



Revista ION

ISSN: 0120-100X

ISSN: 2145-8480

revistaion@gmail.com

Universidad Industrial de Santander

Colombia

Aguilar Vásquez, Eduardo; González-Delgado, Ángel  
**Evaluación ambiental de la producción de microperlas de quitosano modificadas  
con TiO<sub>2</sub> y magnetita usando el algoritmo de reducción de residuos (WAR)**

Revista ION, vol. 34, núm. 1, 2021, Enero-Junio, pp. 121-136

Universidad Industrial de Santander

Bucaramanga, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=342068398011>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso  
abierto

# Evaluación ambiental de la producción de microperlas de quitosano modificadas con $\text{TiO}_2$ y magnetita usando el algoritmo de reducción de residuos (WAR)

Eduardo Aguilar Vásquez; Ángel González-Delgado\*

Universidad de Cartagena, Grupo de Investigación de Nanomateriales e Ingeniería Asistida por Computadora (NIPAC), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Av. Del Consulado Calle 30 No. 48-152.

\*agonzalezd1@unicartagena.edu.co

*Fecha recepción: mayo 1 de 2020*

*Fecha aceptación: septiembre 12 de 2020*

## Resumen

En la actualidad, los bioadsorbentes modificados con nanopartículas han tomado relevancia como posible opción en el tratamiento de aguas contaminadas debido a su bajo costo, abundancia natural y alta eficiencia. Se han diseñado procesos a escala industrial para producir microperlas modificadas de quitosano; sin embargo, estos deben ser analizados bajo criterios de sostenibilidad antes de una posible implementación. En este trabajo se evaluó el desempeño ambiental de un proceso a escala industrial usando el algoritmo WAR, que sirva como sustento para posibles proyectos económicos. Se simuló el proceso usando el software Aspen Plus® para obtener información del proceso como flujos másicos y energéticos. La evaluación se realizó utilizando el software WARGUI. Se cuantificó el Impacto potencial ambiental (PEI) de cuatro casos de estudio mediante cuatro enfoques de impactos. Este análisis arrojó valores negativos en los PEI totales generados y se encontraron valores de tasa hasta 5740 PEI/h para la tasa de PEI de salida. En las categorías toxicológicas no hubo valores apreciables (entre -212 y -1,21 PEI/h) para ningún caso debido a la baja presencia de sustancias tóxicas en el proceso. En las categorías atmosféricas, los PEI se deben mayormente al uso de combustibles. El gas natural tuvo el mejor desempeño ambiental reportando bajos valores para las tasas de PEI de generación y salida (-308, 4970 PEI/h, respectivamente). Debido a lo anterior, es posible afirmar que el proceso tiene un desempeño ambiental aceptable.

**Palabras clave:** Algoritmo WAR; Nanopartículas; Quitosano; Análisis Ambiental; Producción.

# Environmental assessment for production of modified chitosan microbeads with $\text{TiO}_2$ and magnetite using waste reduction algorithm (WAR)

## Abstract

Nowadays, bioadsorbents modified with nanoparticles have become relevant as a possible option in the treatment of contaminated water due to its low cost, natural abundance and high efficiency. Industrial scale processes have been designed to produce modified chitosan microbeads. However, they must be analyzed under sustainability criteria before a possible implementation. In this work, the environmental performance of a process on an industrial scale was evaluated using the WAR algorithm, which serves as a basis for possible economic projects. The process was simulated using Aspen Plus® software to obtain process information such as mass and energy flows. The evaluation was carried out using the WARGUI software. The Potential Environmental Impact (PEI) of four case studies was quantified using four impact approaches. This analysis yielded negative values in the total PEIs generated and rate values up to 5740 PEI/h were found for the exit PEI rate. In the toxicological categories there were no appreciable values (between -212 and -1.21 PEI/h) for any case due to the low presence of toxic substances in the process. In the atmospheric categories, PEIs are mainly due to the use of fuels. Natural gas had the best environmental performance reporting low values for the generation and output PEI rates (-308, 4970 PEI/h, respectively). Due to the above, it is possible to affirm that the process has an acceptable environmental performance.

**Keywords:** WAR algorithm; Nanoparticles; Chitosan; Environmental Analysis; Production.

# Avaliação ambiental para a produção de microesferas de quitosana modificadas com $\text{TiO}_2$ e magnetita usando o algoritmo de redução de resíduos (WAR)

## Resumo

Atualmente, os bioadsorventes modificados por nanopartículas têm se tornado relevantes como uma possível opção no tratamento de águas poluídas devido ao seu baixo custo, abundância natural e alta eficiência. Os processos em escala industrial foram projetados para produzir microesferas de quitosana modificadas. Porém, estes devem ser analisados sob critérios de sustentabilidade antes de uma possível implementação. Neste trabalho, o desempenho ambiental de um processo em escala industrial foi avaliado por meio do algoritmo WAR, que serve de base para possíveis projetos econômicos. O processo foi simulado usando o software Aspen Plus® para obter informações do processo, como fluxos de massa e energia. A avaliação foi realizada no software WARGUI. O Impacto Ambiental Potencial (PEI) de quatro estudos de caso foi quantificado usando quatro abordagens de impacto. Essa análise gerou valores negativos no total de PEIs gerados. Valores de taxa de até 5740 PEI/h foram encontrados para a taxa de saída do PEI. Nas categorias toxicológicas não houve valores apreciáveis (entre -212 e -1,21 PEI/h) para nenhum caso devido à baixa presença de substâncias tóxicas no processo. Nas categorias atmosféricas, os PEIs são devidos principalmente ao uso de combustíveis. O gás natural teve o melhor desempenho ambiental relatando valores baixos para as taxas de PEI de geração e saída (-308, 4970 PEI/h, respectivamente). Diante do exposto, pode-se afirmar que o processo apresenta um desempenho ambiental aceitável.

**Palavras-chave:** Algoritmo WAR; Nanopartículas; Quitosana; Análise Ambiental; Produção.

## Introducción

El agua es una necesidad fundamental para la vida, todos los organismos vivos la requieren para un sinnúmero de procesos orgánicos y los seres humanos para un sinnúmero de actividades económicas; pero, debido a problemas asociados con el cambio climático, la gestión ineficiente del agua, y la contaminación antropogénica, ha generado un crecimiento en la preocupación por este recurso en el mundo. El aumento de la industrialización ha sido un factor crucial en el crecimiento del estrés sobre el agua; aunque ha permitido el desarrollo en el mundo, paralelamente ha propiciado un aumento exponencial en el uso del agua y la emisión de grandes cantidades de aguas residuales. [1]. Estas actividades generan aguas residuales que contienen contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Algunos de los contaminantes comunes son los fenoles, colorantes, detergentes, insecticidas, pesticidas y metales pesados, ocasionando contaminación orgánica generalizada, contaminación tóxica y eutrofización, junto con una severa destrucción ecológica del medio ambiente [2]. Por eso, se volvió fundamental tratar las aguas residuales para la eliminar o reducir sus contaminantes antes de descargarlas. Existen distintos métodos para el tratamiento de aguas residuales; las características y complejidad de las operaciones son variables. Como la coagulación, los procesos con membranas, la adsorción, la diálisis, la flotación de espuma, la ósmosis, la degradación fotocatalítica y los métodos biológicos. Sin embargo, el uso generalizado de estas tecnologías a veces está restringido debido a sus desventajas económicas relacionadas con equipos caros, complejidades en sus operaciones y requisitos de mano de obra especializada [3]. Muchas industrias evitan estos métodos de tratamiento de aguas residuales debido a sus desventajas económicas, por lo tanto, descargan aguas residuales no tratadas en los cuerpos de agua [4]. La adsorción es preferible a otras técnicas de tratamiento de aguas residuales, en criterios de costo inicial, flexibilidad, facilidad de operación y efectividad frente a una amplia gama de contaminantes. En la actualidad, se reconoce que la adsorción con bioadsorbentes de bajo costo es un método potencialmente efectivo y económico para la descontaminación del agua.

Los polímeros naturales han generado interés, debido a su similitud estructural con las macromoléculas biológicas, son fácilmente reconocibles por el ambiente y, por lo tanto, se

metabolizan fácilmente a residuos que no son tóxicos y se eliminan naturalmente [5]. En los que se encuentran el quitosano, que ha ganado gran atención como bioadsorbente efectivo debido al bajo costo comercial en comparación con el carbón activado [6], debido a que se puede producir a partir de residuos orgánicos de crustáceos marinos [7]. Su eficiencia de remoción de compuestos altamente tóxicos es igual o mayor a la del carbón y su capacidad de regeneración es alta [8]. Este es un polímero de carbohidratos natural y modificado derivado del componente de quitina [9], el segundo polisacárido natural más grande que se encuentra en los caparazones de organismos vivos como cangrejos, langostas, camarones e insectos, y es un material bioactivo importante debido a sus propiedades únicas, además de la biocompatibilidad, la biodegradabilidad y su disponibilidad. La presencia de grupos amino, hidroxilo y enlaces glucósidos en su estructura, le da a este polímero muchas propiedades peculiares, como alta reactividad, flexibilidad en su cadena, solubilidad en el agua las más importantes, la capacidad policationica del quitosano, que es fundamental para la bioadhesión, la mejora de la absorción [10], es capaz de producir eficientemente varios complejos con iones metálicos que a menudo se usan para eliminar metales pesados en el tratamiento de aguas residuales; y la segunda, la habilidad de modificar sus características mecánicas, químicas y biológicas [11]. La modificación de la estructura química permite mejorar la interacción y selectividad del polímero con otros compuestos, tales como iones metálicos, compuestos orgánicos, entre otros. Estas se pueden realizar mediante métodos físicos o químicos. [12]. Una de las principales modificaciones que se hacen al quitosano es añadirle un conjunto de diferentes nanopartículas como el  $\text{TiO}_2$ , magnetita, entre otras [13]. Es bien sabido sus excelentes capacidades como adsorbentes, debido a su área de superficie específica extremadamente alta y sus imperfecciones superficiales reducidas, tienen características químicas, físicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, biológicas singulares, además de su capacidad de ser regenerados. Sin embargo, estas poseen poca movilidad, pero al tener un soporte orgánico como el quitosano se presenta una mejora sustancial [14]. Diferentes formas de quitosano se han preparado y examinado como las membranas, microesferas, perlas de gel y películas para la eliminación de

diversos contaminantes como aceites, grasas, metales pesados y partículas que se encuentran en el agua [15]. Las nuevas tendencias en el mundo sobre sostenibilidad, sobre como el ser humano se relaciona con el ambiente que lo rodea, han hecho necesario empezar a producir al mínimo de residuos y reutilizando al máximo la energía, materias primas y desechos. También teniendo en cuenta aspectos de seguridad, económicos y sociales [16]. En el caso de las microperlas de quitosano modificadas con nanopartículas, se han presentado investigaciones recientes como: la identificación de materiales aptos para producir quitosano, como a partir de subproductos y descartes (cabezas, colas, pieles, escamas, vísceras, huesos vertebrales y conchas) de la industria de procesamiento de mariscos, siendo estos materiales, fuente de materiales quitinosos [17]. También el estudio de las rutas químicas posibles y las condiciones óptimas para obtener valoraciones significativas para la producción a escala masiva [18]. El uso de herramientas computacionales para generar análisis exergéticos y análisis ambientales a diseños de procesos para producir quitosano [19], las nanopartículas [17,18], y los procesos de manufactura de microperlas modificadas con magnetita,  $\text{TiO}_2$  o tiourea [19-21], mostrando buenos resultados en la parte ambiental, pero moderados en la parte exergética de los procesos.

### Evaluación ambiental mediante el algoritmo de reducción de residuos (WAR)

El algoritmo de reducción de residuos o WAR (siglas en ingles), es un sistema basado en métricas o indicadores como medidas cuantitativas para cuestiones de sostenibilidad, como el uso de materias, las ganancias y el impacto ambiental [22]. El algoritmo WAR es una herramienta para evaluar el desempeño ambiental de un proceso y puede usarse en cualquier etapa de diseño o en la actualización de un proceso. No representa

el ciclo de vida completo del producto, solo la etapa de fabricación de los productos químicos [23], esto hace que se necesiten pocos datos del proceso para su realización. El algoritmo WAR utiliza los balances de materiales y energía, en combinación con la información de las especies químicas y la energía [24], mediante un balance de impacto potencial ambiental (PEI). Este PEI se define como el efecto que la materia y energía tendrían si se emitieran directamente al ambiente, tiene una naturaleza probabilística [25] y presenta desviaciones en escenarios específicos. Estos PEI son cuantificados a partir de cantidades medibles como los caudales, la composición de flujo y entre otros [26]. El balance de impactos se aplica para el proceso químico y la producción de energía para el mismo.

Este balance establece que el impacto ambiental potencial puede ingresar al sistema, salir del sistema, generarse dentro del sistema y acumularse dentro del sistema. Esta expresión genera una serie de índices [27], que son el de generación de posibles impactos ambientales y el índice de salida de posibles impactos ambientales, a su vez cada uno de los índices anteriores, pueden ser expresados de dos formas diferentes: para el de salida, se presentan la tasa total de producción de impacto y la producción de impacto total por masa de productos, estos índices permiten comparar procesos alternativos en términos de su efecto potencial sobre el medio ambiente externo al proceso [28]; de manera similar para el de generación, están la tasa total de generación de impacto y el impacto total generado por masa de producto, estos nos permiten comparar diferentes procesos en términos de su generación de nuevos impactos ambientales potenciales dentro del proceso [29]. Los diseños con más valores bajos de índice PEI representan una mejor eficiencia ambiental.

Los índices del algoritmo WAR se calculan con las ecuaciones siguientes (1)-(4).

$$i_{out}^{(t)} = i_{out}^{(cp)} + i_{out}^{(ep)} + i_{we}^{(cp)} + i_{we}^{(ep)} = \sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k \quad (1)$$

$$\hat{i}_{out}^{(t)} = \frac{i_{out}^{(cp)} + i_{out}^{(ep)} + i_{we}^{(cp)} + i_{we}^{(ep)}}{\sum_P PP} = \frac{\sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k}{\sum_P PP} \quad (2)$$

$$i_{gen}^{(t)} = i_{out}^{(cp)} - i_{in}^{(cp)} + i_{out}^{(ep)} - i_{in}^{(ep)} + i_{we}^{(cp)} + i_{we}^{(ep)} = \sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k - \sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(in)} \sum_k X_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k \quad (3)$$

$$\hat{i}_{gen}^{(t)} = \frac{i_{out}^{(cp)} - i_{in}^{(cp)} + i_{out}^{(ep)} - i_{in}^{(ep)} + i_{we}^{(cp)} + i_{we}^{(ep)}}{\sum_P PP} = \frac{\sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k - \sum_j^{cp} \dot{M}_j^{(in)} \sum_k X_{kj} \Psi_k + \sum_j^{ep-g} \dot{M}_j^{(out)} \sum_k X_{kj} \Psi_k}{\sum_P PP} \quad (4)$$

Donde  $i_{out}^{(cp)}$  y  $i_{in}^{(cp)}$  son las tasas de salida y entrada de PEI al sistema debido a las interacciones químicas,  $i_{out}^{(ep)}$  y  $i_{in}^{(ep)}$  son las tasas de salida y entrada de PEI al sistema debido a la generación de energía en el sistema,  $i_{we}^{(ep)}$  y  $i_{ve}^{(cp)}$  son los PEI de salida del sistema como resultado de la energía desperdiciada debido a la generación energética y el proceso químico.  $M_j^{(in)}$  y  $M_j^{(out)}$  son las tasas de entrada y salida de flujo másico de la corriente  $j$ ,  $X_k$  es la fracción másica del componente  $k$  en la corriente  $j$ ,  $\psi_k$  es el potencial de impacto ambiental general de la sustancia  $k$  y  $\psi$  es el flujo másico del producto  $P_p$  [20].

El algoritmo considera ocho categorías de impacto ambiental para el cálculo de los índices de PEI. Estas categorías se dividen en dos áreas generales de interés con cuatro categorías en cada área: impactos atmosféricos e impactos toxicológicos.

#### Potencial de calentamiento global (GWP).

(se determina comparando la medida en que una unidad de masa de un químico absorbe la radiación infrarroja durante su vida útil atmosférica, con la medida en que el  $CO_2$  absorbe la radiación infrarroja durante ese mismo tiempo [30].

$$GWP = \frac{\int_0^t a_i c_i(t) dt}{\int_0^t a_{CO_2} c_{CO_2}(t) dt} m_i \quad (5)$$

Donde  $a_i$  y  $a_{CO_2}$  son la absorción de calor de radiación por unidad de gas de efecto invernadero  $i$  y por unidad de dióxido de carbono;  $c_i(t)$  y  $c_{CO_2}(t)$  son la concentración del gas de efecto invernadero  $i$  y la concentración de dióxido de carbono en un tiempo  $t$  después de haberse liberado;  $t$  el número de años (100) sobre los cuales se desea evaluar el GWP; y  $m_i$  la masa en kg del gas emitido.

#### Potencial de agotamiento de ozono (ODP).

Considera la descomposición de las sustancias químicas cuando están en la atmósfera, se determina al comparar la velocidad en la cual reacciona una unidad de masa de producto químico con ozono para formar oxígeno molecular, con la velocidad a la que una unidad de masa de CFC-11 (triclorofluorometano) realiza la misma acción. Para que un producto químico tenga este tipo de impacto, debe contener un átomo de cloro o bromo [30].

$$ODP = \frac{\delta[O_3]_i}{\delta[O_3]_{FCKW-11}} m_i \quad (6)$$

Donde  $\delta[O_3]_i$  es el agotamiento de ozono global producido por una unidad del gas  $i$ ,  $\delta[O_3]_{FCKW-11}$  el agotamiento de ozono producido por una unidad de CFC-11, y  $m_i$ , la masa en kg del gas emitido.

#### Potencial de oxidación fotoquímica o formación de smog (PCOP).

Se obtiene al comparar la velocidad a la que una unidad de masa de producto químico reacciona con un radical hidroxilo ( $OH^\cdot$ ), con la velocidad de una unidad de masa de etileno hace la misma reacción. Este indicador se enfoca a hidrocarburos de bajo y mediano peso molecular [30].

$$PCOP = \frac{\frac{a_i}{b_i(t)}}{\frac{a_{C_2H_4}}{b_{C_2H_4}(t)}} m_i \quad (7)$$

Donde  $a_i$  y  $a_{C_2H_4}$  son el cambio en la concentración de ozono debido a un cambio en la emisión de un compuesto orgánico volátil  $i$  y de una emisión de etileno;  $b_i(t)$  y  $b_{C_2H_4}(t)$  es la emisión integrada de un compuesto orgánico volátil  $i$  y respecto al etileno hasta un tiempo  $t$ ; y  $m_i$  es la masa en kg del compuesto orgánico volátil emitido.

#### Potencial de acidificación o lluvia ácida (AP).

Se determina al comparar la tasa de liberación de  $H^+$  en la atmósfera promovida por un químico con la tasa de liberación de  $H^+$  en la atmósfera promovida por  $SO_2$  [30].

$$AP = \frac{\frac{V_i}{M_i}}{\frac{V_{SO_2}}{M_{SO_2}}} m_i \quad (8)$$

Donde  $V_i$  y  $V_{SO_2}$  son el potencial de acidificación del componente  $i$  y del  $SO_2$ ;  $M_i$  y  $M_{SO_2}$  son la unidad de masa de la sustancia  $i$  y del  $SO_2$ ; y  $m_i$  la masa en kg de un componente  $i$  emitido.

Se utilizaron dos categorías para estimar el potencial de toxicidad humana: ingestión e inhalación y exposición dérmica. Estas dos categorías se usaron para estimar el potencial de toxicidad porque consideraron todas las rutas principales de exposición de un químico.

#### Potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI).

Sirve para estimar la toxicidad de un compuesto químico, se calcula como si este



existiera en estado líquido o sólido a unas condiciones de temperatura de 0 °C y presión atmosférica, y es el inverso de la dosis letal, que es la cantidad de sustancia que produce la muerte en el 50% de las ratas por ingestión oral ( $LD_{50}$ ). Este indicador está en unidades de mg de producto químico/kg rata [30].

$$HPTI = \frac{1}{LD_{50}} \quad (9)$$

**Potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica (HTPE).** Para estimar este índice se utilizaron promedios ponderados en el tiempo (8 horas) de los valores límite de umbral (TLV). Estos valores se obtuvieron de OSHA, ACGIH, NIOSH y representan los límites de exposición para sustancias que amenazan la salud humana, a través de las vías de inhalación y exposición dérmica, generalmente se expresa en mg/m<sup>3</sup>. Normalmente sustancias que podrían existir en estado gas a condiciones de temperatura 0 °C y presión atmosférica [30].

$$HTPE = \frac{1}{TLV} \quad (10)$$

**Potencial de toxicidad terrestre (TTP).** Se estimó utilizando los mismos datos de ingesta letal,  $LD_{50}$  oral-rata, y tiene valores iguales a la categoría de potencial de toxicidad humana por ingestión [30].

$$ATP = \frac{1}{LC_{50}} \quad (11)$$

**Potencial de toxicidad acuática (ATP).** Se estimó mediante el uso del índice  $LC_{50}$ , que es la concentración letal que causa la muerte en el 50% de las muestras de prueba, en un tiempo de exposición de 96 horas, para una sola especie representativa de peces, *Pimephales promelas* (pececillos de cabeza gorda). Esta especie fue elegida por su aceptación como indicador acuático universal y su prevalencia de datos [30].

$$TTP = \frac{1}{LD_{50}} \quad (12)$$

En este trabajo se realizó el análisis del proceso desde una perspectiva ambiental por medio de la aplicación del algoritmo de reducción de residuos WAR. El objetivo de este estudio se encuentra orientado a la evaluar el desempeño del proceso, desde el proceso a sus alrededores, como dentro

del proceso, y comparar las categorías más significativas con procesos similares.

## Metodología

### Descripción del proceso

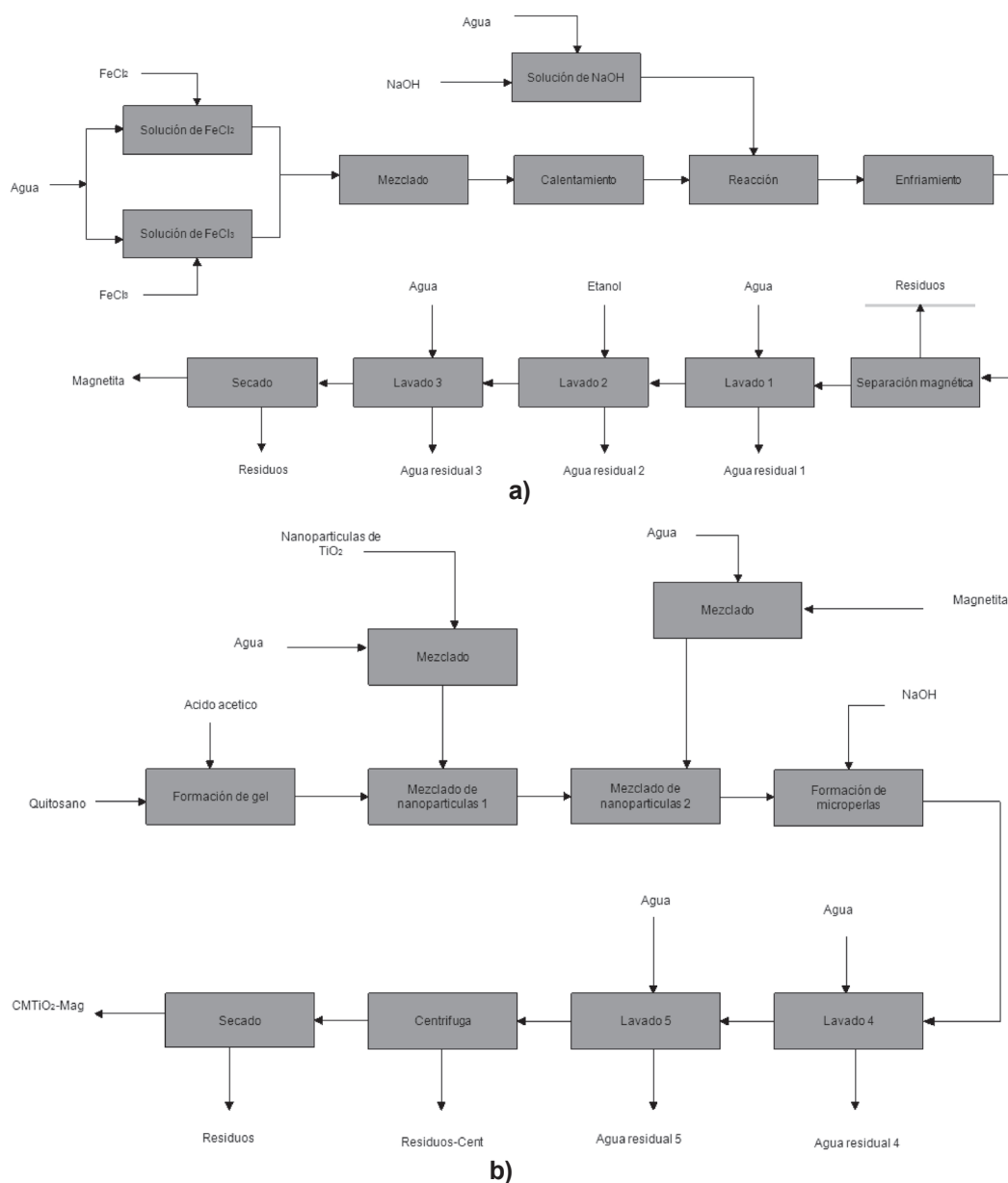
La producción de microperlas de quitosano modificadas con nanopartículas de  $TiO_2$  y magnetita (CMTiO<sub>2</sub>-Mag) se divide en dos subprocesos principales, El subproceso (I) corresponde a la síntesis de nanopartículas de magnetita mientras el subproceso (II) a la formación de microperlas.

**Subproceso I: síntesis de nanopartículas de magnetita.** Este subproceso inicia con la preparación de soluciones de óxidos de hierro ( $FeCl_3 \cdot H_2O$  y  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) a una temperatura de 301,15 K. Posteriormente, estas soluciones se mezclan y se envían a un intercambiador de calor para alcanzar una temperatura de 353,15 K. Por lo tanto, la corriente resultante se alimenta un reactor donde se produce magnetita junto con NaCl y  $H_2O$ . Para formar las nanopartículas, NaOH es añadido a una concentración de 2% v/v. La corriente de salida del reactor se enfría a 301,15 K y se envía a una etapa de separación. En esta etapa, las nanopartículas se separan mediante campos magnéticos. Lo anterior permite eliminar material no ferroso. Luego las nanopartículas de magnetita son enviadas a un tren de separación para alcanzar una mayor pureza, y este está compuesto por tres unidades de lavado donde el pH se estabiliza. En la segunda unidad, el etanol se usa para lavar, mientras que para la primera y tercera unidad el agua es usada. En esta etapa de separación, se reduce el contenido de humedad del producto. Finalmente se envían a una unidad de secado para obtener un contenido de agua igual a cero [21].

**Subproceso II formación de microperlas.** Las microperlas de quitosano se preparan a partir de quitosano (materia prima principal). En el primer tanque, se prepara una disolución de quitosano a una concentración de 2% p/v. La solución se mezcla en un segundo recipiente con ácido acético (2% p/v) obteniendo una solución de gel de quitosano. Esta mezcla de gel se envía a otra etapa de mezcla donde se agregan nanopartículas de  $TiO_2$ . Luego, a otra etapa de mezcla donde se agrega las nanopartículas de magnetita que salieron del subproceso I, pero antes estas se mezclaron con agua. Para el producto final, se desea obtener una

relación de masa para quitosano,  $\text{TiO}_2$  y magnetita de 2:1:1, respectivamente. En esta etapa, se forman microperlas de quitosano modificadas con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y magnetita. Para la formación del producto es necesario establecer condiciones alcalinas, por lo tanto, se utiliza NaOH (a una concentración de 2.5 M) para alcanzar el pH requerido. Finalmente, las microperlas se mezclan físicamente a través de un sistema de agitación asistido por ultrasonido. Es importante señalar que el procedimiento anterior se desarrolla a una

temperatura de  $28^\circ\text{C}$ . Las microperlas resultantes tienen un alto contenido de humedad, por lo que es necesario realizar una etapa de separación donde se utiliza un tren de unidades de lavado y secado para purificar los bioadsorbentes. Para todas las unidades de proceso, la presión operativa es de 1 atm [21]. La Figura 1 muestra el diagrama de proceso para la producción a gran escala de microperlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y nanopartículas de magnetita.



**Figura 1.** Diagrama de bloque de **a)** subproceso de síntesis de nanopartículas de magnetita, y **b)** subproceso de formación de las microperlas modificadas.



## Metodología de la simulación

Se usó el software de simulación de procesos Aspen Plus®, para simular el proceso y obtener la información de los flujos másicos de las corrientes que salen y entran del proceso. También, para cuantificar el requerimiento total del proceso. Se utilizó el modelo de solución NRTL (Non-Random-Two-Liquids), se ajusta mejor a las sustancias y su estado de agregación. Es prudente resaltar que el foco de este trabajo es la evaluación ambiental, por ende no se ampliará este aspecto. Sin embargo, Meramo y colaboradores [21] abordan más en lo que respecta a la simulación. Del anterior se tomaron datos y consideraciones para el desarrollo de este documento.

## Algoritmo de reducción de residuos

Se evaluó el proceso de producción de microperlas de quitosano modificado con  $\text{TiO}_2$  y magnetita, utilizando el algoritmo WAR para valorar su desempeño ambiental. Esta evaluación se desarrolla considerando los siguientes enfoques: (1) Impacto potencial total, (2) Análisis de impactos toxicológicos, (3) Análisis de impacto atmosférico, y (4) Análisis de impactos según las fuentes de energía.

Para el análisis de impactos totales, estudiaron cuatro casos diferentes que permiten cuantificar los posibles impactos ambientales de distintos componentes del proceso. Como los PEI de los productos, de los residuos y la generación de energía. Esto permite realizar un análisis más exacto, al identificar las contribuciones de cada uno de estos al PEI total del proceso (sumatoria). Para determinar cuál es el componente que más afecta al desempeño ambiental y posibles acciones que permitan mitigarlo. Los casos planteados fueron los siguientes: un caso base sin tener en cuenta contribución de los recursos energéticos y los flujos de productos (caso 1), para cuantificar la contribución de las corrientes de residuos. Un caso donde se consideró el flujo de producto (caso 2), este para cuantificar los PEI de los productos. Otro caso donde se consideró el proceso de generación de energía (caso 3), para cuantificar los PEI por el uso de combustibles para satisfacer requerimientos energéticos del proceso. Y el último caso, donde se consideró los tres aspectos (caso 4), para cuantificar los PEI totales del proceso.

Para el análisis de impacto potencial se usó el caso 1 y el caso 4, usando todos los combustibles distintos del software. Para los análisis de 2 y 3 se usó el caso 4 para todas las fuentes y para

el análisis 4 se usó el caso 3. El caso 4 es que más peso tiene en los análisis debido a que representa al proceso en su totalidad (productos, no productos, energía) y sus impactos serán más determinantes y pueden ser usados para la creación de alternativas desde una perspectiva netamente ambiental.

## Resultados y discusión

### Resultados de simulación

De la simulación se encontraron 26 corrientes que entran y salen del proceso. De las cuales, 16 corrientes entran, 9 corrientes salen como residuos, y 1 corriente sale como producto, con sus respectivos flujos másicos. Se observan flujos másicos de 5 toneladas de materia prima, que concuerdan con la escala del proceso. Los flujos de agua y agua residual del proceso son elevados (20 T aproximadamente), se sugiere realizar integración másica de las corrientes de agua.

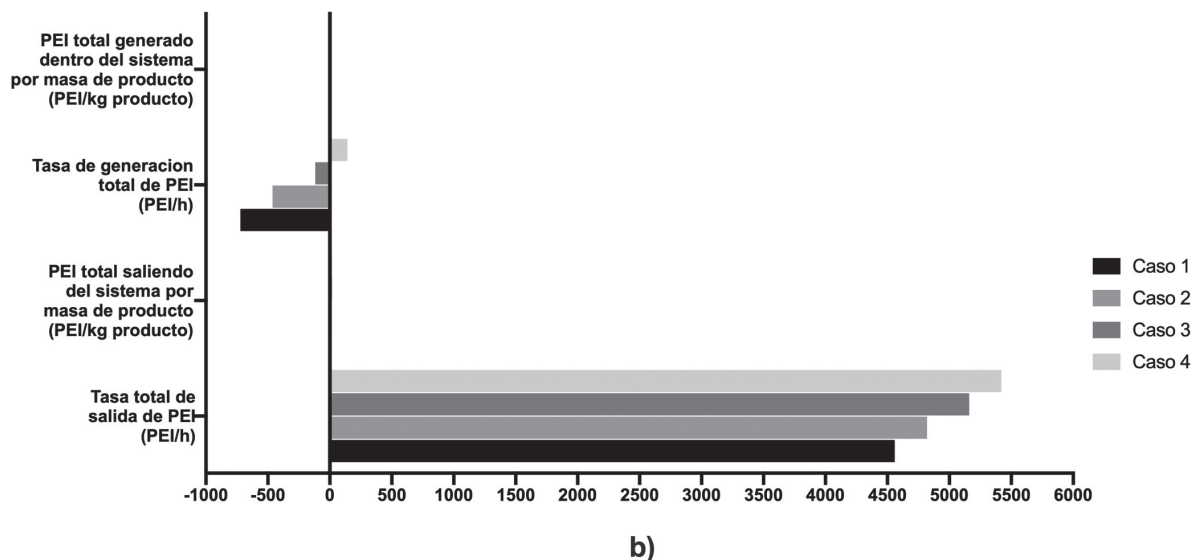
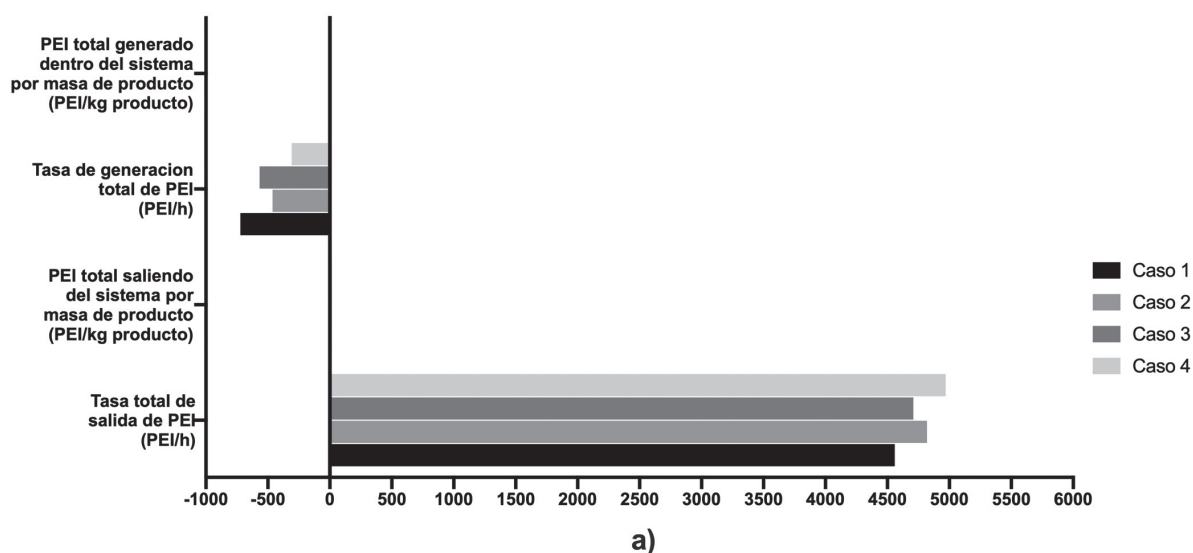
Se cuantifican los requerimientos del proceso que son 140517 MJ/h. Con esta información de los flujos másicos y la energía necesaria para el proceso se puede aplicar el algoritmo de reducción de residuos (WAR).

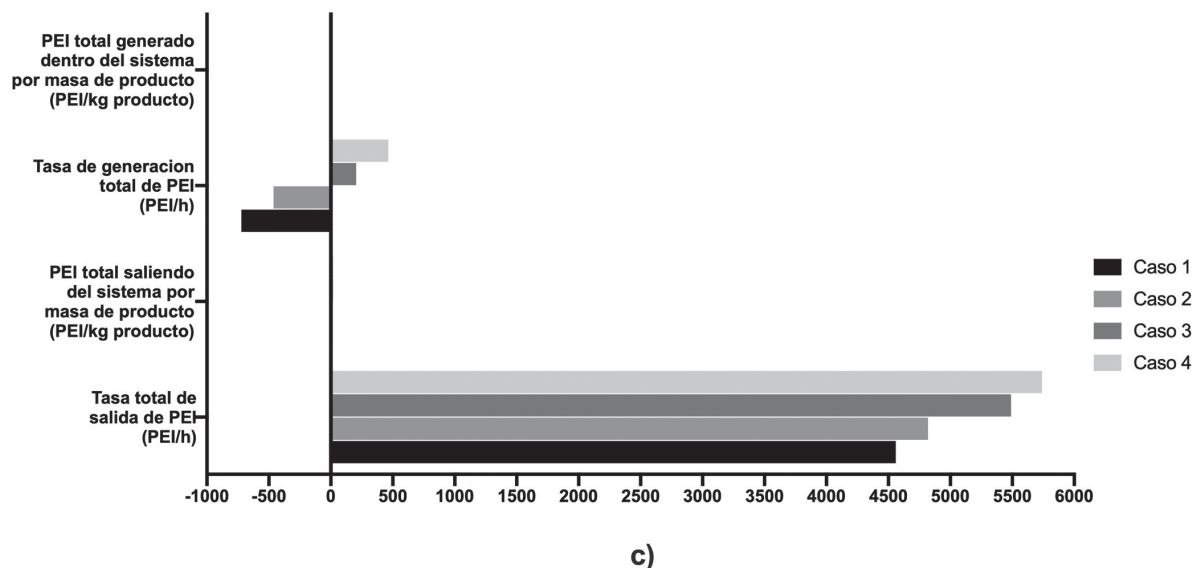
### Impactos ambientales potenciales totales: generados y de salida.

La Figura 2 muestra los resultados correspondientes a la PEI total generada y PEI total de salida por kilogramo de producto y por hora para todos los casos. Se puede observar en la Figura 2a, que la velocidad de generación de PEI para cada caso fueron negativos (-722, -463, -1,84, -308 PEI/h), esto indica que este proceso tiene una velocidad de consumo de posibles impactos ambientales mayor que la velocidad de emisión de un proceso (natural o industrial) de igual capacidad que produzca la misma materia prima. A diferencia lo que se puede ver en la Figura 2b y 2c, donde los PEI generados presentaron valores positivos para algunos casos, para combustible líquido se presentó uno positivo (-722, -463, -118, 141 PEI/h) y para el carbón dos (-722, -463, 204, 463 PEI/h). Para todos los casos, la salida total y generado de PEI por kilogramo de producto tiene un valor casi nulo, esto indica que el proceso no acciona impactos ambientales significativos al ecosistema. Además, se observa en todas las figuras que el caso base (caso 1), el valor del PEI generado por hora es menor que los otros casos. Por lo tanto, es evidente que la energía y los productos contribuyen a un aumento

en la producción de PEI, y es debido directamente por la emisión de gases de combustión. Se puede notar en la Figura 2a que, para el caso en que el producto y energía se incluyen (caso 2) y (caso 3), los valores de salida de PEI son de diferente magnitud, es observable que el caso 2 tiene un mayor valor (ligeramente) de PEI que el caso 3, esto indican que la inclusión de la corriente del producto genera mayores impactos y contribuye significativamente en el aumento de PEI que la energía, diferencia de las Figura 2b y 2c, donde al observar esos mismos casos, se puede resaltar que la energía contribuye más a la generación de PEI que los productos, también se puede notar que esta contribución es mucho más marcada

para cuando se usa carbón como fuente, ya que el caso 3 y el caso 4 los PEI generados son positivos a diferencia de los combustibles líquidos donde solo el caso 4 es positivo. Es posible comparar la velocidad de salida de PEI de este proceso con el proceso de producción de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a gran escala [31], se puede observar que la velocidad de salida de PEI de este proceso es de 12100 PEI/h, lo que es aproximadamente el doble, lo que nos indica que la velocidad del proceso de producción de quitosano modificado con magnetita y  $\text{TiO}_2$  es mucho más favorable al medio ambiente, ya que la velocidad de salida de impactos tiene un valor de 5100 PEI/h, que es menor.



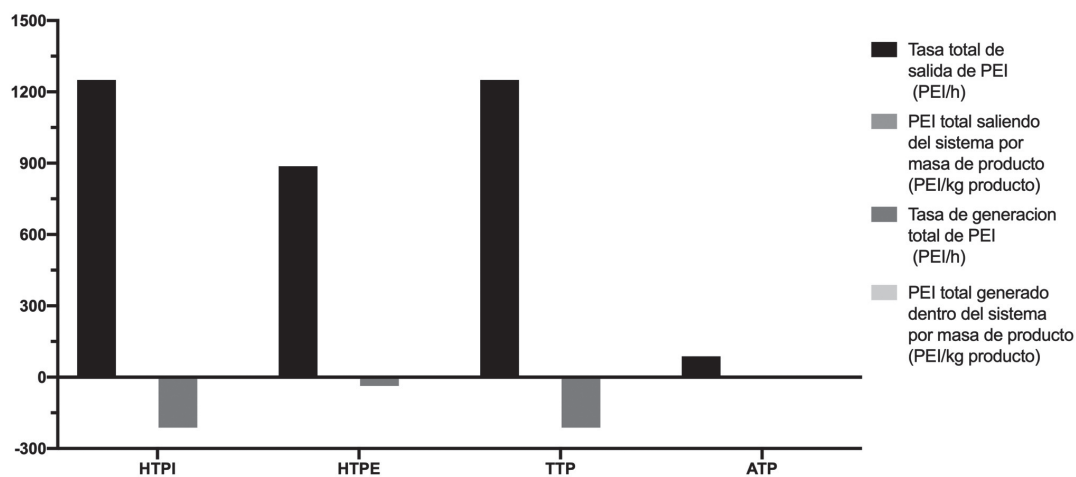


**Figura 2.** Impactos totales de salida y generados para la producción de microperlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y magnetita **a)** con gas como fuente de energía, **b)** con combustibles líquidos como fuente de energía, **c)** con carbón como fuente de energía.

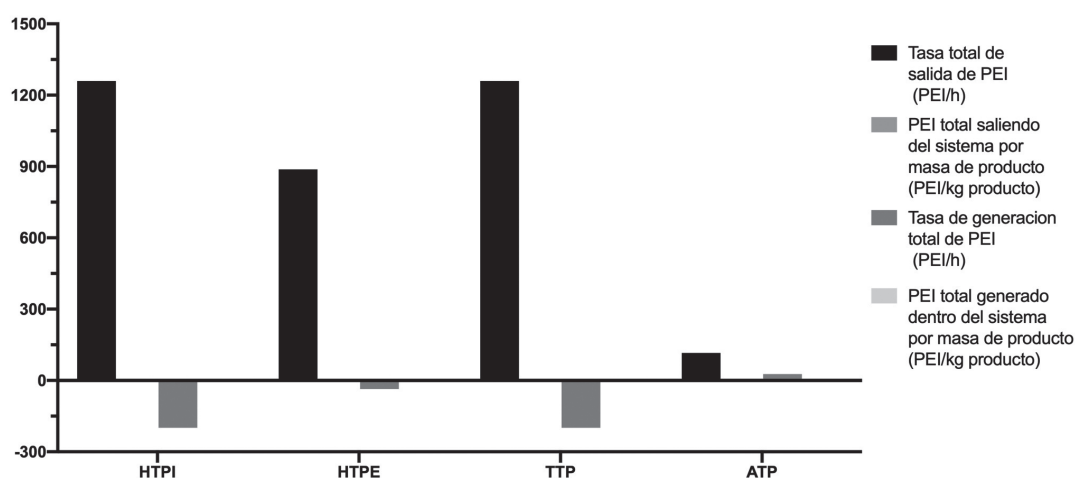
### Impactos toxicológicos del proceso

La Figura 3 muestra los impactos toxicológicos generados y de salida del proceso, que incluye impactos humanos (HTPI y HTPE) y ecológicos (ATP y TTP) para el caso 4, para cada una de las fuentes de energía disponibles. Se puede presenciar una tendencia en todas las figuras, en donde los impactos de salida relacionados con HTPI, HTPE y TTP las categorías son significativamente más altas en comparación con el impacto de salida de la categoría ATP. Esto indica unos posibles impactos toxicológicos significativos para el lugar en donde este proceso se lleve a cabo, debido a las sustancias que se usan el proceso son en su mayoría líquidos o sólidos, como los cloruros férricos, el dióxido de titanio, que presentan valores de LD50 bastante bajos. Por otro lado, no se presentaría ningún tipo de daño significativo a la fauna marina por estas mismas sustancias. Se puede observar como los PEI por masa de producto fueron casi nulos las cuatro categorías y para todos los combustibles. Esto nos dice que el proceso es bastante eficiente al generar pocos impactos ambientales al mismo tiempo que se produce quitosano modificado. En lo que respecta a la PEI generada, para cuando se usa gas se presentan valores negativos para los impactos HTPI, HTPE y TTP, pero para el impacto ATP su valor fue casi nulo. Esta misma predisposición se mantuvo para la gráfica 3b de

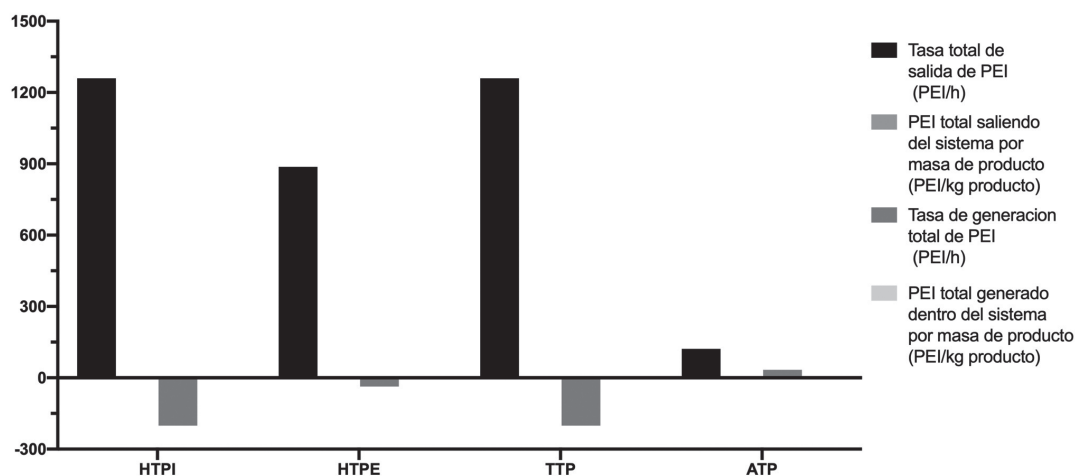
combustible líquido y la 3c del carbón, pero a diferencia de la anterior, los impactos ATP tanto de salida como de generación fueron positivos y de mayor magnitud, esto indica, al menos cuando se usa gas, que el proceso transformo unos compuestos de altos impactos toxicológicos como los cloruros de hierro, en compuestos químicos menos tóxicos que los alimentados al sistema como la magnetita. También, que la generación de energía no produjo sustancias tóxicas, a diferencia del carbón y combustibles líquidos, en donde estos presentan una composición mayor al contrario que el gas, y al ser usados para la generación de energía, producen sustancias de altos impactos toxicológicos, algunos como los compuestos orgánicos volátiles (VOC), nitratos, o material particulado o metales pesados que se pueden encontrar exclusivamente para el carbón, estas sustancias se encuentran en menor concentración en los combustibles líquidos, lo que es congruente con los valores observados en la gráfica. Si se realiza una comparación entre este proceso y el proceso de producción de quitosano con magnetita y tiourea [32], podemos encontrar que este proceso posee una mayor de velocidad de PEI de salida para las categorías de HTPI, HTPE y TTP; sin embargo, en la categoría ATP se encuentran valores cercanos, esto indica que este proceso es altamente amigable en estos impactos toxicológicos.



a)



b)



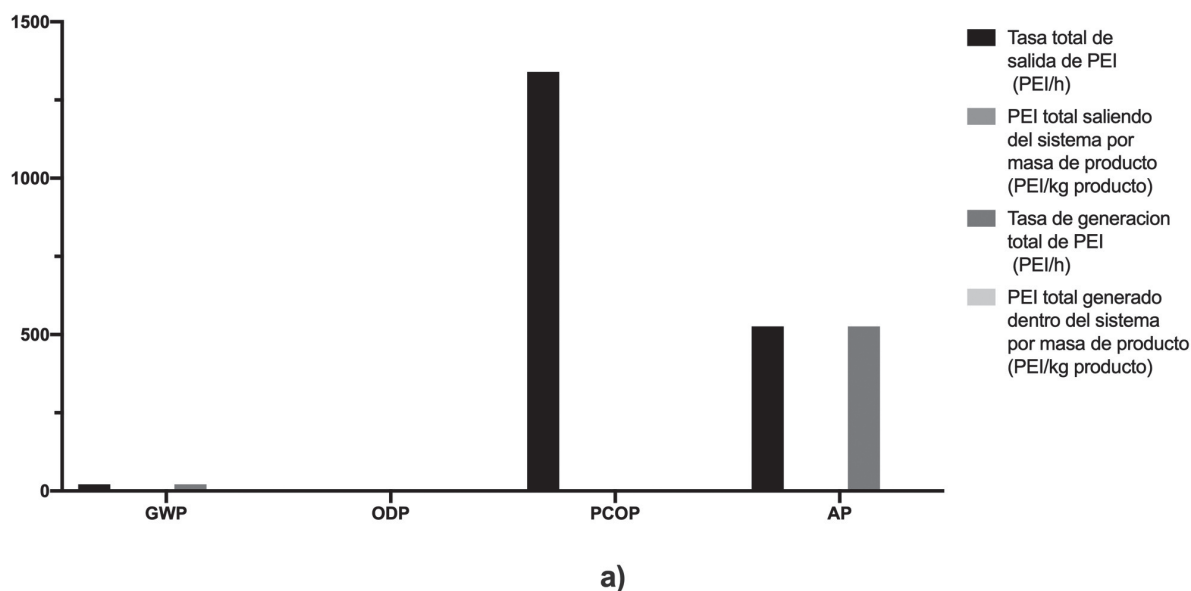
c)

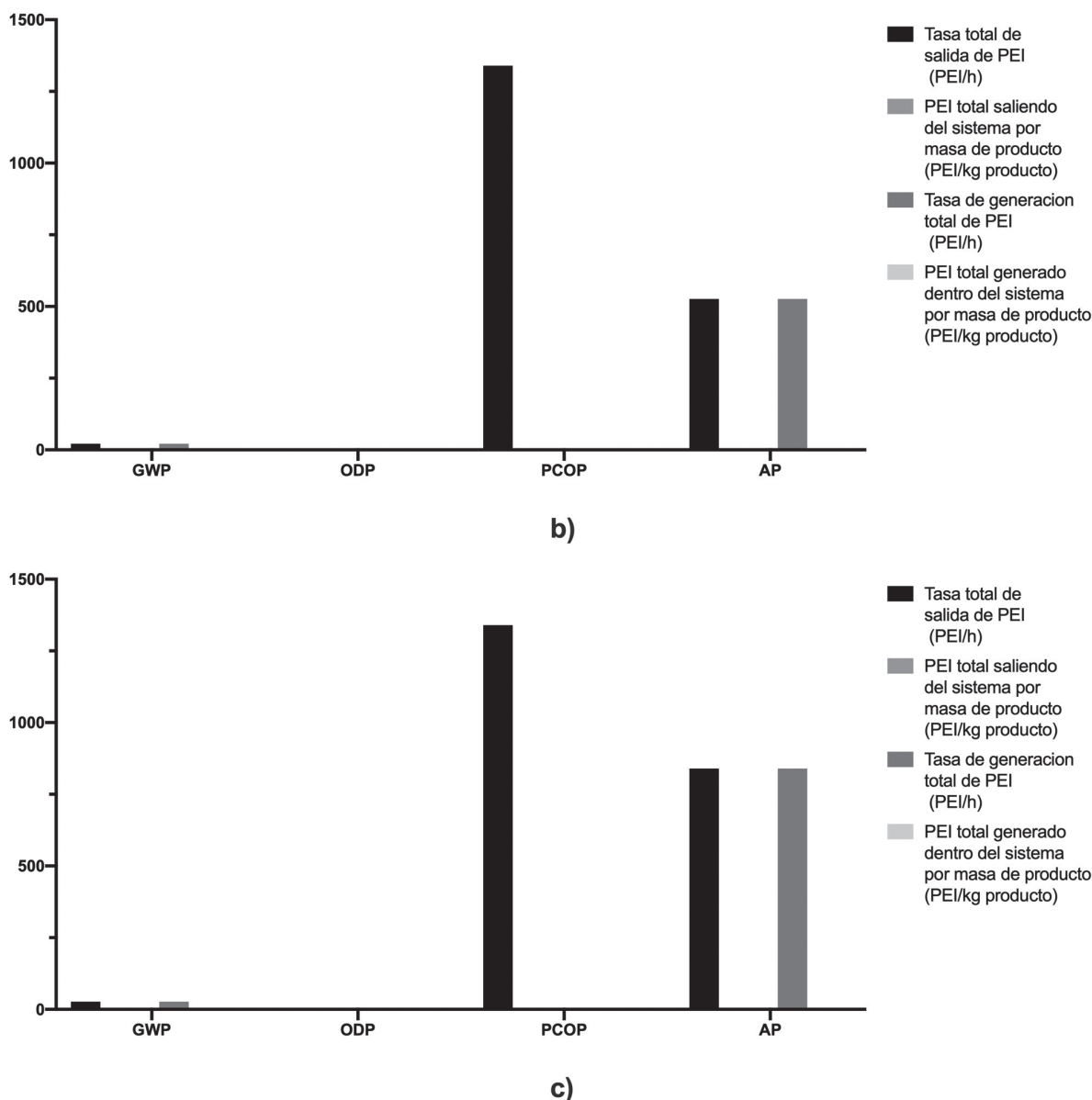
**Figura 3.** Impactos toxicológicos de la producción de micro perlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y magnetita usando a) gas como fuente de energía, b) combustibles líquidos como fuente de energía, c) carbón como fuente de energía.

### Impactos atmosféricos del proceso

La Figura 4 muestra los impactos atmosféricos globales (GWP y ODP) y regionales (PCOP y AP) para todos los casos. Se puede observar que para todos los combustibles que la categoría ODP no es apreciable, ya que gracias a los compuestos que tienen cloro, como los cloruros férricos, no están en estado gaseoso, ni tienen altas volatilidades. Para la categoría PCOP se puede notar que tiene el mismo valor para cada combustible, esto se debe a que este impacto viene de las sustancias orgánicas ligeras que se encuentran exclusivamente en el proceso, como lo es el etanol y el ácido acético, aunque muchas de estas sustancias son aprovechadas, lo que indica la generación de PEI casi nulo, aún cantidades considerables están en algunas corrientes que salen en el proceso como residuos. Para las categorías AP y GWP, se puede afirmar que son intrínsecas al uso de los combustibles para generar energía. Además estos presentan unos impactos de salida y unos impactos generados de la misma magnitud, lo que corrobora lo anterior. Es fácilmente apreciable como los valores de estas categorías aumentan dependiendo de combustible utilizado, se puede observar en la Figura 4c que el carbón posee los mayores impactos para estas categorías, seguido de los combustibles líquidos y de último, el gas

natural, esto resulta de las composiciones de cada combustible, ya que el gas natural es ligero y no contiene grandes cantidades de azufre, nitrógeno, no genera enormes cantidades de estas sustancias al ambiente, ni al ser quemado crea grandes cantidades de gases de efecto invernadero como el  $\text{CO}_2$  [33], a diferencia del carbón que posee cantidades apreciables de compuestos azufrados y nitrogenados, y trazas de otros compuestos orgánicos volátiles, y puede producir grandes cantidades de gases de efecto invernadero [34]; y los combustibles fósiles se encuentran en un punto medio de los dos anteriores. Podemos comparar la velocidad de salida de PEI de este proceso con el proceso de producción de quitosano con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  [35], podemos resaltar que el proceso de quitosano con  $\text{TiO}_2$ -magnetita tiene una velocidad de PEI de salida ligeramente menor que el proceso de quitosano con  $\text{TiO}_2$ , esto nos permite decir que hay menor probabilidad de impactos en las categorías de PCOP y AP, esto resulta en un mejor desempeño ambiental. También se puede observar como los PEI por masa de producto tiene un valor casi nulo para las cuatro categorías, esto nos indica que nuestro proceso es bastante eficiente debido a que podemos producir quitosano modificado generando pocos PEI.





**Figura 4.** Impactos atmosféricos del proceso de producción de microperlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y magnetita **a)** usando gas como fuente de energía, **b)** usando combustibles líquidos como fuente de energía, **c)** usando carbón como fuente de energía.

### Efecto de la fuente de energía

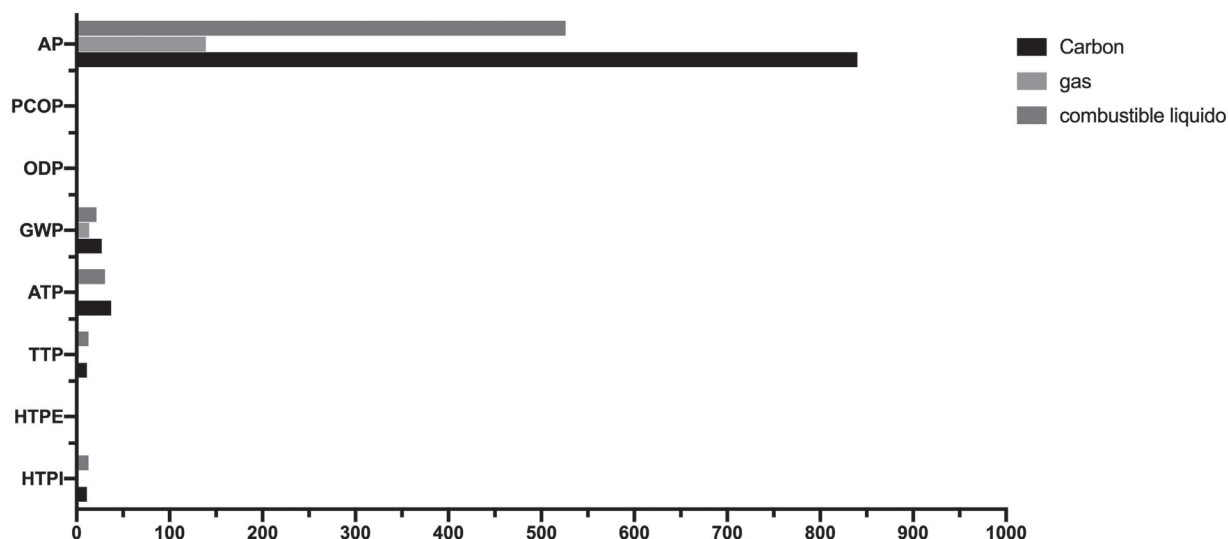
La Figura 5, muestra el efecto de la fuente de energía del proceso en las categorías de impacto de la tasa de producción total de los posibles impactos ambientales (PEI), para tres tipos de combustible (gas, combustibles líquidos y carbón). Se utilizó los valores de la gráfica en la cual solo se tienen en cuenta los recursos energéticos y se excluye la corriente de producto. Se puede observar que las categorías de impacto ODP, PCOP, HPTE muestran muy poca o ninguna variación según

el combustible utilizado, ya que estos impactos están atribuidos principalmente a los compuestos orgánicos ligeros dentro del proceso como el etanol y el ácido acético, y también a que todos los compuestos del proceso están en estado líquido o sólido. Las demás categorías (GWP, ATP, TTP, HTPI) presentan valores positivos de PEI tanto para la generación como de salida, además se muestra una tendencia, en la cual, el gas natural tiene menor velocidad de PEI que el carbón y los combustibles líquidos, esta tendencia se debe



a las composiciones de cada combustible. Es posible tomar la categoría con mayor magnitud, siendo la del potencial de acidificación (AP), donde se muestra unos impactos apreciables para todos los tres tipos de combustibles, y al comparar las barras podemos encontrar que el carbón tiene una velocidad de PEI aproximadamente de 6 veces la del gas natural y los combustible líquidos de 3,8, esto indica que el carbón es el combustible que

más impactos produce, los impactos menores se deben, principalmente a que el gas tiene menos compuestos nitrogenados y azufrados que los otros combustibles, lo que genera menos posibilidades de lluvia ácida, esto permite afirmar el gas posee un mejor desempeño ambientalmente hablando en comparación con las otras fuentes de energía, y su utilización es recomendable para el proceso.



**Figura 5.** Comparación de los impactos de salida debido al uso de energía para la producción de microperlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y magnetita.

## Conclusiones

En este artículo se implementó el algoritmo de reducción de residuos (WAR) para evaluar el desempeño ambiental del proceso producción de microperlas de quitosano modificadas con  $\text{TiO}_2$  y magnetita como punto de referencia para proyectos comerciales. La evaluación ambiental mostró que la generación de PEI de este proceso en la mayoría de los casos estudiados es negativa (-708,3 PEI/h sin contribución de combustible y -308 PEI/h con contribución de combustibles), lo que indica que el proceso transforma sustancias de altos impactos a sustancias de menor impacto como los cloruros de hierro en magnetita, entre otros. Para los impactos toxicológicos, las corrientes de residuos tuvieron una mayor contribución en los PEI para las categorías HTPI, HTPE y TTP. Sin embargo, debido a las condiciones moderadas del proceso, las tasas de salida (1140, 884, 1140 PEI/h) y generación (-201, -36.7, -201 PEI/h) de PEI no fueron considerables. Paralelamente, se presentó un efecto sustancial de los combustibles en la

categoría ATP, más específicamente combustibles líquidos y carbón, con tasas de salida y generación positivas, pero de baja magnitud ( $10^1$  y  $10^3$ , para tasa de generación y tasa de salida). Las mismas condiciones de operación permitieron valores bajos de la tasa de PEI generado ( $10^1$ ) para las categorías atmosféricas. Los resultados arrojaron una contribución nula de las corrientes de residuos del proceso (0%), en las categorías AP y GWP, donde la mayor contribución correspondió a los combustibles. Por otro lado, la categoría ODP presentó tasas de generación y salida de PEI con una magnitud de  $10^{-7}$ . Para la categoría PCOP, sustancias como el etanol y el ácido acético presentes en el proceso contribuyeron significativamente a los PEI. No obstante, las tasas de PEI generado y de salida, no presentaron valores significativos. Es pertinente concluir que la fuente de energía que presentó menos impactos ambientales fue el gas, a diferencia de los demás, en las categorías ATP, HTPI, GWP y AP. En esta última, los impactos del carbón y de los combustibles líquidos fueron 840 PEI/h y 526

PEI/h respectivamente, siendo más altos que el registrado por el gas que fue de 139 PEI/h. Los resultados obtenidos permitieron concluir que la producción a escala industrial de micropérlas modificadas de quitosano con nanopérlas tiene un desempeño ambiental aceptable, y su aplicación comercial es recomendable desde el criterio ambiental.

## Referencias bibliográficas

- [1] Saha N, Rahman MS, Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W. Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk. *J Environ Manage.* 2017;185:70–8.
- [2] Wang Q, Yang Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. *Environ Pollut.* 2016;218:358–65.
- [3] Bhatnagar A, Sillanpää M. Applications of chitin and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2009;152(1–2):26–38.
- [4] Inyinbor A, Adebesein B, Oluyori A, Adelani-Akande T, Dada A, Toyin O. *Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact. Water Challenges an Urban World*; 2018.
- [5] Bakshi PS, Selvakumar D, Kadirvelu K, Kumar NS. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications. *Int J Biol Macromol.* 2020;150:1072–83.
- [6] Çifçi Dİ, Meriç S. A review on pumice for water and wastewater treatment. 2015;3994(December).
- [7] Cogollo-herrera K, Bonfante-álvarez H, Ávila-montiel G De. Techno-economic Sensitivity Analysis of Large Scale Chitosan Production Process from Shrimp Shell Wastes. 2018;70:2179–84.
- [8] Vakili M, Deng S, Cagnetta G, Wang W, Meng P. Separation and Purification Technology Regeneration of chitosan-based adsorbents used in heavy metal adsorption : A review. *Sep Purif Technol.* 2019;224(May):373–87.
- [9] Lalov IG, Guerginov II, Krysteva MA, Fartsov K. Treatment of waste water from distilleries with chitosan. *Water Res.* 2000;34(5):1503–6.
- [10] Croisier F, Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *Eur Polym J.* 2013;49(4):780–92.
- [11] Islam MM, Shahruzzaman M, Biswas S, Nurus Sakib M, Rashid TU. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications-A review. *Bioact Mater.* 2020;5(1):164–83.
- [12] Negm NA, Hefni HHH, Abd-Elaal AAA, Badr EA, Abou Kana MTH. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. *Int J Biol Macromol.* 2020;152:681–702.
- [13] Wadhawan S, Jain A, Nayyar J, Mehta SK. Role of nanomaterials as adsorbents in heavy metal ion removal from waste water: A review. *J Water Process Eng.* 2020;33(November 2019):101038.
- [14] Kumari P, Alam M, Siddiqi WA. Usage of nanoparticles as adsorbents for waste water treatment: An emerging trend. *Sustain Mater Technol.* 2019;22:e00128.
- [15] Dong Z, Cui H, Wang Y, Wang C, Li Y, Wang C. Biocompatible AIE material from natural resources: Chitosan and its multifunctional applications. *Carbohydr Polym.* 2020;227(June 2019):115338.
- [16] Malek J, Desai TN. A systematic literature review to map literature focus of sustainable manufacturing. *J Clean Prod.* 2020;256:120345.
- [17] Hamed I, Özogul F, Regenstein JM. Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. *Trends Food Sci Technol.* 2016;48:40–50.
- [18] Bonfante-Alvarez H, De Ávila-Montiel G, Herrera-Barros A, Torrenegra-Alarcón M, González-Delgado ÁD. Evaluation of five chitosan production routes with astaxanthin recovery from shrimp exoskeletons. *Chem Eng Trans.* 2018;70:1969–74.
- [19] Moreno-Sader K, Meramo-Hurtado SI, González-Delgado AD. Environmental sustainability analysis of chitosan microbeads production for pharmaceutical applications via computer-aided simulation, WAR and TRACI assessments. *Sustain Chem Pharm.* 2020;15(December 2019).
- [20] Meramo-hurtado SI, Zuerro A. applied sciences Environmental Assessment of Large Scale Production of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles via Coprecipitation. *Appl Sci.* 2019;9(1682):10.
- [21] Meramo-Hurtado S, Herrera-Barros A, González-Delgado Á. Evaluation of large-scale production of chitosan microbeads modified with nanoparticles based on exergy analysis. *Energies.* 2019;12(7).
- [22] Shadiya OO, Satish V, High KA. Process enhancement through waste minimization and multiobjective optimization. *J Clean Prod.* 2012;31:137–49.
- [23] Ramzan N, Degenkolbe S, Witt W. Evaluating

- and improving environmental performance of HC's recovery system: A case study of distillation unit. *Chem Eng J.* 2008;140(1-3):201-13.
- [24] Barrett WM, van Baten J, Martin T. Implementation of the waste reduction (WAR) algorithm utilizing flowsheet monitoring. *Comput Chem Eng.* 2011;35(12):2680-6.
- [25] Young D, Scharp R, Cabezas H. The waste reduction (WAR) algorithm: Environmental impacts, energy consumption, and engineering economics. *Waste Manag.* 2000;20(8):605-15.
- [26] Cabezas H, Bare JC, Mallick SK. Pollution prevention with chemical process simulators: The generalized waste reduction (WAR) algorithm - Full version. *Comput Chem Eng.* 1999;23(4-5):623-34.
- [27] Ordouei MH, Elsholkami M, Elkamel A, Croiset E. New composite sustainability indices for the assessment of a chemical process in the conceptual design stage: Case study on hydrogenation plant. *J Clean Prod.* 2016;124:132-41.
- [28] Moreno-Sader K, Meramo-Hurtado SI, González-Delgado AD. Computer-aided environmental and exergy analysis as decision-making tools for selecting bio-oil feedstocks. *Renew Sustain Energy Rev.* 2019;112(May):42-57.
- [29] Sepiacci P, Depetri V, Manca D. A systematic approach to the optimal design of chemical plants with waste reduction and market uncertainty. *Comput Chem Eng.* 2017;102:96-109.
- [30] Young DM, Cabezas H. Designing sustainable processes with simulation: The waste reduction (WAR) algorithm. *Comput Chem Eng.* 1999;23(10):1477-91.
- [31] Meramo SI, Bonfante H, De Avila-Montiel G, Herrera-Barros A, Gonzalez-Delgado A. Environmental assessment of a large-scale production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles via green chemistry. *Chem Eng Trans.* 2018;70:1063-8.
- [32] Bertel F, Cogollo G, Meramo-Hurtado S, González-Delgado A. Computer aided environmental analysis of a large-scale production of chitosan micro-beads modified with thiourea and magnetite. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2019;519(1).
- [33] Mokhatab S, Poe WA, Mak JY. Environmental aspects of gas processing and use. In: *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing.* 2006. p. 485-505.
- [34] Munawer ME. Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *J Sustain Min.* 2018;17(2):87-96.
- [35] Meramo-Hurtado S, Urbina-Suaréz N, González-Delgado Á. Computer-aided environmental and exergy analyses of a large-scale production of chitosan microbeads modified with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J Clean Prod.* 2019;237.