

Contenido en sílice de algunas aguas minerales

Por F. ARMIJO CASTRO, J. SAN MARTÍN BACAICOA y M. ARMIJO VALENZUELA

*Cátedra de Hidrología Médica. Facultad de Medicina.
Universidad Complutense. Madrid*

MADRID
1979

Contenido en sílice de algunas aguas minerales

Por F. ARMIJO CASTRO, J. SAN MARTÍN BACAICOA y M. ARMIJO VALENZUELA

*Cátedra de Hidrología Médica. Facultad de Medicina.
Universidad Complutense. Madrid*

S U M M A R Y

Silica contents in fifty spanish mineral waters has been determined by using the silica-12-molibdate colorimetric method and the relationship between pH, emergency temperature and mineral contents of those waters with dissolved silica has been studied.

R E S U M E N

Se ha determinado el contenido en sílice de cincuenta aguas minerales españolas utilizando el método colorimétrico del sílico-12-molibdato y estudiado la relación entre el pH, la temperatura de emergencia y la mineralización de las aguas con la sílice disuelta.

INTRODUCCION

Es difícil establecer con precisión cuáles son los elementos químicos esenciales en la constitución de la materia organizada, y más si se tiene en cuenta que su presencia no implica esencialidad y que, a veces, elementos químicos que figuran en bajísimas proporciones son fundamentales. Además, los estudios analíticos, pese a su enorme trascendencia, están muy lejos de permitir conocer el carácter esencial de un elemento.

Actualmente pasan de una veintena los elementos que se consideran indispensables, figurando entre ellos el hidrógeno, oxígeno, carbono, nitrógeno, sodio, calcio, magnesio, etc., discutiéndose de otros muchos su posible carácter esencial. Precisamente entre estos últimos figura el silicio, que siendo componente de la materia viva y determinando su carencia de alteraciones del crecimiento, del tejido óseo, del tejido conjuntivo, etc., se pone en duda su carácter de indispensable en la dinámica orgánica, aunque se admita su intervención activa en múltiples funciones metabólicas (2).

El silicio, componente del cuerpo humano en bajísimas proporciones, figura en lugar destacado entre los integrantes del planeta terrestre, ocupando el segundo lugar entre los de la corteza terráquea (3), en la que sólo es superado por el oxígeno (tabla 1). De estos mismos datos recogidos en la tabla 1 se deducen las diferencias existentes en la composición elemental del organismo vivo y de la corteza

terrestre. En aquél, el hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno, constituyen más del 99%; en ésta, predominan el oxígeno, silicio, calcio, hierro y potasio. Hasta cierto punto, podríamos admitir que el silicio cumple en la corteza terrestre un papel semejante al del carbono en la materia viva, aunque en ningún caso se puedan considerar intercambiables dada la relativa debilidad de los enlaces silicio-silicio en presencia de oxígeno (53 kcal/mol), facilitadora de la formación de silicatos y polímeros de dióxido de silicio.

TABLA 1

ELEMENTO	Número atómico	Universo	Planeta Tierra	Corteza terrestre	Cuerpo humano
Hidrógeno	1	92,714	0,120	2,882	60,563
Carbono	6	0,008	0,099	0,055	10,680
Nitrógeno	7	0,015	0,0003	0,007	2,440
Oxígeno	8	0,050	48,880	60,425	25,670
Flúor	9	0,0001	0,0038	0,077	0,0001
Sodio	11	0,0001	0,640	2,554	0,075
Magnesio	12	0,0021	12,500	1,784	0,011
Silicio	14	0,0023	14,000	20,475	0,0001
Fósforo	15	0,0001	0,140	0,079	0,130
Azufre	16	0,0009	1,400	0,033	0,130
Cloro	17	0,0001	0,045	0,011	0,033
Potasio	19	0,0001	0,056	1,374	0,037
Calcio	20	0,0001	0,460	1,878	0,230
Vanadio	23	0,0001	0,0001	0,004	0,0001
Cromo	24	0,0001	0,0001	0,008	0,0001
Manganeso	25	0,0001	0,056	0,037	0,0001
Hierro	26	0,0014	18,870	1,858	0,0001
Cobalto	27	0,0001	0,0001	0,001	0,0001
Cobre	29	0,0001	0,0001	0,001	0,0001
Cinc	30	0,0001	0,0001	0,002	0,0001
Selenio	34	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Molibdeno	42	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Estaño	50	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Yodo	53	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001

El silicio es componente destacado de las rocas terrestres y así lo acredita la tabla 2, en la que se evidencia que el dióxido de silicio es factor principal de las rocas hipogénicas y estratocristalinas ácidas, granitos, gneis, pizarras cristalinas, etc. y forma las cuarcitas y la mayor parte de las areniscas y arenas. Por tanto, la cor-

teza terrestre se puede considerar como una escoria ácida en la que el principal componente es la sílice (4) o anhídrido silícico.

La solubilidad de la sílice en agua depende, además de las restantes sustancias mineralizantes que puedan encontrarse en solución, de la presión, rH y, muy especialmente, de la temperatura y pH. La influencia de la temperatura se refleja en los datos recogidos por ALEXANDER y cols. (1), toda vez que, por litro de agua, la solubilidad es de 60 a 80 mg, a 0° C; de 100 a 140 mg, a 25° C y de 300 a 380 mg, a 90° C. Los trabajos de LENHER y cols. (8), SCHEEL y cols. (9), KRAUSKOPF (7), etc., permiten admitir como valor medio el de 150 mg a 30° C. La influencia del pH, aunque menos ostensible, se refleja en que según ALEXANDER y cols. (1), la solubilidad a pH 2 es de 150 mg/l; a 4,2 de 130 mg/l; a 7,7 de 100 mg/l y así continúa descendiendo hasta pH 9, a partir de cuyo término se eleva significativamente, alcanzando valores de 490 mg/l a pH 10,2. La explicación de tan variable influencia podría ser el que a rangos de pH inferiores a 9, la sílice se encuentra en verdadera solución, en forma de ácido orto-silícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$) con silicio de índice de coordinación cuatro o de $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ con silicio de índice de coordinación seis; en tanto que a partir de pH 9 el silicio toma forma de silicato, mucho más soluble. En las soluciones acuosas no se encuentra nunca ácido metasilícico (SiO_3^{2-}) y el convencional (SiO_4^{4-}), sólo aparece a pH muy elevado y en equilibrio con otras formas. En las soluciones aciduladas de silicatos puede encontrarse ácido ortosilícico en forma de gel o solución, según sea la concentración; el estado coloidal sólo se encuentra en las diluidas.

TABLA 2

COMPUESTOS	ROCAS		
	Igneas	Areniscas	Sedimentarias
SiO_2	59,14%	78,33%	57,95%
Al_2O_3	14,34%	4,77%	13,39%
CaO	5,08%	5,50%	5,84%
Fe_2O_3	3,08%	1,07%	3,47%
FeO	3,80%	0,30%	2,08%
MgO	3,49%	1,16%	2,65%
Na_2O	3,84%	0,45%	1,13%
K_2O	3,13%	1,31%	2,83%
TiO_2	1,05%	0,25%	0,57%

El $\text{Si}(\text{OH})_4$ es un ácido muy débil, teniendo sus soluciones muy pocos hidrogeniones, por lo que solamente las aguas minerales con carbónico libre, pueden contener el ácido ortosilícico como tal ácido.

El SiO_2 , bióxido de silicio o anhídrido silícico, puede encontrarse en todas las aguas naturales, ya que en todas son semejantes las condiciones de solubilidad y los factores que pueden modificarla. Por lo que respecta a las aguas potables, la O.M.S. no ha establecido limitación alguna con relación a este componente ni tampoco la U.S. Public Health, ni países como Inglaterra, Irlanda, Dinamarca, etc. que acep-

tan las normas de la O.M.S.; en cambio, los que se rigen por legislación propia han establecido valores máximos tolerables y así, por ejemplo, Alemania Federal considera como tal 40 mg/l, Francia 20 mg/l y Luxemburgo 10 mg/l. El Código Alimentario Español no considera el contenido silíceo de las aguas.

En relación con las aguas minero-medicinales es destacable que la mayoría contienen cantidades apreciables de sílice, bien sea en forma libre coloidal o como anión silícico. Las aguas naturales adquieren los silicatos por lixiviación de las rocas, pero se descompone fácilmente por procesos hidrolíticos si el pH del agua no es suficientemente alcalino, tal como ocurre en las aguas carbónicas, subsistiendo la sílice al estado coloidal. Por otra parte, las aguas profundas suelen contener cantidades considerables de sílice, ocurriendo lo mismo en las aguas sulfuradas sódicas, hasta el extremo de que en estas aguas una gran parte de su residuo fijo está constituido por SiO₂. No obstante, el silicio no fundamenta ninguna agrupación taxonómica, aunque HINTZ y GRÜNHUT (5) consideran que las aguas ricas en ácido silícico deberían ser clasificadas como minero-medicinales.

Quizá pueda ser motivo de tal situación, la dificultad existente para determinar con precisión la acción terapéutica del silicio y sus derivados, aunque no se pueda discutir su presencia en el organismo y su intervención en determinadas funciones tisulares, metabólicas, etc., así como que las aguas con elevado contenido silícico son untuosas al tacto y, como destacan KAMPE y KNETSCH (6), pueden formar sobre la piel una película protectora de sílice coloidal que permite considerar su utilización en afecciones de las superficies de revestimiento, en aplicaciones tópicas.

Todo cuanto antecede y el hecho de que las aguas constituyen uno de los medios más destacados de aporte de silicio al organismo, nos ha llevado a estudiar analíticamente el contenido silícico de las aguas minero-medicinales.

PARTE EXPERIMENTAL

Hemos utilizado el método analítico recomendado por SHELL (10) que, con pequeñas variantes, es también aconsejado en las normas internacionales de la O.M.S., normas A.F.N.O.R., normas A.S.T.M., STANDARD METHODS (11), etc. Este proceder se basa en la formación, a pH entre 1,3 y 1,6, del anión (SiMo₁₂O₄₀)⁴⁻ llamado sílico-12-molibdato, mediante la adición de molibdato amónico: (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O a la solución de Si(OH)₄ ó de Si(OH)₆²⁻.

En el anión sílico-12-molibdato, el silicio está rodeado por cuatro átomos de oxígeno dando un tetraedro: SiO₄⁴⁻, semejante a los característicos de los silicatos naturales. A su vez, esta agrupación se encuentra rodeada por 12 octaedros: MoO₆⁶⁻, de tal manera que cada átomo de oxígeno está compartido por tres octaedros.

El sílico-12-molibdato en solución es amarillo, con un máximo de absorción a 350-355 nm, lo que permite utilizarlo directamente para la valoración de la sílice. Este anión es un fuerte oxidante, reduciéndose fácilmente por un mecanismo no bien conocido al llamado azul de molibdeno. Entre los principales agentes reductores figura el 1-amino-2-naftol-4-sulfónico, el Na₂SO₃, el SnCl₂, la hidroxilamina, la hidroquinona, etc. El azul de molibdeno tiene un máximo de absorción de 800-820 nm y un mínimo de 410 nm. Precisamente el valor en el máximo es el utilizable en la valoración de la sílice.

Este método colorimétrico determina únicamente sílice iónica, verdaderamente disuelta, por lo que resulta más correcto utilizar el término: «sílice activa al molibdato» para designar la sílice que reacciona al molibdato amónico y el de «sílice pasiva al molibdato» para la que no reacciona con tal reactivo.

Dentro del término «sílice pasiva al molibdato» se agrupan los distintos tipos de sílice no iónica tales como las partículas suspendidas, la sílice en estado coloidal y la polimérica, que deberán ser convertidas previamente en sílice iónica mediante un tratamiento con bicarbonato sódico, si se quieren conocer los valores de sílice total. En nuestras determinaciones hemos valorado la sílice verdaderamente disuelta o «sílice activa al molibdato» mediante el proceder anteriormente descrito con ácido 1-amino-2-naftol-sulfónico, como agente reductor.

Con esta técnica se han analizado cincuenta aguas minerales, cuyos nombres y los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3, en la que aparecen ordenadas por su contenido en SiO₂ en miligramos por litro.

Para poder establecer relación entre el contenido sílico de las aguas y los principales parámetros que pueden influenciarlo, se ha determinado directamente u obtenido de la literatura especializada, la mineralización predominante, temperatura y pH de cada una de estas aguas.

COMENTARIO Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Según hemos destacado anteriormente, la O.M.S. y nuestro Código Alimentario no establecen valores de ningún tipo para el posible contenido silícico de las aguas de consumo, minerales o de mesa; pero en otros países y, concretamente, en Luxemburgo, Francia y Alemania se señalan los niveles máximos admisibles en las aguas potables. Atendiendo precisamente a esos valores, nosotros hemos agrupado las aguas analizadas atendiendo a los niveles 10, 20 y 40 mg/l y con tal norma hemos encontrado que veinte tienen menos de 20 mg/l y de ellas exactamente la mitad, menos de 10 mg/l; dieciséis contienen entre 20 y 40 mg/l y las restantes catorce superan los 40 mg/l.

Los análisis cuantitativos de la mineralización predominante de cada una de estas aguas acreditan que no hay diferencias ostensibles entre los factores mineralizantes predominantes en cada uno de estos grupos, si bien parece predominar el contenido clorurado y bicarbonatado en las aguas de mayor riqueza silícica; pero no apreciamos diferencias significativas entre grupos.

Por lo que respecta a la relación existente entre el contenido silícico (y) y la temperatura de emergencia (t) de las aguas analizadas, hemos procedido a cuantificar los resultados calculando la recta de regresión entre ambos parámetros, obteniendo:

$$y = 0,868 t + 8,436$$

con un coeficiente de correlación $r = 0,555$, que en los cincuenta valores estudiados pone de manifiesto una correlación entre contenido silícico y temperatura, con una probabilidad de 99,9%.

También hemos calculado la recta de regresión y el coeficiente de correlación entre el pH y el contenido silícico de las aguas analizadas (y), obteniendo:

$$y = 3,43 \text{ pH} + 9,590$$

con un coeficiente de correlación $r = 0,104$, que nos refleja la falta de correlación apreciable entre ambos parámetros.

TABLA 3

	SiO ₂ (mg./l.)	R. seco (110° C.) (mg./l.)	Mineralización predominante		Temp. (° C.)	pH
			Aniones	Cationes		
Caldas de Montbuy (B)	96,10	1,240	Cl ⁻	Na ⁺	70,0	8,35
Fontenova (Or)	75,29	2,144	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	17,0	6,00
Vichy Catalán (Ge)	75,12	2.956	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Na ⁺	60,0	5,60
Ledesma (Sa)	73,20	471	HCO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁼	Ca ⁺⁺	52,5	7,52
Arteijo (Fuente Fría) (C)	71,80	2.033	Cl ⁻	Na ⁺	27,7	7,85
Arteijo (Fuente Caliente) (C)	69,70	2.056	Cl ⁻	Na ⁺	39,8	7,85
La Garriga, Blancafort (B)	69,10	434	HCO ₃	Na ⁺	59,7	8,45
Fuente Podrida (V)	65,70	3.749	SO ₄ ⁼	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	48,2	7,10
Cabreiroá (Or)	54,35	1.997	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	16,0	6,20
Mondaríz (Gándara y Tron- coso) (Po)	54,33	1.464	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	18,0	6,20
Fita Santa Fe (Z)	48,67	65.240	SO ₄ ⁼	Na ⁺		8,60
Guitiríz (Lu)	43,63	270	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	15,0	7,80
Fitero (Na)	42,92	4.772	Cl ⁻	Na ⁺	47,0	7,05
Fontcelta (natural) (Lu)	42,78	340	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	19,0	6,40
Tus (Ab)	39,22	1.228	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	Na ⁺ Mg ⁺⁺		
Sousas (Or)	39,10	1.724	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	21,0	5,40
Archená (Mu)	37,40	4.138	Cl ⁻ SO ₄ ⁼	Na ⁺ Ca ⁺⁺	52,0	6,75
Burgarét (Ta)	33,15	900,12	HCO ₃ ⁻ Cl ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺		6,90
Espluga Francolí (Ta)	32,80	4.138	HCO ₃ ⁻ SO ₄ ⁼	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	15,1	6,45
Arnedillo (Lo)	32,70	7.478	Cl ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺	52,5	7,35
Fontvella (Ge)	32,50	120	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Na ⁺ Mg ⁺⁺	12,0	6,80
Guesalaga (Gui)	31,60	9.120	Cl ⁻ SO ₄ ⁼	Na ⁺ Ca ⁺⁺	31,0	6,65
Fonsana (M)	30,15	82	HCO ₃ ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺	24,0	6,10
Lanjarón (sin gas) (Gr)	28,44	688	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Na ⁺	30,0	6,25
Villa Marfa (To)	26,73	128	HCO ₃ ⁻	Mg ⁺⁺ Na ⁺		7,20
Alhama de Almería	26,70	640	HCO ₃ ⁻ SO ₄ ⁼	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	45,0	7,10
Fortuna (Mu)	25,50	3.784	Cl ⁻ SO ₄ ⁼	Na ⁺	50,0	7,45
Marmolejo (J)	25,24	1.264	HCO ₃ ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺	20,5	5,80
Betelu (Na)	22,67	660	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺	20,0	6,10
Urberuaga (Viz)	22,03	300	HCO ₃ ⁻ Cl ⁻	Ca ⁺ Na ⁺⁺	27,0	6,00
Cofrentes (V)	17,70	5.669	SO ₄ ⁼ HCO ₃ ⁻	Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺	11,5	6,05
Insalus (sin gas) (Gui)	16,68	400	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺	18,0	6,40

TABLA 3 (Continuación)

	SiO ₂ (mg./l.)	R. seco (110° C.) (mg./l.)	Mineralización predominante		Temp. (° C.)	pH
			Aniones	Cationes		
Puente Viesgo (S)	15,30	1.188	Cl ⁻	Na ⁺	34,6	7,65
Manalba (Ma)	13,90	541	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺ Na ⁺	15,0	7,20
El Cid (Va)	13,68	392	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	22,5	6,20
Hoznayo (S)	11,97	528	Cl ⁻	Na ⁺	23,5	7,40
Carabaña (M)	10,72	120.516	SO ₄ ⁼	Na ⁺ Ca ⁺⁺	30,0	6,50
Solares (S)	10,69	456	HCO ₃ ⁻ Cl ⁻	Na ⁺	15,0	8,10
Ribas (Ge)	10,50	305	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺		26,0
Belascoaín (Na)	10,16	1.314	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Na ⁺ Ca ⁺⁺	26,0	6,60
Corconte (Bu)	9,62	520	Cl ⁻	Na ⁺	11,0	7,25
Monte Verde (Co)	9,58	582	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Na ⁺		6,80
Fonte Blanca (Va)	3,90	2.047	Cl ⁻ SO ₄ ⁼	Na ⁺		6,80
Guardia Vieja (Al)	3,60	5.269	Cl ⁻	Na ⁺	29,0	7,70
Mon Chiki (Mu)	3,60	362	HCO ₃ ⁻ Cl ⁻	Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺	18,0	7,60
Castro Candelas (Or)	1,80	261	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	10,0	7,60
Caldas de Partovía (Or) (Fuente del Prado)	1,00	171	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Na ⁺	35,0	8,30
Caldas de Partovía (Or) (Fuente del Interior)	1,00	172	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Na ⁺	35,0	8,50
Caldas de Partovía (Or) (Fuente de los Baños)	0,75	176	Cl ⁻ HCO ₃ ⁻	Na ⁺	35,0	8,70
Fuente de la Parra	0,40	409	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺	12,5	7,70

Para determinar más exactamente la relación que pueda existir entre el contenido en sílice y la temperatura de emergencia de las aguas, hemos agrupado los datos analíticos obtenidos según fueran mayores de 40 mg/l, entre 40 y 20 mg/l y menores de 20 mg/l, habiendo seleccionado tales valores atendiendo a los admitidos como máximos para las aguas potables en Alemania y Francia. En la tabla 4 se recogen los valores medios:

TABLA 4

	N.º muestras	%	Cont. medio en SiO ₂	Temp. media emergencia
Más de 40 mg/l ...	14	28	63,04	37,7
Entre 40 y 20 mg/l ...	16	32	30,37	30,8
Menos de 20 mg/l ...	20	40	8,32	22,6

El análisis de varianza (12) entre los tres grupos, tomando como variable la temperatura, conduce a los resultados que se recogen en la tabla 5:

TABLA 5

	Gr. lib.	Suma cuadrados	Cuadrado medio	F	P
Entre grupos	2	1.738,0119	869,0059	4,1578	0,020
Dentro de grupos ...	41	8.569,1644	209,0040		
TOTAL	43	10.307,1763			

La comparación global demuestra que las temperaturas medias de los tres grupos son significativamente distintas con un nivel de 97,5%. Las comparaciones individuales por el test t de DUNUETT indican que, atendiendo a la temperatura de emergencia, existe una diferencia altamente significativa (99%) entre el grupo con mayor contenido silíceo y los otros dos; pero que la diferencia no es significativa entre los dos grupos de menor contenido.

La consideración de cuanto precede, permite llegar a las siguientes:

CONCLUSIONES

1.^a Todas las aguas minerales analizadas presentan un contenido apreciable de sílice, si bien las diferencias entre unas y otras sean considerables. Según nuestros resultados, tales diferencias se mueven entre 0,40 y 96,10 mg/l.

2.^a No hemos podido apreciar relación significativa entre el contenido en sílice de las aguas analizadas y su mineralización predominante (bicarbonatos, cloruros y sulfatos entre los aniones, y sodio y calcio entre los cationes).

3.^a No hemos encontrado relación de dependencia entre el pH de las aguas analizadas y su contenido en sílice.

4.^a La temperatura de emergencia de las aguas analizadas muestra relación con el contenido silíceo de las mismas, siendo particularmente acusado en los casos en que tal contenido es superior a 40 mg/l.

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER, G. B. (1954): "Solubility of amorphous silica in water". *J. Phys. Chem.* 58, 453.
2. DE FRANCISCO, P., OLIVIERO, G. y GRECO, A. M. (1974): "Rapporto tra silicio e colesterolo ematico in ratti". *La Clin. Term.* XXVII, 45.