

Evaluación de la síntesis del MIL-53 mediante Principios de Química Verde

Assessment of MIL-53 synthesis using Green Chemistry Principles

Odalís Sánchez Oloarte¹, Juan David Amaya Meléndez²,
Jonathan Avendaño Pérez², Alan Antonio Rico Barragán^{1*}

¹Instituto Tecnológico Superior de Misantla

²Universidad El Bosque Bogotá-Colombia

Autor de correspondencia:

*aaricob@itsm.edu.mx

Recibido: 16-08-2023 Aceptado: 14-04-2025 (Artículo Arbitrado)

Resumen

El estudio se enfoca en evaluar el impacto ambiental y cumplimiento de los Principios de Química Verde en la síntesis de la estructura metal-orgánica MIL-53, la cual es considerada como material cristalino poroso con diversas aplicaciones. Se analiza la producción mediante dos métodos: solvotermal (solventes orgánicos) e hidrottermal (agua). Se examinan los 12 principios de Química Verde en cada método y se evalúa la eficiencia, la generación de residuos y de las sustancias peligrosas. Los resultados revelan que la síntesis hidrottermal cumple con los principios de química verde, reduciendo el impacto ambiental, el gasto energético y la afectación a la salud humana. Se concluye que adoptar prácticas más sostenibles en la síntesis del MIL-53 puede disminuir el impacto ambiental y la generación de residuos químicos derivado de dicha producción.

Palabras clave: Ambiental, hidrottermal, impacto, síntesis, solvotermal.

Abstract

The study evaluates the environmental impact and compliance with the Principles of Green Chemistry in synthesizing the metal-organic structure MIL-53, which is considered a porous crystalline material with diverse applications. The production is analyzed using solvothermal (organic solvents) and hydrothermal (water). The 12 principles of Green Chemistry in each method are examined; the efficiency, the waste generation, and the hazardous substances are evaluated. The results reveal that synthesis hydrothermal complies better with the principles, reducing the environmental impact, energy waste and public health. It is concluded that adopting more sustainable practices in MIL-53 synthesis could reduce environmental impact and chemical waste generation.

Keywords: Environmental, hydrothermal, impact, synthesis, solvothermal.

Introducción

Las Estructuras Metal-Orgánicas, conocidas en inglés como MOF (Metal-Organic Frameworks), son materiales porosos formados por la combinación de centros metálicos y ligantes orgánicos. Estas estructuras se caracterizan por tener un área superficial específica hasta de 14 600 m²/g y por presentar propiedades físicas y químicas únicas por ejemplo su porosidad, densidad, adsorción, catálisis y área superficial específica, por lo cual las hace muy útiles en una amplia gama de aplicaciones; adsorción de contaminantes en estado líquido y gaseoso, catálisis, separación y almacenamiento de gases, producción de energía, biorreacto-

res y transporte molecular de fármacos. (Jiao, Seow, Skinner, Wang, Jiang 2019).

El MOF MIL-53, fue sintetizado por primera vez en el año 2002 por Gerard Férey, fue llamado así por ser producido en el Instituto Lavoisier de la Universidad de Versalles Francia; MIL significa “Materials del Institute Lavosier”, mientras que 53 denota la composición específica de dicha estructura, hasta formar una red extendida tridimensional. La estructura del MIL-53 se conforma principalmente por la combinación de iones metálicas, destacando el aluminio (Al), el hierro (Fe) y el cromo (Cr), teniendo como ligante

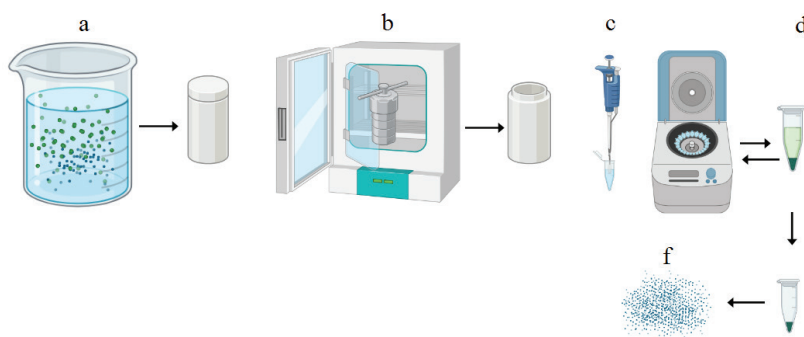


Figura 1. Proceso de síntesis MIL-53 solvotermal y/o hidrotermal. a) mezclado, b) proceso de reacción en la autoclave, c) separación de solvente, d) lavado, e) Secado, f) MIL-53.
Fuente: Elaboración propia.

orgánico el ácido tereftálico (H_2BDC) y usando como solventes el etanol ($EtOH$), dimetilformamida (DMF) o agua (H_2O). El método solvotermal (ver la Figura 1) es el comúnmente utilizado para la producción del MIL-53; la reacción de síntesis del MIL-53 se lleva a cabo normalmente a una temperatura superior al punto de ebullición del solvente (método solvotermal), dado el caso que el método sea hidrotermal se utiliza únicamente agua obteniendo así una estructura metal orgánica tridimensional, (Tomar y Singh, 2021; Meshram y Sontakke, 2021). Tanto en la síntesis hidrotermal como en la solvotermal, se utiliza un recipiente cerrado de acero inoxidable, dentro del cual se encuentra una autoclave de teflón, donde se ubican la materia prima para la generación del MOF. En la mayoría de las síntesis de los MOF, existe un proceso de purificación donde se utiliza un solvente orgánico, el cual es capaz de eliminar la parte orgánica que no reaccionó durante la formación del MOF, teniendo como residuo dicha agente químico, además de aquel que se utilizó en el proceso de síntesis, teniendo afectaciones al agua, suelo y aire.

A pesar de las ventajas en las aplicaciones de los MOF, durante la síntesis se utilizan métodos fisicoquímicos rigurosos y tóxicos, causando impactos negativos para el ecosistema y para la salud humana. En la actualidad, nos enfrentamos a un desafío dicotómico en el campo de la química. Por un lado, existe una necesidad imperante de incrementar la eficacia sintética en las transformaciones químicas, ejemplo de ello es la síntesis de las estructuras metal-orgánicas y,

por otro lado, hay una creciente demanda por minimizar el impacto ambiental asociado a la generación de residuos químicos y adoptar prácticas más sostenibles. La química verde consiste en evaluar el diseño de la síntesis de productos y procesos químicos para la protección del ambiente. Se han postulado 12 principios de química verde (Tabla 1) que se pueden utilizar en la idealización, desarrollo y uso de productos y procesos químicos.

Los PQV definidos por Anasta y Warner (1998) son aplicables para la producción de una amplia gama de productos y procesos, siendo adaptables también para la producción de los MOF. Los PQV tienen como objetivo reducir o eliminar el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos y al mismo tiempo para minimizar los riesgos a la salud y al ambiente, reducir la generación de desechos y prevenir la contaminación, sin disminuir la aplicación de los materiales (Ivanković, 2021; DeVierno 2021; Meeres 2013).

Por lo anterior, bajo los 12 principios de química verde (PQV) se puede evaluar el impacto del proceso de síntesis del MIL-53, buscando reducción de sustancias tóxicas y peligrosas, generar menos cantidad de residuos derivados de la producción del MOF y evitar la utilización de recursos no renovables. En la literatura no se encuentra información del impacto de la síntesis del MIL-53, por lo que el objetivo del presente artículo es presentar una evaluación basada en química verde de la producción del MOF antes mencionado.

Tabla 1. Principios de Química Verde (PQV).

1. Prevención de residuos	5. Solventes y auxiliares más seguros	9. Catálisis
2. Economía del átomo	6. Diseño para la eficiencia energética	10. Diseño para la degradación
3. Proceso de síntesis menos peligrosa	7. Uso de materias primas renovables	11. Análisis en tiempo real para la prevención de residuos
4. Diseño de productos químicos más seguros	8. Reducir químicos derivados	12. Química inherente más segura para la prevención de residuos

Fuente: Anasta & Warner (1998).

Materiales y métodos

Se realizó una búsqueda bibliográfica en diferentes bases de datos especializadas para recopilar artículos científicos relevantes sobre la síntesis del MIL-53(Al) mediante el método solvotermal e hidrottermal. Se incluyeron artículos de todas las fechas, marcas de químicos y procesos industriales. La búsqueda arrojó solo 4 artículos que cumplieran con las condiciones especificadas; esto sugiere que la síntesis del MIL-53(Al) mediante el método solvotermal es una metodología muy poco documentada y con gran oportunidad en la evaluación de química verde.

Una vez reunidos los artículos, se realizó un análisis detallado de cada una de las síntesis descritas en función de los 12 principios de la química verde. Para realizar este análisis, se extrajeron las características principales de cada síntesis; la masa de cada materia prima utilizada, volúmenes de solventes, temperaturas y los tiempos requeridos para cada reacción. Para evaluar el grado de cumplimiento de los principios, se utilizaron las ecuaciones propuestas por DeVierno (2017), asignando una puntuación a cada síntesis en función de su cumplimiento de cada uno de los principios. Posteriormente, mediante estas puntuaciones se crearon diversas tablas y gráficos comparativos, utilizando los programas Origin 2021 y Excel 2022, este proceso se

realizó tanto para cada uno de los principios considerados más relevantes de manera individual para esta metodología, es decir aquellos que presentaran mayor impacto y finalmente como una sumatoria de los resultados obtenidos (ver la Figura 2).

Finalmente, las síntesis se clasificaron en función de su nivel de riesgo, determinado por los principios establecidos; aquellos que obtuvieron una menor puntuación y cumplieron de manera más rigurosa con estos principios fueron considerados de menor riesgo y mayor calidad.

Resultados y discusión

La química verde enfocada a la síntesis de los MOF busca ofrecer recomendaciones específicas que permitan acercar la producción a un estado que impacte de menor manera el ambiente y las personas involucradas, disminuyendo las materias primas innecesarias y los residuos excesivos, sin afectar de manera significativa el rendimiento. En el proceso de las síntesis se utilizaron diferentes reactivos y solventes en la (ver la Figura 3) se muestra los reactivos, solventes, y el proceso de las síntesis, donde en asterisco se registran solo la materia prima utilizada en la S1, mientras que, en la S2, S3, S4, S5 y S6 utilizaron el mismo proceso, aunque modificando la cantidad de reactivos.

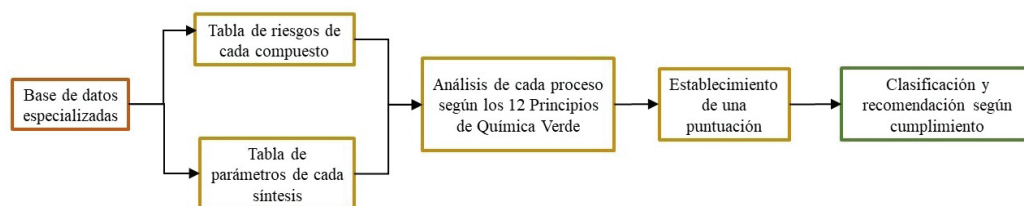


Figura 2. Metodología para la obtención de los impactos de la producción del MOF en los PQV.
Fuente: Elaboración propia.

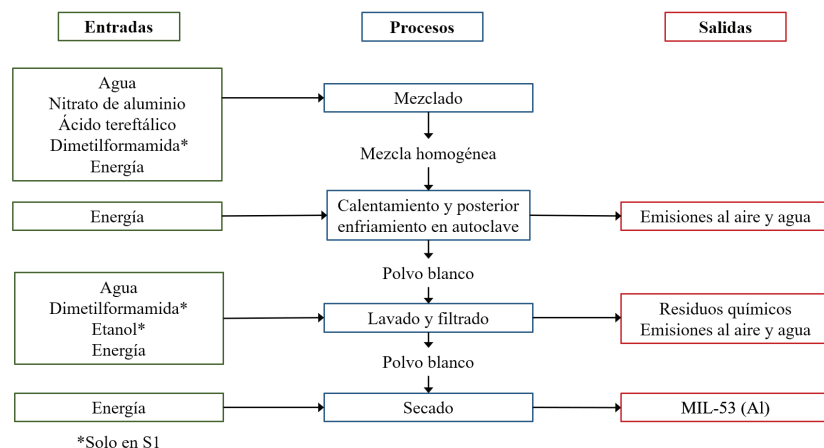


Figura 3. Proceso de síntesis del MIL-53
Fuente: Elaboración propia.

Se realizó la evaluación del MIL-53 bajo los 12 PQV, los que presentaron un impacto mayor fue en los **PQV 1-4** y **PQV 12**. La Tabla 2 muestra los porcentajes de la evaluación del cumplimiento de cada síntesis en los PQV correspondientes.

El **PQV 1**, *Prevención de los residuos*, está enfocado al impacto ambiental de estos mismos; en la *S1*, la utilización de Etanol y DMF representó la afectación más significativa en este principio. De acuerdo con la ecuación utilizada (DeVierno et al., 2017), se toma en cuenta un factor de severidad (FS) dependiendo el tratamiento final de los residuos utilizados como solventes; los residuos orgánicos utilizados como solventes en la síntesis son sometidos a un tratamiento de incineración (FS=15) durante su disposición final, de acuerdo con la hoja de datos de seguridad (HDS), mientras que el uso de agua presenta un factor de severidad de 1.5 debido a que el tratamiento a está, es considerado como de menor impacto (tratamiento de aguas residuales) que el de los solventes. Las diferencias encontradas entre las rutas *S2*, *S3*, *S4* y *S6* son consideradas como mínimas. En resumen, el uso de agua en la producción del MIL-53 en la ruta *S5* favorece en un 94 % en el **PQV 1**, con respecto a *S1*.

El **PQV 2**, *Economía del átomo*, describe la eficacia de la utilización de la materia prima (reactivos, reactivos auxiliares, solventes y reactivos recuperados) en la síntesis en función de la cantidad del producto obtenido, en este caso del MOF MIL-53. Se observa en la *S1*, se utiliza una masa total de 519.90 g, que es debido a los reactivos y solventes utilizados, además de que en el proceso de purificación se utilizó 28.74 g. dividido en DMF y H₂O. Mientras que en las *S2-S6* utilizan masas desde 100 g hasta 200 g, a su vez las masas utilizadas en el proceso de lavado (purificación) son entre 49-50 g. A pesar de que la *S1* utiliza mayor canti-

dad de reactivos esto no se ve reflejado en la cantidad de producto obtenido, con lo que presenta un mayor impacto en el **PCV 2**.

El **PQV 3**, *Síntesis química menos peligrosa*, hace referencia al impacto que tendrá el procedimiento a partir de los compuestos intermedios como en el producto final. En el caso de *S1*, al presentar dos elementos de alto riesgo (EtOH y DMF) tanto para la salud como para el ambiente, se presenta como el más peligroso (59). Mientras que, aunque los demás cuentan con valores similares, la *S2* se considera como el más adecuado en este principio (95) debido a la baja cantidad de materia prima peligrosa (solamente ocupa agua para el proceso de lavado) y a la mínima masa utilizada en los precursores del MOF.

EL **PQV 4**, *Diseño de productos químicos más seguros*, evalúa la toxicidad del producto, en este caso del MIL-53. Debido a que en todas las síntesis se esperaba obtener el mismo MIL-53, el **PQV 4** toma en consideración el rendimiento que resulta de la síntesis para evaluar su nivel de peligro. *S3* presenta un 37 % más afectación que *S2* debido a la cantidad obtenida del MOF en cada una de las síntesis. Finalmente, el **PQV 12**, *Química más segura para la prevención de accidentes*, toma en consideración el puntaje de cada materia prima en relación con las propiedades fisicoquímicas que presentan (inflamables, corrosivos y explosivos). *S1* representó una afectación mayor (57), el uso de EtOH dentro de esta síntesis puede ocasionar accidentes debido a su naturaleza, haciendo la comparación con la *S2* presenta rendimiento semejante, aunque esta última, pero en esta síntesis muestra menores afectaciones (94), debido al menor uso de los reactivos y al evitar aplicar solventes orgánicos.

Tabla 2. Porcentaje de cumplimiento de las síntesis del MIL-53 bajo los PQV.

Síntesis del MIL-53						
	(Sun, Yin, Li, Tang 2022)	(Quian 2013)	(Rallapalli 2010)	(Taheri, Babakhani, Towfighi, 2018)		
PQV	S1	S2	S3	S4	S5	S6
1	6	96	100	99	100	99
2	52	73	95	91	95	94
3	59	95	94	79	87	85
4	92	97	62	87	79	82
12	57	94	94	81	88	86

PQV: Principios de Química Verde.
Fuente: Anasta & Warner (1998).

Algunas síntesis presentan un cumplimiento menor o igual en los PQV como se muestra en la Figura 4; ejemplo de lo anterior se puede encontrar en el **PQV 1** no las diferencias pueden considerarse como mínimas, excepto en la *S1*, pero dentro del **PQV 2** las diferencias entre la *S1* y las demás síntesis se ve reducidas.

Para realizar un análisis más robusto en el cumplimiento de estos cinco principios se evaluó una segunda característica; el área que abarca cada síntesis (ver la Figura 5), es decir aquella síntesis que cumple los PQV presenta mayor área absoluta. Por ejemplo, la *S2* presenta la mayor área de la síntesis (2.063) con lo que existe un mayor cumplimiento en la mayoría de los PQV.

Haciendo una comparación con la *S1*, la cual se utilizó solventes orgánicos y al tener un rendimiento más bajo, presentó un incumplimiento en la mayoría de los PQV abarcando un área absoluta de 0.709. Lo anterior indica que en general *S5*, *S6*, *S3*, *S4* presentan un 3.11 %, 4.13 %, 5.19 %, 7.81 %, 65.15 % mayor impacto en los PQV analizados comparando con *S2*. En lo que respecta a *S1*, la síntesis más verde, *S2*, 65 % más eficiente en relación con los PQV.

Conclusiones

La Química Verde resulta una herramienta fundamental para evaluar los impactos de un proceso químico como la síntesis de los MOF. La evaluación de las síntesis del MIL-53 se realizó con la finalidad de demostrar el impacto y cumplimiento de los **PQV**. La síntesis *S2* cumple en la mayoría de los **PQV** comparada con las demás síntesis evaluadas; el rendimiento y la eliminación de solventes orgánicos fue fundamental para elevar el cumplimiento en los **PQV**. Mientras que, el uso de DMF, etanol y el bajo rendimiento mostrados

en la síntesis *S1* impacta negativamente en los **PQV 1 Prevención de los residuos, PQV 2 Economía del átomo, PQV 3 Síntesis química menos peligrosa, PQV 4 Diseño de productos químicos más seguros y PQV 12 Química más segura para la prevención de accidentes**. Por lo que disminuir o eliminar el uso de solventes orgánicos muestra una reducción del 67 % en el impacto general de los PQV dentro de la síntesis de la estructura metal-orgánica MIL-53.

Referencias

- DeViermo Kreuder, A., House-Knight, T., Whitford, J., Ponnusamy, E., Miller, P., Jesse, N., Rodenborn, R., Sayag, S., Gebel, M., Aped, I., Sharfstein, I., Manaster, E., Ergaz, I., Harris, A., & Nelowet Grice, L. (2017). A Method for Assessing Greener Alternatives between Chemical Products Following the 12 Principles of Green Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 2927–2935. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02399>.
- Ivanković, A. (2017). Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *International Journal of Sustainable and Green Energy*, 6(3), 39. <https://doi.org/10.11648/J.IJRSE.20170603.12>.
- Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., & Jiang, H. L. (2019). Metal-organic frameworks: Structures and functional applications. In *Materials Today* (Vol. 27, pp. 43–68). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.matod.2018.10.038>.
- Meeres, R. (2013). Educación Química, Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito 1. Química Verde. In *Química Verde Educ. quim.* (Vol. 24, Issue 1) [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72503-5](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72503-5).
- Meshram, A. A., & Sontakke, S. M. (2021). Synthesis of highly stable nanoscale MIL-53 MOF and its application for the treatment of complex mixed dye solutions and real-time dye industry effluent. *Separation and Purification Technology*, 274. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119073>.

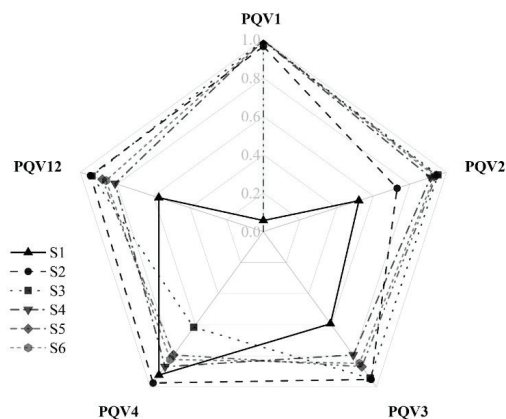


Figura 4. Grafica radial de cumplimiento PQV.
Fuente: Elaboración propia.

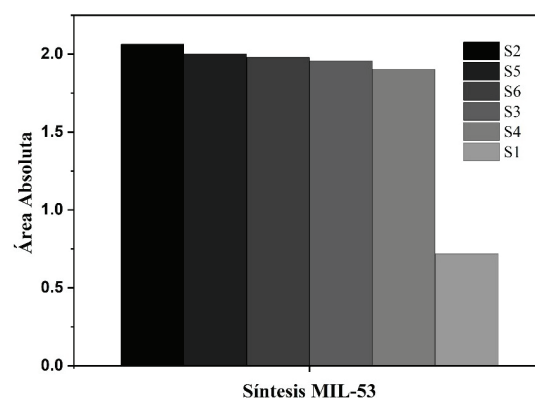


Figura 5. Áreas absolutas de las Síntesis del MIL-53.
Fuente: Elaboración propia.

- Qian, X., Yadian, B., Wu, R., Long, Y., Zhou, K., Zhu, B., & Huang, Y. (2013). Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16710–16715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.054>.
- Rallapalli, P., Patil, D., Prasanth, K. P., Somani, R. S., Jassara, R. V., & Bajaj, H. C. (2010). An alternative activation method for the enhancement of methane storage capacity of nanoporous aluminium terephthalate, MIL-53(Al). *Journal of Porous Materials*, 17(5), 523–528. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9320-5>.
- Sheldon, R. A. (2007). The E Factor: Fifteen years on. *Green Chemistry*, 9(12), 1273–1283. <https://doi.org/10.1039/B713736M>.
- Sun, L., Yin, M., Li, Z., & Tang, S. (2022). Facile microwave-assisted solvothermal synthesis of rod-like aluminum terephthalate [MIL-53(Al)] for CO₂ adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.021>.
- Taheri, A., Babakhani, E. G., & Towfighi, J. (2018). Study of synthesis parameters of MIL-53(Al) using experimental design methodology for CO₂/CH₄ separation. *Adsorption Science and Technology*, 36(1–2), 247–269. <https://doi.org/10.1177/026361741668869>.
- Tomar, S., & Singh, V. K. (2021). Review on synthesis and application of mil-53. *Materials Today: Proceedings*, 43, 3291–3296. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.179>.