

Estudio de la remoción de Flúor en medios acuosos por biomasa proveniente de *Eichhornia Crassipes*.

Study of the removal of Fluoride in aqueous media by biomass from *Eichhornia Crassipes*.

Chacón Guzmán Melissa Odalys¹, Serafín Muñoz Alma Hortensia¹, López Alvarado Hugo¹, Ceseña Quiñonez José Ignacio, Rodríguez Castrejón Ulises Emiliano.

¹División de Ingenierías del Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato
mo.chaconquzman@ugto.mx¹, sermuah@ugto.mx^{1*}

Resumen

El lirio acuático o jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*) es una planta originaria de Brasil, y es una de las malezas acuáticas más preocupantes en el mundo pues provocan la disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, comprometiendo así la vida de la fauna acuática y, en cuanto a salud, puede favorecer el desarrollo de organismos causantes de enfermedades. Por su parte, el flúor es un no metal que suele encontrarse en la naturaleza en forma del ion inorgánico fluoruro y sus altas concentraciones en agua han causado preocupación por sus efectos en la salud humana y los ecosistemas. Por tanto, en la presente investigación se proponen dos materiales lignocelulósicos hechos a partir de biomasa de lirio acuático, con capacidad de remoción de flúor para su aplicación en cuerpos de agua contaminados con dicho elemento, buscando una alternativa sustentable a dicha problemática. Para ello, se utilizaron dos presentaciones: perlas de alginato con biomasa de lirio acuático y fibras, y se sometieron a pruebas de remoción de flúor en tres tiempos de contacto: 1, 2 y 4 horas. Las perlas presentaron un porcentaje máximo de remoción de 89,9% y las fibras de 86.4% a una concentración inicial de 0.5 mg/L. Estos porcentajes son competitivos en contraste con capacidades de remoción reportadas por otros autores. Por ello, se consideró necesario profundizar en el potencial de optimización de los materiales propuestos para atender el problema de la gran cantidad de lirio acuático presente en los cuerpos de agua y el desequilibrio ecológico causado por flúor, a su vez, proponer soluciones ecológicas, sustentables, eficientes, innovadoras y de fácil acceso para la sociedad.

Palabras clave: Flúor, lirio acuático, biomaterial, lignocelulósico.

1. Introducción

El lirio acuático o jacinto de agua (*E. crassipes*) contiene dentro de su composición polisacáridos tales como lignina, celulosa y hemicelulosa (García-Albortante et al., 2015). Originaria de Brasil, fue introducida al norte de América por el hombre. Se le considera una de las malezas acuáticas con más relevancia en el mundo. Los problemas causados por esta planta radican en la disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua, comprometiendo así la vida de la fauna acuática; además, en cuanto a salud, puede favorecer el desarrollo de organismos causantes de enfermedades, por ejemplo, el dengue o la fiebre amarilla. (Hernández et al., 2015). El flúor es un no metal que suele encontrarse en la naturaleza en forma del ion inorgánico fluoruro. A pesar de usarse para la prevención de caries dentales y de utilizarse en el proceso de potabilización de agua potable, sus altas concentraciones en agua han causado preocupación por sus efectos en la salud humana y los ecosistemas (Burt, 1992). En México, la NOM-127-SSA1-2021 establece el límite máximo permisible de fluoruros en agua para uso y consumo humano, como 1.5 mg/L (SEMARNAT, 2021). La contaminación de aguas por flúor proviene, de forma natural, de la geología propia del lugar; por su lado, de manera antropogénica, es causada principalmente por actividades industriales y agrícolas. Se ha observado que, en la salud humana, puede causar fluorosis dental, fluorosis esquelética y efectos neurotóxicos, tales como la disminución intelectual en niños, alteraciones en la función cognitiva y el desarrollo neurológico (Burt, 1992; Choi et al., 2012; Grandjean et al., 2012; Susheela y Kumar, 2011). Por su parte, en los ecosistemas, la presencia de flúor es tóxico para los organismos acuáticos, como peces, invertebrados y algas, afectando su reproducción, crecimiento y supervivencia (Sundararajan et al., 2013); además, la exposición de la vegetación a altos niveles de este elemento, provoca cambios en la morfología,

fisiología y composición química, lo que afecta su crecimiento y desarrollo. Sus altas concentraciones en suelo, puede alterar la disponibilidad de nutrientes y afectar la interacción planta-suelo (Khandare et al., 2017). Los métodos convencionales para remover el flúor suelen ser específicas para ciertos sitios, es decir funcionan de manera local y no se tiene un proceso específico para su aplicación en general; además, suelen ser complejos y tener un costo elevado. Ante esto, se ha propuesto la fitorremediación como una alternativa para remover los fluoruros del agua de manera económica y efectiva. (Sinha et al., 2003) La fitorremediación hace referencia a un método de descontaminación por medio del uso de plantas y algas. Estudios han demostrado que el uso de lirio acuático es efectivo para la remoción de fluoruros presentes en agua. Este método resulta ser más económico que las técnicas convencionales (Karmakar et al., 2016; Sinha et al., 2003). Por otro lado, se presenta la necesidad de inmovilizar la biomasa del lirio acuático, es decir, confinar las células dentro de una fase insoluble que permita el intercambio de solutos hacia dentro y fuera de la biomasa. Se ha propuesto la inmovilización de la biomasa por medio de perlas de alginato, agar-agar y sílica gel (Ballesteros Vega, 2018). Para ello, una de las metodologías existentes es el uso de perlas de alginato. El alginato está conformado con polisacáridos lineales compuestos por bloques de ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G) con uniones beta (1-4). (Terán Valdez et al., 2021). Las perlas de alginato, además, evitan la liberación de células al medio, lo cual evita riesgos de eutrofización de los cuerpos de agua debido a la introducción al sistema de especies exóticas. De igual forma, permite crear un material biomásico de forma económica (Marconi et al., 2022). Estos autores, además, demuestran la capacidad del lirio acuático para adsorber fluoruros de cuerpos de agua, por lo cual es importante comenzar a utilizar esta planta en la implementación, desarrollo e innovación de tecnologías verdes.

El objetivo de la presente investigación es la creación de la modificación de un material lignocelulósico a partir de biomasa de lirio acuático, con capacidad de remoción de flúor para su aplicación en cuerpos de agua contaminados con flúor, proponiendo así una alternativa sustentable y económica a dicha problemática.

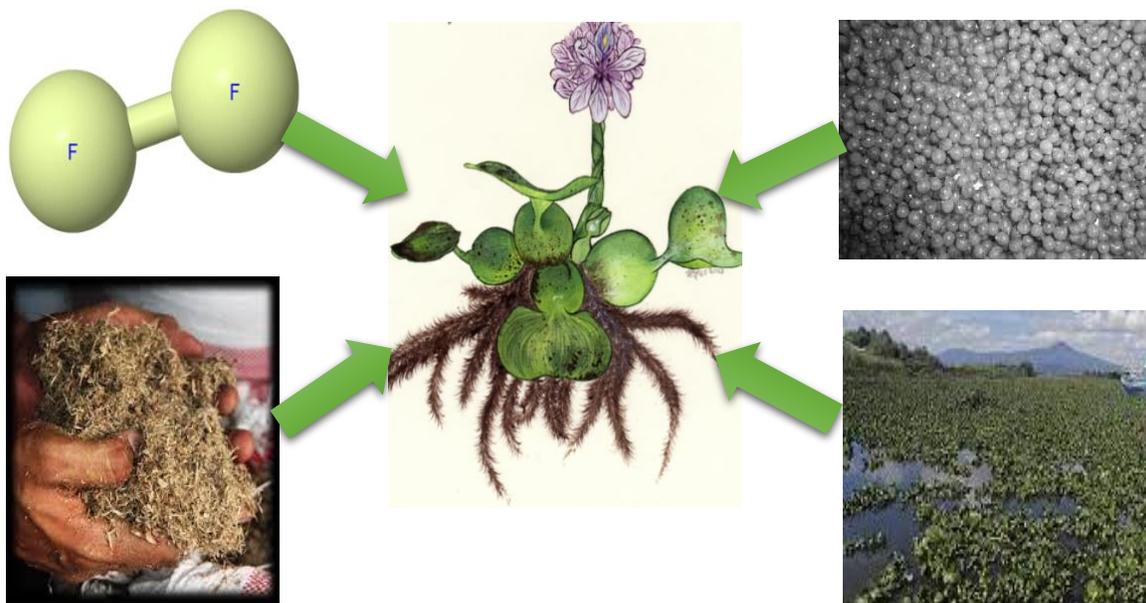


Figura 1. Aplicación de la *E. Crassipes*

2. Metodología

2.1 Obtención de perlas de alginato.

Pretratamiento de biomasa. Se lavó la biomasa de lirio acuático (mezcla de hoja, tallo y raíz) dando 20 enjuagues con agua corriente para después dejarla en peróxido de hidrógeno al 20% por 24 horas. Se puso a secar en una estufa a 40°C por 48 horas. Se molió y tamizó con una malla #20.

Formación de perlas. Se preparó una solución de alginato de sodio al 2.5% bajo termo agitación a 60-80°C, y una solución de CaCl_2 0.5 M. Se dejó enfriar la solución de alginato de sodio hasta llegar a temperatura ambiente. A la solución de alginato de sodio 2.5% se le añadió 0.05 g de lirio acuático por cada mililitro de solución. Se llenó un tubo Eppendorf con la mezcla de alginato de sodio-biomasa, se homogenizó y se añadió gota a gota en la solución de CaCl_2 0.5M bajo agitación a 5 rpm, hasta obtener la formación de perlas con un diámetro aproximado de 3 mm. Se secaron las perlas sobre papel traza a temperatura ambiente por 24 horas. Se seleccionaron aleatoriamente 40 perlas y se obtuvo su promedio, así como su desviación estándar. Luego de ello, se contaron las perlas obtenidas y se obtuvo su peso total.

Caracterización de perlas. Se llevo a cabo mediante el porcentaje de humedad, la densidad, tamaño y peso promedio.

2.2 Obtención de fibras lignocelulósicas.

Pretratamiento de biomasa. Se realizó un cartucho de papel filtro con 3 g de biomasa de lirio acuático (mezcla de raíz, tallo y hoja) en seco y se lavó con agua desionizada usando un equipo soxhlet durante tres ciclos.

Obtención de fibras. Partiendo del punto anterior, la biomasa obtenida se colocó en cajas Petri y se secó en una estufa a 40°C por 24 horas, obteniéndose la consistencia fibrosa

2.3 Caracterización de los lignocelulósicos obtenido

Se llevo a cabo tanto para perlas como fibras, la caracterización de porcentaje de humedad, densidad, tamaño y peso promedio para ello se utilizaron las operaciones unitarias básicas. Para el diámetro de las perlas se utilizó un vernier digital caliper. También, se determinó color, textura y forma por análisis bajo microscopía estereoscópica, con un equipo Stemi 305 con Axiocam 208 color de marca Ziess, bajo objetivos que fueron del 0.8x al 4x, mediante el uso del software de aumento Blue Ziess.

2.4 Remoción de flúor por el material lignocelulósico

Preparación de soluciones. A partir del límite máximo permisible de flúor establecido en la NOM-127-SSA1-2021, el cual es de 1.5 mg/L, se establecieron tres concentraciones para la realización de las pruebas de adsorción: 0.5 mg/L, 5 mg/L y 10 mg/L. Para la preparación de blancos, se añadió 10 ml de cada solución en tubos Falcon.

Preparación de muestras con perlas. Se pesaron 7 perlas individualmente, se colocaron en tubos Falcon y se les añadió, por duplicado, 10 ml de cada solución. Con el séptimo tubo se preparó un control, es decir, un tubo con únicamente biomasa y agua desionizada.

Preparación de muestras con fibras. Se prepararon siete tubos Falcon con 0.015 g de fibras de lirio acuático y 10 ml de cada solución, por duplicado. El séptimo tubo correspondió al control.

Contacto de las soluciones de flúor con el material lignocelulósico. Las muestras obtenidas permanecieron en contacto con el material lignocelulósico durante 1 hora, siendo mezcladas constantemente

usando un rotamix a una velocidad de 50 rpm. Posterior a ello, las soluciones se filtraron. Este procedimiento se repitió para 2 y 4 horas de contacto.

Análisis de concentraciones. Una vez obtenidos los filtrados de las soluciones sometidas a los tres tiempos de contacto, se determinó la nueva concentración de flúor presente en ellas. Las muestras fueron analizadas mediante un espectrofotómetro de ultravioleta visible HACH DR3900, en base al método de referencia de la misma casa comercial para flúor



Figura 2. Esquema metodológico.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de los materiales lignocelulósicos

Perlas. Se analizaron las características de color, textura y forma por análisis de microscopía estereoscópica. Las perlas presentan colores entre amarillo y marrón, tienen forma aproximadamente esférica con rugosidades de alturas irregulares. Los pesos en gramos de las perlas presentan los valores de análisis **estadístico-mostrados** en la tabla 1, presentando un peso promedio de 0.017 ± 0.0081 g. De igual forma, el análisis estadístico de sus diámetros se presenta en la tabla 2, teniendo un diámetro promedio de 2.953 ± 0.405 mm. En paralelo, se determinaron las densidades promedio por unidad en peso seco y peso húmedo, como se observa en la tabla 3, de 0.044 ± 0.002 y 0.015 ± 0.002 respectivamente.

Fibras. Al analizar las fibras obtenidas bajo microscopía estereoscópica, se determinó su color, forma y textura. Las partículas observadas presentan una textura porosa, se aprecian colores que van del amarillo al marrón y cada partícula tiene formas fibrosas irregulares. Además, se logra apreciar un brillo en su superficie, indicando esto la presencia de celulosa.

3.2 Capacidad de remoción de flúor

Para el análisis de las concentraciones, se realizó una curva de calibración del equipo HACH DR 3900, como se muestra en la figura 5. Se obtuvo una R^2 de 0.9997, lo cual garantiza la validez de los resultados obtenidos.

Fibras. En la figura 6 muestra el porcentaje de remoción de las fibras lignocelulósicas en cada uno de los tiempos. En relación con el peso, la máxima remoción se obtuvo en la solución de 0.5 mg/L, obteniendo un promedio de $84.23 \pm 3.65\%$. Para las concentraciones de 5 mg/L y 10 mg/L presentan valores bajos de remoción, muy aproximados entre sí, pues para 5 mg/L el promedio es de 55.8% con una desviación estándar de 1.7320, y para 10 mg/L el promedio de remoción es de $50.67 \pm 5.9178\%$ y la desviación estándar es 5.9178. El promedio de remoción de estas dos últimas concentraciones es de $53.23 \pm 3.62\%$.

Perlas. Por su parte, en la figura 7 se presenta el porcentaje de remoción de flúor en cada tiempo, por las perlas de alginato. En relación con el peso de la perla de alginato, la máxima remoción se obtuvo en la solución de 0.5 mg/L en todos los tiempos de contacto, teniendo un promedio de $88.13 \pm 2.18\%$ de remoción. Por otro lado, para las concentraciones de 5 mg/L y 10 mg/L nuevamente se presentan valores bajos de remoción muy aproximados entre sí, pues 5 mg/L el promedio es de $53.4 \pm 1.04\%$ con una desviación estándar de, y para 10 mg/L el promedio de remoción es de $42.8333 \pm 0.6\%$. El promedio de remoción de estas dos últimas concentraciones es de $48.17 \pm 7.47\%$, mostrando que los estos resultados son menos cercanos entre sí que en el caso de las fibras.



Figura 3. Análisis estereoscópico de las perlas de alginato.

Tabla 1. Descripción estadística de los pesos de las perlas de alginato.

Descripción estadística de pesos de perlas (Wg/seco)	
Parámetro Estadístico	Valor
Media	0.0168
Error típico	0.0018
Mediana	0.0162
Moda	0.0194
Desviación estándar	0.0081
Varianza de la muestra	0.0001
Curtosis	3.1857
Coefficiente de asimetría	1.3846
Rango	0.0338
Mínimo	0.0074
Máximo	0.0412
Suma	0.3358
Cuenta	20.0000
Nivel de confianza(95.0%)	0.0038

Tabla 2. Descripción estadística de los diámetros de las perlas de alginato.

Descripción estadística de diámetros de perlas secas (mm)	
Parámetro estadístico	Valor
Media	2.9530
Error típico	0.1280
Mediana	2.9650
Moda	#N/D
Desviación estándar	0.4047
Varianza de la muestra	0.1638
Curtosis	1.8797
Coefficiente de asimetría	0.8251
Rango	1.5000
Mínimo	2.3300
Máximo	3.8300
Suma	29.5300
Cuenta	10.0000
Nivel de confianza(95.0%)	0.2895

Tabla 3. Densidades unitarias de las perlas de alginato.

Densidades unitarias de perlas		
Densidad en peso seco	0.044	g/ml
Densidad en peso húmedo	0.015	g/ml

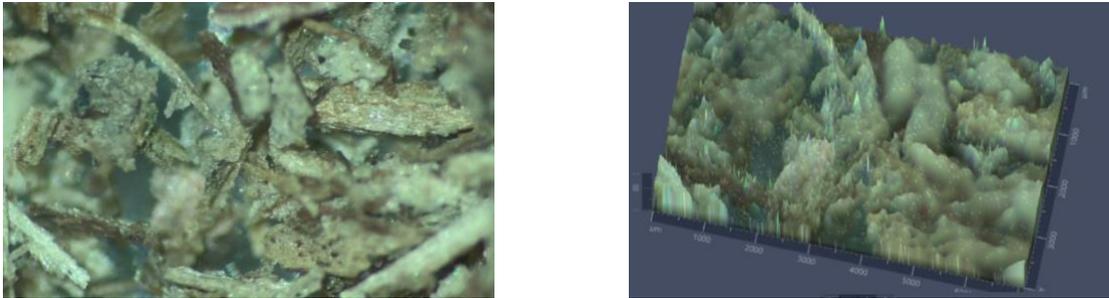


Figura 4. Análisis estereoscópico de las fibras lignocelulósicas.

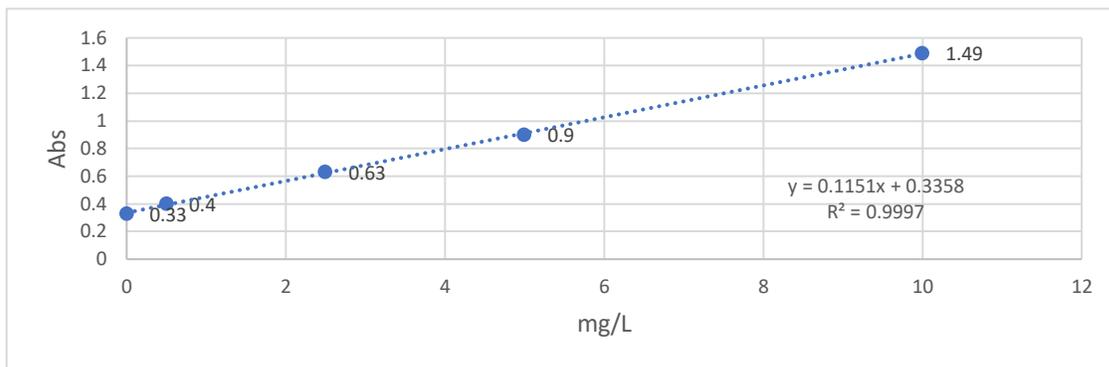


Figura 5. Curva de calibración para flúor; se tomó como base las concentraciones de 0, 0.5, 2.5, 5 y 10 mg/L. La lectura se realizó a una $\lambda=575$ nm. Se utilizó un espectrofotómetro de ultravioleta visible HACH DR 3900.

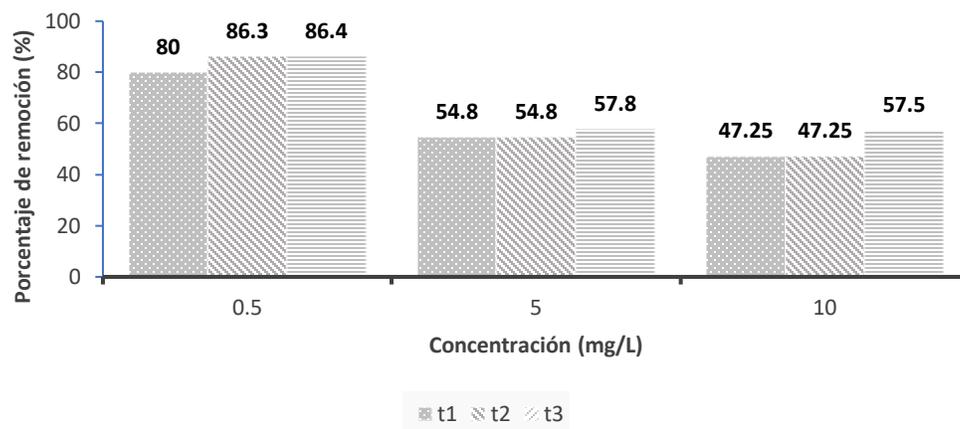


Figura 6. Porcentajes de remoción de flúor por fibras lignocelulósicas.

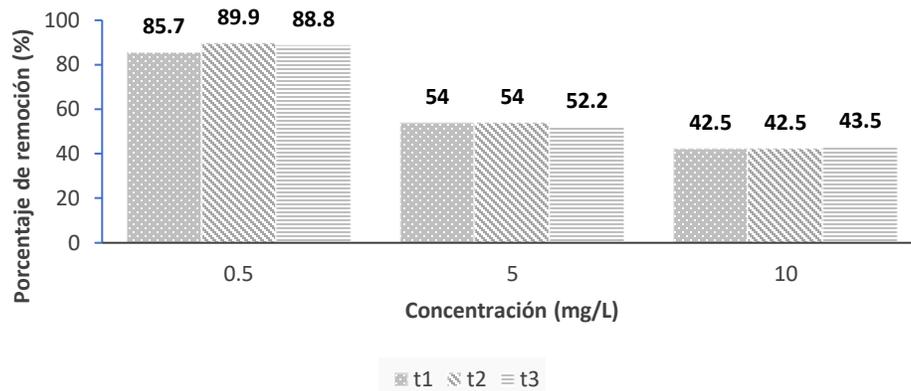


Figura 7. Porcentajes de remoción de flúor por perlas de alginato.

Este comportamiento observado en ambos casos, en el que se presenta el mayor porcentaje de remoción en la concentración más baja, se le atribuye a que se colocó una sola perla o una muy pequeña cantidad de fibras (según sea el caso) a cada tubo con 10 ml de solución; por tanto, rápidamente estos materiales lignocelulósicos llegaron a la saturación por flúor, lo cual impidió una remoción mayor a concentraciones más altas. El porcentaje de remoción de flúor por la biomasa lignocelulósica está dentro del rango reportado por otros trabajos previos (Karmakar *et al.*, 2016; Simha *et al.*, 2002 y Sinha *et al.*, 2003) pues estos autores afirman dicha capacidad de remoción. Sin embargo, en este trabajo utilizando la biomasa lignocelulósica a partir de lirio acuático se obtiene un mejor resultado (46.5%- 89.9% de flúor removido) respecto al método establecido por Karmakar, el cual consiste en el uso directo de la planta viva (12.71% de flúor removido), siendo que se manejaron concentraciones similares por trabajos previos. Es importante mencionar que el lirio acuático es un problema ecológico ya que causa de desequilibrio ambiental en los ecosistemas acuáticos, por tanto, si se utiliza en su presentación viva, proliferará y removerá una cantidad baja de flúor en un tiempo muy prolongado pues la fitorremediación con especies vivas es un proceso más lento. Por otro lado, el uso del lirio acuático como materia prima para la obtención de un material capaz de remover de flúor, responde a su vez a la problemática causada por lirio acuático. Por su parte, otros trabajos (Sinha *et al.*, 2003) han utilizado materia carbonizada de lirio, obteniendo un porcentaje máximo de remoción de 93%. No obstante, para el proceso de carbonización se necesitan mayor aplicación de operaciones unitarias y puede generar altos costos. En contraste, la aplicación de los materiales lignocelulósicos aquí propuestos, presentan un rendimiento muy similar al de este autor (89.9% de remoción de flúor) y su producción resulta más económica. Además, Simha *et al.* (2002) trabajaron biomasa seca proveniente únicamente de las raíces del lirio y obtienen un porcentaje de remoción máximo de flúor de 24.56%, siendo un valor mucho más bajo que el obtenido utilizando la mezcla homogénea propuesta en esta investigación, de tallo, raíz y hoja por igual.

Conclusiones. El diseño de los dos biomateriales lignocelulósicos obtenidos, representaron un buen rendimiento para la remoción de flúor en medios acuosos, en comparación a trabajos previos. Como perspectiva futura en base a los resultados de la presente investigación se considera, necesario profundizar en la optimización de los materiales lignocelulósicos provenientes de *E. crassipes* en diferentes presentaciones para, con ello, atender el problema de la gran cantidad de lirio acuático presente en los cuerpos de agua y el desequilibrio ecológico causado por esta planta, así como remover la contaminación por flúor de cuerpos de agua y proponer soluciones ecológicas, sustentables, eficientes, innovadoras y de fácil acceso para la sociedad.

Agradecimientos

Los autores agradecen al comité de Verano de la Ciencia UG 2023 y a nuestra *Alma mater* la Universidad de Guanajuato, por todo el apoyo otorgado.

Referencias

- Ballesteros Vega, A. (2018). Bioadsorción de cobre con biomasa seca de levadura inmovilizada en alginato de calcio en sistema por lote.
- Burt, B. A. (1992). The changing patterns of systemic fluoride intake. *Journal of Dental Research*, 71(5), 1228-1237.
- Choi, A. L., Sun, G., Zhang, Y., & Grandjean, P. (2012). Developmental fluoride neurotoxicity: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 120(10), 1362-1368.
- García-Albortante, J., Barceló-Quintal, D. I., Salazar-Peláez, M. L., Solís-Correa, H. E., & Hernández-Moreno, A. (2015). Adsorción de iones cobre (II) utilizando tres mezclas de adsorbentes (bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo). *Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química Año 2015*, 1(li), 234–243.
- García-Albortante, J., Barceló-Quintal, D. I., Salazar-Peláez, M. L., Solís-Correa, H. E., Hernández-Moreno, A., & López-Chuken, U. J. (2015). Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo en un sistema acuoso. *Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química año 2015*, 1(li), 244–249.
- Grandjean, P., Landrigan, P. J., & van den Hazel, P. (2012). Neurobehavioural effects of developmental toxicity. *The Lancet Neurology*, 11(3), 330-338.
- Hernández, J. A., Torres-García, A., Conejo-moreno, F. B., Oliva-González, A. S. (2015). Aprovechamiento de *Eichhornia crassipes* (lirio acuático) proveniente de la zona de Yuriria, Guanajuato, como fuente de lignina, celulosa y hemicelulosa. 1–7. Nuñez, R., Meas, Y., Ortega, B., & Olguin, E. (2009). Rizofiltración, Lixiviación y Electro-Recuperamiento De Aguas Contaminadas Con Plomo. 17–31. https://www.uaq.mx/investigacion/revista_ciencia@uaq/ArchivosPDF/v2-n1/Rizofiltracion.pdf
- Karmakar, S., Mukherjee, J., & Mukherjee, S. (2016). Removal of fluoride contamination in water by three aquatic plants. *International Journal of Phytoremediation*, 18(3), 222–227. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1073676>
- Khandare, A. L., Kabra, A. N., & Gopal, R. (2017). Fluoride induced phytotoxicity and oxidative stress in plants: A review. *Journal of Environmental Biology*, 38(2), 301-313
- Marconi, P.L., Zawoznik, M., Groppa, M. D., & De Cabo, L. I. (2022). Inmovilización de microalgas en perlas de alginato para su uso en procesos de biorremediación. *Protocolos de Microalgas de La Red Renuwal*, 12–17.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2021). NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. *Diario Oficial de la Federación*. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gsc.tab=0
- Susheela, A. K., & Kumar, A. (2011). A review of skeletal fluorosis in India: The endemic disease. *Fluoride*, 44(3), 117-124.
- Sundararajan, M., Velusamy, V., Selvaraju, S., Kumaraguru, A. K., & Prabakaran, R. (2013). Fluoride toxicity and its effect on aquatic macrophytes: An updated review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 2750-2761.
- Sinha, S., Pandey, K., Mohan, D., & Singh, K. P. (2003). Removal of Fluoride from Aqueous Solutions by *Eichhornia crassipes* Biomass and Its Carbonized Form. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(26), 6911–6918. <https://doi.org/10.1021/ie030544k>
- Simha, L. U., Panigrahy, B. K., & Ramakrishna, S. V. (2002). Preliminary studies on fluoride adsorption by water hyacinth. *Indian Journal of Environmental Protection*, 22(5), 506-511.
- Terán Valdez, D. P., Almendariz Tapia, F. J., Lucero Acuña, J. A., Rodríguez Félix, D. E., Luna Velasco, M. A., & Mongue Amaya, O. (2021). Caracterización por MEB, EDS y FTIR de perlas de alginato de calcio con *Escherichia coli* utilizadas en la bioadsorción de cobre.