

¿QUÉ TAN VERDES SON LOS PROCESOS DE SÍNTESIS DE ALGUNOS COMPOSITOS A BASE DE QUITOSANO?

HOW GREEN THE SYNTHESIS PROCESSES OF SOME CHITOSAN-BASED COMPOSITES ARE?

ROSARIO ESPINOZA
MELÉNDEZ

CATALINA M. PÉREZ
BERUMEN

SOFÍA ESTRADA FLORES

ELSA N. AGUILERA
GONZÁLEZ

ANTONIA MARTÍNEZ
LUÉVANOS

Facultad de Ciencias
Químicas, Unidad Sureste,
UAdeC.

Correspondencia
aml15902@uadec.edu.mx
ORCID: 0000-0003-3499-1693

RESUMEN

Uno de los desafíos más importantes de la actualidad que forma parte de la agenda 2030 dentro de los objetivos de desarrollo sostenible, es el cuidado del agua. La disponibilidad y calidad del agua afecta el entorno del medio ambiente, influye en la calidad de la sociedad y provoca cambios en la economía. Por esta razón es necesario conservar los cuerpos de agua en condiciones saludables y recuperar los afectados. Existen fármacos como el diclofenaco que es ampliamente utilizado por la población mundial. Debido a sus características químicas, esta molécula es difícil removerla del agua, ya que es estable en medios acuosos, además se bioacumula en los seres vivos. Por esta razón, varios grupos de investigación han trabajado en el desarrollo de nuevos materiales adsorbentes, como los compositos a base de quitosano, que tienen la capacidad de removerlo eficientemente. Sin embargo, no es suficiente solo obtener un material adsorbente altamente eficiente para adsorber moléculas tóxicas, sino que se también se debe considerar el índice verde del proceso utilizado para su obtención. En este trabajo, se presentan los resultados de la evaluación del proceso de síntesis de algunos materiales compuestos a base de quitosano bajo la perspectiva de la química verde y de la métrica EcoScale (MM-KVA), obteniendo en uno de los casos una penalización mayor del 100%; en los otros casos obtuvieron 34, 21 y 16 % de penalización. El análisis de los resultados indica la existencia de una amplia ventana de oportunidades para continuar innovando los procesos de síntesis de materiales a base de quitosano que tengan un bajo impacto negativo en el medio ambiente, además de presentar un buen desempeño como materiales

adsorbentes.

Palabras clave: adsorción; quitosano; diclofenaco; química verde; métricas verdes.

ABSTRACT

Water care is one of the most critical challenges today that is part of the 2030 agenda within the sustainable development goals. Water availability and quality affect the environment, influence the quality of society, and cause changes in the economy. For this reason, it is necessary to preserve water in healthy conditions and recover those affected. There are drugs like diclofenac that are widely used by the world's population. Due to its chemical characteristics, this molecule is challenging to eliminate from water since it is stable in aqueous media and bioaccumulates in living beings. For this reason, several research groups have worked to develop new adsorbent materials, such as chitosan-based composites, which can remove them efficiently. However, more is needed to obtain only a highly efficient adsorbent material to adsorb toxic molecules; the green index of the process used to obtain it must also be considered. In this work, the results of evaluating the synthesis process of some chitosan-based composite materials are presented from the perspective of green chemistry, we propose a mixed methodology of green metrics (MM-KVA), obtaining in one case a penalty greater than 100%; in the other cases, they obtained 34, 21, and 16% penalties. The analysis of the results indicates the existence of a wide window of opportunities to continue innovating the synthesis processes of chitosan-based materials that have a low negative impact on the environment, in addition to presenting good performance as adsorbent materials.

Keywords: adsorption; chitosan; diclofenac; green chemistry; green metrics.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 LA IMPORTANCIA DEL AGUA Y PROBLEMAS DE CONTAMINACIÓN

De acuerdo con el programa internacional hidrológico educacional de las Naciones Unidas y la Organización Científica y Cultural (Zandaryaa, 2015), uno de los desafíos más importantes de la agenda 2030, es el cuidado del agua. La falta de este elemento afecta en la salud alimentaria. La falta de agua libre de contaminantes para el riego agrícola, es utilizada para productos de consumo humano (Manoli y col., 2019). La disponibilidad y calidad del agua afecta el entorno del medio ambiente. Por esta razón es necesario conservar los cuerpos de agua en condiciones saludables y recuperar los afectados (Liu y col., 2017).

Una de las fuentes de contaminación de los efluentes acuosos es la industria principalmente, la metalúrgica, la de pinturas, la de alimentos, farmacéutica, los hospitales y las grandes ciudades. Estas actividades vierten desechos tóxicos en los mantos acuíferos, provocando presencia de metales pesados, colorantes y fármacos los cuales han sido detectados y cuantificados por grupos de investigación (Bernadac-Villegas y col., 2019; Morsi y col., 2018; Petersen y col., 2017; Shakiba y col., 2020). De acuerdo con el reporte de Zandaryaa y col., en el 2015 dentro de los desechos generados por la industria farmacéutica, hospitales y grandes ciudades, se localizan moléculas de actividad farmacéutica, las cuales se les denomina recalcitrantes (Valdez-Carrillo y col., 2020), ya que son estables en el agua, aún después de haberle realizado un tratamiento.

La remoción de estos compuestos debe ser específica, y entre los métodos más populares están el tratamiento combinado químico-biológico (Ahmed y col., 2017; Morsi y col., 2018) y la remoción por adsorción. La técnica de remoción de colorantes, metales pesados y fármacos por adsorción se realiza a partir de materiales hechos a la medida (Abukhadra y col., 2019; C. Jiang y col., 2019; F. Jiang y col., 2021; León y col., 2018; Tahira y col., 2019). Los materiales sintetizados a partir de quitosano han demostrado eficiencia para la remoción de fármacos. En la obtención de estos materiales se han publicado varios trabajos en los que se usan diferentes condiciones de síntesis para obtener compositos con estructura de xerogel, hidrogel y aerogel. Estos materiales presentan diferente capacidad de adsorción la cual depende de las condiciones de adsorción.

1.2 REMOCIÓN DE DICLOFENACO POR ADESORCIÓN

Ravi y colaboradores reportan la síntesis de dos materiales por el método de solubilidad, el primero denominado CCP obtenido a partir de 1,3,5-trifenilbenceno y el otro modificado con etilendiamina (*CNN-AG*). La capacidad de adsorción de diclofenaco con este material fue de 501 mg/g, mientras que con el quitosano fue de 150 mg/g (Ravi y col., 2024). Por otra parte, Dago y colaboradores sintetizaron materiales adsorbentes a base de quitosano y carbón activado (*Q-CA*), usando diferentes proporciones de este último. Estos materiales fueron evaluados como adsorbentes de diclofenaco en solución acuosa y los resultados indicaron que la capacidad de adsorción de estos materiales fue de 135, 94.77 y 165.33 mg/g (Dago y col., 2024). Espinosa en 2024 reportó la síntesis de hidrogeles de quitosano en solución con ácido acético (*Q*) y de un hidrogel compuesto de quitosano-grafeno (*Q-G*). La capacidad de adsorción de diclofenaco con estos materiales fue de 94.6 y 93.4 mg/g, respectivamente, utilizando una concentración inicial de 100 mg/g (Espinosa, 2024).

A partir del análisis de los diferentes procesos de síntesis de los nuevos materiales adsorbentes a base de quitosano arriba descritos, se puede observar que los materiales referidos presentan buen desempeño en la remoción del diclofenaco, pero también se reconoce que en el proceso de síntesis, utilizan reactivos con alto grado de contaminación por lo que no solo es importante el desarrollo de nuevos y mejores materiales adsorbentes, sino también se debe tomar en cuenta el nivel de contaminación que aporta el proceso de la síntesis.

1.3 MÉTRICAS DE LA QUÍMICA VERDE

En el año 1990, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos de Norte América emitió una ley de la prevención de la contaminación (US Pollution Prevention Act 1990) la cual fue integrada a las políticas públicas del país, para reducir los índices de contaminación. Esta ley incluye la prevención de la contaminación, ya que las acciones de remediación son costosas, por lo que varios grupos de investigación de diferentes áreas empezaron a involucrarse, dentro de estas se encuentra la industria química (González y col., 2017).

Anastas y Warner publicaron en 1998 los denominados 12 Principios de la Química Verde (Figura 1), para definir el impacto de los procesos químicos en el medio ambiente. Estos lineamientos han dado origen a distintas métricas que permiten cuantificar este impacto, tomando en consideración elementos peligrosos, el Sistema Global Armonizado (SGA) y el etiquetado de químicos para reactivos, solventes, subproductos de reacción y generación de desechos en Estados Unidos, así como los factores de tiempo y energía empleados (Anastas y Warner, 2010).



Figura 1. Principios de la Química Verde.

En 2006 Van-Aken y col., propusieron una métrica denominada EcoScale, que evalúa los procesos de síntesis de las reacciones químicas considerando una penalización con base en el nivel de seguridad, economía, y parámetros ecológicos (Van Aken y col., 2006). Esta escala se muestra en la Figura 2 y en la Tabla 1 se documenta el valor de la penalización.



Figura 2. Representación de los parámetros para evaluar el grado de contaminación de los procesos de síntesis: Adaptada (Van-Aken y col., 2006).

Tabla 1. Valores de penalización (V.P.) para evaluar la contaminación de los métodos de síntesis de acuerdo con la escala de Van-Aken (EcoScale).

S	Parámetro	V.P.	ES	Parámetro	V.P.
1	Rendimiento	(%R)/2	5	Temperatura / tiempo	
2	Precio de los materiales para obtener 10 mMol de producto final			Temperatura ambiente < 1 h	0
	Bajo costo (< 10 USD)	0		T. A < 24 h	1
	Alto costo (> 10 y < 50 USD)	3		Calentamiento < 1 h	2
	Muy costoso (> 50 USD)	5		Calentamiento > 24 h	3

3	Seguridad		6	Enfriamiento 0 °C	4
	N (peligroso al medio ambiente)	5		Enfriamiento < 0 °C	5
	T (tóxico)	5		Tratamiento y purificación	
	F (altamente inflamable)	5		Ninguno	0
	E (explosivo)	10		Enfriamiento a T. A.	0
	F+ (extremadamente explosivo)	10		Adicionar un solvente	0
	T+ (extremadamente tóxico)	10		Filtración simple	0
4	Configuración técnica		6	Cambio de disolvente con punto de ebullición < 150 °C	0
	Configuración normal	0		Cristalización y filtración	1
	Instrumentos para control de los químicos	1		Cambio de disolvente con punto de ebullición > 150 °C	2
	Técnica de activación no convencional	2		Extracción de fase sólida	2
	Presurizado (> 1 atm)	3		Destilación	3
	Vidrio especial	1		Sublimación	3
	Atmósfera de gas inerte	1		Extracción líquido-líquido	3
	Caja de guantes	3		Cromatografía clásica	10

Morales y colaboradores reportaron una métrica verde a partir de la construcción de un diagrama de las etapas experimentales, la clasificación de cada reactivo, disolvente y residuo de acuerdo con los pictogramas de toxicidad, inflamabilidad e impacto al medio ambiente (basado en el SGA). Mencionan que la evaluación no es un número estricto del cumplimiento de los 12 principios y que la evaluación se efectúa en función del conocimiento químico, incluyendo la experiencia y criterio de los profesionales químicos (Morales y col., 2011).

Por esta razón, en este trabajo se propone utilizar una combinación de los 12 principios de la Química Verde y la EcoScale de Van-Ake para realizar la evaluación de sustentabilidad de los métodos de síntesis. Al final se obtiene un valor numérico del método y por consiguiente permite visualizar el impacto ambiental al ecosistema (Morales y col.,

2011; Van Aken y col., 2006).

Morales y col. utilizan la escala de los doce principios de la Química Verde y sugieren un mayor o menor acercamiento a estos principios, dependiendo de la magnitud con la que cumple cada uno. Menciona que en la literatura actual no se menciona el cumplimiento absoluto de todos los parámetros evaluados, y que es un método cualitativo y semicuantitativo, al resultado obtenido de su evaluación, incorpora una escala numérica tipo Likert. Esta escala, consiste en tener 10 colores desde el color verde oscuro hasta el color café, de acuerdo con el resultado obtenido de sustentabilidad; se denomina más verde al proceso acorde a la tendencia al color verde. En la Figura 3 se muestra la escala Likert. Morales, también menciona que el valor numérico se asigna en función del conocimiento químico y el criterio del profesional de esta ciencia que está haciendo esta evaluación. Por

Escala Likert	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	
EcoSale Van-Aken	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90	>100

Figura 3. Escala de Likert y EcoScale de Van-Aken.

esta razón en este trabajo estamos proponiendo trabajar con la combinación de la propuesta de Morales, la EcoScale de Van-Aken y representarlo utilizando la escala de Likert. De esta manera, la evaluación es un número cuyo inverso muestra qué tan verde es el proceso de síntesis del material evaluado.

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología empleada consistió en realizar una investigación bibliográfica para realizar la evaluación del proceso de síntesis de los materiales que adsorben moléculas tóxicas en soluciones acuosas. Posteriormente se seleccionaron los métodos de evaluación que fueron: a) los Principios de la Química Verde (MM) y b) la métrica EcoScale (KVA) de Van Aken. Posteriormente se evaluó la métrica de sustentabilidad de los procesos de síntesis de los materiales obtenidos a base de quitosano reportados en la literatura, CNN-AG, Q-CA, Q/QA, Q y Q-G, (Ravi y col., 2024; Dago y col., 2024; Espinosa, 2024), con la métrica combinada MM-KVA.

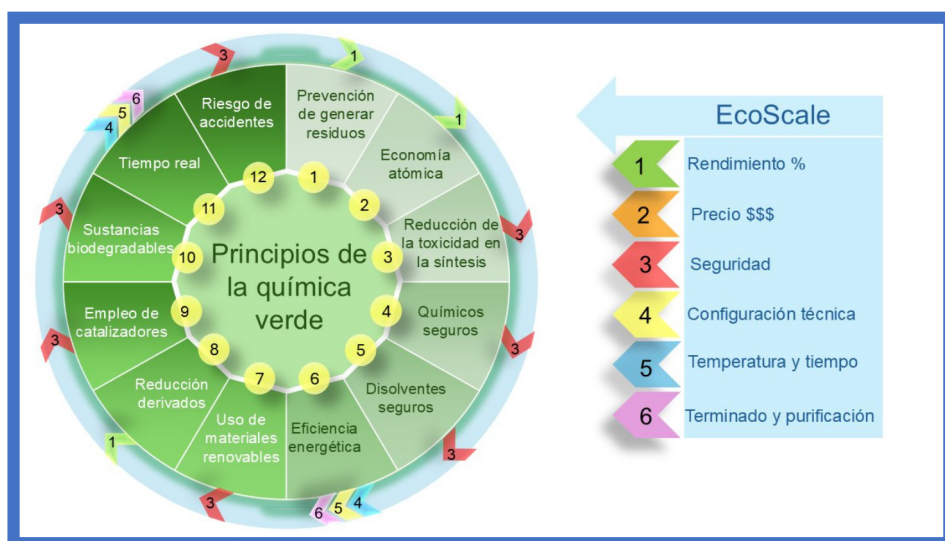


Figura 4. Método combinado MM-KVA para la evaluación de los procesos de síntesis y determinar qué tan verde son los procesos de síntesis de los materiales a base de quitosano.

DESARROLLO Y DISCUSIÓN

Para determinar qué tan verdes son los procesos de síntesis de los cuatro adsorbentes estudiados, se utilizó el método combinado MM-KVA, que incluye los doce principios de la Química Verde y los seis parámetros de la EcoScale. Los resultados obtenidos para el aerogel CNN-AG de Ravi y col., muestran que este proceso de síntesis tuvo más de 100 puntos de penalización, y aunque presenta buen desempeño como adsorbente, su producción genera una alta

contaminación (Tabla 2).

Tabla 3. Evaluación del proceso de síntesis del compuesto quitosano/carbón activado, Q-CA, mediante la métrica combinada MM-KVA

PQV	ES	Pasos	Clasificación	Parámetro	Penalización
4	3	Quitosano	Seguridad	Seguro	0
4	3	Carbón activado	Seguridad	Explosivo	10
5	3	Ácido acético	Seguridad	Flamable Corrosivo	5 5
5	3	Glutaral-dehído	Seguridad	Corrosivo Veneno Daña al medio ambiente Daña a la salud	5 5
5	3	Trifosfato de sodio	Seguridad	Seguro	0
6	4	Agitación	Normal		0
11	4	24 h	Normal	Temperatura ambiente < 24 h	1
11	6	Lavado	Normal		0
11	5	Secado 60 °C	Calentamiento > 1 h		3
Total de penalización					34
Escala Likert					6.6

Tabla 4. Resultado de la evaluación de la síntesis del hidrogel de quitosano, Q (Espinosa, 2024) mediante la métrica combinada MM-KVA.

PQV	ES	Pasos	Clasificación	Parámetro EcoScale	Penalización
4	3	Quitosano	Seguridad	Seguro	0
5	3	Ácido acético	Seguridad	Inflamable Corrosivo	5 5
6	4	Agitación	Normal		0

6 y 11	5	Temperatura 5°C/4h	Tiempo/Temperatura	Calentamiento > 1h	3
6 y 11	5	Secado a 35°C con vacío 72h	Temperatura/Tiempo Vacío	Calentamiento > 1h Eliminación de solvente con punto de ebullición < 150°C	3 0
Total de penalización					16
Escala Likert					8.4

Tabla 5. Resultado de la evaluación de la síntesis del hidrogel Q-G (Espinosa, 2024) mediante la métrica combinada MM-KVA.

PQV	ES	Pasos	Clasificación	Parámetro EcoScale	Penalización
4	3	Quitosano	Seguridad	Seguro	0
4	3	Grafeno	Seguridad	Irritante	5
5	3	Ácido acético	Seguridad	Inflamable Corrosivo	5 5
6	4	Agitación	Normal	Calentamiento > 1h	0
6 y 11	5	Temperatura 55°C/4h	Tiempo/Temperatura	Calentamiento > 1h Eliminación de solvente con punto de ebullición < 150°C	3
6 y 11	5	Secado a 35°C con vacío 72h	Temperatura/Tiempo Vacío		3 0
Total de penalización					21
Escala Likert					7.9

De acuerdo con la EcoScale de Van-Aken, todos los procesos inician con un puntaje de 100 puntos que corresponde a 100% de ecología y de acuerdo con las características del proceso, van reduciendo ese valor (Tabla 1). Los resultados de todos los materiales de quitosano evaluados se presentan en la Figura 5. Cabe recordar que entre mayor sea la penalización, menor es el carácter sustentable y más se aleja de los principios de la química verde.

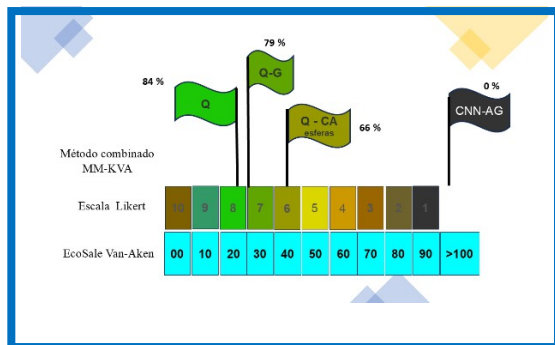


Figura 5. Resultado de la evaluación de los procesos de síntesis de los materiales adsorbentes a base de quitosano, CNN-AG, Q-AC, Q- y Q-G, utilizando la metodología o métrica MM-KVA descrita y aplicada en este trabajo.

CONCLUSIONES

La métrica combinada *MM-KVA* es una metodología novedosa que permite realizar una evaluación de la metodología de síntesis de los materiales y determinar qué tan verde son los procesos de síntesis. Los nuevos materiales funcionales que se deseen o se requieran sintetizar, por ejemplo, materiales adsorbentes de sustancias tóxicas, además de considerar sus propiedades y características adecuadas para que sean altamente eficientes, se debe tomar en cuenta el impacto de su proceso de síntesis en el medioambiente.

AGRADECIMIENTOS

Rosario Espinosa agradece al CONAHCYT por la beca No. 1178906 para cursar los estudios de doctorado. A. Martínez-Luévanos agradece a la UAdeC por el apoyo al proyecto.

REFERENCIAS

Abukhadra, M. R., Adlii, A., & Bakry, B. M. (2019). Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126: 402–413.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017).

Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323: 274–298.

Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1): 301–312.

Bernadac-Villegas, Puente M., Carrillo J., Soto M., Flores E., Saúl S., Acosta M., Vázquez F., & Hernández C. (2019). Identificación y cuantificación de diclofenaco en aguas residuales de Ciudad Juárez. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 15(2): 59–70.

Espinosa-Melendez, R. (2024). *Remoción de Diclofenaco en Solución Acuosa por Adsorción en Materiales a Base de Quitosano*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Coahuila.

Jiang, C., Wang, X., Wang, G., Hao, C., Li, X., & Li, T. (2019). Adsorption performance of a polysaccharide composite hydrogel based on crosslinked glucan/chitosan for heavy metal ions. *Composites Part B: Engineering*, 169: 45–54.

Jiang, F., Zhang, D., Ouyang, X. kun, & Yang, L. Y. (2021). Fabrication of porous polyethyleneimine-functionalized chitosan/Span 80 microspheres for adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 21: 100418.

León, O., Muñoz-Bonilla, A., Soto, D., Pérez, D., Rangel, M., Colina, M., & Fernández-García, M. (2018). Removal of anionic and cationic dyes with bioadsorbent oxidized chitosans. *Carbohydrate Polymers*, 194: 375–383.

Liu, Y., Wang, L., Pan, B., Wang, C., Bao, S., & Nie, X. (2017). Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*, 183: 104–113.

Manoli, K., Morrison, L. M., Sumarah, M. W., Nakhla, G., Ray, A. K., & Sharma, V. K. (2019). Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: Identification and enhanced removal by acid-activated ferrate (VI). *Water Research*, 148: 272–280.

Morales-Galicia, M. L., Martínez, J. O., Reyes-Sánchez, L. B., Hernández, O. M., Arroyo-Razo, Obaya-valdivia, A., Miranda-Ruvalcaba, R. (2011). ¿Qué tan verde es un experimento? *Educ. quím.*, 22(3):240-248.

Morsi, R. E., Al-Sabagh, A. M., Moustafa, Y. M., ElKholy, S. G., & Sayed, M. S. (2018). Polythiophene modified chitosan/magnetite nanocomposites for heavy metals and selective mercury removal. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4): 1077–1085.

Petersen, L., Heynen, M., & Pellicciotti, F. (2017). Freshwater Resources: Past,

Present, Future. In *International Encyclopedia of Geography: People, the Earth, Environment and Technology* (pp. 1–11). John Wiley & Sons, Ltd.

Shakiba, S., Mohamadi, M., Sarrafzadeh, M.-H., Eldon R., & Firroozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Safety and Environmental Protection*, 143(10): 34. DOI:10.1016/j.psep.2020.05.034

Tahira, I., Aslam, Z., Abbas, A., Monim-ul-Mehboob, M., Ali, S., & Asghar, A. (2019). Adsorptive removal of acidic dye onto grafted chitosan: A plausible grafting and adsorption mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136: 1209–1218.

Valdez-Carrillo, M., Abrell, L., Ramírez-Hernández, J., Reyes-López, J. A., & Carreón-Díazconti, C. (2020). Pharmaceuticals as emerging contaminants in the aquatic environment of Latin America: a review. In *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 27, Issue 36, pp. 44863–44891). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH.

Zandaryaa, S. (2015). Iniciativa Internacional de la Calidad del agua. In Z. Sarantuyaa (Ed.), *Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura* (pp. 1–27). Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura.