

## EL AZUFRE EN LA NATURALEZA

ANTONIO RAMÍREZ ORTEGA y CARMEN SAN JOSÉ ARANGO

### INTRODUCCION

El azufre es uno de los oligoelementos o elementos trazas más abundante en la corteza terrestre, al que se asocian, según la clasificación de Goldschmidt, un gran número de metales y no-metales, formando así el grupo de los denominados calcófilos. También, el azufre está clasificado geoquímicamente como biófilo, puesto que se encuentra en las plantas formando compuestos sulfurados, sultatados y orgánicos. En estos últimos principalmente en las dos sulfoproteínas, metionina y cisteína, que están asimiladas en los seres animales.

El contenido medio del azufre en las rocas ígneas, según Clarke, es de 520 ppm; pero según Krauskopf el contenido medio en la corteza terrestre es de 300 ppm, siendo las pizarras las de mayor contenido, pudiendo alcanzar hasta 2.500 ppm, mientras que el agua del mar tiene 905 ppm.

El azufre se encuentra en la naturaleza en estado nativo sólido, asociado con el hidrógeno en forma de gas sulfhídrico, o con el oxígeno en el gas sulfuroso, combinado con diferentes metales como el hierro, cobre, plomo, antimonio, mercurio y plata, formando muy variados minerales, en los que también en algunos puede estar el arsénico, y con otros metales y oxígeno en forma de sulfatos con calcio, sodio, potasio, magnesio, estroncio y bario.

Desde tiempos muy remotos se conoce las propiedades terapéuticas de las aguas sulfuradas y de las sulfatadas. También eran muy conocidas las aplicaciones de ese elemento en la fabricación de la pólvora negra y las de otros compuestos como el ácido sulfúrico y los sulfatos, que ha ido evolucionando y utilizándose para la fabricación de abonos, de un gran número de productos químicos, de metales por electrolisis, de colorantes, de plásticos, el refinado del petróleo y en la construcción.

**Las aguas sulfuradas y las sulfatadas tienen unas propiedades terapéuticas muy variadas y apropiadas para muy importantes aplicaciones medicinales.**

## EL AZUFRE EN LOS MINERALES

### 1. Azufre nativo

El elemento azufre (S) se encuentra en la naturaleza en estado nativo en forma de cristales rómbicos bipiramidales, en masas o en impregnaciones, de colores amarillos, pardos o blancos. Este azufre puede proceder de inhalaciones volcánicas o de aguas termales, de gases sulfhídricos o sulfurosos, y también de la transformación de los sulfatos cálcicos, yesos o anhidritas, en azufre y calcita, por la reacción con materia orgánica, que puede ser el petróleo; como así sucede en algunos yacimientos petrolíferos de Jáltipan (Méjico), Texas y Luisiana (USA), y aunque sean con sólo indicios de petróleo se encuentra en Conil y Arcos de la Frontera (Cádiz), Hellín y Lorca (Murcia) y Libros (Teruel).

### 2. Sulfuros

En la clase de los minerales de azufre, que comprende los sulfuros, existe una gran diversidad de metales asociados al mismo. Entre ellos destacan la Pirita y la Marcasita, la Blenda y la Wurtzita, la Galena, la Antimonita, la Argentita, el Cinabrio, la Molibdenita y la Calcopirita.

La Pirita y la Marcasita son bisulfuros de hierro (S = 53,45%) con la misma composición, pero la primera cristaliza en el sistema cúbico y la segunda en el rómbico. La Pirita puede aparecer en forma de cubos y de dodecaedros aislados o en maclas de las dos formas y de color brillante amarillo latón. Una característica, por la que le viene su nombre, es que da chispas al golpearla con el eslabón. La Marcasita se presenta en agrupaciones en forma de «cresta de gallo», o en estructura fibroso-radiada aplastada.

La Pirita es un mineral que se encuentra en todos los tipos de rocas ígneas y metamórficas, tanto en filones, como masiva y en cristales sueltos, siendo muy típica en forma de cubos la de Ambasaguas y Navajún (La Rioja), también se encuentra en forma de pequeños en algunos de los estratos pizarrosos. En forma masiva se presenta en el yacimiento de origen vulcano-sedimentario de Río Tinto y otros de Huelva y Sevilla. La Marcasita de Illinois tiene la forma singular de una placa radiada circular. En general la pirita se presenta asociada a otros sulfuros formando concreciones como en Reocín (Cantabria), Vall de Arán (Lleida), Linares (Jaén). Su utilización industrial es fundamentalmente para la fabricación del ácido sulfúrico, básico en gran parte de la industria química.

La Blenda y la Wurtzita son sulfuros de zinc (S = 33%), siendo la primera cúbica y la segunda exagonal, conteniendo las dos pequeñas cantidades de hierro y de cadmio. El color de la Blenda es muy variado: amarillo, negro, rojo, verde o blanco. La variedad que tiene color amarillo claro, y además es transparente, es la denominada acaramelada y se encuentra en Aliva (Cantabria). La Blenda ferruginosa se encuentra en Reocín (Cantabria) y La Unión de Cartagena (Murcia) y otras localidades. Este mineral es la mena más importante para la obtención del zinc, muy utilizado en diferentes aleaciones, para las pilas eléctricas, planchas y tubos, y también es muy interesante para algunas medicinas, por su poder cicatrizante e inmunológico.

La Galena es un sulfuro de plomo con un 13,4% de azufre, que puede contener cantidades variables de plata, siendo realmente una mena de plata, pudiendo extraerse de ella el plomo y la plata. Los dos son unos metales de un gran uso en la industria. Se presenta en masas con cristales cúbicos de brillo metálico y color gris, asociada muchas veces con la Blenda. Se encuentra en Linares y La Carolina (Jaén), Sierra de Cartagena (Murcia) y Sierra de Gádor y Almagrera (Almería). Inglés y Palafrugell (Girona), El Papiol (Barcelona), Bellmunt del Priorat (Tarragona) y La Bodera (Guadalajara).

La Antimonita o Estibina es un sulfuro de antimonio, que tiene un 28,2% de azufre, y se encuentra en filones hidrotermales asociada a otros sulfuros, cristalizando en prismas rómbicos bipiramidales. En España se ha extraído en Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real), Vilarbacú (Lugo) y Pola de Lena (Asturias), entre otros. Se utiliza para obtener el antimonio, en aleaciones con el plomo y en la fabricación del vidrio.

La Argentita o Argirosa es un sulfuro de plata que tiene un 12,9% de azufre y cristaliza en el sistema cúbico en forma de octaedros, cubos o maclas de color negro brillante, y aparece asociado a otros sulfuros de plata, con antimonio como la Estefanita, las Platas Rojas de la Proustita y la Pirargirita. Este mineral se ha explotado por su riqueza para la extracción de la plata en Hiendelahencina (Guadalajara), Almadén de la Plata y Guadalcanal (Sevilla). Éste es el mena más importante para la obtención de la plata, que tiene un gran uso en la orfebrería.

El Cinabrio es un sulfuro de mercurio de origen hidrotermal, que contiene un 13,8% de azufre y cristaliza en el sistema exagonal, apareciendo a veces en bellos cristales rojos de brillo diamantino. Éste es la mena más importante para la obtención del mercurio, que ha tenido mucha utilidad industrial por los romanos para preparar el cosmético denominado el bermellón y después en la época árabe, y posteriormente ha tenido una gran aplicación en la metalurgia del oro y de la plata, en la fabricación de los fulminantes para los detonadores de los explosivos, en los termómetros. El yacimiento más importante ha sido el de Almadén (Ciudad Real), nombre dado por los árabes, ya que significa «La Mina», donde aparece en grietas y poros de estratos de cuarcitas, encontrándose también en Pola de Lena (Asturias), Sierra de Espadán (Castellón), Collado de la Plata (Teruel) y Albuñol (Granada).

La Molibdenita es un sulfuro de molibdeno, que contiene un 40,06% de azufre, cristalizando en el sistema exagonal en prismas de color violeta y a veces verdoso. Se encuentra en granitos en filones y pegmatitas y en los contactos en rocas metamórficas. En España aparece en Hoyo de Manzanares y Torrelozanes (Madrid), en Villacastín (Segovia) y en Gualba (Barcelona). De este mineral se extrae el molibdeno, para fabricar aceros especiales y en cerámica para dar color azul.

La Calcopirita es un sulfuro doble de cobre y hierro, que tiene un 35% de azufre, cristaliza en el sistema tetragonal, en cristales de color amarillento y frecuentemente con irisaciones azules o negras, debidas a la formación de óxidos de hierro, sulfatos y carbonatos de cobre, producidos por la meteorización causada por la humedad y el aire. Este mineral es la mena más importante para obtener el cobre, metal básico en la industria eléctrica, de calderería, y en aleaciones como el latón, bronce, etc., habiéndose explotado en las minas del Castillo de los Guardas (Sevilla), Massanet de Cabrenys (Girona), Villamanín (León), Gargantilla de Lozoya y Colmenar del Arroyo (Madrid), entre otros.

Existe un gran número de otros sulfuros en los que también se encuentran los metales de los sulfuros citados con otra composición u otros componentes asociados a ellos y también existen sulfuros de otros metales, como el níquel, manganeso, cobalto y bismuto; pero éstos son menos abundantes que los descritos.

### 3. Sulfatos

En los sulfatos el azufre está unido al oxígeno, formando sales del ácido sulfúrico, en los cuales los cationes son generalmente metales alcalinos o alcalinotérreos, aunque también los hay con los metales hierro, cobre, aluminio, zinc y plomo. Estos se clasifican en cuatro especies, según sean anhídros o hidratados, y también en los que contienen otros aniones o no.

La Anhidrita es un sulfato cálcico, que contiene un 58,8% de  $\text{SO}_3$ , cristaliza en el sistema rómbico, siendo generalmente de color blanco o incoloro, y a veces de diversos colores, gris, rojo, azulada y violeta. Este mineral se encuentra entre las rocas sedimentarias, siendo su origen evaporítico, asociado a la sal gema o halita, y pudiendo transformarse en yeso por su hidratación, y también se puede producir el proceso inverso de deshidratación del yeso, existiendo muchos lugares donde aparece en forma granuda, como en Cardona (Barcelona), Cabezón de la Sal (Cantabria), Motril (Granada) y en Venturada (Madrid), Segorbe (Castellón), entre otros.

El Yeso, Espejuelo, Alabastro o Selenita es también un sulfato cálcico, pero con dos moléculas de agua, cristalizando en el sistema monoclinico, conteniendo un 46,51% de  $\text{SO}_3$ . El Yeso aparece de muchas variadas formas, todas ellas muy características y bellas, desde grandes cristales prismáticos alargados, a veces en maclas de forma de punta de flechas o de lanza, en agujas muy finas y en cristales laminares sacaroides muy pequeños agrupados en formas esféricas (rosas del desierto), siendo cuando son puros siempre de color blanco o transparentes. Este mineral es también de origen evaporítico y a veces aparece formando extensos y potentes estratos, explotables en grandes canteras para su uso en la construcción después de cocerlo a  $120^\circ\text{C}$ , deshidratándolo en parte y fraguándolo mezclándolo con agua, fabricando placas o para revestir paredes, también se usa en agricultura en los suelos pobres en calcio, en medicina para endurecer los vendajes y en escultura. Los yacimientos explotables están muy repartidos por la geografía española en la que se encuentran terrenos de rocas salinas evaporíticas, principalmente de edad triásica, eocénica y miocénica, como es en Igualada y Calaf (Barcelona), Torá (Lleida), San Juan de las Abadesas (Girona), Calatayud (Zaragoza), Jadraque (Guadalajara), Colmenar de Oreja, Villalbilla, Ciempozuelos y Valdemoro (Madrid), San Fernando (Cádiz) y Cortes de Baza (Granada), entre otros.

La Thenardita o Sal de Espartinas es un sulfato sódico que tiene un 56,5% de  $\text{SO}_3$ , cristaliza en el sistema rómbico bipiramidal de color blanco o incoloro y a veces azulados. Este mineral se encuentra principalmente en las formaciones evaporíticas de facies lacustre, apareciendo estratificada entre capas de yesos y arcillas. Asociado a ella aparece en muchos yacimientos la Mirabilita, que también es sulfato sódico, pero que es hidratado con diez moléculas de agua. Estos sulfatos se encuentran en muchos de los terrenos que fueron lacustres principalmente en la época miocénica, como son la cuenca del Duero, Tajo, existiendo yacimientos explotables en Villarru-

bia de Santiago (Toledo), Rubinat (Lleida), Espartinas y Ciempozuelos (Madrid) y Cerezo de Río Tirón (Burgos), entre otros. La utilización de estos sulfatos es muy importante actualmente en la industria del vidrio y del jabón.

La Glauberita es un sulfato doble de sodio y calcio, que contiene un 57,6% de SO<sub>3</sub>, cristaliza en el sistema monoclinico y generalmente es de color blanco, encontrándose asociado a los dos minerales sulfatados anteriores y mediante un proceso de separación en disolución termal se obtiene el sulfato sódico para sus aplicaciones descritas y el residuo es yeso.

La Glaserita es un sulfato potásico-sódico del sistema trigonal, que tiene un 49,5% de SO<sub>3</sub>, que se encuentra asociado a la Thenardita en los yacimientos evaporíticos y además en las exhalaciones volcánicas. También existe la Langbeinita, sulfato potásico-magnésico, que se encuentra en cristales cúbicos y la Polihalita, con 59,09% de SO<sub>3</sub>, que también tiene sulfato cálcico y dos moléculas de agua, y se encuentra en los yacimientos potásicos de Sallent y Suria (Barcelona).

La Epsomita es un sulfato magnésico hidratado con siete moléculas de agua, que contiene un 32,53% de SO<sub>3</sub>, y aparece en forma de cristales prismáticos rómbicos incoloros o blancos. Su origen también es evaporítico y se encuentra disuelto en muchas aguas de manantiales, como sucede en las aguas de Loeches y Carabaña (Madrid) y en lagunas como la de Gallocanta (Zaragoza) y en Mazarrón (Murcia) y Hellín (Albacete). Su uso como purgante es muy importante. El sulfato magnésico hidratado con una molécula de agua es la Kieserita y con seis es la Exahidrita.

La Baritina es un sulfato de bario, que tiene un 34,3% de SO<sub>3</sub>, cristaliza en el sistema rómbico. Es un mineral de color blanco muy denso, de origen hidrotermal. Este mineral se encuentra asociado a otros minerales sulfurados de plomo, cobre, plata, principalmente, en yacimientos como los de Palafrugell y Osor (Girona), Colmenar Viejo (Madrid), Almagrera (Almería) y Bellmunt (Tarragona). Esta mena de bario se utiliza para fabricar agua oxigenada y algunas de sus sales, entre ellas las usadas para las exploraciones radiológicas.

La Celestina es un sulfato de estroncio, con el 43,71% de SO<sub>3</sub>, que cristaliza en pirámides rómbicas de color blanco o incoloras, pero también se encuentra en tonos azulados. Este mineral, que se utiliza para obtener el estroncio y sus sales, aplicables en los fuegos artificiales y en el refinado del azúcar, es de origen evaporítico, acompañando al yeso y halita, en yacimientos explotables como los de Escuzar (Granada), Morón (Sevilla), Ivorra (Lleida) y acompañado del Azufre nativo en Conil de la Frontera (Cádiz).

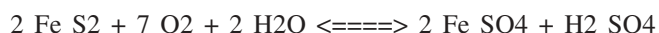
Existen un gran número de minerales sulfatados de otros metales, pero los más abundantes y posibles aportadores del anión sulfato son los citados, que además llegan a disolverse en las aguas superficiales y subterráneas, aportando así los cationes sódicos, cálcicos, magnésicos, potásico y estróncicos, que tienen una gran importancia biológica.

## EL AZUFRE EN LAS AGUAS

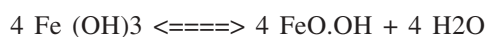
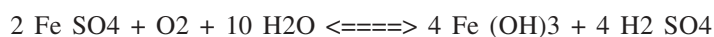
En el proceso de meteorización química los minerales sulfurados se descomponen fundamentalmente por medio de reacciones de hidrólisis, de carbonatación y de oxidación, interviniendo en esta última, bacterias que activan la reacción.

La oxidación se realiza en el ambiente superficial, y por lo tanto en contacto de los terrenos rocosos con el oxígeno del aire, y en la zona no saturada del subsuelo, por encima del nivel freático. Esta reacción afecta muy significativamente a los minerales de hierro sulfurado, como son la Pirita, la Marcasita, junto con otros sulfuros de este elemento y otros metales como el cobre, plata, plomo, antimonio y níquel, o no-metálicos como el arsénico.

La reacción en la Pirita es:

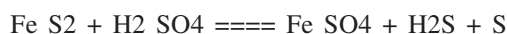


Estos nuevos compuestos se disocian en contacto con el agua y pueden ser transportados solubilizados, en forma de iones, mientras que el ambiente no sea oxidante y el pH se mantenga ácido, porque si no se producirían las siguientes reacciones:



Así se forma el Oxihidróxido férrico o Goethita, que precipita porque es insoluble en esas condiciones ambientales oxidantes.

El ácido sulfúrico producido en la primera reacción de oxidación puede descomponer después más pirita:



Por esta razón se puede observar la presencia de gas sulfhídrico y eflorescencias de azufre en los afloramientos de los yacimientos de sulfuros metálicos, denominados «gossan» o monteras de hierro, en los que se han producido esas reacciones, siempre por encima del nivel freático y también en las surgencias de las aguas sulfuradas. Además el ácido sulfúrico puede reaccionar con minerales que contengan otros metales como sodio, magnesio, estroncio o calcio, descomponiéndolos y aportando así a las aguas esos nuevos cationes.

Tanto en los procesos de oxidación natural, como en los de reducción intervienen bacterias que los pueden activar significativamente. Entre las bacterias catalizadoras que actúan en la oxidación del hierro y del azufre están los *Thiobacillus Ferrooxidans* y *T. Thiooxidans*, que tienen 2 micras de longitud y 0,5 micras de ancho, necesitan anhídrido carbónico, un pH entre 1,5 y 2, y una temperatura menor de 40° C. Estos microorganismos aparecen en las aguas de desagüe de las minas de sulfuros metálicos; pero además su función se aplica en los procesos de lixiviación natural, que se realiza en amplias balsas, donde se liberan los metales, no sólo los que están ligados al azufre, formando minerales propios, como el hierro y el cobre, principalmente; sino

que también los que están dentro de su red cristalina, como el oro y el uranio. Este proceso bioquímico se emplea como biolixiviación industrialmente para liberar esos metales de sus componentes mineralógicos.

Existen otras bacterias que intervienen en las reacciones químicas reductoras, como son las anaerobias del género *Desulfovibrio*. Éstas necesitan oxidar la materia nutriente para su desarrollo y así los sulfatos se reducen convirtiéndose en sulfuros, por eso existen muchas aguas que proceden de terrenos evaporíticos en los que hay sulfatos, principalmente en forma de yesos, que se reducen a sulfuros, convirtiendo esas aguas también en sulfuradas.

Los minerales sulfatados son solubles, aportando a las aguas el ión sulfato y el catión con el que lo forman. La solubilidad de ellos depende de la temperatura, de la presión y de la existencia de otros componentes mineralógicos solubles, como el cloruro sódico. En las aguas minerales los sulfatos y los sulfuros más comunes son los cálcicos y los sódicos.

## AGUAS SULFURADAS

El azufre es uno de los elementos fundamentales para la vida. Una carencia extrema de este elemento podría producir la muerte en plantas, animales e incluso en el hombre, pero el extremo contrario, es decir, demasiado azufre, podría resultar venenoso.

El azufre, en función de su estado de oxidación, tiene como valencias principales  $-2$ ,  $+2$ ,  $+3$ ,  $+4$  y  $+6$ .

Las formas de azufre que aparecen en el agua, dependiendo del pH y la temperatura, son las de hidrógeno sulfurado ( $\text{SH}_2$ ), es decir, como molécula no disociada en forma reducida (valencia  $-2$ ) y que confiere a estas aguas un característico olor a huevos podridos, como ion  $\text{SH}^-$  de igual grado de oxidación que el anterior, como sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) con valencia  $+6$  y como sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), con valencia  $+4$ .

Asimismo se puede encontrar el azufre en el agua en forma de tiosulfatos ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), con un estado de oxidación de  $+2$ .

En las aguas mineromedicinales también puede encontrarse el azufre en forma coloidal, que es una forma amorfa del azufre  $\text{S}_8$  y que da un tono azulado a las aguas que lo contienen (Armijo y San Martín, 1994).

En relación con las propiedades y acciones terapéuticas de las aguas mineromedicinales tienen mayor interés los compuestos azufrados con grado de oxidación  $-2$ , es decir, el sulfuro de hidrógeno, sulfhidratos y sulfuros, tratándose entonces de aguas sulfuradas y también los de valencia  $+6$  o sulfatos, denominándose en este caso aguas sulfatadas.

Químicamente y en comparación con las aguas mineromedicinales sulfatadas, las aguas mineromedicinales sulfuradas contienen una cantidad mucho menor de azufre que las primeras, pero en la forma biológica mucho más activa de grado de oxidación  $-2$  (Gutenbrunner e Hildebrant, 1994).

Cabe destacar que el cuerpo humano contiene aproximadamente un 0,21% de azufre, ligado fundamentalmente a las proteínas orgánicas. Los péptidos y proteínas que contienen azufre se encuentran como sistemas redox (por ejemplo, el glutatión), en hormonas (como por ejemplo, la insulina) y conforman como queratina el armazón proteico de la piel, pelo y uñas. El azufre proteico se encuentra invariablemente en los grupos atómicos de la cistina, cisteína y metionina. Aproximadamente un tercio del azufre total (alrededor de 50 g) aparece en forma de sulfato en la condroitina y hialuronidasa, unido al tejido conectivo de la piel, pared arterial, cartílago y líquido sinovial (Gutenbrunner e Hildebrant, 1994).

Con un aporte de azufre de aproximadamente 3 g diarios, la eliminación diaria en adultos es de alrededor de 1 g. El 80% se elimina por la orina, del cual, a su vez, más del 80% como sulfato anorgánico y el resto como azufre neutro (aminoácidos y glutatión) y ésteres de ácidos de azufre. El suero sanguíneo humano libre de proteínas contiene aproximadamente 30-50 mg azufre/l, de los que el 46% aparecen en forma de sulfato anorgánico y el 42% como azufre neutro. El azufre de la alimentación se compone en 2/3 de azufre en forma de sulfuro, unido a radicales orgánicos, el resto de sulfato inorgánico. Las proteínas animales y también una parte de los alimentos procedentes de las plantas contienen 2-4 g de azufre/kg, de tal forma que las pérdidas diarias de azufre pueden ser subsanadas por la alimentación.

El azufre ha sido utilizado, desde tiempos remotos, como remedio terapéutico en diversos campos de la medicina. Una de estas aplicaciones es la **balneoterapia con aguas sulfuradas**.

Los baños de azufre actúan sobre el organismo por medio del hidrógeno sulfurado. Este gas penetra rápidamente a través de la piel y destruye el oxígeno activo y los radicales de oxígeno. En la piel se oxida casi completamente el hidrógeno sulfurado. Como primera reacción bioquímica del hidrógeno sulfurado se produce el bloqueo de elementos traza en los biocatalizadores. Se llega a cambios en la conformación de las proteínas y por tanto a cambios en su actividad bioquímica (Pratzel y Schnizer, 1992) .

Estas aguas actúan sobre el organismo dependiendo de su concentración en hidrógeno sulfurado, ejerciendo por ello un mayor o menor estímulo orgánico. Este proceso adquiere significado en la terapia de estímulo-reacción de las enfermedades crónicas inflamatorias, que se tratan con curas de baños seriadas. En este sentido, ya en los años cincuenta se encontraron una eliminación incrementada de 17-cetosteroides tras los baños sulfurados. Últimamente se ha investigado mucho en este campo, destacando los trabajos de Pratzel y Schnizer (1992), Pratzel (1995).

El efecto queratolítico del azufre ha sido utilizado desde hace tiempo en las aplicaciones balneoterápicas. Así, y como ejemplo, podemos señalar que desde hace mucho tiempo se ha extendido la aplicación tópica de estas aguas en el tratamiento de las psoriasis. Este efecto queratolítico es debido a la formación de polisulfitos con átomos de azufre en los puentes de cistina de la queratina, disminuyendo así su estabilidad. Es un efecto puramente local.

Por otra parte, el radical sulfhidrilo tiene una actividad específica estimulante de la regeneración epitelial. Pero cuando la reacción local es alcalina, el hidrógeno



sulfurado desarrollado puede transformarse en sulfuro alcalino, dando lugar a una acción queratolítica del estrato córneo. Se ha demostrado también que a pH 7, el 50% del azufre marcado radiactivamente se encuentra en forma de hidrógeno sulfurado absorbible, a pH 6 es el 90% y a pH 5 todo el azufre radiactivo se encuentra en forma de hidrógeno sulfurado libre. Por lo tanto, los baños sulfurados son más efectivos en un medio ácido. Esto ocurre naturalmente en pequeña proporción por los componentes ácidos de la capa córnea cutánea. El grado de transformación cutáneo del azufre elemental y del azufre coloidal en hidrógeno sulfurado es muy pequeño y el eritema producido por este último no es apreciable en las aplicaciones de estas formas de azufre.

El azufre actúa, por tanto, sobre la piel como reductor por sustracción del oxígeno. Esta acción se ejercita por medio de los vasos sanguíneos. El hidrógeno sulfurado atraviesa especialmente rápido la capa córnea cutánea y tras aproximadamente 20 segundos y a una concentración entre 4 y 10 mg/l en el agua del baño produce un eritema visible por dilatación de los vasos cutáneos. Microscópicamente el eritema producido por las aguas sulfuradas se manifiesta como hiperemia a nivel capilar, con una proliferación y apertura de los capilares de reserva. Además, habría una liberación de sustancias vasoactivas (acetilcolina, histamina, sustancias -H y peptonas) (Pratzel y Schnizer, 1992).

Se ha encontrado también que después de un baño de aguas sulfuradas se aprecia una elevación en el contenido de aminoácidos en sangre periférica (Amelung e Hildebrandt, 1985).

Además, el intercambio de carbohidratos cutáneo se ve influenciado por los baños de azufre. En sujetos sanos, el contenido de azúcar cutáneo, es decir, la suma de la sustancia reductora de la piel, representa solo aproximadamente el 50% del contenido de azúcar de la sangre. En enfermos con forunculosis o eczema exudativo se ha comprobado que estos valores, que al principio de la cura estaban elevados al doble del valor que tenían en individuos sanos e incluso se elevaban hasta cuatro veces, se normalizaban completamente al final de la cura. Por el contrario, se ha confirmado que los baños de agua dulce no tienen ninguna influencia en el contenido de azúcar de la piel y que los baños clorurado sódicos «sole» producen incluso una elevación de estos valores. El efecto de los baños de azufre se traduciría en una elevación del potencial redox, como consecuencia del enriquecimiento cutáneo de cuerpos sulfhidrilo. Por todo ello, una indicación típica de estas aguas es el acné (Pratzel y Schnizer, 1992).

También se han descrito cambios en la reactividad cutánea, ya que tras los baños de azufre se produce un debilitamiento de las reacciones alérgicas. En este sentido, se ha demostrado que los baños de aguas sulfuradas producen un efecto de inmunosupresión en la piel. Dependiendo de la concentración de azufre del agua que baña la piel de cerdo, donde se han realizado estos estudios, se produciría un bloqueo de la enzima ATPasa ligada a la membrana de las células de Langerhans del tegumento, que son las principales células inmunocompetentes cutáneas. Las reacciones catalizadas por esta enzima sobre la superficie de las células de Langerhans se reducirían entre el 50-60% en aguas con concentraciones de azufre en forma de SH<sub>2</sub> de 20-30 mg/litro. Por tanto, un importante factor terapéutico en los baños sulfurados es la fuerte depresión de la respuesta inmunológica, modulada por las células de Langerhans.

En investigaciones recientes con este tipo de aguas en aplicaciones tópicas o balneación, se ha puesto de manifiesto en animales de experimentación que los baños de aguas sulfuradas termales tiene un efecto antiinflamatorio en la artritis crónica experimental de la rata, mientras que ejercen un efecto proinflamatorio en el modelo de artritis aguda experimental en la rata.

Por otra parte, el descenso de la presión sanguínea que se produce en el transcurso de las curas de baños sulfurados afecta tanto a la presión sistólica como a la diastólica, tanto más cuanto más hipertónicos sean los baños. Así, en Rusia, la hipertensión arterial constituye una indicación primordial de la balneoterapia sulfurada.

Estos baños también están indicados —como los carbogaseosos— en enfermedades cardíacas: insuficiencia cardíaca en sus primeros estadios, daños miocárdicos, etc...

## **EFFECTOS FARMACODINÁMICOS DE LAS AGUAS SULFURADAS**

En este sentido cabe destacar que en las aplicaciones periódicas de los baños de azufre en una cura balnearia se producen sobre todo efectos normalizadores. Así, tras la balneoterapia sulfurada, se puede observar en los pacientes con eczema crónico, reumatismo articular crónico y diversas enfermedades circulatorias crónicas, una normalización de la función capilar.

La mejora de la circulación cutánea y sobre todo de la circulación de las extremidades se aprecia en los trastornos circulatorios, en enfermedades de los vasos y heridas, así como después de amputaciones.

Los efectos terapéuticos del tratamiento con aguas mineromedicinales sulfuradas en la poliartritis crónica se deben a la influencia de éstas en la regulación de metabolismo mesenquimal y conducen a efectos normalizadores. Los condroitín sulfatos son los elementos fundamentales del cartilago articular y del tejido conectivo y se renuevan en un tiempo medio de alrededor de dos semanas. La incorporación del azufre en la condroitina se lleva a cabo mediante un ácido azufrado activo. El gradiente de esta incorporación se incrementa en los casos de reparación tisular y en las inflamaciones locales.

## **FARMACOCINÉTICA**

El hidrógeno sulfurado penetra por las paredes celulares 100 veces más rápidamente que el oxígeno. La cantidad incorporada por cm<sup>2</sup> de piel en una hora corresponde a la cantidad disuelta en 0,010 ml de agua del baño (Pratzel, 1995).

La penetración de hidrógeno sulfurado es proporcional a su concentración en el agua del baño, hasta aproximadamente 200 mg/l. Con azufre marcado radiativamente se ha comprobado un rápido ascenso de las uniones radiactivas de azufre en la sangre y un descenso rápido después del baño.

El azufre se encuentra en el compartimento extracelular cutáneo en casos de piel normal, acné vulgar, liquenificación cutánea, eczemas y lupus eritematoso. En cam-

bio, en la dermatitis seborreica y la psoriasis, el azufre se encuentra en el interior de las células de la piel. En la dermatitis seborreica está localizado en las capas medias de la epidermis, mientras que en la psoriasis predomina en la zona de las células basales. El almacenamiento de azufre intracelular en el estrato granuloso cutáneo se verifica tras 20 horas de la aplicación balneoterápica. La absorción intracelular pone de manifiesto el papel activo del azufre en los procesos de óxido-reducción celulares (Pratzel y Schnizer, 1992) .

## TOXICOLOGÍA

El hidrógeno sulfurado actúa como veneno celular, aunque se pueden soportar concentraciones muy elevadas en el agua del baño, hasta 100 mg/l, sin daños orgánicos.

El hidrógeno sulfurado es un gas más pesado que el aire, por lo que puede acumularse en la superficie del agua.

El típico olor a huevos podridos se comienza a sentir con una concentración en el aire de 0,00001% y la concentración tóxica límite es de 0,005%. La dosis mortal sobreviene tras una estancia de ½ a 1 hora en una concentración en el aire del 0,1%. La concentración máxima permitida en el lugar de trabajo es de 0,001% (10 ppm, 15 mg/m<sup>3</sup>). Las concentraciones de 0,2 a 0,25 mg/l en el aire enrojecen la conjuntiva ocular, irritan la mucosa de las vías aéreas y producen en estancias de más de una hora vómitos, dolor de cabeza e intranquilidad. La respiración de aire con una concentración de hidrógeno sulfurado de 0,75 mg/l durante un período de tiempo de 15 a 30 minutos pueden ser mortales.

En **curas hidropínicas**, las aguas mineromedicinales sulfuradas también tienen su aplicación.

El azufre ingerido en una cura hidropínica en forma de sulfuro se absorbe en el intestino como SH<sub>2</sub>. La mucosa intestinal puede reducir el azufre elemental a SH<sub>2</sub>.

El azufre absorbido se encuentra en la sangre en su mayor parte como sulfato anorgánico libre. Éste se reparte de manera rápida y uniformemente por todo el espacio extracelular. El azufre con valencia 2 se oxida rápidamente en el organismo a azufre con valencia 6. El contenido de azufre en la sangre llega a un punto máximo, que va decreciendo durante las 6-12 horas posteriores a la administración del agua mineromedicinal sulfurada, en el cual además de sulfato libre se puede encontrar azufre en forma de sulfuro en una concentración relativamente pequeña. La disminución consecutiva del contenido de azufre sanguíneo se produce en su mayor parte al finalizar la absorción intestinal a través de una eliminación rápida. Esta eliminación se verifica principalmente por la orina, en el 85% como sulfato libre. La concentración en orina de los esteres de sulfato y azufre neutro es muy pequeña. La eliminación del azufre por las heces constituye solamente el 10% del total. Alrededor de un 50% se eliminan al transcurrir cuatro horas de la administración de azufre por vía oral, en el primer día el 70-75% y después de tres días, el 80-85%.

El aporte intracelular de azufre comienza ya a los 20 minutos de su administración en bebida. Una pequeña parte del azufre retenido se emplea en la síntesis de

aminoácidos que contienen azufre, la mayor parte está destinada a la síntesis de mucopolisacáridos. Mediante la aplicación de azufre radiactivo se ha visto que éste se encuentra fundamentalmente en el cartílago y tejidos óseos, en la sustancia fundamental de las arterias, en la córnea y esclerótica oculares, en los tejidos braditróficos del corazón, en la piel y en los folículos pilosos, así como en la mucosa del tracto intestinal. En el cartílago se alcanza la concentración máxima a las 24 horas, en el período siguiente disminuye muy lentamente (Gutenbrunner e Hildebrandt, 1994).

En las curas hidropínicas con aguas mineromedicinales sulfuradas se ha observado una mejora del equilibrio entre el aporte y la eliminación del azufre. La administración de aguas mineromedicinales sulfuradas por vía oral incrementa el contenido en glutatión sanguíneo y los grupos SH en los tejidos.

Asimismo, la degeneración grasa tóxica del hígado puede ser aminorada con el tratamiento con agua sulfurada, como se ha podido comprobar con animales de experimentación (Armijo y San Martín, 1994).

Además, la alta afinidad del sulfuro por los metales pesados, con los que forma complejos de unión difícilmente disociables, se utiliza aún hoy en envenenamientos crónicos de plomo, arsénico y mercurio (Gutenbrunner e Hildebrandt, 1994).

Por otra parte, en la bibliografía francesa, italiana y suiza se ha destacado tradicionalmente la acción antidiabética o reductora del azúcar sanguíneo de estas aguas sulfuradas y sobre todo debida a la inhalación del azufre en forma de SH<sub>2</sub> del baño. Pero de las nuevas experiencias en humanos sometidos a balneoterapia sulfurada, no se desprende ninguna acción en este sentido. Los experimentos realizados sólo indicarían una influencia del cambio de ambiente y de las aplicaciones balneoterápicas y del seguimiento de una dieta más estricta, que llevarían, en su conjunto, al equilibrio de los trastornos del balance de los carbohidratos (Gutenbrunner e Hildebrandt, 1994).

De igual forma, se ha podido comprobar en ensayos en animales durante largos espacios de tiempo, que las aguas sulfuradas incrementan el contenido del glucógeno hepático. Además, este efecto permanecería tras la disección del vago (Hildebrandt, 1990).

En investigaciones muy recientes llevadas a cabo con aguas sulfuradas en cura hidropínica en animales de experimentación, se ha puesto de relevancia el efecto antioxidante de este tipo de aguas. Se pudo observar un incremento en el glutatión reducido biliar, una disminución en el glutatión oxidado, tanto en la vesícula biliar como en la sangre, junto con una disminución en la peroxidación lipídica eritrocitaria en los conejos tratados con agua sulfurada.

Del mismo modo, tanto la hidropinoterapia como la terapia inhalatoria sulfurada, disminuirían los niveles sanguíneos de ácido úrico y aumentarían la uricosuria y la creatinuria al término de un ciclo de cura.

Un hecho interesante lo constituye el que el efecto terapéutico de los antibióticos aumenta en las curas hidropínicas de aguas sulfuradas, un efecto que, por el envejecimiento del agua se pierde (Amelung e Hildebrandt, 1985).

También hay que destacar las reacciones normalizadoras de la formación de se-roalbúmina y del tono vegetativo (acción tónico-sedante sobre el sistema neurove-getativo).

Asimismo, se ha comprobado que la **inhalación** durante algunas horas de SH<sub>2</sub> procedente del agua de Oberlaa (Viena), produce una elevación significativa de la velocidad de sedimentación globular.

Por otra parte, en nuestra experiencia clínica en el balneario de Liérganes (Can-tabria) de aguas sulfuradas cálcicas, hemos verificado los efectos tróficos y excitose-cretorios de estas aguas por vía inhalatoria, recomendándolas en procesos crónicos de las vías respiratorias, tanto altas como profundas, siempre que se apliquen paulatina-mente y fuera de todo brote agudo.

La inhalación del azufre, sobre todo en forma de SH<sub>2</sub>, produce efectos beneficio-sos en las bronquitis productivas y bronquiectasias. La experimentación animal, me-diante la inyección de agua sulfurada, demuestra una granulopexia en el pulmón y un incremento general en la actividad fagocítica. El agua sulfurada conllevaría, en ensa-yos con epitelio fibrilar, a una paralización tóxica del movimiento vibrátil, aunque este efecto no ha sido debidamente comprobado hasta el momento (Amelung e Hil-debrandt, 1985). Sin embargo, se ha observado, en lo que concierne a la movilidad ciliar, una inhibición momentánea en el curso de la cura en Saint Honoré (aguas sulfuradas, clorurado-bicarbonatadas, sódico-cálcicas e hipotermales), seguida de una estimulación del movimiento ciliar al final de la misma.

En un interesante trabajo de investigación llevado a cabo en animales de experi-mentación sometidos a una hipoxia hipobárica de cuatro horas a 370 mm de Hg, se vio que el agua termal sulfurada de Bagnères-de-Luchon protege el líquido surfactan-te pulmonar de los efectos de dicha hipoxia. Se comprobó que la vaporización del agua sulfurada disminuía la actividad fosfolipásica provocada por la hipoxia hipobá-rica, mientras que el agua destilada no modificaba significativamente esta actividad enzimática, testigo de la degradación del surfactante. Además, estos autores confir-maron que la vaporización de las soluciones sulfuradas a las mismas concentraciones que las utilizadas en las aguas termales no producían un efecto análogo sobre la dis-minución de la actividad de la fosfolipasa A secundaria a la hipoxia. Dicha protección sería específica de las aguas termales.

Además en los procesos de asma se ha visto que con las técnicas de aerosol, de terapia con mascarilla individual y de inhalación en salas de niebla húmeda, se ob-tienen muy buenos resultados.

Por otra parte, se ha comprobado que con la balneoterapia en los pacientes asmá-ticos, se produce una mejoría en el volumen de reserva pulmonar, ventilación diafrag-mática y de la disnea provocada por el ejercicio mediante la inmersión en el agua como terapéutica física.

Además, en los ancianos, el asma se acompaña siempre de alteraciones bronquia-les y la crenoterapia sulfurada en inhalación producen efectos muy positivos.

En niños asmáticos también está muy indicada la inhalación de este tipo de aguas.

De la misma manera, están indicadas en las enfermedades nasosinusales y rinofaríngeas crónicas, como las rinitis mucopurulentas; las rinitis atróficas; las sinusitis recidivantes; faringitis recidivantes; formas catarrales purulentas; amigdalitis crónicas, que son procesos que requieren tratamiento médico y hasta quirúrgico, pero que se benefician de la cura termal al mejorar los síntomas congestivos, hipersecretorios, etc.

Asimismo, están indicadas en las laringitis catarrales, especialmente las crónicas, en las formas disfónicas en personas que profesionalmente fuerzan la voz. La crenoterapia sulfurada puede servir, en estos casos, de coadyuvante de terapéuticas más específicas.

Igualmente destacan como indicación de la cura termal con este tipo de aguas, las afecciones respiratorias con componente alérgico, tanto nasales como bronquiales. Los trabajos experimentales realizados en los balnearios franceses de Mont-Dore y Luchon, de aguas con componentes sulfurados ambos, han comprobado una estimulación de la inmunidad local atestiguada por el desarrollo de plasmocitos en la submucosa nasal. Cabe mencionar, además, los efectos anticongestivos, desensibilizantes y mejoradores del trofismo de este tipo de aguas.

## BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Amelung, W., Hildebrandt, G. (1985): *Balneologie und medizinische Klimatologie*. Springer. Berlin, Heidelberg.
- Armijo, M., San Martín, J. (1994): *Curas balnearias y climáticas. Talasoterapia y helioterapia*. Ed. Complutense, Madrid.
- Brooks, R., Dunn, C. & Hall, G. (1995): *Biological Systems in Mineral Exploration and Processing*. Ellis Horwood. Great Britain.
- Calderón, S. (1910): *Los minerales de España. Tomos 1 y 2*. Imprenta de Eduardo Arias. Madrid.
- Gutenbrunner, C., Hildebrandt, G. (1994): *Handbuch der Heilwasser-Trinkkuren*. Sonntag Verlag. Stuttgart.
- Hem, J. (1989): *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water*. U.S.G.S., U.S.A.
- Hildebrandt, G. (1990): *Physikalische Medizin, Hippokrates*. Stuttgart.
- Krausopf, K. (1967): *Introduction to Geochemistry*. Mc. Graw Hill. USA.
- Martínez Strong, P., Pérez Mateos, J. y García Bayón-Campomanes (1955): *Mineralogía descriptiva, Tomos 1 y 2*. C.S.I.C. Madrid.
- Mollfulleda, J. (1999): *Minerales de España*. Carroggio. Barcelona.
- Ollier, C. (1984): *Weathering*. Longman. New York, U.S.A.
- Pratzel, H., Schnizer, W. (1992): *Handbuch der Medizinischen Bäder*. Haug. Heidelberg.
- Pratzel, H. G. (Ed.) (1995): *Sulphur in Health Resort Medicine*. I.S.M.H. Verlag. Geretsried.
- Rankama, K. y Sahama, Th. (1962): *Geoquímica*. Aguilar. Madrid.
- Rose, A., Hawkes, H. & Webb (1979): *J. Geochemistry in Mineral Exploration*. Academic Press. London.
- San José Arango, C. (1.ª reimpresión, 2001): *Hidrología médica y terapias complementarias*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.