

Determinación de Iodo en suelos ⁽¹⁾

Ing. Agrón. ANTONIO ARENA, Dr. RAUL MANUELE
y Srta. IRMA SARA BURGO (2)

Trabajo presentado a las Jornadas Químicas realizadas el 8 - 12 de Noviembre de 1944.

La determinación del Iodo en suelos se efectúa en los análisis especiales tendientes a relacionar la composición de los mismos con los fenómenos de nutrición vegetal, animal o humana.

El importante papel que desempeña el Iodo en el metabolismo animal y en casos particulares en el vegetal, explica la frecuente determinación de este elemento en productos de esos dos orígenes y como consecuencia del establecimiento de esa función biológica, son numerosos los estudios del contenido de Iodo en los alimentos y la investigación del tenor en Iodo de los suelos.

El estudio del Iodo en los suelos es de especial interés en el caso del desarrollo de ciertas endemias como el bocio, cuya etiología se la vincula al bajo tenor en Iodo de los suelos y aguas de las zonas bocígenas con relación a otros factores fisiológicos concomitantes (1,2).

El problema que preocupa actualmente por sus proyecciones sociales en determinadas localidades, tiene antecedentes antiguos. A título ilustrativo mencionamos dos ejemplos que cita (3) Price en su interesante obra; refiere (pág. 402) que tribus del Congo belga, en la región del Lago Alfredo, bajan de 3.000 metros de altura cerca del nacimiento del Nilo hasta 2.000 metros, para recoger plantas especiales, entre ellas un jacinto de agua, las cuales queman para utilizar las cenizas, como preventivo contra el bocio en los niños. En la pág. 265 relata que los indios quechuas utilizaban huevos desecados de pescado, algas desecadas (ricas en Iodo, que no contenían las aguas de vertientes) para mantener la fertilidad de sus mujeres.

Existen en la literatura varias referencias sobre la cantidad de Iodo en los suelos; para ilustrar al respecto extraemos del trabajo de Fraps (8) una tabla de valores del Iodo existente en suelos de distintas partes del mundo.

(1) Trabajo realizado en el Instituto de Suelos y Agrotecnia del Ministerio de Agricultura (República Argentina).

(2) Director del Instituto de Suelos y Agrotecnia, Jefe del Laboratorio de Química y Química del mismo, respectivamente.

LOCALIDAD	I O D O		
	<i>máx.</i> <i>p. p. m.</i>	<i>mín.</i> <i>p. p. m.</i>	<i>media</i> <i>p. p. m.</i>
(12) Buenos Aires			2.4
Checoslovaquia	6.5	0.2	3.4
Alemania	19.3	1.5	3.8
Japón	56.5	0.5	7.4
Kentucky	17.0	0.8	4.6
New Zealand	9.6	0.7	3.5
Manchukuo	5.9	0.3	1.4
Texas	29.3	0.5	5.4

Las cifras mínimas demuestran que normalmente los valores de iodo en los suelos son mayores de 1 p.p.m.

No se ha comprobado una relación definida entre el tenor de iodo de los suelos y su composición física o química, pero los análisis efectuados señalan un tenor más elevado en iodo para los suelos arcillosos o ricos en coloides orgánicos o minerales con respecto a los arenosos, (4,5), y para los alcalinos respecto a los ácidos. Igualmente se ha constatado el mayor tenor de iodo de los suelos derivados de caliza con respecto a los originados a partir de areniscas (6) ó de suelos negros esteparios comparados con suelos ácidos degradados (7).

El estado químico del iodo en el suelo no ha sido objeto de estudios especiales y su determinación se hace sobre el tenor total. Sin embargo, se ha intentado un fraccionamiento de: iodo total, iodo soluble en ácido clorhídrico concentrado y el iodo soluble en agua.

El valor nutritivo de un suelo por su contenido de iodo no está ajustado a un angosto límite de concentración de este elemento, lo cual justifica cierta tolerancia en la precisión del método que se use para su investigación.

Procedimientos de evaluación de iodo.

Las técnicas para la evaluación del iodo en los productos que contienen materia orgánica se caracterizan por tres etapas: destrucción del material orgánico, separación del iodo del medio mineral complejo resultante de la destrucción de la materia orgánica y valoración del iodo por la medida de algunas de sus propiedades.

La destrucción de la materia orgánica se realiza según 2 caminos, la vía seca y la vía húmeda. La primera representa el camino más largo y es peligroso de pérdidas. La vía húmeda es más rápida y sin riesgos de pérdida de iodo.

La separación del iodo del complejo que resulta después de la destrucción de la materia orgánica se hace por extracción con el alcohol o por destilación.

•La valoración final del iodo se ha hecho según una de estas

variantes: midiendo con tiosulfato de iodo liberado de ioduro por el ácido iódico (procedente del iodo de la muestra por tratamiento con bromo) o por colorimetría de extractos con disolventes orgánicos no oxigenados.

En la literatura se encuentran registrados métodos que usan uno u otro camino; podemos hacer 2 grupos:

1) Las técnicas que incluyen la destrucción de la materia orgánica por vía seca previa alcalinización, seguida generalmente por extracción alcohólica y terminados por colorimetría o iodimetría. A este grupo pertenecen los métodos de **Mc. Hargue** y **Mc Clendon** (9,10), las de A.O.A.C. (11) y el que usó entre nosotros el **Dr. Mazzoco** (12).

2) Las técnicas que practican la destrucción de la materia orgánica por vía húmeda, seguida de destilación y terminados por volumetría del iodo. Pertenecen a este grupo las técnicas de **Pfeiffer** (13) que destruye la materia orgánica con ácido sulfúrico y agua oxigenada, la de **Leipert** (14) que destruye con anhídrido crómico y ácido sulfúrico, y la de **Fashera** y **Trevarrow** (15) que usan dicromato de potasio y ácido sulfúrico.

Procedimiento seguido.

En la técnica que presentamos hemos combinado elementos de distintos métodos para disponer de una forma sencilla, rápida y suficientemente precisa para resolver el problema del contenido del iodo en los suelos.

Reactivos

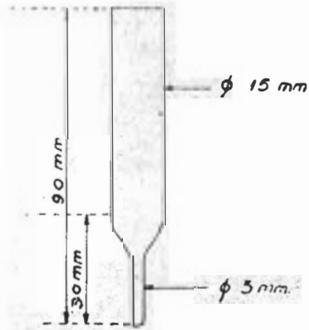
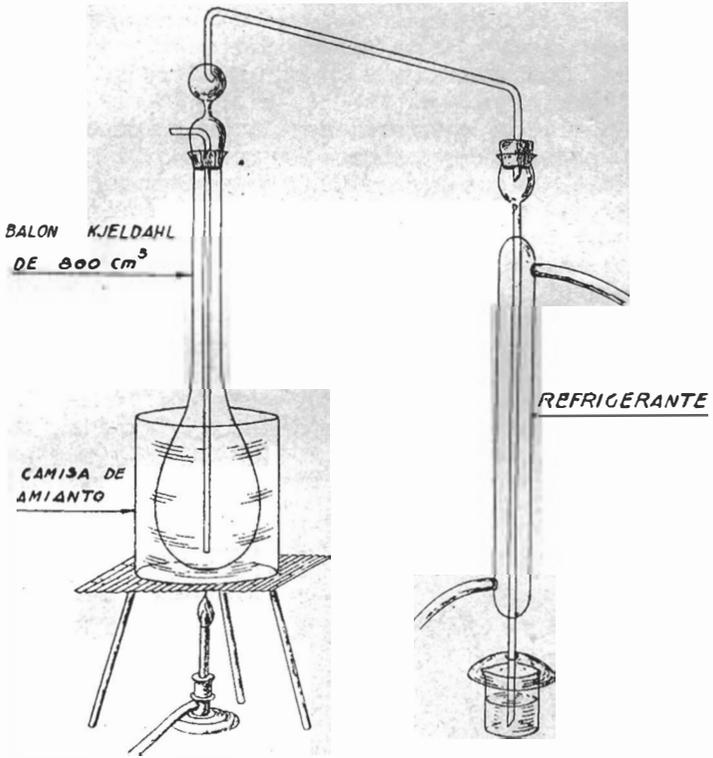
1. — Dicromato de potasio.
2. — Acido sulfúrico 8% que lleva disuelto algo de $\text{Cr}^{2+}\text{O}^{2-}\text{K}^2$.
3. — Solución de arsenito de sodio. Disolver hasta saturación, anhídrido arsenioso en solución de hidróxido de sodio al 20%.
4. — Solución hidróxido de sodio al 8%.
5. — Tetracloruro de carbono.
6. — Solución nitrito de sodio al 2%.
7. — Acido sulfúrico al 25%.
8. — Soluciones de ioduro de potasio. Disolver en agua 1,307 gr. de ioduro de potasio y llevar a 1.000 cm^3 . con agua destilada.

Dilución: 20 cm^3 de la solución anterior se llevan a 1000 cm^3 con agua destilada. Cada cm^3 de esta solución equivale a 20 (gamma) de iodo.

Aparatos usados

Aparato de destilación

El aparato de destilación está formado por los elementos que se ven en la figura. La unión entre el balón y el refrigerante se hace por intermedio de una pieza de vidrio que tiene una trampa Kjeldahl y un tubo de seguridad que se mantendrá abierto en caso de depresiones. La junta de esta pieza con el balón está



esmerilada y la unión con el refrigerante se puede hacer con un tapón de goma. Una camisa de amianto forma un baño de aire al balón y asegura un calentamiento uniforme.

Los tubos usados para realizar la colorimetría son del tipo descrito en el trabajo de **Mazzoco** (12). En el esquema se detallan las dimensiones. Los tubos llevan una marca que señala el enrase de 5 cm³.

Técnica operatoria. — Veinte gramos de muestra de suelo tamizado por una malla de 2 mm. de diámetro se pulveriza en un mortero de ágata con 5 grs. de dicromato de potasio. Esta mezcla se pasa al balón de Kjeldahl del aparato de destilación y se empasta con cantidad suficiente de agua. Agregar lentamente 100 cm³ del reactivo sulfúrico al 85% y refrigerar simultáneamente, la temperatura no debe pasar de 40° - 50°. Calentar la mezcla a 120° durante media hora, y agitar a intervalos. Terminada la destrucción de la materia orgánica se deja enfriar a temperatura ambiente. Agregar 20-25 cm³ de la solución de arsenito, usando un embudo de vástago largo para no mojar las paredes con arsenito, se refrigerará convenientemente para evitar la elevación de la temperatura. Limpiar las paredes del balón con la menor cantidad posible de agua y conectarlo en el aparato de destilación. (x). El destilado se recoge en 20 cm³ de solución de hidróxido de sodio al 8%. La destilación se continúa hasta la aparición de humos blancos que indica una temperatura en el seno del balón de aproximadamente 170°. Durante la destilación se controlará la reacción de la solución colectora; en caso de acidificación, se agregará más hidróxido de sodio. El volumen que se destila es aproximadamente de 70-80 cm³, e importa un tiempo de 90 minutos aproximadamente.

Evaporar el destilado hasta reducirlo a un volumen de 2 o 3 cm³, dejar enfriar, pasarlo a un tubo de comparación, lavar el vaso 2 veces con 1 cm³ de agua cada vez y agregarlo al tubo de comparación, completar a 5 cm³ con agua destilada. Agregar 0.2 cm³ de tetracloruro de carbono, acidificar con 1 cm³ de sulfúrico al 25% y adicionar V gotas de solución de nitrito de sodio al 2%. Agitar para extraer el iodo y centrifugar.

El tetracloruro de carbono se desplaza a la porción angosta del tubo y su color se compara con el de una serie preparada en la siguiente forma: colocar 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 y 4 cm³ de la solución diluida de ioduro de potasio en tubos de comparación, completar el volumen a 5 cm³ y continuar como se indicó más arriba, agregando tetracloruro, etc. Las cantidades de iodo que transporta cada término de la serie de comparación es 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 gamas de iodo. Esta escala debe renovarse semanalmente.

(x) Conviene agregar perlas de vidrio para regularizar la ebullición.

Observaciones: Con todos los reactivos que se usan en la determinación se debe practicar un ensayo en blanco para demostrar que están libres de iodo o que no acusan iodo por este método.

El dicromato de potasio no consumido en la destrucción de la materia orgánica y el ácido iódico formado se reducen con la solución de arsenito de sodio. Un exceso de arsenito es conveniente. Por un ensayo a parte se puede probar que el volumen de solución de arsenito usado en el ensayo es suficiente para reducir 5 gramos de dicromato de potasio y se tiene así la seguridad de haber agregado exceso suficiente.

Cuando se pone en contacto la solución de arsenito con la de sulfúrico proveniente de la destrucción de la materia orgánica, se separa anhídrido arsenioso, si el agregado de la solución de arsenito no se hace con embudo de vástago largo, las paredes quedan tapizadas con anhídrido arsenioso y puede suceder cuando se calienta el balón que se desprenda anhídrido arsenioso.

En una oportunidad notamos escapes de humo blancos al principio de la destilación y los atribuimos al anhídrido arsenioso, desde entonces tomamos la precaución de agregar el arsenito sin mojar las paredes del balón y además teníamos armado el aparato de destilación dentro de una campana con buen tiraje. Aconsejamos en caso de no disponer de una campana, cambiar el sistema colector por vaso cerrado (Kitasato o Erlenmeyer) y conducir los gases que puedan escapar al exterior.

Determinaciones y resultados

Con el objeto de comprobar la bondad del método se hicieron determinaciones sobre suelos del Valle Superior del Río Negro y Cruz del Eje, Córdoba, (zona bocígena y no bocígena, respectivamente). Además, con cada una de esas muestras se practicaron ensayos de recuperación de iodo. Los resultados demuestran que la recuperación es aproximadamente del 80%, que consideramos aceptable teniendo en cuenta el orden de la magnitud que estamos midiendo. En el cuadro siguiente resumimos los resultados. En renglón seguido a cada determinación va el ensayo de recuperación de la misma muestra.

*Zona no Bacígena**Zona Bacígena*

<i>Muestra</i>	<i>Cantidad ensayo</i>	<i>Iodo hallado</i>	<i>Iodo en la muestra</i>	<i>Iodo apregado</i>	<i>Iodo hallado</i>	<i>Recuperado</i>	<i>Recuperado</i>
<i>N.º</i>	<i>gr.</i>	<i>g</i>	<i>p. p. m.</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>%</i>
51	10	50	5	—	—	—	—
51	5	—	—	20	40	15	75
56	10	30	3	—	—	—	—
56	10	—	—	20	50	20	100
60	10	70	7	—	—	—	—
60	5	—	—	30	60	25	83
61	10	70	7	—	—	—	—
61	5	—	—	35	70	35	100
117	20	10	« 0.5	—	—	—	—
117	10	—	—	30	25	25	83
110	20	10	« 0.5	—	—	—	—
110	10	—	—	40	40	40	100
119	20	10	« 0.5	—	—	—	—
119	10	—	—	50	35	35	70
112	20	10	« 0.5	—	—	—	—
112	10	—	—	20	15	15	75
99	20	10	« 0.5	—	—	—	—
99	10	—	—	30	30	30	100

Reproducción de los resultados.

Los resultados de determinaciones repetidas sobre una misma muestra, pero previamente sometida a una minuciosa homogeneización, prueban que la reproductibilidad es satisfactoria. En la tabla siguiente presentamos algunos de esos resultados.

Muestra	Iodo
Nº	p. p. m.
60	7
60	7
60	7
1559	2.5
1559	3.5
1557	5
1557	5

CONCLUSIONES

La técnica descrita representa una forma simplificada con respecto a otras técnicas para la determinación del iodo en suelos y la información que suministra es suficiente para los propósitos que actualmente se requieren en estudios edafológicos.

Las prácticas operatorias no necesitan atención especial y su realización importa escaso tiempo, por lo cual se trata de un método rápido y sencillo.

Bibliografía

- (1) **Palacio A.** "Pueblos Desamparados". Solución de los problemas del Noroeste Argentino. Ed. La Vanguardia - 1942 - Bs. Aires (página 153 - 159).
- (2) **Shee, J. C.** Sci Proc. Roy. Dublin (C. A. 8137 - 1940).
- (3) **Price Weston A.** 1939; Nutrition and physical degeneration. — A comparison of primitive and modern diets and their effects. Paul B. Hoeber Inc. New York.
- (4) **Keizo Hirai y Buichiro Takagi** — C. A. 31 — 8093 — 1937.
- (5) **Sharrer** — C. A. 29 — 6995 — 1935.
- (6) **Mc. Harque J. S. y D. M. Young** — C. A. 27 — 4614 — 1933.
- (7) **Smolik L.** Comunicación de la segunda comisión (Química del Suelo) de la Soc. Int. de la Ciencia del Suelo. Vol. A. pág. 57 - 59 - Helsinki - 1938.
- (8) **Frapis G. S. y Fudge** — Texas Agr. Exp. Sta. Bull 579 — 1939.
- (9) **Mc. Harque** — Ind. Eng. Chem. A. E. Vol. 4 — 1932 — C. A. 1932.
- (10) **Mc. Clendon** — Journ. Am. Chem. pág. 1093 — 1928.
- (11) **Methods of Analysis** — A. O. A. C. pág. 6 — 1940.
- (12) **Mazsoco** — Rev. Soc. Arg. de Biol. Vol. 5 — pág. 441 — 1929.
- (13) **Pleiffer G.** Biochem. Z. 195 — 128 — (1928) C. A. 1928.
- (14) **Leipert T** Biochem Z. 261 — 437 (1933). C. A. 1933.
- (15) **Trevorrow V. y Fashena G.** Journ. — Biol. Chem. pág. 29 — V. 110. — 1935.

R E S U M E N

La determinación del iodo en suelos se efectúa en los análisis especiales tendientes a relacionar la composición de los

mismos con los fenómenos de nutrición vegetal, animal o humana.

Los suelos contienen normalmente una cantidad de iodo que oscila entre 1 y 10 p.p.m.

Las técnicas para la evaluación de iodo en productos con material orgánico, se caracterizan por 3 etapas: destrucción del material orgánico, separación del iodo y evaluación del mismo.

El procedimiento analítico que se describe, comprende: destrucción de la materia orgánica por vía húmeda con dicromato de potasio y ácido sulfúrico, separación por destilación del iodo y colorimetría del mismo.

Técnica operatoria: 20 gramos de muestra se mezclan íntimamente con 5 gramos de dicromato de potasio y se empasta con agua dentro del balón Kjeldahl, agregar 100 cm³ de ácido sulfúrico al 85%; calentar a 120° durante media hora, enfriar, reducir con solución de arsenito sódico, destilar, hasta elevación de temperatura a 170° recogiendo en solución de hidróxido de sodio al 8%; reducir el volumen a 2 ó 3 cm³, pasar al tubo de comparación, agregar 0.2 cm³ de tetracloruro de carbono, 1 cm³ de ácido sulfúrico al 25%, 5 gotas de nitrito de sodio al 2%, agitar y centrifugar. El color desarrollado en la fase tetracloruro se compara con una serie de términos con cantidades conocidas de iodo (10 a 80 gamas).

Se realizaron 25 determinaciones sobre suelos de zonas bo-cígenas y no bo-cígenas; en los primeros se encontró menos de 0.5 p.p.m. y en los segundos los resultados oscilaron entre 3 y 7 p.p.m.

El límite de identificación de la técnica que se describe es 0.5 p.p.m., la recuperación del orden del 80% y la precisión permite la expresión de los resultados con seguridad para una cifra significativa.
