

El azufre en las aguas mineromedicinales

Francisco ARMIJO CASTRO *

RESUMEN

Se destaca el interés del contenido azufrado de las aguas que, principalmente, en forma de sulfato o de sulfuro de hidrógeno o sulfhidrato puede encontrarse en las mismas, estudiándose la estructura atómica y electrónica así como la disposición de los enlaces de estos compuestos y su dependencia del potencial redox y del pH. Las diferencias estructurales se acusan en las propiedades físico-químicas y en sus posibles acciones terapéuticas.

RÉSUMÉ

On souligne l'intérêt du contenu en soufre des eaux, notamment sous forme de sulfate, hydrogène sulfuré ou soulfhydrate, qu'on peut trouver chez elles, en étudiant l'extructure atomique et électronique ainsi que la disposition des liaisons des ces composés et leur dépendence du potentiel Re-dox et du pH. Les différences structurales on met en relief, dans les propriétés physico-chimiques ainsi que dans leurs actions thérapeutiques.

SUMMARY

Sulfur, primarily as sulfate or as hydrogen sulfide or sulphydrate is among the most important constituents of many of mineral waters used in therapy. In this paper, the atomic and elctrical structure and bond arrangement of there compounds was studied as well as their dependence on redox potential and pH. The structural differences of these compounds appears in their physico-chemical properties, which give rise to the diverse therapeutical uses of sulfured and sulfated waters.

R. E. DICKERSON (1) en su trabajo sobre la evolución química y el origen de la vida, considera que el Universo en su totalidad está compuesto de hidrógeno (92,8 %) y helio (7,1 %), existiendo como «impurezas minoritarias» el oxígeno, el neón, el nitrógeno y otros elementos, de los que veinticuatro son esenciales para la vida

y precisamente uno de ellos es el azufre, que ocupa el décimo lugar en cuanto a su abundancia, en número de átomos, en el Universo, el quinto lugar en la Tierra y el sexto en la composición de nuestro cuerpo (0,64 %). Al estado de sulfatos y sulfuros constituye el 0,05 % de la corteza terrestre.

El azufre se conoce desde tiempos remotos, siendo uno de los pocos elementos químicos que se mencionan en la Biblia, denominándose en el libro del Génesis «Piedra inflamable».

Se supone que el nombre «azufre» procede del vocablo sánscrito «kulvere», que significa que el cobre pierde su color cuando se une al azufre (2). HOMERO hizo referencia a las propiedades del azufre y DIOSCORIDES dio cuenta de sus aplicaciones en Medicina, siendo Basilio VALENTINO el que describió por primera vez su preparación y LAVOISIER quien lo reconoció como sustancia elemental (3).

Desde nuestro punto de vista es destacable la relación existente entre el azufre y las propiedades terapéuticas de determinadas aguas mineromedicinales. El característico olor a huevos podridos de las aguas que contienen hidrógeno sulfurado, ha inducido a utilizarlas como agente terapéutico y permitido comprobar su eficacia en determinados procesos o afecciones. Por otra parte, han sido varias las sales azufradas que se han obtenido de aguas minerales y llevan el nombre del manantial de que proceden. Tal es el caso del sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) que se conoce como sal de EPSON, de VACIAMADRID, de HIGUERA, etc. Otros minerales sulfutados se encuentran en zonas relacionadas con manantiales, como ocurre con la «Thenardita» (Na_2SO_4) de Rubinat (Lérida) y Mediana (Zaragoza); con la «Baritina» ($BaSO_4$) de Caldas de Malavella (Gerona) y Prado Dornaque y Lanzuela (Teruel); la «Mirabilita» ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$) de Loeches y Carabaña (Madrid); la «Aluminita» ($Al_2SO_4 (OH)_4 \cdot 7H_2O$) de Barranco del Val; la «Malenterita» ($Fe SO_4 \cdot 7H_2O$) de Fuente Santa (Almería); la «Celestina» ($SrSO_4$) del Barranco Salobral (Teruel), etc. (4), (5), (6).

(*) Químico y Farmacéutico. Prof. Asoc. de Hidrología Médica.

Las aplicaciones terapéuticas del azufre y sus minerales han sido consideradas desde tiempos remotos y así, por ejemplo, podemos recordar que Gaspar de MORALES, boticario de Paracuellos, astrólogo y estudioso de Filosofía y Teología, en su obra «Las virtudes y propiedades maravillosas de las piedras preciosas» (7) publicada a fines del siglo XVI, incluía entre ellas a las «Selenites», un sulfato cálcico puro y bien cristalizado, incoloro y transparente, útil contra la «gota coral», la tisis y que, incluso, tenía virtudes para conciliar el amor. También incluía la «Pirita blanca» o «Marclesita», un sulfuro de hierro que servía para «rocer» las cosas que oscurecen a la vista, resolver y madurar las durezas, reprimir la carne demasiado crecida y purgar de arenas los riñones.

No pretendo juzgar la veracidad de las precedentes afirmaciones emitidas hace cuatro siglos, pero sí considero importante destacar que, en sus ejemplos, un sulfato y un sulfuro aparecen dotados de efectos diversos sobre el organismo y sus funciones o actividades y, ambos estados del azufre, se encuentran en muchas aguas mineromedicinales. Pero antes de ocuparnos de los compuestos azufrados presentes en las aguas medicinales, haremos referencia al azufre como elemento, toda vez que sus características estructurales se reflejan de alguna manera en sus distintos derivados.

El azufre pertenece, junto con el oxígeno, el selenio y el telurio, al grupo VI de la tabla periódica, también llamado grupo de los «calcógenos» formadores de minerales, ya que participan de una manera regular en la constitución de minerales naturales (8).

El azufre natural es una mezcla de cuatro isótopos no radiactivos: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S , que se encuentran en las proporciones de 95,1; 0,74; 4,2 y 0,016 %, respectivamente (9).

La única variedad sólida estable del azufre a la temperatura ordinaria, es el llamado azufre rómbico o azufre α , insoluble en el agua y de color «amarillo azufre» característico. El hecho de que el azufre a temperatura ordinaria sea sólido, a diferencia del oxígeno que aun siendo del mismo grupo es gas, se explica porque la molécula de oxígeno contiene dos átomos y la del azufre ocho, ordenados en forma de anillo octogonal con los átomos situados en dos planos y unidos mediante enlace covalente de 212 pm de longitud y 105° de ángulo de valencia (10).

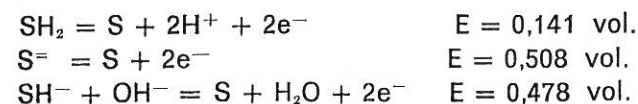
Ahora bien, en las aguas minerales únicamente puede encontrarse azufre coloidal que es una forma amorfa de la ya descrita fórmula molecular S_8 y que por transparencia proporciona un tinte azulado a las aguas que lo contienen.

Es destacable que el azufre y el oxígeno, aun perteneciendo al mismo grupo de la tabla periódica, las propiedades de sus hidruros son ampliamente discrepantes, siendo precisamente las discrepancias con el hidrógeno sulfurado las que han servido para poner de manifiesto la peculiar estructura molecular del agua. A este hecho ya hicimos referencia en una publicación anterior en este mismo Boletín (11) así como que en tanto el hidruro de oxígeno es poco volátil, relativamente estable térmicamente, poco ácido y poderoso disolvente, los hidruros de azufre y siguientes, elementos, son todos ácidos, volátiles, malolientes y malos disolventes.

El azufre tiene como valencias principales: -2 , $+2$, $+3$, $+4$ y $+6$ y en función de estos estados de oxidación se pueden originar gran cantidad de oxiácidos y sulfuros, que se encuentran como ácidos y sales. Desde el punto de vista de los productos que pueden encontrarse en las aguas mineromedicinales sólo nos interesan aquellos cuyo estado de oxidación es -2 , esto es: sulfuro de hidrógeno, sulhidratos y sulfuros, así como los de estado $+6$, que son los sulfatos.

El sulfuro de hidrógeno es un gas inflamable y venenoso, de olor característico a huevos podridos que se hace perceptible en el aire hasta en concentraciones de $2\mu\text{g/L}$. La máxima concentración tolerable en exposición prolongada es de 20 mg/L y a concentraciones de 1.000 mg/L es prácticamente tan tóxico como el ácido cianhídrico, siendo paralizante del centro respiratorio (12). El sulfuro de hidrógeno es soluble en el agua, disolviéndose un gramo del mismo en 187 mL de agua a 10°C , en 242 mL a 20° y en 314 mL a 30°C , siendo por tanto menos soluble a medida que se eleva la temperatura del agua. Este sulfuro es un ácido débil, con un pK_1 de 7,04 y pK_2 de 14,92, siendo la consecuencia que tanto sus sales normales, los sulfuros, como sus sales ácidas, los sulhidratos, se hidrolizan intensamente (13).

El sulfuro de hidrógeno es un agente reductor, según indican los potenciales de los distintos pares:



De estos datos se deduce que el sulfuro de hidrógeno es oxidado fácilmente y los productos de oxidación obtenidos dependen de los agentes oxidantes y de su concentración.

En las aguas naturales y, por tanto, en las mineromedicinales, los agentes oxidantes están limitados a unas cuantas sustancias que como el oxígeno del aire, el hierro trivalente y los ni-

tritos, oxidan el sulfuro de hidrógeno en solución acuosa a azufre. Tal es la causa de la formación del azufre coloidal que a veces se encuentra en las aguas mineromedicinales y en las biogleas de estas mismas aguas.

También puede producirse hidrógeno sulfurado por un proceso contrario al citado de oxidación, ya que por reducción en las capas profundas de agua con escaso contenido de oxígeno y elevada concentración de fitoplancton, pueden originarse cantidades considerables de este compuesto azufrado.

El azufre en forma reducida, valencia -2 , puede estar presente en las aguas, bien como molécula no disociada SH_2 o como ion SH^- y, ocasionalmente, como $\text{S}^{=}$. La relación entre estas diferentes formas es función del pH, debiéndose descartar la posibilidad de presencia de sulfuros cuando los valores son inferiores a 10. En la tabla se muestra la relación de las diferentes formas de azufre reducido y pH (14).

pH	4	5	6	7	8	9	10
SH_2	99,6%	98,8%	78,3%	43,9%	7,8%	0,8%	0,09%
SH^-	0,2%	1,2%	21,7%	56,1%	92,7%	92,2%	99,1%

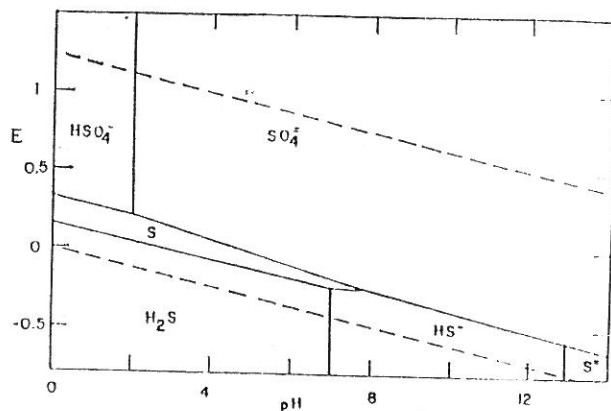
De la observación de la precedente tabla se puede deducir que en Hidrología Médica no es suficiente conocer la cantidad total de azufre reducido contenido en una determinada agua, siendo preciso tener en cuenta el pH del agua para saber la cantidad de azufre reducido que se encuentra como SH_2 o como SH^- , ya que a partir del valor de pH superior a 6 predomina el SH^- y por debajo de ese valor el predominio es de SH_2 .

En la composición de las aguas mineromedicinales figuran con frecuencia los **sulfatos**, en los que el azufre se encuentra con valencia $+6$. La presencia de sulfatos en las aguas mineromedicinales es frecuente y muchas veces abundante, toda vez que los sulfatos están ampliamente distribuidos en la Naturaleza y el agua se los puede incorporar al contactar con rocas y minerales que contienen sulfatos o bien por la oxidación de los sulfuros y otros compuestos reducidos de azufre.

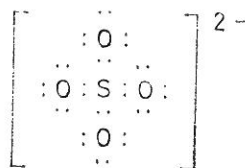
Los sulfatos sólidos son, en general, muy solubles en agua, con excepción de los sulfatos de plomo y de los metales alcalinotérreos que, por su pequeño producto de solubilidad, precipitan. Por otra parte, los sulfatos disminuyen su solubilidad en el agua cuando se eleva la temperatura, pero una vez en solución son muy estables y resistentes a la reducción (15).

En relación con los componentes azufrados de las aguas mineromedicinales nos interesan especialmente, según ya hemos señalado, los que tienen azufre con valencia -2 y $+6$ que CARTMELL y FOWLES incluyen en el grupo denominado «hibridación sp^3 » (16). En este grupo se encuentran todas las moléculas en las que el átomo central está rodeado por un total de cuatro pares de electrones, bien sea como pares de enlace o como pares no compartidos. Cuando existen pares de enlace, la molécula será tetraédrica, y cuando sean pares no compartidos darán lugar a estructura angular.

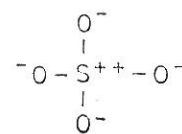
En el caso del ion sulfato todos los ángulos son tetraédricos y todas las longitudes de enlace iguales, por tanto las estructuras electrónicas que mejor ponen de manifiesto las equivalencias de los cuatro átomos de oxígeno se recogen en la figura 1 (a) y (b) y en el caso del H_2S y derivados, y del azufre rómbico, la estructura electrónica será la (c) (17).



Es de considerar que la presencia de los diferentes derivados del azufre en las aguas es función del potencial redox E y del pH, como refleja la gráfica 2 tomada de W. B. GUNTHER (18). En ella se muestran los diferentes



(a)



(b)



(c)

especies solubles en un sistema de concentración 0,1 M. Las aguas superficiales, en las que la presencia de oxígeno da lugar a valores elevados de E, contendrán iones sulfato a pH superiores a 2. En condiciones reductoras, aguas profundas con valores de E negativos el azufre estará como sulfuro de hidrógeno o sulhidrato, hasta valores de pH del orden de 11.

Con cuanto precede se ha pretendido describir la estructura, disposición electrónica y propiedades físico-químicas de los derivados azufrados presentes en las aguas, habiéndose intentado resaltar sus diferencias y así: los sulfatos la molécula es tetragonal con un oxígeno en cada vértice; en el sulfuro de hidrógeno y sulfhidratos, la molécula es angular. En los sulfatos, la molécula contiene pares de electrones compartidos en el enlace; en el sulfuro de hidrógeno y derivados, pares de electrones no compartidos. Los sulfatos son moléculas difícilmente reducibles; el sulfuro de hidrógeno y derivados, son fácilmente oxidables.

Estas diferencias imprimen propiedades muy distintas entre los sulfuros y los sulfatos, hecho bien conocido por los médicos hidrólogos que desde tiempos lejanos han establecido dos grupos bien definidos de aguas mineromedicinales, las sulfatadas y las sulfuradas, de efectos terapéuticos notoriamente diferentes (19).

BIBLIOGRAFIA

(1) DICKERSON, R. E. (1978) «La evolución química y el origen de la vida». Investigación y Ciencia, n.º 26, 34-52.

(2) BABOR, J. e IBARZ, J. (1958) «Química general moderna». M. Marín, Ed. Barcelona.

(3) LEICESTER, H. M. (1967) «Panorama histórico de la Química». Ed. Alhambra. Madrid.

(4) BELL, P. y WRIGHT, D. (1987) «Rocas y Minerales». Ediciones Omega. Barcelona.

(5) CALVO, M.; BESTEIRO, J.; SEVILLANO, E. y POCOVI, A. (1988) «Minerales de Aragón». Mira Ed. Zaragoza.

(6) FERNANDEZ NAVARRO, L. (1971) «Mineralogía en Historia Natural». Instituto Gallach. Barcelona.

(7) MORALES, G. (1977) «De las virtudes y propiedades maravillosas de las piedras preciosas». Ed. Nacional. Madrid.

(8) WIBERG, E. (1951) «Química Inorgánica Moderna». M. Marín, Ed. Barcelona.

(9) KOLTHOFF, I. M. y ELVIN, P. J. (1971) «Treatise on Analytical Chemistry», vol. 7. Interscience Encyclopedia. Easton.

(10) WEAST, R. (edita) (1982) «CRC Handbook of Chemistry and Physics». CRC Press. Inc. Boca Ratón. Florida.

(11) ARMIJO CASTRO, F. (1986) «Estructura del agua líquida». Bol. Soc. Esp. Hidrol. Méd., vol. 1, n.º 1.

(12) BUDAVARI, S. (editor) (1989) «The Merck Index». Merck and Co. Ins. Rahway.

(13) MOELLER, T. (1959) «Química Inorgánica». Editorial Reverte.

(14) IHD - WHO (1978) «Working Group on Quality of Water». Water quality surveys. Unesco. WHO. United Kingdom.

(15) CATALAN LAFUENTE, J. (1981) «Química del agua». Talleres Gráficos Alonso. Madrid.

(16) CARTMELL, B. y FOWLES, G. (1979) «Valencia y estructura molecular». Editorial Reverte. Barcelona.

(17) KIRK, R. y OTHNER, D. (Ed.) (1966) «The Interscience Encyclopedia». New York.

(18) GUENTHER, W. (1975). «Chemical Equilibrium». Plenum Press. New York.

(19) ARMIJO VALENZUELA, M. (1968) «Compendio de Hidrología Médica». Ed. Científico-Médica. Barcelona.