

SALES MARINAS VENEZOLANAS.— SU EMPLEO EN LA FABRICACION DE SAL YODADA

por **LUIS BIANCHI-CAYAMA**

Instituto Nacional de Nutrición

Motivo.

Casi todos los países que han afrontado el problema del bocio endémico, han optado por el uso de sales yodadas artificiales para la profilaxia de esta enfermedad.

El presente trabajo tiene por objeto el estudio químico de las sales marinas venezolanas y su posible aplicación en la preparación de sales yodadas. La perfecta estabilización del yodo en las sales yodadas presenta ciertas dificultades, que en nuestro caso son mayores, pues, las sales a yodar son productos brutos provenientes directamente de las salinas; es en esta forma como se consume en casi todas las regiones de nuestro país.

COMPOSICION QUIMICA DE LAS SALES MARINAS ACTUALMENTE EN CONSUMO EN EL PAIS

Un estudio de la composición química de las diferentes sales que se consumen en el país, se hace necesario; pues en su mayor parte se usan sales sin refinar, por lo general muy impuras, que pueden ser utilizadas para la preparación de sales yodadas. Este tipo de sales no puede ser enriquecida por el solo agregado de yoduro, pues la gran cantidad de impurezas que contienen, hacen de ellas un medio favorable para la descomposición del yoduro, el cual liberaría todo su contenido en yodo, llegando a ser la pérdida casi total, si no total. Esta pérdida de

yodo en su forma elemental es causada por la oxidación del yoduro que se transforma en yodo libre, el cual se libera fácilmente. Este proceso de oxidación depende de diversos factores como: humedad, ácido, presencia de sales de metales pesados, etc. (3).

Métodos utilizados.

Los métodos empleados para la determinación cuantitativa de los componentes iónicos de las sales, fueron los Métodos Oficiales prescritos por el A.O.A.C. (1); a excepción del magnesio, que fué determinado precipitándolo bajo la forma de Mg-8-xiquinolina (2).

Se analizaron muestras provenientes de las ocho salinas actualmente en explotación en el país; estas salinas son: Araya, en el Estado Sucre; Coche, en la isla del mismo nombre; Mitare y Las Cumaraguas, en el Estado Falcón; Salina Rica, Oribor, Iturre y Tapuri en el Estado Zulia.

En el cuadro N° 1 se señalan la composición iónica de las diferentes sales, según los análisis practicados.

Determinado el porcentaje iónico de cada muestra, se hizo el cálculo teórico de la composición química.

En el Cuadro N° II tenemos representada la composición química de estas sales. Igualmente encontraremos en esta tabla la materia insoluble y el porcentaje de humedad; se incluye la humedad, sólo para tener cifras fácilmente comparables entre sí, pues todos los demás cálculos han sido hechos sobre materia seca.

Como puede observarse en la tabla anterior, las muestras provenientes de las salinas del occidente del país (Salina Rica, Oribor, Iturre y Tapuri, en el Estado Zulia; Mitare y Las Cumaraguas, en el Estado Falcón), presentan un alto contenido en sulfatos, especialmente las del Estado Zulia. Las sales provenientes de Coche y Araya, muestran un contenido bajo en sales de magnesio; así como una humedad bastante baja también, especialmente la sal de Coche. Estas dos salinas de la República, ofrecen mejores condiciones para ser empleadas en la preparación de sales yodadas.

CUADRO I

COMPOSICION IONICA DE LAS DIFERENTES SALES

(% calculado sobre materia seca)

Muestra Nº	Procedencia	SO ₄	Ca.	Mg.	Cl.	Na. (por diferencia)
I	Salina Rica.. . . .	3.00	1.02	0.63	57.40	37.16
II	Iturre	1.37	0.57	0.22	60.15	38.74
III	Oribor	1.25	0.45	0.20	59.49	38.29
IV	Tapuri	0.02	0.18	0.60	59.66	38.14
V	Las Cumaraguas ..	1.11	0.35	0.17	59.75	38.75
VI	Mitare	0.87	0.30	0.11	60.07	38.83
VII	Coche.. . . .	0.63	0.22	0.05	60.03	38.88
VIII	Araya.. . . .	0.25	0.07	0.07	60.10	38.77

CUADRO II

COMPOSICION QUIMICA DE LAS SALES MARINAS VENEZOLANAS

(% calculado sobre materia seca)

Muestra N°	Procedencia	Mat. insol.	Caso 4	CaCl ₂	MgSo ₄	MgCl ₂	NaCl	Humedad
I	Salina Rica	0.47	3.46	—	1.95	0.86	94.48	6.85
II	Iturre	0.33	1.83	—	—	0.43	98.49	3.25
III	Oribor	0.28	1.52	—	0.22	0.62	97.34	2.94
IV	Tapuri	0.25	0.63	—	0.71	1.85	96.97	6.22
V	Las Cumaraguas ..	0.06	1.18	—	0.35	0.39	98.51	2.46
VI	Mitare	0.27	1.02	0.03	0.20	1.27	98.72	2.10
VII	Coche	0.22	0.74	0.04	0.13	0.11	98.85	0.82
VIII	Araya	0.36	0.25	0.01	0.09	0.18	99.08	2.08

Debido al papel que juega el hierro en la descomposición del yoduro en las sales yodadas, hemos considerado interesante determinar su contenido en cada una de las muestras anteriores. En el Cuadro N° III indicamos el contenido en hierro, expresado en mg % y en p.p.m.; calculado tanto sobre materia húmeda como sobre materia seca.

CUADRO III

Muestra N°	Procedencia	Sobre Mat. Húmd.		Sobre Mat. Seca	
		mg %	p.p.m.	mg %	p.p.m.
I	Salina Rica	10.0	100.0	10.72	107.2
II	Iturre	100.0	1000.0	107.2	1070.2
III	Oribor	12.0	120.0	12.4	124.0
IV	Tapuri	6.0	60.0	6.4	64.0
V	Las Cumaraguas..	6.0	60.0	6.4	64.0
VI	Mitare	38.0	380.0	38.8	388.0
VII	Coche	7.0	70.0	7.05	70.5
VIII	Araya	13.0	130.0	13.3	133.0

Contenido en Yodo en las sales de consumo.

Con el objeto de conocer qué cantidad de yodo era suplida por medio de las sales, se procedió a determinar su contenido en este elemento.

La determinación de solamente algunos microgramos y a veces fracciones de microgramos, en este tipo de producto, presenta grandes dificultades y muchos diferentes métodos han sido propuestos para este fin. Por eso nuestro primer trabajo consistió en lograr un método bastante exacto y sensible.

Se ensayaron métodos calorimétricos, por destilación, y por titulación y se describe el método escogido que es modificación según Winton (4).

Método Utilizado.

En el método empleado, el agua de bromo es usada para oxidar los yoduros a yodato, seguida del agregado de KI y titulación del yodo liberado con sol 0.001 n de $\text{No}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ como indicaremos más adelante. Es muy importante el control exacto de la acidez de la solución; cuanto mayor es la acidez, la conversión del ácido yodhídrico a yódico es progresivamente menos completa, en presencia de cloruro de sodio; y al mismo tiempo, la pérdida de yodo es mayor, posiblemente bajo la forma de monocloruro. La oxidación con bromo, así como la titulación con tiosulfato, deben ser efectuadas en la solución con ácido fosfórico; pues éste evita la acción interferente de las sales.

Se disuelven 20 gramos de sal en 100 ml. de agua destilada, se filtra y se lava el filtro; el filtrado y los lavados son recibidos en una fiola de titulación para yodo y se neutraliza con ácido fosfórico, en presencia de anaranjado de metilo; se agrega luego 1 ml. en exceso de ácido fosfórico, y 1 ml. de agua saturada de bromo. Se calienta la fiola sobre una plancha eléctrica y se mantiene la ebullición por espacio de 10 min., hasta la eliminación completa del exceso de bromo. Se deja enfriar, se agrega 1 ml. más de ácido fosfórico y 5 ml. de sol. de KI al 10% y se deja en reposo durante 10 min. en la obscuridad; se titula luego el yodo liberado con sol. 0.001 n de $\text{No}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ utilizando una microbureta graduada en 1/100 ml.

La exactitud de este método fué verificada, ensayándolo sobre unas muestras de sal preparadas con una cantidad de yodo conocida. También se ensayó sobre soluciones puras, sin sal, de cantidades de yodo conocidas. En las tablas que encontraremos a continuación podemos comparar estos valores:

MUESTRAS DE SAL AGREGADAS EN UNA CANTIDAD CONOCIDA DE YODO (EN MG.)

Yodo agregado.. ..	0.060	0.060	0.20	0.20
Yodo encontrado ..	0.094	0.092	0.218	0.218
Yodo en la sal ..	0.035	0.035	0.035	0.035
Yodo recuperado ..	0.059	0.057	0.183	0.185

MUESTRAS PURAS DE CANTIDAD CONOCIDA DE YODO (EN MG.)

Yodo agregado.. ..	0.120	0.240	0.360	0.440
Yodo encontrado ..	0.120	0.236	0.354	0.440

Verificada y demostrada la exactitud de este método, se procedió a la determinación del contenido en yodo de las muestras de sal marina, valores éstos que encontraremos en el Cuadro N° IV.

CUADRO IV

CONTENIDO EN YODO EN LAS SALES DE CONSUMO
(mg. por 100 gr. de sal)

Muestra N°	Procedencia	Contenido en Yodo
I	Salina Rica..	0.296
II	Iturre	0.351
III	Oribor	0.470
IV	Tapuri	0.145
V	Las Cumaraguas	0.096
VI	Mitare	0.143
VII	Coche	0.035
VIII	Araya	0.060

Como podemos apreciar por la tabla anterior, el contenido en yodo de estas sales es tan bajo, que no podemos considerarlas como una fuente natural de yodo conveniente para una

debida profilaxia del bocio endémico. Se hace pues necesario el empleo de sales yodadas artificiales.

De todas las sales estudiadas únicamente las provenientes de las salinas de Coche y Araya tienen importancia económica considerable por la magnitud de su producción: Para el año 1951, la producción de sal de Araya fué de 1.200.000 sacos de 50 kg .c/u (más del 80 % de la producción nacional) y la de Coche, que le sigue en importancia fué de 200.000 sacos.

Por esta importancia de la sal de Araya se hicieron algunos análisis adicionales con la muestra de ella. Se determinó el pH de una solución al 10% de dicha sal, encontrándose el valor de 7.5.

Como generalmente las sales crudas con higroscópicas, se determinó el cambio del contenido en humedad en dos muestras la sal de Araya en gramos y molida durante seis meses, guardadas en bolsas de papel, obteniéndose los resultados siguientes:

	% humedad inicial	% humedad a los 6 meses	% humedad perdida
Sal en granos	2,08	1,83	0,25
Sal molida	2,08	1,34	0,74

La poca higroscopicidad es una cualidad muy importante y que hacen de la sal de Araya un medio favorable para la estabilización del yodo, ya que facilita grandemente su almacenamiento sin tener que recurrir a envases especiales que la preserven, de la humedad excesiva.

Por último, se hizo un ensayo preliminar sobre la estabilidad del yoduro de potasio en la sal de Araya cruda, molida y con la adición de una mezcla estabilizadora de bicarbonato de sodio y tiosulfato de sodio. Los resultados están resumidos en el cuadro que sigue:

CONTENIDO DE YODO EN Mg%.

Muestra	Inicial	al mes	a los 6 meses	al año
A	8.58	8.58	3.72	1.20
B	6.67	6.24	4.41	0.80

Muestra A:		Muestra B:	
KI	100 mg.	KI	100 mg.
Na ₂ S ₂ O ₃	100 mg.	Sal	1 Kg.
NaHCO ₃	500 mg.		
Sal	1 Kg.		

Las muestras se guardaron en bolsas de papel.

En este experimento se encontró una pérdida de yodo de alrededor del 50% a los seis meses, siendo la pérdida casi completa al cabo de un año. No se observó una influencia clara de la mezcla estabilizadora sobre la rapidez de desaparición del yodo.

B I B L I O G R A F I A

- 1) Official and Tentative methods of Analysis. — Association of Official Agricultural Chemists. Washington 1950.
- 2) R. Berg. Zeits.— Analyt. Chem. 71, 23 (1927).
- 3) R. I. Andrew and G. W. Stace.— Analyst. 70,88 (1945).
- 4) A. L. Winton y K. B. Winton.— The Analysis of Food New York. 1945.

R E S U M E N

Se presenta un estudio sobre la composición química de las sales marinas venezolanas.

Se describen métodos empleados para la determinación cuantitativa de los componentes iónicos y del yodo de las sales. El contenido de yodo en las sales es bajo, no pudiendo considerar-

se éstas como una apropiada fuente natural de dicho elemento. Se describe un ensayo preliminar sobre la estabilidad del yodo en la sal de Araya.

S U M M A R Y

A study about the chemical composition of Venezuelan marine salts is presented.

The methods used in the quantitative determination of iodine and other ionic compounds are described.

The amount of iodine in the salts was found to be very low, so that these salts do not constitute a good source of dietary iodine.

A preliminary assay on the stability of iodine in the salt from Araya is described.

ZUSAMMENFASSUNG

In der gegenwertigen Arbeit wird die chemische Zusammensetzung der Venezolanischen, aus dem Meerwasser gewonnenen, Kochsalze erforscht.

Es werden Methoden für die Bestimmung der verschiedenen Elemente, insbesondere des Jods im Salze angegeben.

Es wurde gefunden, dass der Jodgehalt der verschiedenen Salze niedrig ist, so dass diese nicht als natürliche Jodquelle gelten können.

In einem einfachen Versuch wird die Stabilität von Kaliumjodid im Salz der Araya-Saliene untersucht.