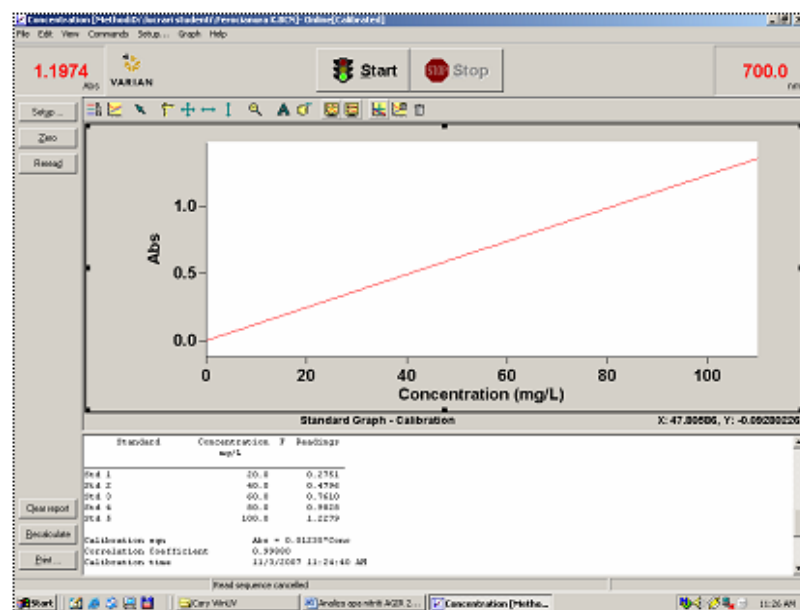


Fig. 2. Dreapta de calibrare pentru analiza ferocianurii, domeniul de concentrație 1 – 100 mg $K_4[Fe(CN)_6]/L$, la lungimea de undă 700 nm.

absorbantei de concentrație cu un coeficient de corelare de 0,9988, la lungimea de undă de 700 nm, în domeniul de concentrație 0-100 mg $K_4[Fe(CN)_6]/L$, respectiv 0-250 mg $K_4[Fe(CN)_6]/kg$ sare, limita minimă de detecție fiind de 3 mg $K_4[Fe(CN)_6]/kg$ sare.

Au fost analizate trei tipuri de sare existente pe piață, dar nu a fost identificată ferocianura ca antiaglomerant, în niciunul dintre cele trei tipuri.

BIBLIOGRAFIE

1. Nenițescu, C.D., *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București.
2. Marcu, Gh., *Sodiul*, Ed. Tehnică, București, 1996.
3. Orănescu, E., *Aditivi alimentari – necesitate și risc*, Editura Semne, București, 2005.
4. * * * European Pharmacopoeia 4th Edition.
5. Iovui, A., *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977.
6. Lurie, Iu., Iu., *Indreptar de chimie analitică*, Editura Tehnică, București, 1970.
7. Burtică, G., Negrea, A., *Tehnologie alimentară*, Ed. Eurostampa, Timișoara, 2000.
8. Pungor, E., *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press LLC, 1995.
9. Dean, J.R., *Methods for Environmental Trace Analysis*, Wiley, 2003.
10. Harvey, D., *Modern Analytical Chemistry*, Editura McGraw Hill, 2000.