



Revista EIA
ISSN 1794-1237
e-ISSN 2463-0950
Año XIX/ Volumen 20/ Edición N.40
Julio - diciembre de 2023
Reia4009 pp. 1-20

Publicación científica semestral
Universidad EIA, Envigado, Colombia

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /**

Forlin, B.; Cogollo, G. González-
Delgado, A.

Simulación de procesos y evaluación
ambiental de la producción de
un bioadsorbente modificado
con quelantes y nanopartículas
magnéticas

Revista EIA, 20(40), Reia4009.

pp. 1-20.

<https://doi.org/10.24050/reia.v20i40.1675>

v20i40.1675

 Autor de correspondencia:

González-Delgado, A.(Ángel)
Ph.D. en Ingeniería Química
Universidad de Cartagena
Correo electrónico:
agonzalezd1@unicartagena.edu.co

Recibido: 19-01-2023

Aceptado: 15-05-2023

Disponibile online: 01-06-2023

Simulación de procesos y evaluación ambiental de la producción de un bioadsorbente modificado con quelantes y nanopartículas magnéticas

FORLIN BERTEL¹

GRISEL COGOLLO¹

 ÁNGEL GONZÁLEZ-DELGADO¹

1. Universidad de Cartagena

Resumen

Las estrategias de valorización de residuos son clave para lograr una producción más sostenible dentro de la industria de mariscos. El quitosano es un biopolímero que cuenta con múltiples aplicaciones en sectores como agricultura, la industria alimentaria, cosmética, sistemas de tratamiento de agua, entre otros. Los residuos de la industria de los mariscos pueden ser aprovechados en la síntesis de quitosano, convirtiéndose en una alternativa de valorización de residuos. Uno de los usos alternativos del quitosano es como precursor para la preparación de bioadsorbentes modificados con el fin de eliminar contaminantes. En este trabajo, se desarrolló la evaluación ambiental del proceso de obtención a escala industrial de un bioadsorbente de quitosano funcionalizado con nanopartículas de magnetita y un quelante (tiourea), con el objetivo de evaluar los posibles impactos ambientales. Se utilizó el *software* Aspen Plus ® para la simulación del proceso, que permite la cuantificación de flujos másicos y estimación de propiedades. El análisis ambiental se realizó utilizando el Algoritmo de Reducción de Residuos (WAR) a través del *software* WAR GUI. Los resultados mostraron que el proceso consume impactos ambientales potenciales (PEI), obteniendo un valor positivo de 1.870 PEI/h. Las categorías relacionadas con los impactos toxicológicos (HTPI, HTPE, TTP y ATP) presentaron menores valores que las relacionadas con impactos atmosféricos (GWP, ODP, PCOP y AP), siendo las de mayor contribución toxicidad humana por ingestión (HTPI) y la toxicidad potencial terrestre (TTP), categorías que se encuentran asociadas a la dosis letal media (LD₅₀) de los compuestos involucrados en el proceso. Se determinó consumo de PEI usando como fuente energética gas natural.

Palabras clave: Análisis ambiental, Bioadsorbentes, Nanopartículas, Simulación de procesos

Process simulation and environmental assessment of the mass production of a modified bioadsorbent with chelants and magnetic nanoparticles

Abstract

Residue recovery approaches are essential to achieving more green production in seafood industry. Chitosan is a biopolymer with multiple purposes in sectors such as agriculture, food industry, cosmetics, water treatment systems, among others. Wastes from the shellfish industry can be employed in the synthesis of chitosan, turn out to be an alternative for waste recovery. One of the alternative uses of chitosan is as precursor for the production of modified bioadsorbents for removing pollutants. In this work, the environmental assessment of the production process on an industrial scale of chitosan microbead modified with magnetite nanoparticles and thiourea was developed for evaluating the possible environmental impacts. The software Aspen Plus® was used for the process simulation, that allows the quantification of mass flows and estimation of properties. The environmental evaluation was done by using the WASTE REDUCTION (WAR) algorithm, through the WAR GUI software. The results showed that the process consumes potential environmental impacts (PEI), obtaining a positive value of 1,870 PEI/h. The categories related to toxicological impacts (HTPI, HTPE, TTP and ATP) presented lower values than the related to atmospheric impacts (GWP, ODP, PCOP and AP), with the greatest contribution being human toxicity by ingestion (HTPI) and toxicity terrestrial potential (TTP), which are associated with the median lethal dose (LD₅₀) of the compounds involved in the process. PEI consumption was determined by using as energetic source natural gas.

Keywords: Environmental analysis, Bioadsorbents, Nanoparticles, Process simulation

1. Introducción

Las actividades productivas de la industria de mariscos generan grandes volúmenes de productos sólidos de rechazo que contaminan el ambiente (S. Singh et al., 2022). La generación de caparazones de crustáceos se estima en 106 t/año (V. P. Santos et al., 2020); los cuales tienen un gran potencial de aprovechamiento con el fin de reducir los impactos ambientales asociados a su disposición inadecuada (Meramo-Hurtado et al., 2019). Actualmente, diversas tecnologías se implementan en la integración de estos residuos a la cadena productiva, mediante su conversión en productos con valor agregado como la quitina y el quitosano (Teixeira-Costa & Andrade, 2021). El quitosano es derivado de la quitina, y es uno de los biopolímeros

naturales más abundantes (Karimi et al., 2018). Debido a su versatilidad, el quitosano es ampliamente usado en la agricultura, la industria alimentaria, cosmética, y farmacia (Rinaudo, 2006). Por su gran contenido de nitrógeno y su porosidad, también se usa en el tratamiento de aguas, como adsorbente, en la eliminación de colorantes, contaminantes orgánicos y metales tóxicos como plomo, cromo, mercurio, cinc, hierro y níquel, mostrando una capacidad de adsorción relativamente alta y una cinética rápida (Zhou et al., 2009). No obstante, uno de los desafíos en cuanto a los procesos de remoción de contaminantes en solución acuosa es el aumento de la eficiencia de la eliminación a través del desarrollo de materiales adsorbentes más selectivos (Bilal et al., 2021).

Con el fin de incrementar la selectividad de algunos bioadsorbentes, se ha modificado su estructura con tiourea, debido a que los agentes quelantes con grupos amino y tiol, como la tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$), son altamente eficientes para la adsorción selectiva de iones de metales preciosos dado que el grupo tiol puede formar complejos estables con algunos de estos elementos (Zhou et al., 2009). No obstante, aunque el quitosano modificado con tiourea tiene una mayor capacidad de adsorción y selectividad, su baja eficiencia de recuperación en solución acuosa aún afecta ámbitos de aplicación industrial. Una alternativa para superar esta dificultad y por consiguiente evitar los altos costos operativos causados por equipos especializados de separación, implica la modificación de los bioadsorbentes utilizando partículas magnéticas. La tecnología de separación magnética es atractiva por su separación eficiente y fácil por la acción de un campo magnético externo (Karimi et al., 2018).

Idealmente, un biosorbente para la eliminación de contaminantes del agua debe ser altamente selectivo para los contaminantes objetivo, debe tener alto rendimiento de adsorción, una adsorción rápida, su producción debe ser rentable, no debe ser tóxico para el medio ambiente, debería ser reutilizable y tener una fácil separación del agua tratada (Chai et al., 2021). En este sentido, las nanopartículas magnéticas han ganado un interés científico interdisciplinario creciente en los últimos 20 años debido a su disponibilidad, versatilidad, potencial para diversas aplicaciones nanotecnológicas (Niculescu et al., 2022). y respeto por el medio ambiente (Qiu et al., 2018). Además, entre las muchas características fisicoquímicas ventajosas de las nanopartículas de Fe_2O_3 se incluyen superparamagnetismo, campo de alta saturación, temperatura de bloqueo, estabilidad química, biocompatibilidad y bajo costo (Asab et al., 2020). Especialmente, sus propiedades y comportamiento dependen de su tamaño, morfología cristalina y química superficial. Los nanomateriales que poseen características magnéticas son

ampliamente usados en tratamiento de aguas, debido a su fácil recuperación luego de tratar el agua, lo cual representa claramente una ventaja en relación con los biosorbentes no magnéticos (Soares et al., 2019). Así, es atractivo sintetizar un material novedoso con capacidad de adsorción y degradación para la eliminación de contaminantes con el fin de mejorar las tecnologías de tratamiento de agua. Además, si se extiende una aplicación al desarrollo industrial de estos materiales, existe un gran potencial para aprovechar residuos para la producción de adsorbentes modificados con nanopartículas.

Se han reportado diversas metodologías para evaluar procesos considerando parámetros de sustentabilidad, tales como: análisis de sensibilidad técnico-económico (Okolie et al., 2021), análisis energético, evaluación de seguridad inherente (Zuorro et al., 2021), análisis de ciclo de vida (Pereira da Silva et al., 2021), entre otros, las cuales se usan para diagnosticar y evaluar tecnologías emergentes o existentes. En este sentido, la evaluación ambiental es una importante herramienta para el análisis y diseño de procesos, permitiendo identificar aspectos susceptibles de mejorar en el proceso desde el punto de vista ambiental, y siendo útil para la toma de decisiones. Este método evalúa el potencial de impacto ambiental (PEI por sus siglas en inglés) basado en los flujos de impacto de entrada y salida del proceso (como materia prima, químicos, productos o residuos) (K. A. Moreno-Sader et al., 2021).

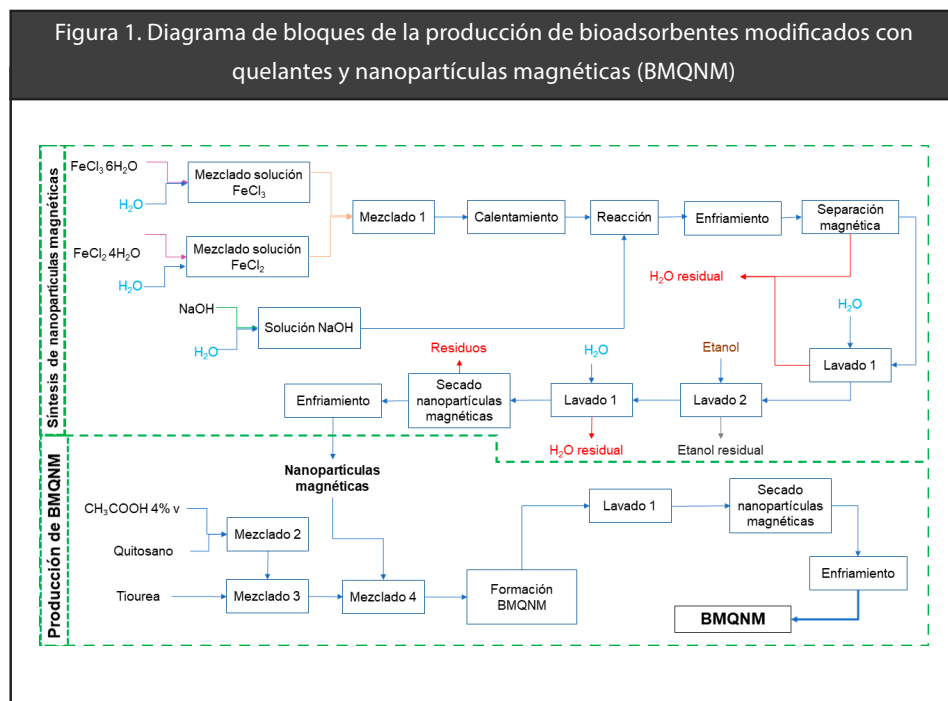
Investigaciones experimentales han demostrado que bioadsorbentes modificados, son eficiente en la remoción de metales pesados (Zhou et al., 2009). No obstante, el comportamiento técnico de estos procesos de producción a escalas mayores a laboratorio no se ha reportado en la literatura para bioadsorbentes modificados con agentes quelantes y nanopartículas magnéticas simultáneamente. Por lo anterior, el presente estudio muestra la simulación del proceso de producción de bioadsorbentes modificados con nanopartículas magnéticas y tiourea como agente quelante, y su evaluación mediante análisis ambiental usando el Algoritmo de reducción de residuos (WAR). Esta metodología brinda información sobre el desempeño global del proceso mediante el cálculo de los PEI (divididos en toxicológicos y atmosféricos), entre otros. Para realizar el análisis, se desarrolló el escalado industrial del proceso de producción de bioadsorbentes modificados utilizando ingeniería de procesos asistida por computador junto con información obtenida de la síntesis a escala de laboratorio de los bioadsorbentes. Se emplearon los balances de masa obtenidos de la simulación para calcular las contribuciones de las categorías de impacto al desempeño ambiental.

2. Metodología

La metodología aplicada en este estudio comprendió las siguientes etapas: (i) simulación de procesos, y (ii) evaluación ambiental. Estas fases se realizaron para evaluar la propuesta de producción industrial de bioadsorbentes modificados con quelantes y nanopartículas magnéticas (BMQNM). Además, se utilizó el software Aspen Plus® para desarrollar la etapa de simulación de procesos.

2.1. Descripción del proceso

Inicialmente, se diseñó el diagrama de bloques para la síntesis de BMQNM (A. González-Delgado et al., 2016). El proceso puede ser dividido en dos subprocesos: (1) Síntesis de nanopartículas magnéticas y (2) Producción de microperlas de quitosano modificados. La Figura 1 representa el diagrama de producción de bioadsorbentes modificados.



2.1.1. Preparación de las nanopartículas magnéticas

Inicialmente se mezclan disoluciones de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente, las disoluciones son calentadas hasta 80°C y mezcladas en un reactor con NaOH para formar magnetita (Ecuación 1). Las nanopartículas obtenidas pasan a una sección de purificación en un separador magnético, donde según las propiedades electromagnéticas de la magnetita es separada por acción de un campo magnético externo. Por último, las nanopartículas son lavadas con agua, etanol y agua, con el fin de estabilizar el pH, para luego ser secadas.



2.1.2. Producción y modificación del bioadsorbente de quitosano

La quitina recuperada del caparazón del camarón es transformada en el bioadsorbente de quitosano mediante desacetilación con NaOH a altas temperaturas (Á. D. González-Delgado et al., 2022). Como primer paso, el quitosano es disuelto en una solución de ácido acético, y posteriormente mezclado con tiourea. Luego, a la mezcla se incorporan las nanopartículas magnéticas. Posteriormente, la mezcla en gel es liberada por medio de goteo en una solución de NaOH con agitación constante hasta que se formen las perlas (Vakili et al., 2016). Por último, se remueve la solución residual de NaOH , las perlas son lavadas hasta pH neutro y secadas hasta masa constante.

2.1.3 Escalamiento del proceso

Para el escalado del proceso se tuvo en cuenta la disponibilidad de la principal materia prima presente en las perlas, que corresponde a residuos de la camaronicultura (caparazones), se diseñaron plantas con capacidad para procesar anualmente 1.746,2 toneladas de quitosano (180,713 kg/h), aproximadamente el 15% del producto obtenido en una planta de fabricación de quitosano a partir de caparazones de camarón que procese el 10% de la producción de camarón en Colombia y países adyacentes como Ecuador, Brasil, Perú y Venezuela (Cogollo-Herrera et al., 2018). Se establecieron flujos objetivos, tomando en cuenta los flujos reportados a nivel

experimental que sirvieron como base para la simulación de los procesos (Figura 1)

Así, inicialmente en Aspen Plus se seleccionaron según la base de datos de sustancias químicas del simulador aquellas que se encontraran involucradas en los procesos. A continuación, se seleccionó el modelo termodinámico, considerando el algoritmo descrito por Carlson (Carlson, 1996), quien sugiere que, de acuerdo a las condiciones de las corrientes y equipos, y sustancias químicas presentes en el sistema, propone un conjunto de modelos apropiados para la predicción de las propiedades termodinámicas, eligiendo ELECNRTL, una modificación del modelo *Non-Random Two Liquids* (NRTL) para electrolitos, debido a la presencia de electrolitos débiles como Ácido acético y fuertes como NaOH y NaCl. Seguidamente se ingresaron las condiciones de las corrientes en cuanto a flujo másico, presión y temperatura, se seleccionaron los equipos necesarios en las diferentes etapas de los procesos y se verificó que los resultados correspondieran con los datos experimentales.

2.2. Análisis ambiental usando el algoritmo WAR

Para la evaluación ambiental el software WARGUI® fue empleado, debido a su acceso libre y su capacidad para cuantificar la velocidad de generación o consumo de PEI [9]. Se tuvieron en cuenta los dos índices del algoritmo para la evaluación. El primer índice, PEI_{salida} , se refiere a los posibles efectos emitidos hacia el ambiente; el PEI_{GEN} trata de los impactos producidos por el proceso, para determinar la eficiencia ambiental interna e de acuerdo con las ecuaciones (1) y (2). A menores valores para estos índices, indica que el proceso tiene menor impacto ambiental.

$$i_{salida}^t \quad i_{salida}^{cp} \quad i_{salida}^{ep} \quad i_{we}^{cp} \quad i_{we}^{ep} \quad \sum_j^{cp} M_j^{(salida)} X_{kj} \quad \sum_j^{ep} M_j^{(salida)} X_{kj} \quad (1)$$

$$i_{generado}^t \quad i_{salida}^{cp} \quad i_{entrada}^{cp} \quad i_{salida}^{ep} \quad i_{entrada}^{ep} \quad i_{we}^{cp} \quad i_{we}^{ep} \quad \sum_j^{cp} M_j^{(salida)} X_{kj} \quad \sum_j^{cp} M_j^{(entrada)} X_{kj} \quad \sum_j^{ep} M_j^{(salida)} X_{kj} \quad (2)$$

La metodología WAR evalúa los impactos ambientales teniendo en cuenta 8 categorías, 4 de ellas relacionadas con efectos atmosféricos y las restantes referidas a efectos toxicológicos. Dentro de los índices de impacto atmosféricos se ubican dos categorías globales, potencial de calentamiento global (GWP) y potencial de agotamiento de ozono (ODP), y dos categorías regionales: potencial de oxidación fotoquímica (PCOP) y potencial de acidificación (AP). Por su parte, los índices de impacto toxicológicos pueden clasificarse en humanos y ecológicos, entre los primeros se encuentran el potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI) y por inhalación o exposición dérmica (HTPE), mientras que los ecológicos corresponden a los potenciales de toxicidad acuático (ATP) y terrestre (TTP) (Young & Cabezas, 1999).

En este trabajo, los datos reportados se obtuvieron teniendo en cuenta el impacto de los productos y la energía. Para ello, se calcularon los impactos totales; luego, los impactos toxicológicos y atmosféricos y, finalmente, el efecto de la fuente energética (gas natural). La cantidad de impactos potenciales globales generados y de salida, fueron obtenidos en términos de masa y tiempo, por cada categoría del algoritmo los cálculos del efecto del tipo de combustible sobre los impactos ambientales de los procesos. Todo ello con el fin de obtener un diagnóstico certero de la viabilidad ambiental del proceso a gran escala.

3. Resultados y discusión

3.1. Simulación del proceso de producción de bioadsorbentes modificados con quelante y nanopartículas magnéticas

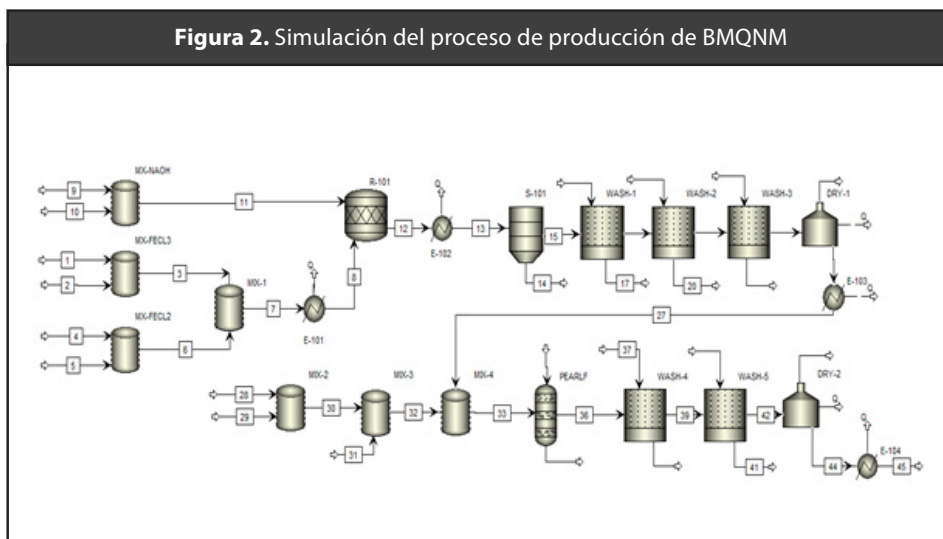
Las figuras 2 y 3 muestran en la primera etapa el proceso de elaboración de nanopartículas magnéticas usando el método de coprecipitación $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los cuales alimentan inicialmente al proceso en relación molar 2:1 (Tao et al., 2008), donde se diluyen en agua. Las soluciones resultantes son mezcladas entre sí mediante agitación mecánica (MIX-1), calentadas a 80°C (Alfaro et al., 2019) y enviadas a un reactor (R-101) donde se añade una solución de NaOH 3M que eleva el PH del medio hasta aproximadamente 12, permitiendo la formación y precipitación de las nanopartículas magnéticas con una conversión del 98% (Yazdani & Edrissi, 2010). El mecanismo de reacción se resume en la Ecuación 1 (Li et al., 2011).

La corriente resultante (corriente 7) es enfriada y enviada a un separador magnético donde se recogen las nanopartículas y se

separan del resto del material. Se lavan en tres etapas con agua y etanol (Yazdani & Edrissi, 2010) para finalmente ser secadas en un horno a 105°C y 1 atm (Bui et al., 2018). Se ha reportado que las nanopartículas magnéticas obtenidas por este método tienen una distribución de tamaño en el rango de 10-500 nm, con una alta pureza (Hadadian et al., 2018).

El esquema de la Figura 2 muestra los equipos seleccionados en la simulación de cada una de las etapas de transformación, así como las principales corrientes de entrada y salida del proceso de producción de BMQNM usando el *software* Aspen Plus V10.

Las unidades de mezclado y preparación de soluciones se simularon en tanques de agitación, se seleccionaron intercambiadores de calor de tubo y coraza para los enfriamientos y calentamientos, la formación de las nanopartículas magnéticas se simuló en un *RStoic* (reactor estequiométrico) considerando que, a partir de datos experimentales, se conocía la naturaleza de las reacciones y el rendimiento de conversión. La separación magnética de las nanopartículas se simuló en un *SSplit* (*Substream Splitter*), ya que el *software Aspen Plus®* no cuenta con esta clase de equipos; no obstante, usando el separador se eliminaron todas impurezas que afectaban la calidad de las nanopartículas producidas. Así mismo, para el secado del quitosano funcionalizado con el agente quelante también se simuló en un *SSplit*. Por su parte, para los lavados también se seleccionaron tanques agitados; el líquido se eliminó inmediatamente del proceso (WASH 1 a 5). Para la simulación de las operaciones de secado se usaron hornos de contacto directo (Dry 1 y 2), los cuales permitieron reducir el contenido de agua en menos del 1%.



Las condiciones a las que se simuló la producción de BMQNM corresponden a 28°C y 1 atm de presión (IDEAM, 2018), exceptuando las etapas de infusión, evaporación, reacción y secado, las cuales requerían de altas temperaturas (entre 80 y 105 °C), sin embargo, se incorporaron después de cada una de estas etapas unidades de enfriamiento para llevar nuevamente las corrientes a condiciones estándar. El modelado y simulación de la producción de BMQNM se realizó a partir del escalado de datos experimentales obtenidos a nivel de laboratorio (A. González-Delgado et al., 2016), diseñando las alternativas para procesar 1746.2 t/año de quitosano manteniendo los balances de masa reportados experimentalmente y obteniendo 2029.89 t/año de BMQNM.

Las condiciones de operación, flujos másicos y composiciones de las principales corrientes del proceso se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales corrientes de proceso para la síntesis de BMQNM

Corrientes	1	4	9	27	29	31	45
Temperatura (°C)	28	28	28	28	28	28	28
Presión (bar)	1	1	1	1	1	1	1
Flujo másico componente (kg/h)							
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
FeCl ₃ * 6H ₂ O	219,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeCl ₂ * 4H ₂ O	0,00	79,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NaOH	0,00	0,00	134,21	0,00	0,00	0,00	0,00
Etanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetita	0,00	0,00	0,00	90,36	0,00	0,00	52,50
NaCl	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Ácido acético	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Quitosano	0,00	0,00	0,00	0,00	180,71	0,00	104,99
Tiourea	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	90,36	52,50
Total	219,30	79,17	134,21	90,42	180,71	90,36	210,07

La simulación de un proceso es verificable por medio del símil de las propiedades fisicoquímicas del producto deseado con datos experimentales reportados en la literatura. Entre los parámetros más importantes, se encuentra el peso molecular promedio (M), ya que es un parámetro que influye en la bioactividad del quitosano. A menor peso molecular generalmente muestra bioactividades

respecto el quitosano de mayor peso molecular. Así, se considera que, el quitosano es de bajo peso molecular cuando $M < 20$ g/mol y de alto peso molecular cuando $M > 120$ g/mol. El peso molecular promedio obtenido durante la simulación fue de 169,038 g/mol, por lo que se considera que el quitosano obtenido para la síntesis de los bioadsorbentes en la biorrefinería es de alto peso molecular. Lo anterior, es determinante para la solubilidad de los adsorbentes en agua, teniendo en cuenta que la solubilidad disminuye de manera proporcional con el valor de M (Kou et al., 2021).

Así, lo deseado para el uso de bioadsorbentes a base de quitosano en la remoción de contaminantes disueltos en agua es que el precursor sea de alto peso molecular, con el fin de facilitar su recuperación con los contaminantes retenidos en su estructura (Qamar et al., 2020). Para el quitosano sintetizado usando el ácido acético para desmineralizar la quitina extraída de caparazones de crustáceos, se han reportado valores de peso molecular de 10 g/mol (Miron et al., 2022), 112 g/mol (Pourmortazavi et al., 2019), y 162,96 g/mol (L. N. Dos Santos et al., 2022). Lo anterior indica que hay una aproximación del 70 % entre los datos obtenidos en la simulación y datos experimentales, lo que indica que la simulación del proceso bajo el concepto de biorrefinería es apropiada para su descripción.

La viscosidad intrínseca del quitosano obtenido se calculó con base en la ecuación de Mark-Houwink:

$$\eta = KM^a \quad (3)$$

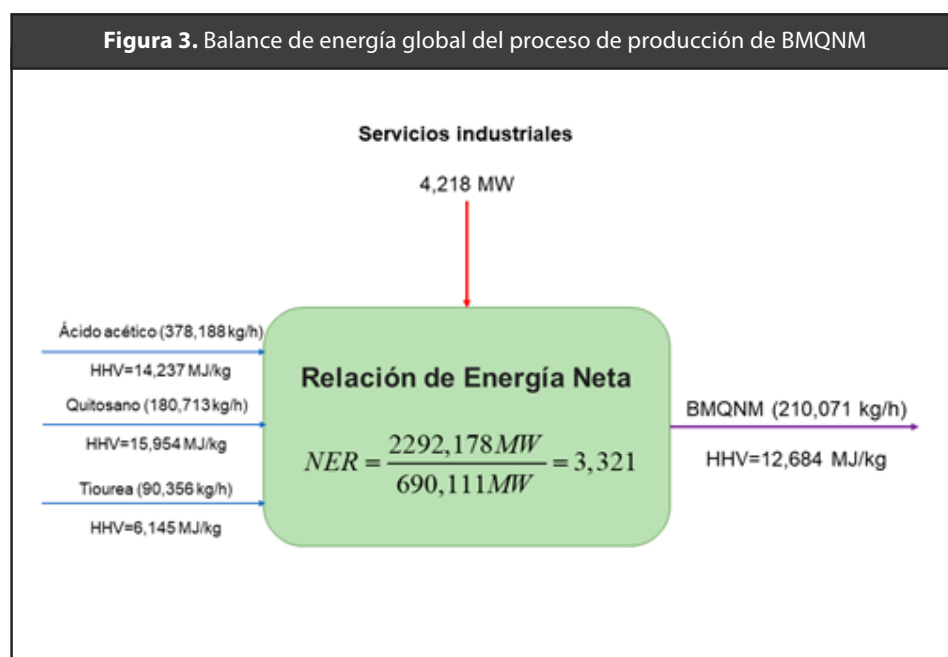
Donde η (dL/g) es la viscosidad intrínseca, K y a son valores constantes que dependen de la naturaleza del polímero y del disolvente, así como de la temperatura, y M es el peso molecular. En este estudio, $K = 0,074$ mL/g y $a = 0,76$ son las constantes empíricas que dependen de la naturaleza del polímero, el solvente y la temperatura (Acosta-Ferreira et al., 2020). A partir del peso molecular obtenido para el producto en la corriente 45 (Figura 2), se encontró que la viscosidad intrínseca tiene un valor de 3.65 dL/g, lo cual es un reflejo del alto peso molecular del polímero obtenido. Valores similares de viscosidad intrínseca se han reportado para quitosano obtenido a partir de animales marinos, tales como el calamar para el que se obtuvo 3.2 dL/g para un peso molecular de 102 g/mol (A. Singh et al., 2019), y 3,6 gL/g cuando se obtuvo a partir de camarón mantis (Yarnpakdee et al., 2022),

mostrando que los resultados de viscosidad intrínseca del presente estudio se encuentran en el rango para los obtenidos de estudios experimentales.

El análisis técnico determina la Relación de Energía Neta (NER por su sigla en inglés) y el rendimiento de producción de la planta. La NER también se calculó de acuerdo con el balance de energía y el poder calorífico superior (HHV) encontrado en la literatura para el quitosano (Simsir et al., 2017) y el de los demás residuos y productos fue calculado a partir de la fórmula de Dulong (Ecuación 4), donde C es carbono, H hidrógeno, O es oxígeno y S es azufre. Los requerimientos energéticos fueron obtenidos del balance de energía arrojado por la simulación.

$$HHV = 0,338 \times C + 1,428 \times \left(H - \frac{O}{8} \right) + 0,095 \times S \quad (4)$$

Como se muestra en la Figura 3, la Relación de Energía Neta se estimó como el cociente entre la producción de energía neta y la entrada de energía neta. Un valor de NER > 1 indica que el sistema tiene una ganancia neta de energía, es decir, la energía entregada para la producción de BMQNM es mayor que la energía obtenida durante su uso.

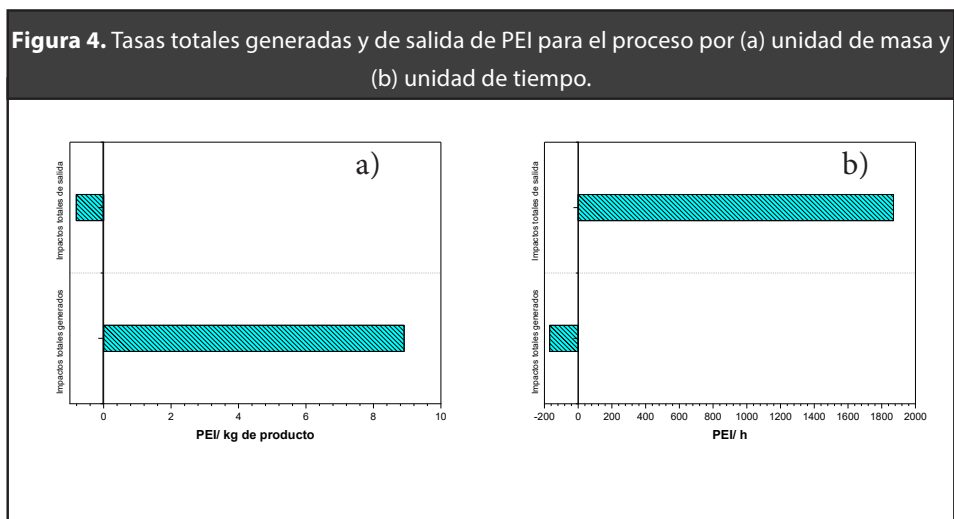


3.2. Evaluación ambiental

El análisis ambiental se realizó considerando la contribución de las corrientes de productos y las fuentes de energía dentro del proceso. Los compuestos $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, quitosano y magnetita no se existen en la base de datos del *software* por lo que se consultaron los valores de las diferentes categorías de impacto en las fichas de seguridad de los compuestos y agregarlos a WARGUI. Una vez agregados los compuestos a la base de datos de WARGUI, se procedió a agregar las corrientes de entrada y salida, además del flujo de calor neto de cada proceso. Los resultados obtenidos para las cuatro topologías se presentan a continuación, es pertinente aclarar que los datos reportados se obtuvieron teniendo en cuenta el impacto de los productos y la energía.

3.2.1. Análisis de impacto ambiental potencial total

Las alternativas de producción de bioadsorbentes fueron evaluadas desde el punto de vista ambiental usando la metodología WAR.



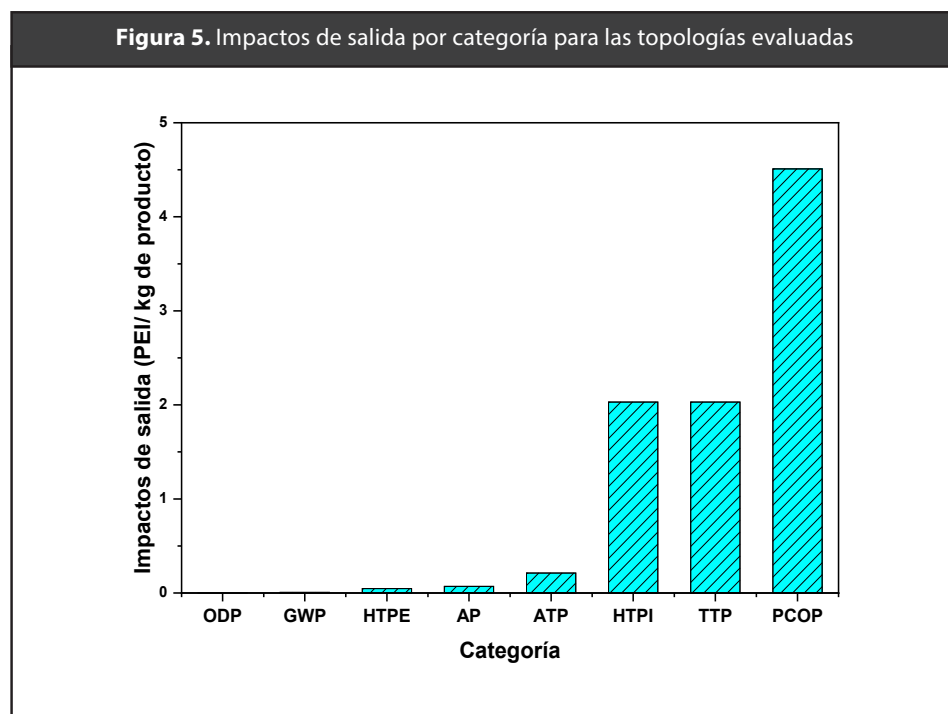
La Figura 4 muestra los potenciales impactos ambientales totales. Se obtuvo un impacto con valor negativo de -0.81 PEI/kg de producto, evidenciando que las corrientes de productos finales cuentan con menores PEI respecto a las corrientes de alimentación, al tener un balance ambiental negativo, el proceso es ambientalmente beneficioso (Arteaga-Díaz et al., 2018). Lo anterior puede deberse a la reacción de síntesis de las nanopartículas de magnetita, debido a que este material posee potenciales impactos ambientales

considerablemente más bajos que los cloruros de hierro utilizados como reactivos, siendo esta diferencia más marcada para las categorías de impacto HTPI, HTPE y TTP. Todo lo anterior confiere a los procesos cierto grado de beneficio en términos ambientales al consumir impactos potenciales.

Se obtuvo un valor positivo de PEI de 1870 PEI/h, consistente con lo reportado por Meramo et y colaboradores (2019) para la producción de bioadsorbente funcionalizado con nanopartículas de TiO₂, para el cual se encontraron impactos totales cercanos a 4.000 PEI/h para la producción de 2.242 t/año de microperlas. En general, los bioadsorbentes modificados con magnetita exhibieron un mejor desempeño ambiental en comparación a los modificados con TiO₂ debido a que este último manifiesta PEI generados con valores positivos, indicando que durante dicho proceso si se genera impactos mientras que para los bioadsorbentes modificados con quelantes y nanopartículas magnéticas los impactos son consumidos.

3.2.2. Análisis de impactos toxicológicos y atmosféricos

Una de las ventajas de la metodología WAR es que permite evaluar y comparar diferentes alternativas de proceso, aunque estas posean diferentes capacidades de producción (K. Moreno-Sader et al., 2019).



A partir de la Figura 4 se puede decir que el PCOP sobresale como la categoría de mayor impacto con la generación de alrededor del 50 y 75% de los impactos totales para el proceso. La Tabla 2 reporta el puntaje asignado por el *software* WARGUI a cada compuesto para las diferentes categorías de impacto. Evidenciando que el impacto del PCOP se encuentra relacionado con el uso de etanol en el lavado 2. En este sentido, una alternativa para reducir el impacto en esta categoría involucra el reemplazo del etanol por otro solvente con menor impacto ambiental o su reúso en el segundo lavado con el fin de disminuir el requerimiento de etanol fresco y el desecho de este compuesto.

Tabla 3. Puntaje de impactos ambientales normalizados de los compuestos por categoría de impacto para la producción de BMQNM

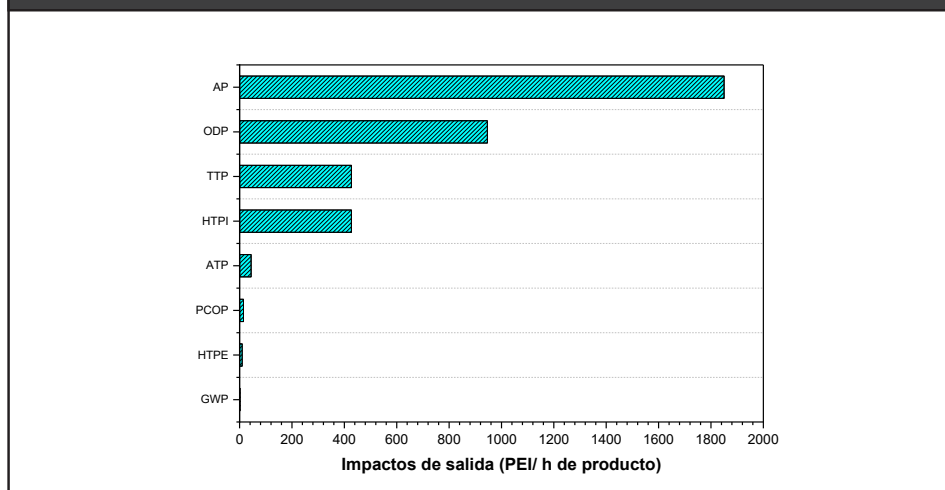
Compuesto	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP
Agua	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
FeCl ₂ 4H ₂ O	0.202	0.239	0.202	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
FeCl ₃ 6H ₂ O	0.382	0.034	0.382	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
NaOH	0.106	0.120	0.106	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
Etanol	0.042	0.000	0.042	0.000	0.000	0.000	0.469	0.000
NaCl	0.125	0.000	0.125	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ácido acético	0.107	0.010	0.107	0.005	0.000	0.000	0.216	0.000
Quitosano	0.038	0.000	0.038	0.233	0.000	0.000	0.000	0.000
Tiourea	3,011	0.000	3,011	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Magnetita	0.038	0.024	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Na ₂ SO ₄	0.107	0.000	0.107	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al(OH) ₃	0.094	0.017	0.094	3,604	0.000	0.000	0.000	0.000
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.195	0.018	0.195	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000

En términos generales, las categorías relacionadas con impactos toxicológicos (HTPI, HTPE, TTP y ATP) presentaron menores valores que las categorías relacionadas con impactos atmosféricos (GWP, ODP, PCOP y AP). Es importante resaltar que la HTPI y TTP, categorías que se encuentran asociadas a la dosis letal media (LD₅₀) de los compuestos involucrados en el proceso son las que presentan mayor impacto; este valor es considerablemente bajo para la tiourea originando un impacto ambiental mayor para estas categorías en comparación a las demás sustancias involucradas en el proceso, lo que explica el mayor aporte de estas categorías para el proceso.

3.2.3. Efecto de la fuente de energía

Este enfoque se desarrolló evaluando el gas natural como fuente energética, y su contribución en cada categoría de impacto según el algoritmo WAR. Se seleccionó gas natural debido a que es el combustible de origen fósil que menor impacto ambiental genera por el consumo energético. Sin embargo, la contribución de la inclusión de energía a los impactos totales es poco significativa para los procesos a nivel general y para las categorías individualmente como se muestra en la Figura 5, con excepción de los potenciales de calentamiento global (GWP=1,43 PEI/ h de producto), de agotamiento de ozono (ODP =946 PEI/ h de producto) y de acidificación (AP=1850 PEI/ h de producto), las cuales se encuentran definidas completamente por la contribución de la energía, esto se debe a que la combustión del gas natural genera dióxido de carbono y también a la presencia de compuestos azufrados en la corriente de gas. Se encontró que el proceso cuenta con impactos generados negativos, lo cual implica que en términos generales, internamente en vez de generar impactos los consumen (K. Moreno-Sader et al., 2019). Se ha reportado previamente para el proceso de producción de bioadsorbentes de quitosano funcionalizados con magnetita-TiO₂ cuando se usan diferentes combustibles como fuente de energía que el gas es el combustible recomendado para el proceso de producción de los bioadsorbentes, debido a que produce menos impactos porque tiene menos presencia de compuestos nitrogenados y azufrados, generando menos posibilidad de lluvia ácida (Aguilar Vásquez & González-Delgado, 2021).

Figura 6. Contribución por masa y energía en los impactos de salida para la producción de BMQNM



4. Conclusión

Se realizó la simulación de procesos y el análisis ambiental asistido por computadora para el escalamiento industrial de la producción de bioadsorbentes modificados con quelantes y nanopartículas magnéticas (BMQNM). Desde el punto de vista técnico, el proceso es competitivo, considerando los rendimientos y la distribución del producto. El rendimiento de la producción industrial de bioadsorbentes modificados con quelantes y nanopartículas magnéticas fue de 1.16 kg/ k de quitosano, mientras el NER alcanzado fue de 3.3, indicando que el proceso fue diseñado de manera apropiada. La evaluación ambiental reveló que el proceso tuvo un desempeño moderado-bueno con preocupaciones menores relacionadas con algunas sustancias involucradas en el proceso que representan una fuente de toxicidad acuática. Toxicológica y atmosféricamente, se encontró que las categorías HTPI y TTP presentaron los índices más altos de PEI, lo que se atribuye al manejo de sustancias como $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiourea. En este sentido, el etanol tuvo efectos en las categorías atmosféricas, alcanzando la categoría PCOP una contribución de aproximadamente el 70% a los impactos ambientales a partir de estas fuentes. El proceso genera menos impactos ambientales que procesos similares como la producción de bioadsorbentes modificados con nanopartículas de TiO_2 y magnetita- TiO_2 (1870 PEI/h vs 4000 PEI/h vs 4970 PEI/h, respectivamente).

5. Referencias

- Acosta-Ferreira, S., Castillo, O. S., Madera-Santana, J. T., Mendoza-García, D. A., Núñez-Colín, C. A., Grijalva-Verdugo, C., Villa-Lerma, A. G., Morales-Vargas, A. T., & Rodríguez-Núñez, J. R. (2020). Production and physicochemical characterization of chitosan for the harvesting of wild microalgae consortia. *Biotechnology Reports*, 28, e00554. <https://doi.org/10.1016/j.BTRE.2020.E00554>
- Aguilar Vásquez, E., & González-Delgado, Á. (2021). Evaluación ambiental de la producción de microperlas de quitosano modificadas con TiO_2 y magnetita usando el algoritmo de reducción de residuos (WAR). *Revista ION*, 34(1), 121–136. <https://doi.org/10.18273/revion.v34n1-2021010>
- Alfaro, I., Molina, L., González, P., Gaete, J., Valenzuela, F., Marco, J. F., Sáez, C., & Basualto, C. (2019). Silica-coated magnetite nanoparticles functionalized with betaine and their use as an adsorbent for Mo(VI) and Re(VII) species from acidic aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 78, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.002>
- Arteaga-Díaz, S., Sanjuan-Acosta, M. J., & González-Delgado, Á. (2018). Computer-aided environmental evaluation of bioethanol production from empty palm fruit bunches using oxalic acid pretreatment and molecular sieves. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 2113–2118. <https://doi.org/10.3303/CET1870353>

- Asab, G., Zereffa, E. A., & Abdo Seghne, T. (2020). Synthesis of Silica-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles by Microemulsion Method: Characterization and Evaluation of Antimicrobial Activity. *International Journal of Biomaterials*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/4783612>
- Bilal, M., Ihsanullah, I., Younas, M., & Ul Hassan Shah, M. (2021). Recent advances in applications of low-cost adsorbents for the removal of heavy metals from water: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 278, 119510. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119510>
- Bui, T. Q., Ton, S. N. C., Duong, A. T., & Tran, H. T. (2018). Size-dependent magnetic responsiveness of magnetite nanoparticles synthesised by co-precipitation and solvothermal methods. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(1), 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2017.11.002>
- Carlson, E. C. (1996). Don't Gamble With Physical Properties. *Chemical Engineering Progress*, October, 35–46.
- Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S. H., & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>
- Cogollo-Herrera, K., Bonfante-Álvarez, H., De Ávila-Montiel, G., Barros, A. H., & González-Delgado, Á. D. (2018). Techno-economic sensitivity analysis of large scale chitosan production process from shrimp shell wastes. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 2179–2184. <https://doi.org/10.3303/CET1870364>
- Dos Santos, L. N., Santos, A. S., Dantas, K. D. G. F., & Ferreira, N. R. (2022). Adsorption of Cu (II) Ions Present in the Distilled Beverage (Sugar Cane Spirit) Using Chitosan Derived from the Shrimp Shell. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 573, 14(3), 573. <https://doi.org/10.3390/POLYM14030573>
- González-Delgado, A., Cartagena, U. de, & SENA, S. N. de A. (2016). *Remoción de Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), presentes en aguas costeras de la bahía de Cartagena mediante la utilización de exoesqueleto de camarón como fuente de bioadsorbentes modificados con nanopartículas* (p. 30).
- González-Delgado, Á. D., Moreno-sader, K. A., & Martínez-Consuegra, J. D. (2022). *Biorrefinación sostenible del camarón : desarrollos desde la Ingeniería de Procesos Asistida por Computador*.
- Hadadian, Y., Sampaio, D. R. T., Ramos, A. P., Carneiro, A. A. O., Mozaffari, M., Cabrelli, L. C., & Pavan, T. Z. (2018). Synthesis and characterization of zinc substituted magnetite nanoparticles and their application to magneto-motive ultrasound imaging. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465(May), 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.069>
- IDEAM. (2018). Características Climatológicas De Ciudades Principales Y Municipios Turísticos. *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales*, 48. <https://doi.org/http://www.ideam.gov.co/documents/21021/21789/1Sitios+turisticos2.pdf/cd4106e9-d608-4c29-91cc-16bee9151ddd>
- Karimi, M. H., Mahdavinia, G. R., Massoumi, B., Baghban, A., & Saraei, M. (2018). Ionically crosslinked magnetic chitosan/ κ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.102>
- Kou, S. (Gabriel), Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
- Li, J. L., Li, D. C., Zhang, S. L., Cui, H. C., & Wang, C. (2011). Analysis of the factors affecting the magnetic characteristics of nano-Fe₃O₄ particles. *Chinese Science Bulletin*, 56(8), 803–810. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4126-z>
- Meramo-Hurtado, S., Urbina-Suaréz, N., & González-Delgado, Á. (2019). Computer-aided environmental and exergy analyses of a large-scale production of chitosan microbeads modified with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, 237, 117804. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117804>

- Miron, A., Sarbu, A., Zaharia, A., Sandu, T., Iovu, H., Fierascu, R. C., Neagu, A.-L., Chiriac, A.-L., & Iordache, T.-V. (2022). A Top-Down Procedure for Synthesizing Calcium Carbonate-Enriched Chitosan from Shrimp Shell Wastes. *Gels*, *8*(11), 742. <https://doi.org/10.3390/GELS8110742>
- Moreno-Sader, K. A., Martínez-Consuegra, J., & González-Delgado, Á. D. (2021). An integrated biorefinery approach via material recycle/reuse networks for the extraction of value-added components from shrimp: Computer-aided simulation and environmental assessment. *Food and Bioproducts Processing*, *127*, 443–453. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2021.04.003>
- Moreno-Sader, K., Meramo-Hurtado, S., & González-Delgado, A. (2019). Computer-aided environmental and exergy analysis as decision-making tools for selecting bio-oil feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *112*(February), 42–57. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.044>
- Niculescu, A. G., Chircov, C., & Grumezescu, A. M. (2022). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, *199*, 16–27. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2021.04.018>
- Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Techno-economic evaluation and sensitivity analysis of a conceptual design for supercritical water gasification of soybean straw to produce hydrogen. *Bioresource Technology*, *331*, 125005. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125005>
- Pereira da Silva, A. K., Cardoso, A., Benício de Sá Filho, E., Monteiro Cordeiro de Azeredo, H., Freire, F., Casimiro Filho, F., & Brito de Figueirêdo, M. C. (2021). Integrating life cycle assessment in early process development stage: The case of extracting starch from mango kernel. *Journal of Cleaner Production*, *321*, 128981. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128981>
- Pourmortazavi, S. M., Sahebi, H., Zandavar, H., & Mirsadeghi, S. (2019). Fabrication of Fe₃O₄ nanoparticles coated by extracted shrimp peels chitosan as sustainable adsorbents for removal of chromium contaminates from wastewater: The design of experiment. *Composites Part B: Engineering*, *175*(June), 107130. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107130>
- Qamar, S. A., Ashiq, M., Jahangeer, M., Riasat, A., & Bilal, M. (2020). Chitosan-based hybrid materials as adsorbents for textile dyes—A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, *2*, 100021. <https://doi.org/10.1016/J.CSCEE.2020.100021>
- Qiu, N., Liu, Y., Xiang, M., Lu, X., Yang, Q., & Guo, R. (2018). A facile and stable colorimetric sensor based on three-dimensional graphene/mesoporous Fe₃O₄ nanohybrid for highly sensitive and selective detection of p-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *266*, 86–94. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2018.03.059>
- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress on Polymer Science*, *31*, 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- Santos, V. P., Marques, N. S. S., Maia, P. C. S. V., de Lima, M. A. B., Franco, L. de O., & de Campos-Takaki, G. M. (2020). Seafood Waste as Attractive Source of Chitin and Chitosan Production and Their Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, *21*(12), 1–17. <https://doi.org/10.3390/IJMS21124290>
- Simsir, H., Eltugral, N., & Karagoz, S. (2017). Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization. *Bioresource Technology*, *246*, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.018>
- Singh, A., Benjakul, S., & Prodpran, T. (2019). Ultrasound-Assisted Extraction of Chitosan from Squid Pen: Molecular Characterization and Fat Binding Capacity. *Journal of Food Science*, *84*(2), 224–234. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14439>
- Singh, S., Negi, T., Sagar, N. A., Kumar, Y., Tarafdar, A., Sirohi, R., Sindhu, R., & Pandey, A. (2022). Sustainable processes for treatment and management of seafood solid waste. *Science of The Total Environment*, *817*, 152951. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.152951>

- Soares, S. F., Fernandes, T., Trindade, T., & Daniel-da-Silva, A. L. (2019). Recent advances on magnetic biosorbents and their applications for water treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 18(1), 151–164. <https://doi.org/10.1007/S10311-019-00931-8>
- Tao, K., Dou, H., & Sun, K. (2008). *Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence*. 320, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.051>
- Teixeira-Costa, B. E., & Andrade, C. T. (2021). Chitosan as a Valuable Biomolecule from Seafood Industry Waste in the Design of Green Food Packaging. *Biomolecules*, 11(11), 1599. <https://doi.org/10.3390/BIOM11111599>
- Vakili, M., Rafatullah, M., Ibrahim, M. H., & Abdullah, A. Z. (2016). Preparation of Chitosan Beads for the Adsorption of Reactive Blue 4 from Aqueous Solutions. *Iranica Journal of Energy and Environment, January*. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2016.07.02.06>
- Yarnpakdee, S., Kaewprachu, P., Jaisan, C., Senphan, T., Nagarajan, M., & Wangtueai, S. (2022). Extraction and Physico-Chemical Characterization of Chitosan from Mantis Shrimp (*Oratosquilla nepa*) Shell and the Development of Bio-Composite Film with Agarose. *Polymers*, 14(19), 3983. <https://doi.org/10.3390/POLYM14193983>
- Yazdani, F., & Edrissi, M. (2010). Effect of pressure on the size of magnetite nanoparticles in the coprecipitation synthesis. *Materials Science & Engineering B*, 171(1–3), 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.077>
- Young, D. M., & Cabezas, H. (1999). Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, 23, 1477–1491.
- Zhou, L., Liu, J., & Liu, Z. (2009). Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.030>
- Zuorro, A., Moreno-Sader, K. A., & González-Delgad, Á. D. (2021). Inherent Safety Analysis and Sustainability Evaluation of Chitosan Production from Shrimp Exoskeleton in Colombia. *Water*, 13(4), 553. <https://doi.org/10.3390/W13040553>