



Evaluación de la remoción de fluoruro en aguas con biochar en Bolivia

Giancarla Ximena Martínez Paredes and Luis Lopez N.

Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA,
Av. Villazón N° 1995, La Paz, Bolivia, 0201-0220, iiq@umsa.bo

Keys: Biochar, Pyrolysis, Fluoride, Contamination, Remotion, Adsorption, Water, Physicochemistry;
Claves: Biochar, Pirolisis, Fluoruro, Contaminación, Remoción, Adsorción, Agua, Fisicoquímica.

ABSTRACT

Study of the use of biochar in the removal of fluoride in water. This study aimed the determination of pyrolysis conditions to obtain a biochar capable of adsorbing fluoride in water. Tests were carried out with different raw materials (rice husk and sugarcane bagasse), addition of chemical modifiers (AlCl_3 , CaCl_2 , FeCl_3) and pyrolysis temperatures (315 – 600 °C). Rice husk biochar modified with AlCl_3 produced at 500 °C had the best fluoride removal efficiency (93.4 %). This material is good to treat water contaminated with fluoride.

RESUMEN

Se determinó las condiciones de pirólisis para la obtención de un biochar capaz de adsorber fluoruro en aguas. Se realizaron pruebas con distintas materias primas como cáscara de arroz y bagazo de caña de azúcar, con modificadores químicos (AlCl_3 , CaCl_2 , FeCl_3) y a temperaturas de pirólisis en el rango de 315 – 600 °C. El biochar de cáscara de arroz modificado con AlCl_3 producido a una temperatura de 500 °C presentó la más alta eficiencia de remoción de fluoruro (93.4 %).

Revista Boliviana de Química, 2024, 41, 148-154
ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. Paper edition
ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. e-edition, Sep-Dec
30 diciembre 2024, <https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.3.3>

© 2024 Universidad Mayor de San Andrés,
Facultad de Ciencias Puras y Naturales,

Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas
<https://bolivianchemistryjournaliiq.umsa.bo>; <https://bolivianchemistryjournal.org>

¹Received November 28, 2024, accepted December 26, 2024, published December 30, 2024. *Mail to: martinez.8260989@gmail.com; llopez@umsa.bo

INTRODUCCIÓN

El flúor se encuentra en la naturaleza en forma de fluorita, fluorapatita, criolita e hidroxiapatita¹. Cuando estos minerales entran en contacto con el agua subterránea provoca la liberación del fluoruro debido a que éste es sustituido por los iones hidroxilo en condiciones redox².

De acuerdo a lo establecido por la Organización Mundial de la Salud, la concentración de fluoruro permitida es de 1.5 mg/l. El flúor es necesario para un desarrollo adecuado de los huesos y para el esmalte dental². Sin embargo, el consumo de aguas con concentraciones superiores y por un tiempo prolongado puede ocasionar fluorosis dental y esquelética, también puede ocasionar daños metabólicos, estructurales y funcionales en el sistema nervioso, glándulas endocrinas, sistema reproductivo, entre otros³.

Se ha estimado que más de 200 millones de personas en el mundo consumen agua con exceso de fluoruro⁴, principalmente en África, Latinoamérica y Asia³. En Bolivia, se ha encontrado casos de fluorosis dental en más del 80 % de la población en las comunidades de Peta Grande, Litoral, San José y Canandoa del Municipio de San Pedro del departamento de Santa Cruz, donde las concentraciones de fluoruro van desde 5.1 mg/l hasta 6.4 mg/l⁵.

Frente a esta situación existen diversas técnicas para remover el fluoruro, dentro de las cuales se tiene la i) precipitación, ii) adsorción, iii) procesos de membrana y iv) intercambio iónico⁶. El método de precipitación con sales de calcio y aluminio es el más utilizado, esta técnica es aplicable cuando la concentración de fluoruro es mayor a 100 mg/l. Los procesos de membrana y de intercambio iónico si bien presentan elevadas eficiencias de remoción, no son muy comunes debido a sus altos costos de instalación y mantenimiento. La adsorción es un método práctico para remover fluoruro debido a su bajo costo, fácil operación, elevado rendimiento y la capacidad de reutilizar el adsorbente³. Se emplean materiales carbonosos, polímeros y resinas como adsorbentes.

El biochar es un producto de pirólisis de biomasa, es un adsorbente ampliamente utilizado debido a su fácil disponibilidad y bajo costo. Es un material rico en carbono que presenta elevada área superficial y una alta capacidad de intercambio iónico³. El biochar de madera y de corteza de pino ha sido estudiado como potencial adsorbente para la remoción de fluoruro siendo la capacidad de adsorción de 7.66 mg/g para la madera de pino y 9.8 mg/g para la corteza de pino (Mohan et al.⁷). El biochar derivado de cáscara de sandía mostró una máxima capacidad de adsorción de 9.5 mg/g (Sadhu et al.⁸). El biochar a partir de cáscara de arroz triturado a tamaño nanométrico demostró tener capacidad de adsorción de 17.3 mg/g (Goswami and Kumar²). Para mejorar la eficiencia de remoción de fluoruro algunos investigadores han optado por realizar distintas modificaciones químicas al biochar empleando cationes metálicos como el Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} y La^{+3} ⁹, logrando eficiencias de remoción entre 70 % a 90 %.

Si bien existen diversos estudios sobre del uso de biochar en la remoción de fluoruro, muchos de estos trabajan a concentraciones iniciales de fluoruro muy altas por lo que su aplicación en aguas subterráneas con concentraciones menores a 10 mg/l no ha sido probada. Por tal motivo se vió la posibilidad de obtener biochar de residuos agrícolas en el municipio de San Pedro (bagazo de caña de azúcar y cáscara de arroz), capaz de remover el fluoruro presente en aguas con concentraciones iguales o menores a 10 mg/l.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención de biochar con distintas materias primas y pruebas de adsorción

Se obtuvo biochar de bagazo de caña de azúcar (BB) y biochar de cáscara de arroz (BC) a una temperatura de pirólisis de 600 °C por un tiempo de 90 min y a una rampa de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de Argón de 100 ml/min. Estos materiales fueron utilizados para la adsorción de fluoruro de acuerdo a lo indicado en la parte experimental.

Las pruebas de adsorción de fluoruro se realizaron empleando una solución de 10 mg/l de fluoruro tratada con 1 g/l de biochar empleando un agitador magnético a 150 rpm por un tiempo de contacto de 3 horas.

Los resultados del rendimiento de pirólisis y del rendimiento de adsorción se observan en la Tabla 1.

Tabla 1. Rendimiento de pirólisis y de remoción de fluoruro del biochar obtenido a partir de distintas materias primas

Biochar	Rendimiento de producción de biochar	de	Eficiencia de remoción de F ⁻
BB	25.7 %		7.7 %
BC	36.0 %		30.8 %

El biochar de cáscara de arroz (BC) presenta una mayor eficiencia de remoción de fluoruro comparado con el de bagazo de caña de azúcar (BB). Esto puede ser por las fuerzas de atracción electrostática entre el fluoruro y grupos funcionales presentes en que en el BC tales como el -OH, -CH y SiO₂¹⁰, que se encuentran en menor medida en el BB a las mismas condiciones de pirólisis¹¹.

Variación de dosis de biochar

La efecto del biochar de cáscara de arroz (BC) se evaluó con una solución de 10 mg/l de fluoruro a pH 7, bajo agitación constante de 150 rpm por 24 horas (Fig. 1). El porcentaje de remoción de fluoruro aumentó de 30.0 % a 46.0 % cuando la dosis de adsorbente aumentó de 1 a 15 g/l, lo cual está directamente relacionado con el aumento de sitios activos disponibles por unidad de volumen.

Se puede observar que independientemente de la dosis de adsorbente, se logra un máximo porcentaje de remoción de fluoruro a las 6 horas, después de este tiempo la capacidad de adsorción disminuye.

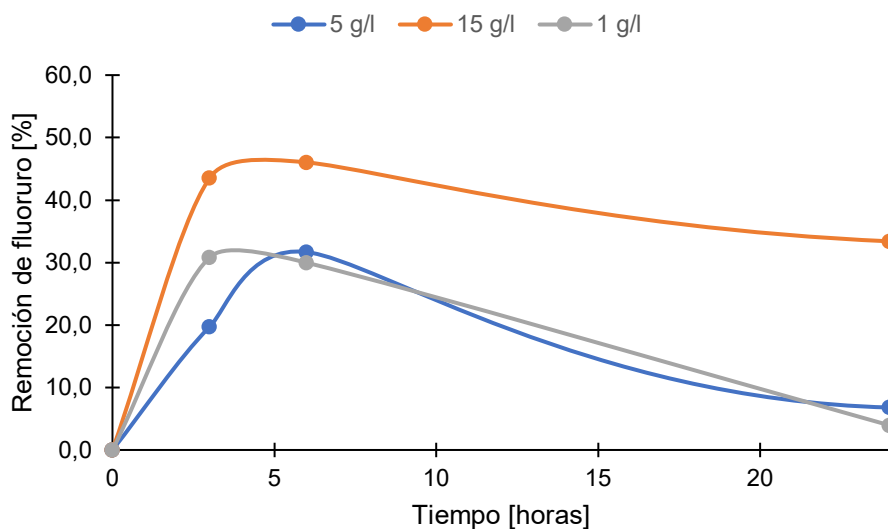


Fig. 1. Variación de la dosis de adsorbente BC en la remoción de fluoruro.

Variación de pH de solución de fluoruro

La influencia del pH inicial de la solución de fluoruro se evaluó en condiciones ácidas, básicas y neutras, con una solución de 10 mg/l de fluoruro, una dosis biochar de adsorbente BC de 15 g/l bajo agitación constante de 150 rpm y por un tiempo de 24 horas (Fig. 2).

El porcentaje de remoción de fluoruro aumenta de 23.3 % cuando el pH es básico a 73.5 % cuando el pH es ácido debido probablemente a la carga positiva que adquiere el BC cuando se encuentra en condiciones ácidas, favoreciendo la atracción electrostática entre el F⁻ y el adsorbente (Sujana et al.¹²).

Pruebas de adsorción con distintas modificaciones químicas del biochar

Para mejorar la adsorción de fluoruro utilizando el biochar BC se evaluaron distintas modificaciones químicas empleando AlCl₃, CaCl₂ y FeCl₃.

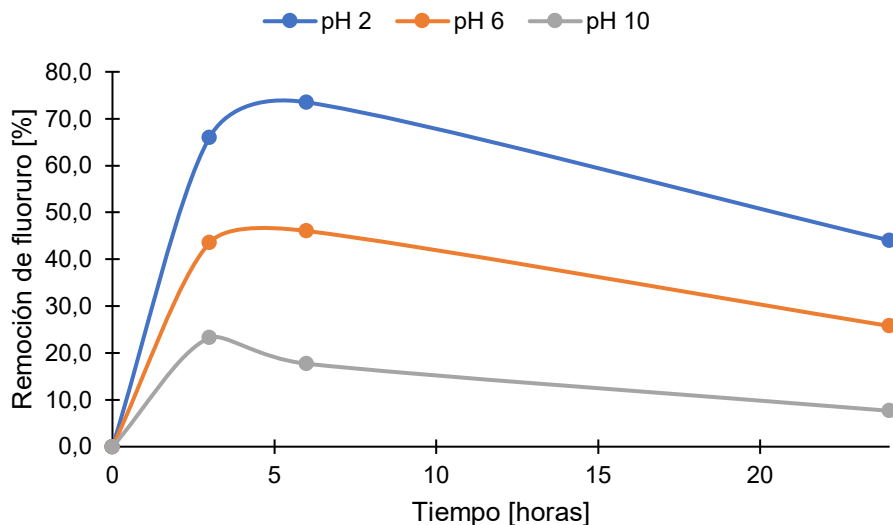


Fig 2. Variación del pH inicial de la solución en la remoción de fluoruro.

Se evaluó el rendimiento de pirólisis y la eficiencia de remoción de fluoruro, bajo las condiciones de pirólisis y adsorción indicadas en la Tabla 4. Los resultados obtenidos se observan en la Tabla 2.

Tabla 2. Pruebas con distintas modificaciones químicas

Código	Modificación	Rendimiento de pirólisis	Eficiencia de remoción de F ⁻
BC-Al	AlCl ₃	59.4 %	86.7 %
BC-Fe	FeCl ₃	48.8 %	62.3 %
BC-Ca	CaCl ₂	45.5 %	18.2 %

La modificación con AlCl₃ permite disminuir la concentración de fluoruro a límites permisibles definidos por el Reglamento Nacional para el Control de la Calidad del Agua para el Consumo Humano - NB 512 (< 1.5 mg/l); por el contrario las modificaciones con FeCl₃ o CaCl₂, no. Una posible causa es la afinidad del fluoruro hacia los metales multivalentes, principalmente aquellos elementos trivalentes como ser Al⁺³ y el Fe⁺³¹³, siendo el aluminio más efectivo para la remoción de fluoruro que el hierro cuando se trabaja a pH neutro (Zhang et al.¹⁴).

Pruebas a distintas temperaturas de pirólisis

Se evaluó la eficiencia de remoción de fluoruro del biochar derivado de cascara de arroz modificado con AlCl₃ a distintas temperaturas de pirólisis (315, 400 y 500 °C) por un tiempo de 39 min y a una rampa de calentamiento de 7 °C/min.

La eficiencia de adsorción de fluoruro se determinó poniendo en contacto 0.1 g de biochar en 30 ml de una solución de 10 ppm de fluoruro y se sometió bajo agitación a 150 rpm por 24 horas para posteriormente ser filtrado y analizado por la técnica SPADNS en un espectrofotómetro UV-VIS (ver Tabla 3).

Tabla 3. Pruebas a distintas temperaturas de pirólisis.

Temperatura [°C]	Rendimiento de pirólisis	Eficiencia de remoción de F ⁻
315	59.4 %	86.3 %
400	46.0 %	90.4 %
500	43.4 %	93.4 %

El aumento del área superficial y el contenido de aluminio presente en la superficie del biochar más el incremento en la temperatura de pirólisis elevó el porcentaje de remoción de fluoruro (Meilani et al.⁴).

EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

La cáscara de arroz fue obtenida del municipio de Caranavi del departamento de La Paz, Bolivia. El bagazo de caña de azúcar fue recolectado de los vendedores ambulantes de jugo de caña de azúcar que se encuentran en el mercado Lanza del departamento de La Paz.

Las materias primas previas a la pirólisis fueron lavadas con abundante agua destilada para eliminar impurezas presentes en los materiales como polvos y piedras, y secadas en una mufla a 70 °C por 24 horas.

Todos los reactivos empleados son de grado analítico.

Pirólisis

La producción del biochar mediante la pirólisis se llevó a cabo en un horno reactor marca ChengYi CHY – 1200 conectado a un tanque de argón como se observa en la Figura 3.

Las condiciones de pirólisis de las diferentes pruebas varían en función a la materia prima y a la modificación química realizada, trabajando en rangos de temperatura de 300 – 600 °C y tiempos de pirólisis de 30 – 120 min.

Para la determinación del rendimiento de pirólisis se registró la masa inicial de materia prima utilizada y la masa final de biochar obtenida, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{biochar}} = \frac{\text{masa de biochar}}{\text{masa de materia prima}} \times 100 \quad (1)$$

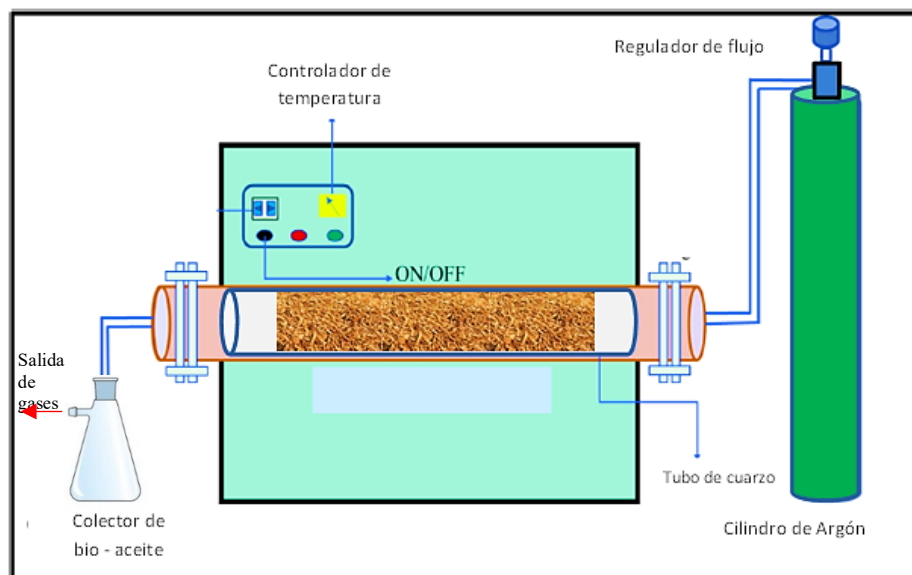


Fig. 3

Los experimentos de adsorción se realizaron con solución de 10 ppm de fluoruro (30 ml) empleando frascos de polietileno de 50 ml en agitación constante a 150 rpm y a temperatura ambiente.

Se trabajaron a distintas condiciones de pH (2.5 – 10), dosis de adsorbente (1 – 15 g/l) y tiempo de contacto (3 – 24 horas). El pH de la solución se reguló con soluciones 0,1 M de HCl y NaOH. Para cada prueba de adsorción las muestras fueron filtradas empleando papel filtro Whatman grado 40.

La determinación de la concentración de fluoruro se realizó empleando el Checker de determinación de fluoruro HI 739 de la marca HANNA Instruments, el cual opera basado en la técnica colorimétrica SPADNS, trabajando a una longitud de onda de 575 nm y con el kit de reactivos HI 93739 -01.

El rendimiento de remoción de fluoruro se calculó de acuerdo a lo indicado en la Ec 2.

$$\eta_{adsorción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Donde C_o y C_f corresponden a la concentración inicial y final de fluoruro expresada en mg/l.

Modificación química del biochar

La cáscara de arroz fue pretratada empleando $AlCl_3$, $FeCl_3$ o $CaCl_2$. Se trabajaron a distintas condiciones de pirólisis y de adsorción de fluoruro, dependiendo del reactivo a emplear las cuales están enlistadas en la Tabla 4 de acuerdo a referencias bibliográficas.

Tabla 4. Condiciones de pretratamiento, pirólisis y adsorción de las distintas modificaciones químicas.

Pretratamiento		Condiciones de pirólisis			Condiciones de adsorción			Ref
Concentración solución de cloruro [M]	Relación cáscara de arroz/ Solución [g/l]	Temperatura [°C]	tiempo [min]	Rampa de calentamiento [°C/min]	Dosis de adsorbente [g/l]	pH solución	Tiempo [horas]	
$CaCl_2$ 0.10	0.25	500	60	10	2	4.5	24	1
$FeCl_3$ 0.50	0.125	500	120	5	5	6.0	48	15
$AlCl_3$ 0.71	0.334	315	39	7	3.33	7.0	24	4

CONCLUSIONES

Se presentaron los resultados de la obtención de un adsorbente renovable en base a biochar capaz de adsorber el fluoruro presente en aguas. De acuerdo a las diferentes pruebas realizadas, el biochar obtenido a partir de cáscara de arroz pretratada con $AlCl_3$ y a una temperatura de pirólisis de 500 °C, permite una adsorción de fluoruro del 93.4 %. Tanto el fluoruro como el aluminio se encuentran dentro de los límites permisibles establecidos para agua de consumo, por lo que este material tiene potencial de aplicación para ser un adsorbente ambientalmente amigable para el tratamiento de aguas contaminadas con fluoruro.

Como una siguiente etapa, se procederá a realizar pruebas complementarias de caracterización y estudio de la adsorción del biochar modificado con aluminio bajo diversas condiciones de operación, con el fin de evaluar su posible aplicación para tratar las aguas contaminadas del municipio de San Pedro de Santa Cruz, Bolivia.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al subprograma UMSA – ASDI “Producción de materiales renovables y aplicaciones” y TWAS – UNESCO por el financiamiento del presente estudio.

REFERENCIAS

- ¹ T. K. Yadav, Abhishek, B. Prasad, D. Singh, and K. S. Prasad, “Calcium pretreated pinus roxburghii wood biochar for adsorptive removal of fluoride from aqueous solution,” *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 4307–4316, 2022, doi: 10.33263/BRIAC124.43074316.
- ² R. Goswami and M. Kumar, “Removal of fluoride from aqueous solution using nanoscale rice husk biochar,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 7, pp. 446–451, 2018, doi: 10.1016/j.gsd.2017.12.010.



- ³ J. He *et al.*, *Review of fluoride removal from water environment by adsorption*, vol. 8, no. 6. Elsevier B.V., 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104516.
- ⁴ V. Meilani, J. I. Lee, J. K. Kang, C. G. Lee, S. Jeong, and S. J. Park, *Application of aluminum-modified food waste biochar as adsorbent of fluoride in aqueous solutions and optimization of production using response surface methodology*, vol. 312. Elsevier Inc., 2021. doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110764.
- ⁵ L. Huallpara *et al.*, “Hidroquímica De Aguas Subterráneas En El Municipio De San Pedro, Santa Cruz, Bolivia: Determinación De Fluoruro,” *Rev. Boliv. Química*, vol. 38, no. 1, pp. 46–55, 2021, doi: 10.34098/2078-3949.38.1.5.
- ⁶ L. Mei *et al.*, “One-step synthesis of zirconium dioxide-biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 509, p. 144685, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144685..
- ⁷ D. Mohan, R. Sharma, V. K. Singh, P. Steele, and C. U. Pittman, “Fluoride Removal from Water using Bio-Char , a Green Waste , Low-Cost Adsorbent : Equilibrium Uptake and Sorption Dynamics Modeling,” pp. 900–914, 2012.
- ⁸ M. Sadhu, P. Bhattacharya, M. Vithanage, and P. Padmaja Sudhakar, “Adsorptive removal of fluoride using biochar – A potential application in drinking water treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 278, p. 119106, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119106.
- ⁹ X. Liu, F. Shen, and X. Qi, “Adsorption recovery of phosphate from aqueous solution by CaO-biochar composites prepared from eggshell and rice straw,” *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 694–702, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.227.
- ¹⁰ K. Yadav and S. Jagadevan, “Effect of Pyrolysis of Rice Husk–Derived Biochar on the Fuel Characteristics and Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution,” *Bioenergy Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 964–977, 2021, doi: 10.1007/s12155-020-10189-6.
- ¹¹ L. Sun, D. Chen, S. Wan, and Z. Yu, “Adsorption Studies of Dimetridazole and Metronidazole onto Biochar Derived from Sugarcane Bagasse: Kinetic, Equilibrium, and Mechanisms,” *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 2, pp. 765–777, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-0986-5.
- ¹² M. G. Sujana, G. Soma, N. Vasumathi, and S. Anand, “Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 130, no. 8, pp. 749–754, 2009, doi: 10.1016/j.jfluchem.2009.06.005.
- ¹³ S. Tokunaga, M. J. Haron, S. A. Wasay, A. Uchiumi, K. F. Wong, and K. Laosangthum, “Removal of fluoride ions from aqueous solutions by multivalent metal compounds,” *Int. J. Environ. Stud.*, vol. 48, no. 1, pp. 17–28, 1995, doi: 10.1080/00207239508710973.
- ¹⁴ J. Zhang, T. E. Brutus, J. Cheng, and X. Meng, “Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 57, pp. 190–195, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2017.03.015.
- ¹⁵ J. Zhou, Y. Liu, Y. Han, F. Jing, and J. Chen, “Bone-derived biochar and magnetic biochar for effective removal of fluoride in groundwater: Effects of synthesis method and coexisting chromium,” *Water Environ. Res.*, vol. 91, no. 7, pp. 588–597, 2019, doi: 10.1002/wer.1068.