

**UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA**

**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ESCALAMIENTO DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE  
NANOPARTÍCULAS DE PLATA A ESCALA PILOTO**

**TESIS**

Para optar el título profesional de Ingeniero Químico

**AUTOR**

Andrés Arias Arana (ORCID: 0000-0002-4184-7924)

**ASESOR**

Juan Carlos Rodríguez (ORCID: 0000-0003-2271-4613)

Lima – Perú

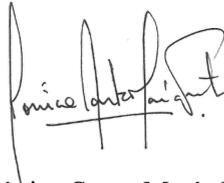
2023

## **DECLARACIÓN JURADA**

Yo, Mónica Cecilia Santa María Fuster identificada con DNI No 18226712 en mi condición de autoridad responsable de validar la autenticidad de los trabajos de investigación y tesis de la UNIVERSIDAD DE INGENIERIA Y TECNOLOGIA, DECLARO BAJO JURAMENTO:

Que la tesis denominada “ESCALAMIENTO DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA A ESCALA PILOTO” ha sido elaborada por el señor Andrés Arias Arana, con la asesoría de Juan Carlos Rodríguez Reyes, identificado con el DNI N°40070990 , y que se presenta para obtener el grado de Ingeniero Químico, ha sido sometida a los mecanismos de control y sanciones anti plagio previstos en la normativa interna de la universidad, encontrándose un porcentaje de similitud de 0%.

En fe de lo cual firmo la presente.



Dra. Mónica Santa María Fuster  
Directora de Investigación

En Barranco, el 9 de junio de 2023

*Dedicatoria:*

Esta tesis está dedicada a:

Mis hermanas Gabriela y Paloma por su apoyo y amor fraternal eterno y puro durante este periodo y por siempre. Nuestros corazones nunca se separarán ni serán separados.

Mis padres por su esfuerzo, dedicación y preocupación, y por obrar sin descanso por mi bienestar y felicidad.

Mis amigos cercanos, Rafael, Mateo, Esteban, Giovanni, entre otros, por darme apoyo cuando tanto lo necesité y por anclarme a la sanidad y felicidad constantemente.

*Agradecimientos:*

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto Harvard-UTEC (convenio 819051) para promover la exploración de la investigación colaborativa internacional. Este proyecto también fue financiado con fondos del *Provost Research Scholarship*, otorgado por la UTEC. Agradezco a mi asesor el profesor Juan Carlos por su paciencia y apoyo continuo e indispensable. Agradezco al departamento de ingeniería química por permitir el uso de sus laboratorios e instrumentos, así como a los profesores del curso de tesis.

# TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN .....	12
ABSTRACT .....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
CAPÍTULO I: OBJETIVOS .....	17
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO .....	18
2.1 Preparación de Nanopartículas .....	18
2.1.1 Técnicas <i>Top-down</i> .....	18
2.1.2 Técnicas <i>Bottom-up</i> .....	19
2.1.3 Mecanismos de Reducción Química .....	21
2.2 Caracterización de Nanopartículas.....	24
2.2.1 Técnicas de Caracterización.....	24
2.2.2 Cuantificación de Nanopartículas en Suspensión usando la Ley de Beer-Lambert.....	27
2.3 Escalamiento de Procesos Químicos en Tanques Agitados.....	27
2.4 Nanotoxicidad y Efecto Ambiental de AgNPs.....	31
2.5 Adsorción de Nanopartículas.....	32
CAPÍTULO III: ESTADO DEL ARTE .....	34
3.1 Escalamiento de Síntesis de Nanopartículas .....	35
3.2 Escalamiento por Paralelización .....	39
3.3 Escalamiento en Tanques Agitados.....	40
3.4 Síntesis de Nanopartículas de Plata con Citrato de Sodio .....	42

<b>CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Materiales, Insumos y Equipos.....</b>	<b>44</b>
<b>4.2 Síntesis de AgNPs.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3 Impregnación de AgNPs sobre Carbón Activado.....</b>	<b>50</b>
<b>4.4 Diseño de Proceso.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.1 Bases de Diseño.....</b>	<b>51</b>
<b>4.4.2 Elaboración de Diagrama de Flujo de Procesos.....</b>	<b>52</b>
<b>4.4.3 Balances de Masa y Energía.....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.4 Consideraciones de Seguridad y Protocolo de Tratamiento de Efluentes ....</b>	<b>53</b>
<b>4.4.5 Evaluación Económica del Proceso .....</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1 Determinación de Parámetros de Operación en Escala Laboratorio y Piloto ....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.1 Resultados en Escala Laboratorio .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.2 Resultados en Escala Piloto .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1.3 Evaluación de Cinética de la Reacción.....</b>	<b>61</b>
<b>5.1.4 Evaluación y Selección de las Condiciones de Síntesis para el Proceso .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2 Impregnación de AgNPs sobre Carbón Activado (CA) .....</b>	<b>70</b>
<b>5.3 Diseño de Proceso.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.1 Protocolo de Síntesis .....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.2 Diagrama PFD del Proceso.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.3 Balance de Masa.....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.4 Balance de Energía.....</b>	<b>83</b>
<b>5.3.5 Identificación de Peligros y Evaluación de Riesgo .....</b>	<b>96</b>
<b>5.3.6 Protocolo de Tratamiento de Efluentes.....</b>	<b>96</b>

5.3.7 Estudio de Rentabilidad del Proceso .....	98
CONCLUSIONES .....	112
RECOMENDACIONES .....	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	116
ANEXOS .....	131



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Posibles Variables de Experimento. Las variables seleccionadas se encuentran resaltadas en gris.....	47
Tabla 2: Volúmenes de Reactivos para Ensayos por Método de Frens.....	49
Tabla 3: Diseño de Experimento Factorial .....	49
Tabla 4: Descripción de corrientes en sistema .....	77
Tabla 5: Factores de Extinción para un Rango de AgNPs estabilizadas con Citrato de Sodio de varios Tamaños [53]. .....	79
Tabla 6: Balance de masa global .....	83
Tabla 7: Valores de Conductividad Térmica Relevantes [61].....	88
Tabla 8: Resistencias Térmicas de Sistema.....	88
Tabla 9: Tiempos de procesamiento para lotes de 125g de CA-AgNPs y tiempos de secado para lotes de 3.125 kg .....	98
Tabla 10: Costo de Equipos Relevantes .....	104
Tabla 11: Detalle de Costos Capitales .....	105
Tabla 12: Costo de Insumos Relevantes.....	107
Tabla 13: Detalle de Costos Operativos .....	108
Tabla 14: Detalle de Flujo de Caja .....	109

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de nucleación de AgNPs dependientes de concentración de citrato propuestos [37]. .....	23
Figura 2: Diagrama de bloques para la síntesis escalada de NPs con agua supercrítica .....	35
Figura 3: Diagrama de bloques para la síntesis de nano-polvos por pirólisis .....	37
Figura 4: Diagrama de Bloques para la Elaboración de Nanopartículas de Quitosano.....	39
Figura 5: Diagrama de bloques para planta piloto modular construida a base de micro-reactores en paralelo .....	40
Figura 6: Diagrama de flujo de la metodología de investigación.....	44
Figura 7: Diagrama Simplificado de Arreglo en Escala Piloto .....	46
Figura 8: Diagrama Simplificado de Arreglo en Escala Laboratorio .....	46
Figura 9: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Laboratorio (#1). A: (360 RPM, 1 s) #1, B: (360 RPM, 1 s) #2, C: (180 RPM, 1 s) #1, D: (180 RPM, 1 s) #2 .....	57
Figura 10: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Laboratorio (#2). A: (180 RPM, 10 s) #1, B: (180 RPM, 10 s) #2, C: (360 RPM, 10 s) #1, D: (360 RPM, 10 s) #2 ...	59
Figura 11: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Piloto (#1). A: (360 RPM, 1 s) #1, B: (360 RPM, 1 s) #2, C: (180 RPM, 1 s) #1, D: (180 RPM, 1 s) #2.....	60
Figura 12: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Piloto (#2). A: (180 RPM, 10 s) #1, B: (180 RPM, 10 s) #2, C: (360 RPM, 10 s) #1, D: (360 RPM, 10 s) #2.....	61
Figura 13: Gráficas de Absorbancia Máxima Normalizada en el Tiempo para Síntesis de AgNPs en Escalas Piloto y Laboratorio. A: (360 RPM, 1 s), B: (180 RPM, 1 s), C: (180 RPM, 10 s), D: (360 RPM, 10 s).....	63
Figura 14: Variación de la absorbancia máxima normalizada (unidades arbitrarias) en función del ancho de banda UV-Vis (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición. ....	65
Figura 15: Variación de la absorbancia máxima normalizada (unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda de pico (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición.....	66

Figura 16: Variación en Apariencia Física de AgNPs. A: Aspecto amarillo oscuro de NPs concentradas. B: Aspecto grisáceo metálico de muestras con mayores cantidades de macropartículas.....	68
Figura 17: Espectro de absorción UV-Vis para el sistema de adsorción. La remoción de AgNPs de todo tamaño es indicada por una reducción en intensidad en todo el espectro que conforma los picos.....	71
Figura 18: Densidad de adsorción (microgramos de nanopartícula adsorbida por miligramo de carbón activado) en función del tiempo de adsorción. La densidad de adsorción se incrementa hasta llegar a un valor estable.....	71
Figura 19: Diagrama de bloques de proceso global .....	74
Figura 20: Diagrama PFD de Proceso Propuesto .....	76
Figura 21: Diagrama de bloques global para medir flujos de Ag en el sistema. ....	80
Figura 22: Diagrama de proceso de secado por lotes. El aire ingresa por el extremo inferior del equipo, es precalentado y es forzado a fluir paralelo a bandejas de material de secado.	81
Figura 23: Diagrama de Transferencia de Calor de Sistema .....	85
Figura 24: Representación del Circuito Térmico de Sistema.....	86
Figura 25: Organización temporal de procesos (Lunes).....	101
Figura 26: Organización Temporal de Procesos (Martes-Viernes).....	102
Figura 27: Organización Temporal de Procesos (Sábado).....	103

## ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Diseño de Investigación.....	132
Anexo 2: Leyenda de Frecuencia-Severidad.....	133
Anexo 3: Matriz IPERC.....	134
Anexo 4: Protocolo Original de Síntesis.....	137
Anexo 5: Protocolo de Síntesis Adaptado.....	138
Anexo 6: Protocolo de Tratamiento de Residuos.....	140
Anexo 7: Número de Potencia en Función de Número de Reynolds en Taques Agitados [122]. .....	141
Anexo 8: Fotografía de Planta Piloto durante Proceso de Síntesis.....	141
Anexo 9: Volúmenes de Reactivos para Ensayos por Método Tradicional.....	142
Anexo 10: Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas [123]. .....	142
Anexo 11: Resultados de Síntesis por Método Tradicional.....	142
Anexo 12: Gráfica de Absorbancia Máxima vs. Longitud de Onda de Pico para escala Piloto y Escala <i>Bench</i> .....	157

## RESUMEN

La popularidad y rango de aplicaciones creciente de los nanomateriales hacen que llame la atención la ausencia de estudios de escalamiento apropiados para su síntesis en escalas comercialmente viables. Esta tesis tiene como objeto el diseño de un proceso de síntesis por lotes de nanopartículas de plata a escala piloto, obteniendo como producto terminado las nanopartículas de plata impregnadas en carbón activado (CA). Se ejecutaron ensayos de síntesis variando la velocidad de agitación (180 y 360 RPM) y el tiempo de adición de reactivos (1 y 10 s). Estos protocolos fueron adaptados para su uso en escala piloto. Las muestras de nanopartículas fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis, lo cual permitió seleccionar parámetros de operación que permitan el mejor rendimiento para el proceso de síntesis. Los parámetros óptimos incluyen una velocidad de agitación de 180 RPM y un tiempo de adición de reactivos de 1 segundo en escala piloto. Se determinó experimentalmente un tiempo de 3 horas para alcanzar el equilibrio en un sistema de adsorción de CA en suspensión de AgNPs. A partir de esta información se diseñó un proceso de obtención de nanopartículas de plata y su subsecuente impregnación sobre carbón activado. El *scheduling* de los procesos permitió organizar la producción de hasta 150 lotes semanales (125 g c/u), dividiendo los días en tres turnos laborales para hacer uso continuo de un local de manufactura. Luego, se proyectó un flujo de caja que indica un precio de venta mínimo de \$130,35, el cual es poco competitivo con otros productos en el mercado debido a ineficiencias y costos elevados en el proceso de adsorción y ventajas que tiene la síntesis *in-situ* en comparación con el enfoque de síntesis *ex-situ* del trabajo presente. El bajo rendimiento del proceso de adsorción se presenta como cuello de botella en cuanto a la rentabilidad del proceso, por lo que se recomienda optar por rutas de manufactura alternativas para el carbón activado impregnado. Se recomienda también explorar más el escalamiento de la síntesis de AgNPs, y su aplicación como material versátil en la producción de una variedad de nanomateriales.

### **PALABRAS CLAVES:**

AgNPs; escalamiento; reducción química; proceso por lotes; impregnación

# ABSTRACT

## SILVER NANOPARTICLE SYNTHESIS SCALE-UP FROM LAB TO PILOT SCALE

The growing popularity and range of applications of silver nanoparticles bring to light the notable absence of appropriate scale-up investigations to meet its demand at a commercially viable scale. The purpose of this thesis is to design a silver nanoparticle batch production process at the pilot scale, taking silver-loaded activated charcoal as a product for it to be sold as filtering material. Synthesis assays were executed varying two key parameters: stirring speed (180 & 360 RPM) and reagent addition time (1 & 10 s). The obtained nanoparticle samples were characterized using UV-Vis spectrophotometry. This allowed the selection of the process parameters that yielded the highest concentrations and best quality of nanoparticles. The optimal parameters selected were a stirring speed of 180 RPM and a reagent injection time of 1 second at the pilot scale. The kinetics of an activated carbon adsorption system were observed in order to determine an appropriate loading time for the immobilization of synthesized silver nanoparticles in the final process, where the system achieved a steady-state after approximately 3 hours. Based on this information, a silver nanoparticle production process, and its subsequent adsorption by activated charcoal was designed successfully. Optimized temporal organization of processes allowed for the scheduling of the production of up to 150 weekly batches (125 g each), dividing working days in 3 shifts to make continuous use of facilities. The cash flow for an initial investment required to start operation and subsequent production over a 10-year period was projected, with a resulting barely viable selling price of \$130.35 per kg. This is due mainly due to the inefficiency and low yield of the adsorption process and the advantages of *in-situ* synthesis instead of the present *ex-situ* approach. The low adsorption density achieved by the process presents itself as a bottleneck, severely affecting profitability. Alternative manufacturing techniques and further exploration of AgNP synthesis scale-up is recommended.

### KEYWORDS:

silver nanoparticles; scale-up; reduction synthesis; batch process; process design; adsorption

# INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo relativamente nuevo que consiste en la manipulación y aplicación de la materia en la nano-escala ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Como definición, una nanopartícula tiene un tamaño de entre 1 y 100 nm, y por lo general exhiben propiedades y comportamientos muy diferentes al mismo material en escala macro [1]. A raíz de esto, existe una variedad extremadamente amplia de productos y tecnologías que se basan en nanomateriales y en soportes sólidos impregnados con nanomateriales. Algunos ejemplos incluyen el uso de nanomateriales como agentes de transporte en biomedicina [2], su impregnación sobre soportes inertes para aplicaciones de catálisis [3], [4], y su integración a matrices textiles o de polímeros para el aprovechamiento de las propiedades antibacterianas de ciertas nanopartículas [5], [6]. Aparte de estos ejemplos específicos, las aplicaciones de los nanomateriales son numerosas, y tienen presencia en campos como desarrollo de baterías, descontaminación y remediación ambiental, y aditivos para un amplio rango de materiales [1].

A pesar del interés por la nanotecnología en diversos campos y sus muchas aplicaciones, se reconoce la falta de tecnologías y métodos para su producción a escala industrial. Charitidis et al. mencionan que los nanomateriales son comunes en las primeras etapas de diseño de productos, pero una falta de disponibilidad a escala industrial reduce la atractividad de la propuesta y a partir de esta demanda, se ha visto el desarrollo de reactores a escala comercial para la producción de ciertos nanomateriales, como reactores de deposición química para hacer nanotubos o el escalamiento de métodos de síntesis solvotérmica para la producción de nano-óxidos [7]. No obstante, el desarrollo de estas tecnologías no ha beneficiado a otras áreas de la nanotecnología de igual manera. Shegokar et al., centrándose en el campo de biomedicina, resaltan el interés de empresas farmacéuticas por el uso de nanopartículas como vectores de transporte de agentes terapéuticos, pero enfatizan que los métodos de producción existentes no tienen ni la calidad ni cantidad requeridas para su manufactura ni comercialización exitosa [8].

Para los propósitos de esta investigación, se tendrá un enfoque únicamente sobre la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). Las propiedades de las AgNPs han sido investigadas con mucho detalle, y son valoradas gracias a sus propiedades antibacterianas y antivirales [9][10]. Es posible impartir estas propiedades sobre materiales para darles valor agregado y un mayor rango de aplicaciones a las AgNPs, y se ha visto mucho interés en impregnación de AgNPs sobre instrumentos médicos [11], textiles [12], [13] y filtros de agua [14]–[16]. Existen varias maneras de sintetizar AgNPs pero el método más antiguo y de menor costo es la reducción de sales de plata en fase acuosa [17]. La síntesis de AgNPs a mayor escala se centra en procesos con volúmenes de solución igual o menores a un litro [18]–[21] o procesos que emplean métodos que necesitan tecnología altamente especializada como equipo de ablación láser o reactores de irradiación de microondas [22], [23]. El trabajo de Nogueira et al. investiga a fondo el escalamiento y el efecto de diversos parámetros en la síntesis por reducción de AgNPs, y sirve de punto de partida para el diseño de metodología de esta investigación [24]. La metodología de Nogueira et al. se centra en la síntesis de AgNPs en un reactor agitado a escala piloto (2,0 L de capacidad), donde hace tres grupos de síntesis y varía un parámetro por grupo de ensayos. Los parámetros estudiados son velocidad de agitación, caudal molar de agente reductor y temperatura de reacción. Esto permite evaluar la sensibilidad del proceso a cambios en parámetros de operación determinados, y también permite comprobar la escalabilidad del proceso en tres reactores de tamaño ascendente. En la presente investigación, se considera la síntesis de AgNPs variando parámetros de manera factorial, y haciendo ensayos de síntesis en escala laboratorio y escala piloto para ambos métodos. Los parámetros a ser estudiados se especificarán con mayor detalle en la sección IV. Recientemente se ha publicado una metodología para la síntesis de AgNPs en concentraciones mayores a las de los métodos químicos tradicionales [25]. Este método, adaptado del método de Frens-Túrkevich para nanopartículas de oro, no ha sido investigado a escalas mayores a las de laboratorio. Este método será referido como método de Frens de ahora en adelante. Como la literatura sugiere que el método de Frens produce AgNPs a mayores concentraciones comparado con el método tradicional, solamente se considerará el método de Frens para el diseño de proceso, mientras que resultados suplementarios de

síntesis de AgNPs usando el método tradicional serán incluidos en la sección de anexos (anexo 11).

# **CAPÍTULO I:**

## **OBJETIVOS**

El enfoque de esta tesis es el estudio de la síntesis de AgNPs por reducción química por citrato de sodio en fase acuosa en escala laboratorio y escala piloto. A la vez, se contempla el análisis de los efectos de parámetros de operación relevantes en cada escala con el fin de diseñar un proceso de síntesis escalable, accesible y de baja complejidad. Se presenta un objetivo principal de investigación a continuación, que delimita el alcance del proyecto de tesis. El cumplimiento del objetivo principal está dividido en un número de objetivos específicos.

### **Objetivo Principal:**

Diseñar un proceso de obtención de nanopartículas de plata en escala piloto a partir de la adaptación del método de Frens.

### **Objetivos Específicos:**

- Determinar parámetros óptimos de síntesis de AgNPs en escala laboratorio y escala piloto.
- Determinar parámetros de operación de la impregnación de AgNPs sobre carbón activado (CA).
- Diseñar proceso de obtención de AgNPs impregnadas sobre CA en escala piloto.
- Evaluar la rentabilidad económica del proceso global.

## **CAPÍTULO II:**

### **MARCO TEÓRICO**

La sección presente busca explicar algunos conceptos fundamentales para la plena comprensión de esta investigación. Esto incluye información sobre el proceso fisicoquímico de la síntesis y los factores y especies químicas que lo afectan, el escalamiento de este proceso y la caracterización del producto.

#### **2.1 Preparación de Nanopartículas**

Para tener un entendimiento claro sobre la síntesis de AgNPs, es importante explorar los métodos de síntesis usados en campos comerciales e investigativos y saber cómo se clasifican. Es posible dividir la síntesis de NPs en dos categorías: síntesis *top-down* y síntesis *bottom-up*. La síntesis *bottom-up* parte de soluciones de sales o de vapores precursores, que pasan por un proceso de nucleación, condensación o aglomeración. Una síntesis *top-down* opera en dirección opuesta: se comienza con un material precursor en escala macro y se reduce de tamaño con el uso de diversas técnicas para llegar a tener nanopartículas [1].

##### **2.1.1 Técnicas *Top-down***

###### **Nano-molienda y Síntesis en Estado Sólido:**

Convencionalmente, la molienda es una operación unitaria de reducción de tamaño. Los tipos de molinos empleados en la nano-molienda son molinos de bolas [7], aunque molinos giratorios o de vibración han sido utilizados con éxito para la producción de nanomateriales [26]. Generalmente se tiene una reducción de tamaño desde 50-100  $\mu\text{m}$  hasta 2-20 nm. Debido a la deformación plástica que ocurre durante el proceso de molienda, se consiguen transformaciones sólido-sólido de la estructura del material. Este proceso libera mucha energía, y el interior de molinos llegan a tener temperaturas entre 100 y 200°C [27]. Se reporta que la síntesis *top-down* produce nanomateriales con una distribución de tamaños angosta y con poca aglomeración [1]. La síntesis por molienda también abre la posibilidad de tener procesos reactivos junto con la reducción de tamaño [7]. El incremento de área

superficial creada durante la molienda, las altas temperaturas y la producción de polvo producen condiciones propicias para buena cinética de reacción. En la literatura se ha usado una variedad de metales precursores como Ti, Fe, V, Zr, W, Hf, Ta y Mo, en la presencia de gases reactivos en el molino como O<sub>2</sub> [28], [29].

### **2.1.2 Técnicas *Bottom-up***

#### **Condensación Gaseosa:**

La síntesis por condensación gaseosa consiste en la solidificación o sublimación inversa de líquido suspendido en una corriente gaseosa o de un vapor [30], [31]. Es común que se tenga un material precursor en escala macro, como una muestra de óxido metálico o un metal, que es atomizado o vaporizado en una cámara al vacío [1]. La corriente vaporizada entra a una cámara con un gas inerte, donde se enfría rápidamente para formar nanopartículas. En algunos casos, se usa un gas reactivo para crear nanopartículas con propiedades específicas. Por ejemplo, un metal vaporizado puede pasar a una cámara oxigenada, donde reacciona para formar NPs de óxidos metálicos [32]. Una desventaja de este método de síntesis es la falta de control sobre la homogeneidad de las nanopartículas debido a la aglomeración aleatoria de estas [7], [33]. Una aplicación importante de la condensación gaseosa es la técnica de deposición de vapor. En este caso, la corriente de vapor es depositada sobre un sustrato sólido, que puede ser reactivo o inerte. Esta técnica es valorada por su flexibilidad, y es muy usada en la producción de semiconductores y nano-cerámicos [34]. La síntesis por condensación gaseosa toma muchas formas y puede ser combinada con procesos reactivos para la formación de nanopartículas. Existen rutas de síntesis asistidas por radiación o por reactores de plasma y rutas de síntesis que usan altas temperaturas o niveles de presión para conseguir la descomposición o reacción de la especie química precursora [35].

Por último, se puede también crear sub-categorías para la síntesis por condensación gaseosa según el método que se usa para vaporizar el material precursor. En la literatura se encuentran técnicas de vaporización como arco eléctrico, ablación por láser, o atomización por plasma, que en realidad solamente son distintas maneras de producir una corriente de átomos para ser condensados en una cámara adyacente.

### **Reducción Química:**

El método de reducción química consiste en la reacción entre iones metálicos presentes en solución junto con un agente reductor. A medida que los iones metálicos se reducen para formar átomos de metal elemental, estos se aglomeran mediante un proceso de nucleación para formar nanopartículas [1]. En general, este es el método de preferencia para la síntesis de NPs metálicas, por ejemplo de plata u oro [36]. En la preparación por reducción química se requiere un entendimiento de las condiciones clave de la reacción como el tipo de agente reductor, el uso de estabilizadores para controlar el crecimiento de las nanopartículas y los parámetros de reacción como la temperatura o la velocidad de agitación. Una aglomeración excesiva resultaría en la deposición o precipitación de plata elemental en las paredes internas del reactor. Para controlar esto, tradicionalmente se trabaja con concentraciones milimolares de sales metálicas, además de añadir agentes estabilizadores para que estos doten de carga a las superficies de nanopartículas formadas, evitando aglomeración excesiva debido a la repulsión de NPs con carga similar [37]. Algunas sales usadas comúnmente para la síntesis por reducción química son:  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{AgNO}_3$  [7]. Asimismo, algunos agentes reductores son el citrato de sodio, peróxido de hidrógeno, hidrócloruro de hidroxilamina, ácido cítrico, formaldehído, metanol acuoso, carbonato de sodio, borohidruro de sodio e hidróxido de sodio [7]. Como se menciona anteriormente, es común usar alcoholes poliméricos o proteínas de origen animal como agentes estabilizadores [36].

El método de reducción química también puede ser usado para sintetizar nanopartículas directamente sobre un soporte sólido. Este método de síntesis *in-situ* normalmente consiste en saturar el soporte sólido deseado con solución precursora para luego reducir la sal metálica ya adsorbida sobre el sólido en una solución de agente reductor y así producir nanopartículas sobre la superficie. Esto contrasta con un método de síntesis *ex-situ*, donde las nanopartículas se sintetizan por separado son luego incorporadas o adsorbidas al sólido. Este método ha demostrado ser popular para la fácil producción de material filtrante. He et al. saturaron cascarillas de arroz con  $\text{AgNO}_3$  para luego reducir la plata en una solución de  $\text{NH}_3$  y producir AgNPs sintetizadas sobre el material sólido [38]. En otro caso, Jiang et al. sintetizaron AgNPs

*in-situ* sobre fibras de algodón. El algodón fue pretratado a 90°C para activar los grupos hidroxilo presentes en la celulosa para luego ser sumergidos en una solución de AgNO<sub>3</sub> [12].

### **Síntesis Sonoquímica:**

La síntesis sonoquímica consiste en el uso de ondas de ultrasonido para asistir en la producción *bottom-up* de nanopartículas en un medio líquido. Las ondas generan burbujas de cavitación en el seno del medio líquido, que colapsan y producen condiciones extremas que asisten en la síntesis de NPs [39]. En este caso, las altas temperaturas (<5000 K), altas presiones (>20 MPa) y altas tasas de cambio de temperatura (10<sup>9</sup> K/s) que se consiguen durante el colapso de las burbujas de cavitación producen nanomateriales con propiedades altamente especializadas [40].

### **Método Solvotérmico:**

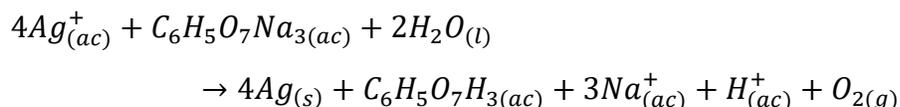
La síntesis por método solvotérmico implica una reacción de reducción química. Comparado con el método de reducción, las técnicas solvotérmicas difieren en las condiciones de reacción. Se usan solventes orgánicos que son presurizados y calentados hasta la temperatura de reacción. Esta es usualmente menor a los 100°C. En los casos donde se usa agua como solvente, se conoce al método como síntesis hidrotermal [7]. Esto permite controlar parámetros como la solubilidad de las sales metálicas disueltas, o la fase cristalina de los nanomateriales que se forman. Por esta razón, este método de síntesis es preferido para la producción de coloides cristalinos, zeolitas de alta porosidad [41], y nanopartículas de óxidos metálicos [42].

### **2.1.3 Mecanismos de Reducción Química**

La técnica de síntesis que será investigada en esta tesis es la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) por reducción química. Empleando nitrato de plata como precursor y citrato de sodio como agente reductor, por lo que es importante discutir el mecanismo de reacción y formación de NPs.

La sal metálica es reducida por un agente reductor para la generación de plata elemental. En el caso de las AgNPs es común el uso de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) y de acetato de plata como

compuestos precursores [43]. Así mismo, existe un amplio rango de agentes reductores apropiados para la síntesis de AgNPs. El borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) y el citrato de sodio son dos agentes reductores usados tradicionalmente, pero se ha sintetizado AgNPs exitosamente usando otros compuestos como ácido ascórbico, alcoholes o formamidas [43]. En el caso de la reducción de AgNO<sub>3</sub> con citrato de sodio, la reacción ocurre según el siguiente mecanismo [44]:

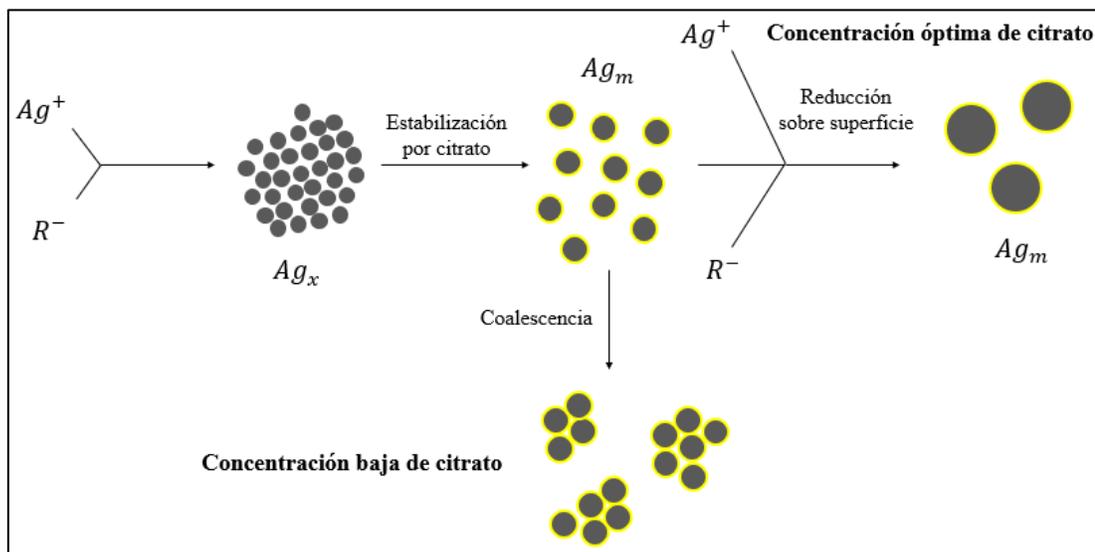


Ecuación 1: Reacción de reducción de plata por citrato.

Tras la reducción de la plata iónica a plata elemental, ocurre un proceso llamado nucleación. La plata reducida no se precipita al instante, sino se aglomera mientras se encuentra suspendida en solución. En este proceso se vuelve importante la presencia de agentes estabilizadores en la síntesis. Un agente estabilizador es un compuesto que se conjuga con la superficie cargada de una nanopartícula, y previene el crecimiento de las partículas en formación y, eventualmente, la formación de partículas visibles (macropartículas) [37]. Algunos agentes estabilizadores usados para la producción de nanopartículas de plata son polímeros como alcoholes de polivinilo (PVA) o proteínas [43].

En el caso de la síntesis de AgNPs por reducción con citrato de sodio, este compuesto también actúa como agente estabilizante, creando efectivamente AgNPs con capas de citrato conjugadas con la superficie metálica. Henglein y Giersig propusieron dos mecanismos de nucleación dependientes de la concentración de citrato en solución [45]. Primero ocurre una reducción de plata acuosa por medio del citrato como agente reductor. Estos núcleos de plata elemental se aglomeran para formar AgNPs y la superficie metálica de carga positiva forma complejos con aniones citrato, lo cual forma una capa estabilizadora de citrato. A concentraciones óptimas de citrato, esta capa superficial de iones de citrato resulta en la subsecuente reducción de iones de plata en solución directamente sobre la superficie de la nanopartícula. En cambio, a concentraciones reducidas de citrato, ocurre una coalescencia de AgNPs de menor tamaño sin que se produzca una reducción posterior de plata sobre las

nanopartículas [37], [45]. Esto se ilustra en la figura 1, donde  $R^-$  son iones de agente reductor,  $Ag_x$  son átomos elementales de plata y  $Ag_m$  son partículas de plata formadas a partir de átomos aglomerados. La figura fue adaptada a partir de la investigación de Thanh et al. [37].



**Figura 1: Mecanismos de nucleación de AgNPs dependientes de concentración de citrato propuestos [37].**

Por último, se necesita considerar algunos parámetros de reacción pues tienen un efecto considerable en la nucleación y formación de nanopartículas. Algunos parámetros de reacción como la temperatura, velocidad de agitación, pH y tiempo de adición de agente reductor afectan el proceso de nucleación de las nanopartículas [24]. En primer lugar, la temperatura es un factor importante en la síntesis, pues afecta la frecuencia de colisiones entre partículas y la cinética de reacciones. Específicamente en el caso de síntesis por reducción, un incremento en temperatura incrementa la velocidad de nucleación de NPs. Investigación previa sobre la síntesis de AgNPs por reducción con borohidruro de sodio demuestra que al comparar resultados de síntesis en un rango de temperaturas (5-40°C), las temperaturas mayores resultan en la producción de nanopartículas de menor tamaño y mayor uniformidad [24]. La velocidad de agitación es un factor importante debido a la necesidad de mantener una concentración homogénea de solución precursora al comienzo de la reacción. Se sabe que la reducción de plata iónica a plata elemental es una reacción altamente espontánea, y es por eso que se necesita conseguir una velocidad de agitación lo

suficientemente alta para poder distribuir el agente reductor en solución y promover reacciones de nucleación isotrópicas [47]. Una velocidad de agitación insuficiente resulta en una mala distribución de agente reductor, lo cual forma nanopartículas de formas y tamaños irregulares [47]. Sin embargo, una velocidad de agitación demasiado alta comenzará a promover la aglomeración de partículas en suspensión debido a una turbulencia elevada [24], [47]. El pH es un factor importante pues afecta el proceso de nucleación de NPs. Un cambio en pH puede afectar la estructura de agentes estabilizadores presentes en nanopartículas, lo cual puede fomentar mayor nucleación o la producción de NPs de menor tamaño. Cambios en pH en rango entre 6,0 y 10,5 han sido usados exitosamente para el control de tamaño de nanopartículas de plata en síntesis por reducción con ácido ascórbico [48]. Este efecto es visible durante la etapa de caracterización, donde se determina el tamaño de las AgNPs y su grado de homogeneidad.

## **2.2 Caracterización de Nanopartículas**

### **2.2.1 Técnicas de Caracterización**

La caracterización de NPs es fundamental para conocer las propiedades de los productos generados. Para la determinación de tamaño de NPs en suspensiones líquidas, es necesario usar otras técnicas de caracterización. El análisis por DLS (*dynamic light scattering*) consiste en la medición de la dispersión de luz por el movimiento browniano de nanopartículas en suspensión [49]. Esta técnica es ampliamente usada debido a la rapidez del análisis y el bajo costo relativo del equipo [50]. Esta técnica es útil para la medición de muestras mono-dispersas y relativamente homogéneas, por lo que se puede conocer la distribución estadística de tamaños de NPs en una suspensión. También es valiosa la caracterización por DLS debido a la alta sensibilidad del equipo para NPs de mayor tamaño, pues estas dispersan más luz en suspensión [49]. Esto permite detectar fácilmente NPs que se han aglomerado en una suspensión. Adicionalmente, también se puede usar espectroscopía UV-Vis para la caracterización de NPs en suspensión. Este método es popular para la caracterización de NPs inorgánicas y será descrito con mayor detalle posteriormente, pues es la técnica que se usa en la fase experimental de esta tesis.

Una manera común de determinar el tamaño de NPs sobre sólidos (no en una suspensión) es con la técnica de microscopía de barrido (*scanning electron microscopy (SEM)*) o con microscopía de transmisión de electrones (*transmission electron microscopy (TEM)*). Estas técnicas de caracterización consiguen resoluciones de imagen de hasta 1 nm usando rayos de electrones que interactúan con los átomos en la muestra para construir una imagen de la superficie observada. Con el uso de estas técnicas, es posible directamente medir el tamaño de NPs producidas al analizar las imágenes producidas por los microscopios [51].

La caracterización por la técnica de potencial zeta permite medir la carga superficial de NPs en suspensión. Valores de potencial altos son correlacionados con una mayor estabilidad coloidal, pues las NPs con cargas superficiales altas tienden a repelerse [49]. En el caso de valores de potencial zeta bajos resultan en la floculación de las partículas en suspensión. Combinado con análisis por DLS, la caracterización por potencial zeta es útil para el estudio de la estabilidad de las NPs en suspensión, y es común que se combinen estas dos técnicas de caracterización [49].

Por último, la espectroscopía UV-Vis mide la absorbancia de un haz de luz en el rango de 100 a 700 nm que pasa a través de una muestra coloidal de NPs. Este método analítico es apropiado para el análisis de nanopartículas de oro, plata y cobre debido a las propiedades plasmónicas que exhiben, las cuales permiten que la radiación electromagnética ultravioleta y visible interactúe con la superficie de las nanopartículas y produzca una reflexión medible por el instrumento analítico [49]. El efecto plasmónico ocurre como consecuencia de la interacción entre la superficie de nanopartículas y radiación electromagnética incidente. Muestras de plata u oro elemental en escala macro no tienen cargas superficiales apreciables. No obstante, debido al tamaño pequeño de las nanopartículas, permite que el haz de luz incidente interactúe con los átomos en el interior de la partícula y cause la polarización de electrones. Al efecto se le da el nombre LSP, de sus siglas en inglés: *localized surface plasmon* [52]. Como el LSP cuenta con una energía discreta específica, este solo puede ser excitado por una frecuencia de luz específica, y este efecto es comparado al movimiento armónico simple [52]. Como la carga superficial de una nanopartícula puede incrementar o

disminuirse dependiendo del tamaño de esta, la espectroscopía UV-Vis es capaz de detectar y medir la distribución de los tamaños de NPs presentes en una suspensión. Además, en la última década se ha logrado encontrar una relación entre la longitud de onda del pico de absorbancia y la concentración de AgNPs estabilizadas con citrato de sodio, dándole mayor utilidad a esta técnica analítica [53]. Normalmente, una muestra de AgNPs produce un pico de absorción entre las longitudes de onda de 400 y 500 nm. La curva generada por la absorción de AgNPs tiene distintas propiedades gráficas que describen distintas propiedades de la muestra de AgNPs. La absorción máxima conseguida por la curva es una medida arbitraria de la concentración de AgNPs presentes en solución. La longitud de onda correspondiente con el pico describe el tamaño promedio de las nanopartículas. Si se tiene un cambio hacia mayores longitudes de onda (*redshift*), se puede inferir que se ha producido, en promedio, nanopartículas de mayor tamaño. El efecto opuesto también puede ocurrir: un cambio hacia menores longitudes de onda (*blueshift*) que sugiere la producción de NPs de menor tamaño. No obstante, esto solamente puede inferirse para muestras uniformes de AgNPs esféricas. AgNPs de otras formas, como pirámides, cubos o bastones producen espectros distintos a AgNPs esféricas a pesar de ser del mismo tamaño [54], [55]. Teniendo esto en mente, se puede hacer un vínculo empírico definitivo entre la longitud de onda de pico y diámetro de una nanopartícula al validar valores de longitud de onda de pico observados en espectros de absorción con mediciones más directas del diámetro de las partículas por DLS o SEM. El trabajo de Paramelle et al. es de especial interés porque recopila un rango de diámetros de nanopartículas de plata estabilizadas por aniones citrato y valores correspondientes de longitud de onda de pico [53]. Por último, el ancho de la curva (FWHM, de las siglas en inglés *full width at half maximum*) describe la dispersión de tamaños de AgNPs en la muestra. Esta es una manera de medir el ancho de una curva en un espectro. Un valor de FWHM mayor significa que existe una mayor diversidad de tamaños de AgNPs presentes en una muestra, mientras que un FWHM angosto indica una mayor uniformidad en el tamaño de las nanopartículas.

### 2.2.2 Cuantificación de Nanopartículas en Suspensión usando la Ley de Beer-Lambert

Con el fin de cuantificar las NPs en suspensión producidas en un ensayo de síntesis, es necesario usar la ley de Beer-Lambert modificada para el cálculo de la concentración másica de nanopartículas esféricas [56]:

$$C = \frac{\pi d^3 \rho A N_A}{6 L \varepsilon}$$

Ecuación 2: Ley de Beer-Lambert Modificada

Donde:

$C$  = Concentración molar del analito

$A$  = Absorbancia en espectro UV-Vis

$\varepsilon$  = Factor de extinción molar

$L$  = Distancia recorrida por haz de luz

$d$  = Diámetro de nanopartícula

$N_A$  = Número de Avogadro

$\rho$  = Densidad de nanopartícula

Como aproximación, es válido tomar la densidad de una nanopartícula como la densidad de la plata elemental, según Sikder et al. [56]. Este valor llega a ser 10,5 g/cm<sup>3</sup> [57]. A falta de equipos de caracterización especializados, el diámetro promedio de las NPs en una muestra será calculado indirectamente a partir de los espectros de absorción UV-Vis de las muestras. Esta ecuación será aplicada en el capítulo 5 con el fin de cuantificar las NPs que fueron producidas y determinar el rendimiento de la reacción.

### 2.3 Escalamiento de Procesos Químicos en Tanques Agitados

En la industria química, los tanques agitados son equipos comunes, y por lo tanto existe una variedad de literatura sobre el mezclado y su escalamiento. Un concepto importante para el mezclado son los números adimensionales, los cuales son comparables a pesar de diferencias

en escala. Por ejemplo, el número de Reynolds es un número adimensional que describe la turbulencia de un flujo en un sistema, lo cual tiene efectos considerables en el tiempo y efectividad del mezclado. También hay sistemas donde cobra importancia la transferencia de calor, descrito por el número de Nusselt, o números de potencia cuando cobra importancia el consumo de energía e hidrodinámica en tanques agitados [58].

En el caso de este trabajo de tesis, no se está haciendo un trabajo de escalamiento a una escala de tamaño suficiente para que se requiera considerar el consumo de potencia de mezclado o donde se vuelva importante considerar una mejora en la transferencia de calor, por lo que se hablará más que nada sobre el mezclado y el número de Reynolds. Este número adimensional describe el régimen de flujo o mezclado de un fluido con respecto a una longitud característica. El régimen de flujo en un sistema describe la turbulencia del flujo. A medida que un flujo se vuelve más turbulento, aumenta el número de Reynolds. Para un tanque agitado, se puede describir el régimen de flujo de la siguiente manera con respecto al diámetro del rodete del tanque [59]:

$$Re = \frac{ND^2}{\nu}$$

Ecuación 3: Número de Reynolds para un tanque agitado.

Donde:

$N$  = Velocidad angular del rodete (rad/s)

$D$  = Diámetro de rodete (m)

$\nu$  = Viscosidad cinemática ( $m^2/s$ )

Como se puede entender de la definición de  $Re$ , a números de  $Re$  bajos dominan las interacciones por viscosidad. Este régimen de flujo se conoce como flujo laminar, donde se forman capas de fluido que no se mezclan entre sí. En un tanque agitado, un número de Reynolds menor a 10 describe un flujo laminar. Para números de Reynolds mayores a  $10^4$ , el flujo se puede describir como turbulento, el cual es altamente irregular y promueve la transferencia de masa y calor [60]. La zona entre estos dos regímenes se conoce como la zona

de transición, donde el flujo no se puede describir como enteramente laminar ni enteramente turbulento.

Si se tienen dos tanques agitados geoméricamente similares y se calcula el mismo número de Reynolds para ambos, entonces se puede concluir que el régimen de mezclado en ambos sistemas es idéntico. Esta similitud geométrica puede ser establecida manteniendo constante razones dimensionales entre el rodete y el tanque. Algunas razones geométricas comúnmente conservadas en el escalamiento geométrico son la razón entre el diámetro del rodete y el diámetro del tanque o el nivel de líquido y el diámetro del tanque. Asumiendo que el medio contenido en ambos sistemas tiene la misma densidad y viscosidad, la relación adimensional se reduce a relaciones entre el diámetro del rodete y su velocidad de agitación:

$$Re_1 = Re_2$$
$$\frac{N_1 D_1^2}{\nu} = \frac{N_2 D_2^2}{\nu}$$
$$N_2 = N_1 \left( \frac{D_1}{D_2} \right)^2$$

Ecuación 4: Relaciones de similitud usando números de Reynolds para sistemas de tamaños distintos.

Para el escalamiento de operaciones de mezclado en tanques agitados, un cambio en el diámetro del rodete debe de ser acompañado por un cambio proporcional en la velocidad de agitación.

A veces es imposible conservar similitud geométrica exacta, debido a limitaciones de diseño o logística. Frecuentemente se escalan operaciones de agitación en tanques según la potencia del rodete por unidad de volumen (P/V) o torque por unidad de volumen (T<sub>Q</sub>/V). La medida de torque por unidad de volumen es especialmente útil para el mezclado comercial pues permite tener una mejor aproximación del tamaño y costo del tanque y mezclador [60]. A veces es crítico mantener un tiempo de mezclado constante, que puede ser el caso para el mezclado de reacciones sensibles. En el caso del mezclado de sistemas de dos líquidos inmiscibles, se puede decidir escalamiento según el número de Weber (We), que describe la

relación entre la inercia de un fluido con respecto a su tensión superficial [60]. El método de escalamiento seleccionado siempre debe de producir parámetros de operación factibles. Si se decide mantener un tiempo de mezclado constante para un tanque de mayores dimensiones, es posible que se exija demasiada potencia al motor. Si se conserva P/V para un escalamiento a un tanque de mayor volumen, esto resultaría en un incremento de Re y una reducción en el tiempo de mezclado. Los cambios resultantes al régimen de flujo y el tiempo de residencia del tanque puede tener consecuencias de diseño considerables [60].

Como consideración adicional, resulta importante evaluar el efecto de la convección natural dentro del sistema de reacción con el que se va a operar. La convección natural cobra importancia como mecanismo de transferencia de calor cuando existe una diferencia importante de densidades dentro de un fluido. El número de Grashof (Gr) describe la razón entre las fuerzas de flotación y las fuerzas viscosas dentro de un fluido, como se representa en la ecuación 5 [61]:

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu^2}$$

Ecuación 5: Número de Grashof

Donde:

$g$  = Constante de aceleración por campo gravitacional ( $m/s^2$ )

$\beta$  = Coeficiente de expansión ( $1/K$ )

$T_s$  = Temperatura en superficie de elemento de calefacción (K)

$T_\infty$  = Temperatura en el seno del fluido (K)

$L$  = Longitud característica de sistema (m)

$\nu$  = Viscosidad cinemática ( $m^2/s$ )

Cuando se tiene un sistema con convección forzada y convección natural en combinación se requiere el cálculo de un nuevo número adimensional, el número de Richardson (Ri) para determinar si se necesita considerar solamente el efecto de la convección forzada, solamente el efecto de la convección natural, o el efecto de las dos fuerzas en conjunto:

$$Ri = \frac{Gr}{Re^2}$$

Ecaución 6: Número de Richardson

Donde:

Gr = Número de Grashof

Re = Número de Reynolds

Si Ri es mucho menor a 1, se puede ignorar los efectos de la convección natural. Si este es mucho mayor a 1, se puede ignorar los efectos de la convección forzada. Si la magnitud de Ri es cercana a 1, entonces es necesario considerar las dos fuerzas en conjunto. Esta se puede considerar como un rango entre 0,1 y 10 [61].

En el caso del escalamiento de la síntesis de AgNPs, se busca variar los parámetros de reacción en escala laboratorio y escala piloto, para evaluar si las propiedades de las Ag NPs sintetizadas pueden ser mantenidas o mejoradas en escalas diferentes. Los parámetros a ser variados serán discutidos con mayor detalle en la sección IV.

## **2.4 Nanotoxicidad y Efecto Ambiental de AgNPs**

La producción de nanopartículas de plata necesita tener en consideración los efectos que tiene esta sustancia cuando es liberada al ambiente. Las propiedades antibióticas y de los iones  $Ag^+$  y sus mecanismos de ataque a microorganismos y células han sido estudiados de manera extensa. Esto incluye la penetración de membranas celulares, la disrupción de procesos de replicación de material genético y daño o alteración a la mitocondria, lo cual interrumpe o afecta el proceso de respiración celular [62]. La estructura de las AgNPs permite que actúen como una fuente de iones de plata, lo cual le da al material sus propiedades antibióticas y antivirales. Sin embargo, existen estudios que demuestran los efectos nocivos causados por la presencia de AgNPs e iones de plata. Concentraciones de  $Ag^+$  mayores a los 5  $\mu g/L$  resultan fatales para especies acuáticas sensibles como insectos, truchas y lenguados [62]. Concentraciones de hasta 2  $\mu g/L$  de iones  $Ag^+$  son suficientes para resultar en

bioacumulación en especies de los primeros niveles tróficos, como microalgas y moluscos bivalvos [62].

Una solución tentativa al tratamiento de nano-residuos de plata sería la oxidación de las AgNPs a una especie más estable y de preferencia insoluble para prevenir la liberación de iones libres de plata en ambientes acuáticos. El cloruro de plata (AgCl) es una sal metálica mayormente insoluble en el agua, con un producto de disolución de  $1,77 \cdot 10^{-10}$  [63]. Se ha demostrado que el contacto de AgNPs con iones cloruro en solución resulta en la formación de AgCl que inhibe la liberación de iones libres de plata [64].

## **2.5 Adsorción de Nanopartículas**

Como parte de los objetivos planteados en el capítulo 1 se tiene la determinación de parámetros de impregnación de AgNPs sobre carbón activado. La impregnación de NPs puede ser modelada por modelos de adsorción estándar, por lo que un conocimiento de estos será necesario para contextualizar el trabajo que se presentará en el capítulo 5.

La adsorción es un proceso donde una partícula o molécula (adsorbato), interactúa con la superficie de un material adsorbente y queda adherido a este debido a fuerzas intermoleculares (mayormente fuerzas Van der Waals [65]). Para sistemas de adsorción se puede modelar el comportamiento del sistema en el tiempo y el comportamiento del sistema bajo distintas concentraciones de adsorbato presentes. Estos se conocen como modelos cinéticos e isothermas de adsorción. En el caso de esta tesis, solo se observará el comportamiento cinético de un modelo de adsorción, pues nos interesa solamente entender cuánto tiempo tardaría una operación de adsorción hipotética sin necesidad de observar cómo se comporta el sistema bajo diferentes concentraciones de AgNPs. Syafiuddin et al. recopilaron información sobre trabajos previos hechos sobre la impregnación de AgNPs por una variedad de agentes adsorbentes para determinar modelos cinéticos apropiados [65]. Aplicando análisis de coeficiente de determinación ( $R^2$ ), se determinó que, para una pluralidad de estudios con diversos agentes adsorbentes, la cinética de adsorción de AgNPs era modelada de mejor manera con el modelo de pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{k_{p2}q_e^2t}{1 + k_{p2}q_e t}$$

Ecuación 6: Modelo de cinética de adsorción de pseudo segundo orden

Donde:

$q_t$  = Capacidad de adsorción para un tiempo  $t$  (mg/g)

$q_e$  = Capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

$k_{p2}$  = Constante de velocidad de adsorción (1/min)

Este modelo predice que a medida que avanza el tiempo en un sistema de adsorción, la masa de adsorbato presente en la superficie del adsorbente incrementa hasta acercarse asintóticamente a una capacidad de adsorción en equilibrio, donde la velocidad de adsorción y desorción se vuelven iguales.

## **CAPÍTULO III:**

### **ESTADO DEL ARTE**

En este capítulo se presenta una revisión de literatura reciente sobre la síntesis de NPs en general, la síntesis comercial de NPs y el escalamiento de la síntesis de AgNPs. A partir de esto, se busca entender el trabajo que se ha hecho en el campo de nano-síntesis, y aterrizar con información directamente pertinente al tema de investigación. A partir de esto, se puede contextualizar y entender lo que se busca lograr en esta tesis.

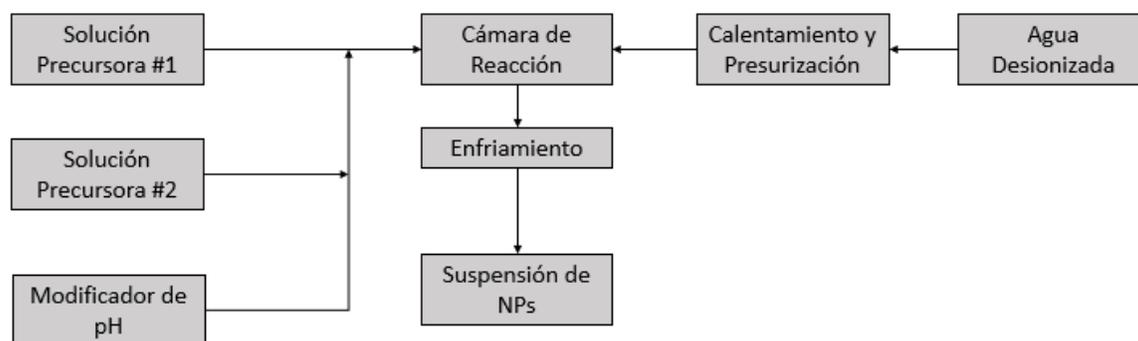
A pesar de la variedad de métodos de síntesis de nanopartículas, es importante explorar los métodos de síntesis usados actualmente para la producción de nanopartículas a escala comercial. Solamente algunos métodos de síntesis dominan la producción de nanopartículas en escala comercial, pues no todos los procesos se prestan al escalamiento. Según Tsuzuki, el factor más importante para un método de escala comercial es la capacidad de producir un volumen suficiente de nanopartículas, pero reconoce que existen varios factores importantes a tomar en cuenta como el rango de tamaños deseado, los insumos o materiales precursores disponibles, los costos de operación y mantenimiento, la existencia de patentes que protegen métodos o equipos selectos o el tratamiento de efluentes o emisiones [1].

Para la síntesis de AgNPs y AuNPs, la síntesis por reducción química en fase líquida fue y es todavía una técnica popular. El mayor desafío que se presenta con la síntesis comercial por reducción química en fase acuosa son los gradientes de temperatura y concentración que se forman inevitablemente a escalas mayores [1]. Debido a esto, se han innovado métodos para mejorar el control sobre parámetros de reacción críticos. Entre estas innovaciones se encuentra el uso de micro-reactores en paralelo, agentes estabilizadores poliméricos, matrices de geles y micro-emulsiones como agentes auxiliares para controlar el crecimiento y aglomeración de NPs en fase de nucleación [66]–[68].

### 3.1 Escalamiento de Síntesis de Nanopartículas

Esta sección revisará el estado del arte de estudios o técnicas de escalamiento que han sido exitosas para la síntesis de nanopartículas inorgánicas con métodos excluyendo la reducción química. Estos trabajos no son directamente relevantes al estudio de escalamiento que se busca lograr en esta tesis. Sin embargo, debido a la dificultad de escalar procesos de síntesis de nanomateriales, su inclusión es importante para contextualizar las estrategias de escalamiento que se están empleando en el campo de investigación.

Tighe et al. construyeron un proceso a escala piloto en régimen continuo para la síntesis hidrotérmica de óxidos de Ce y Zn. El escalamiento se hizo de manera que el flujo continuo de corriente de producto representó un incremento de 17,5 veces el flujo que se producía en escala laboratorio. Las nanopartículas producidas resultaron ser indistinguibles en cuanto a tamaño y estructura cristalina comparadas con las que se producen en escala laboratorio. Los niveles altos de presión y temperatura requeridos por esta técnica (450°C y 24.1 MPa) permiten que los flujos de soluciones precursoras se mezclen rápidamente con el agua a condiciones supercríticas de manera turbulenta, garantizando una mezcla homogénea. La limitación clara de un mayor escalamiento de este proceso es la necesidad de equipos y reactores que puedan soportar las condiciones supercríticas del agua. El diagrama de bloques en la figura 2 detalla este proceso, donde se muestra la combinación de las soluciones precursoras con el agua supercrítica en la cámara de reacción.

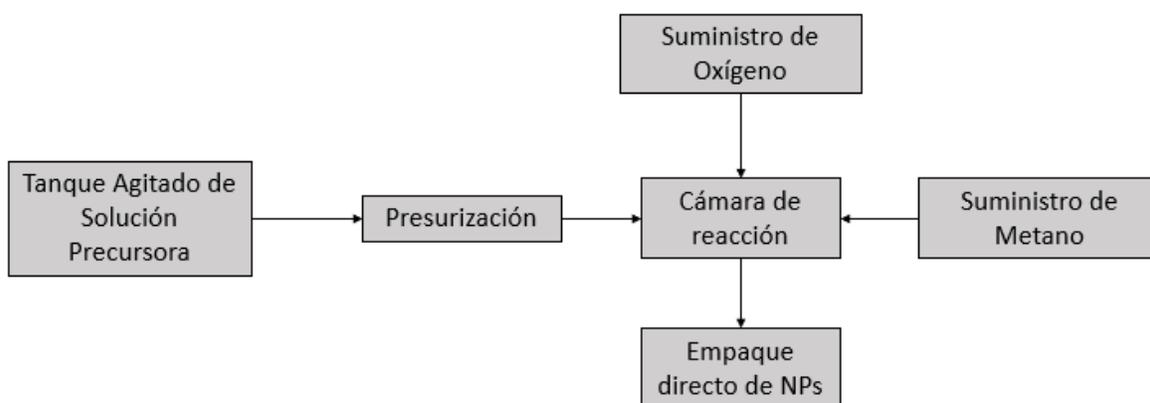


**Figura 2: Diagrama de bloques para la síntesis escalada de NPs con agua supercrítica**

La síntesis asistida por radiación de microondas ha sido usada para sintetizar nanopartículas anteriormente y también ser escalada. Kunze et al. reportan el diseño de un reactor en escala piloto de plasma asistido por radiación de microondas, usado para el escalamiento de la síntesis de NPs de Si metálico a partir de silano gaseoso [35]. Se reporta que la síntesis de estas NPs fue desafiante en escala piloto, pues se requiere un ambiente de reacción inerte para prevenir la formación de sílice. La investigación parte de un trabajo previo que usaba microesferas de silicio metálico como precursor, que fueron sustituidas a favor de una corriente de SiH<sub>4</sub> gaseoso diluido en Ar y N<sub>2</sub>. Fue necesario variar y probar parámetros de operación óptimos, incluyendo la potencia del magnetrón generador de microondas, la presión dentro del reactor, la concentración de silano en el flujo precursor y el caudal de ingreso de este. Las NPs resultan ser idénticas a las que se obtuvieron en escala laboratorio, y se reporta una producción de hasta 200 g/h de NPs de Si metálico [35].

Otros métodos de síntesis asistida por radiación de microondas también han sido escalados. En el 2019, Adhikari et al. publicaron un estudio sobre el escalamiento de síntesis de AgNPs bajo radiación por microondas. La innovación de este estudio se debe al uso de *deep eutectic solvents* (DES), una clase de solventes novedosos que surgen del acomplejamiento de una sal metálica con un ácido Brønsted-Lowry o Lewis precursor. Los solventes DES forman una red de interacciones de puentes de hidrógeno y se han identificado como sustancias prometedoras en la síntesis de nanomateriales [69]. En el estudio se prepara un DES argentoso a partir de triflato de plata y se mezcla con el ácido graso oleilamina, que actúa como agente reductor y estabilizador. La solución es irradiada por ondas microondas a 200°C, y al variar parámetros como masa de agente reductor o de solvente DES se logra conseguir muestras de nanocristales de plata con distribuciones de tamaño altamente estrechas (a lo más se tiene  $\pm 4,3$  nm de variación). Se tiene una producción por lotes de soluciones con una concentración de 54 mg/L de AgNPs, comparado con las concentraciones producidas con el método de reducción por citrato de Frens-Túrkevich de 0,05 mg/L [19]. La ventaja en eficiencia de producción es clara, pero sin embargo el escalamiento que ocurre en esta investigación no es uno de volumen sino uno de rendimiento. El uso de solventes DES con síntesis en microondas es innovador, pero todavía se necesita más investigación en este campo relativamente nuevo.

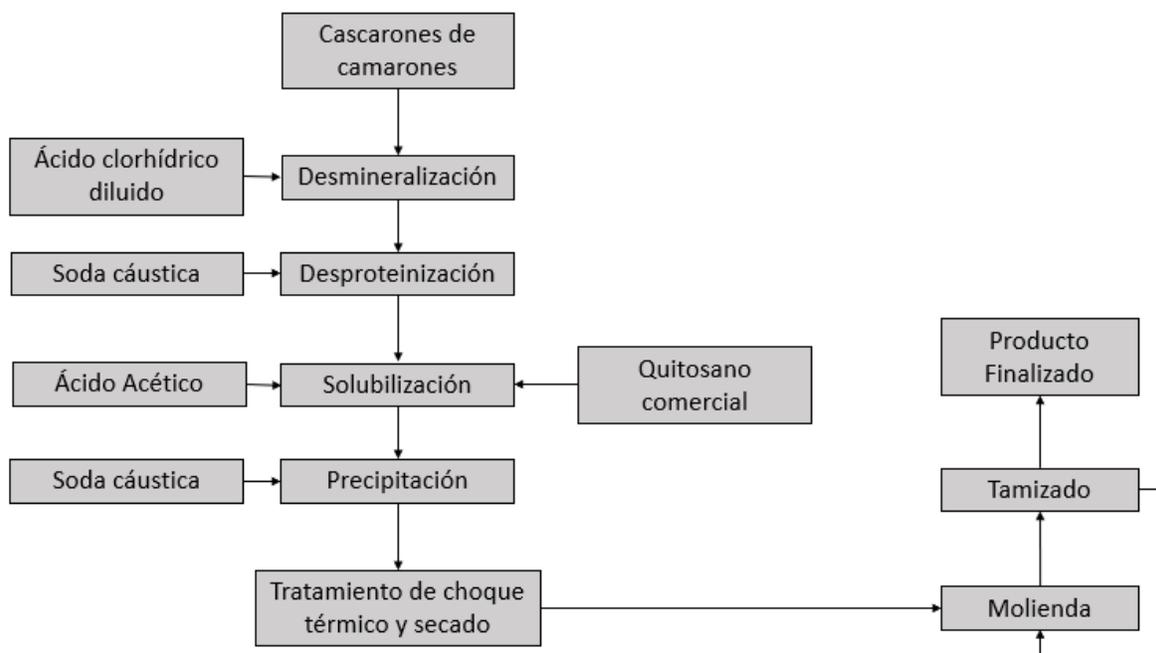
La síntesis de nanopartículas en forma de polvo fino por pirólisis también ha sido investigada por su potencial para producir nano-polvos de alta pureza. Wegner et al. lograron diseñar y probar una planta piloto para la producción de nanopartículas de  $ZnO_2$ . El proceso opera con un circuito neumático, donde un tanque agitado de 40 L de solución precursora alimenta un reactor de pirólisis, que luego deposita una corriente de polvo de zirconia listo para ser empacado [70]. El proceso en escala piloto logra producir hasta 400 g/h de nanopartículas en polvo. Este método de síntesis es altamente eficiente para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos de una multitud de elementos, incluyendo Ag, Au, Pt, Cu, metales de transición, lantánidos y metaloides [71][70], y el exitoso escalamiento de este método de síntesis muestra promesa. Como se muestra en el diagrama de bloques de la figura 3, la rápida reacción permite el empaqueo instantáneo de las NPs.



**Figura 3: Diagrama de bloques para la síntesis de nano-polvos por pirólisis**

Por último, las rutas de producción top-down también cuentan con un número limitado de estudios de escalamiento [8]. No obstante, se reconoce que es más fácil controlar el tamaño de las nanopartículas producidas en métodos top-down, en especial con operaciones de nano-molienda. Estas técnicas son populares para la producción de NPs orgánicas o para uso farmacéutico. Al Shaal et al. escalaron el proceso de producción de nano-suspensiones de apigenina (agente farmacéutico) a partir de la nano-molienda y suspensión de cristales de apigenina previamente sintetizados. El proceso en escala laboratorio producía 20 g de suspensión, mientras que se produjo 3 kg de suspensión en el proceso escalado [72]. El escalamiento de la producción top-down de nanopartículas de quitosano por Alves et al. es

notable por la necesidad no solamente de reducción de tamaño, sino también de despolimerización de las cadenas de quitosano provenientes de quitosano comercial y cascarones de camarones de río [73]. Los cascarones de camarón de río son limpiados, y luego solubilizados con ácido acético y precipitados junto con quitosano comercial. Esta materia prima es tratada térmicamente y secada para luego ser molida por 4,5 horas con bolas cerámicas de 20 mm de diámetro, con una razón de 4 kg de bolas por 86 g de pasta de quitosano. El producto del molino pasa por un tamizado con una malla de apertura de 106  $\mu\text{m}$ . Las partículas que no logran pasar por la malla son recicladas para entrar nuevamente al molino. El proceso es ilustrado en un diagrama de bloques en la figura 4. El mérito de este trabajo está en el diseño y optimización del proceso de molienda para poder procesar lotes de mayor masa a la vez. El proceso logra producir 500 g de NPs por lote y el tiempo de proceso debe superar 8 horas al tomar en consideración los tiempos de molienda y choque térmico, sin contar la preparación y limpieza de los cascarones de camarón [73].



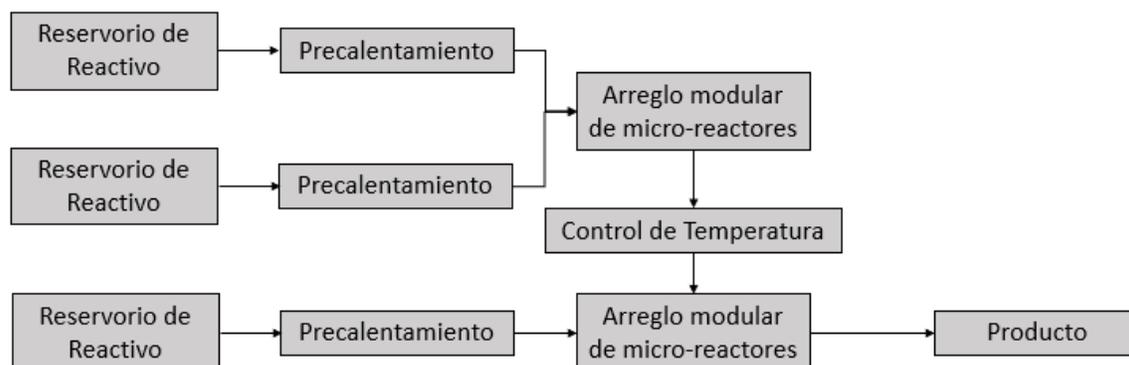
**Figura 4: Diagrama de Bloques para la Elaboración de Nanopartículas de Quitosano**

### 3.2 Escalamiento por Paralelización

Los reactores de tamaño pequeño (mili y micro-reactores), son importantes debido al control preciso de parámetros de reacción que permiten [74]. Debido a su diseño modular, su instalación paralela permite un simple escalamiento de producción con una facilidad de configuración considerable. Sin embargo, su uso está limitado a la producción de nanopartículas altamente especializadas, en especial para las industrias electrónicas y farmacéuticas. En consecuencia, no son métodos apropiados para la demanda y escala requerida de nanopartículas de plata [75].

Lin et al. lograron hacer un escalamiento de la síntesis de AgNPs usando micro-reactores en flujo continuo el 2004 [18]. Los autores del estudio proponen el uso de micro-reactores sintetizando AgNPs por reducción térmica en vez de reducción química tradicional pues es mucho más fácil controlar la dispersión de tamaños. Esto implica la reducción de pentafluoropropionato de plata disuelto en éter de isoamilo, empleando trietilamina como agente estabilizador. A pesar que el artículo no discute opciones de escalamiento, existen trabajos más recientes que escalan la producción de nanopartículas haciendo uso de la

paralelización de micro-reactores. Rossetti & Compagnoni identifican a los micro-reactores en régimen continuo como herramientas prometedoras para la síntesis de reacciones y materiales en la industria farmacéutica, lo cual incluye la síntesis de nanopartículas de plata y de óxidos metálicos [76]. Se reconoce la dificultad del escalamiento de estos sistemas de reacción debido a la precisión requerida para mantener parámetros geométricos de reactores en mayores escalas, por lo que se considera la paralelización como una opción viable [76]. Kockmann et al. crearon prototipos escalables de micro-reactores a partir de unidades modulares que permiten ser apiladas entre placas metálicas para facilitar el control de temperatura del proceso [77]. Si bien esta investigación no trata con nanopartículas, se diseña y prueba la factibilidad de un arreglo de micro-reactores en escala piloto para una reacción organometálica de dos pasos (sustitución Li-H). Un diagrama de bloques del proceso se presenta en la figura 5, donde se aprecia la versatilidad de los arreglos modulares de los micro-reactores. El arreglo operó en régimen continuo y logró procesar 10 m<sup>3</sup> de solución para producir 700 kg de producto. Los autores reconocen que hacer el salto de escala piloto a escala comercial sigue siendo una tarea difícil, pero el éxito del arreglo en escala piloto es prometedor para la síntesis de compuestos *specialty* en industrias químicas [77].



**Figura 5: Diagrama de bloques para planta piloto modular construida a base de micro-reactores en paralelo**

### 3.3 Escalamiento en Tanques Agitados

A pesar de la variedad de técnicas disponibles para la síntesis de AgNPs, no se han encontrado muchos trabajos publicados sobre la producción de NPs en tanques agitados, ni

sobre el escalamiento de estos procesos. Esta sección busca recopilar trabajo directamente relevante al escalamiento de procesos de síntesis en tanques agitados en fase acuosa.

En el 2016, Nogueira et al. publicaron un estudio sobre el escalamiento de la síntesis de AgNPs en escala piloto usando borohidruro de sodio como agente reductor y cera de aminosilano como agente estabilizante. La investigación usa un reactor en escala piloto con una capacidad de 2 L y se realiza la reacción de los componentes en modalidad *batch*. El objetivo de este estudio de escalamiento es observar los efectos de distintos parámetros de operación relevantes a propiedades físicas de las AgNPs visibles durante la etapa de caracterización [24]. Los autores escogieron tres variables independientes de interés: temperatura de reacción, velocidad de agitación y tiempo de adición del agente reductor. Se diseña la metodología para variar una variable independiente a la vez, y así escoger la combinación de variables que produzca las AgNPs con propiedades más deseables. A partir de esto, se escala el proceso a un reactor de 5 L y luego a un reactor de 50 L. Unos resultados clave indican que más allá de un rango óptimo de velocidad de agitación, un aumento de velocidad de rodete no resulta en mejoras en la concentración de AgNPs ni en diámetros de partícula menores a pesar que se esté creando un régimen de mezclado más turbulento con mejores coeficientes de transferencia de masa y calor. Los resultados de esta investigación sirven de punto de partida para el trabajo presente, pues se busca hacer variaciones clave en el diseño de metodología. Por último, el trabajo de Nogueira es muy valioso para la investigación presente debido a que es la única que detalla el escalamiento a escalas mayores de la síntesis de AgNPs por reducción química.

A pesar de no tratar con AgNPs, el trabajo de Vilardi et al., publicado el 2020, trata con la síntesis de nanopartículas de hierro metálicas por reducción con borohidruro de sodio en un tanque agitado [78]. El trabajo es de interés pues se investiga el rendimiento de la reacción, así como el régimen de mezclado en un reactor de 6 L de fondo plano. El trabajo cuenta con resultados experimentales, así como simulaciones de los patrones de flujo dentro del tanque con el objetivo de determinar parámetros de operación óptimos. Esto incluye la variación de concentración e inyección de reductor, longitud de aspas y velocidad de agitación. En el estudio se realizaron pruebas con agitaciones en un rango entre 100 y 800

RPM. Las velocidades de agitación mayores producen suspensiones de nanopartículas de mayor concentración debido a un mejor mezclado dentro del tanque, lo cual no se observa en el caso de las nanopartículas de plata. Con el apoyo de los resultados de simulación, los autores logran proyectar el escalamiento de la reacción para tanques agitados geoméricamente similares con un diámetro de hasta 0,8 m. En concordancia con el consenso observado en el estado del arte, los autores reconocen la falta de artículos publicados tratando con el escalamiento de la síntesis de nanopartículas y el rol positivo que puede tener la simulación CFD [78].

Por último, se ha visto también el uso de tanques agitados para la síntesis de nanopartículas de óxidos, particularmente a través de reacciones de precipitación. Esto se ha visto para la síntesis de NPs de BaSO<sub>4</sub> [79] y de CaCO<sub>3</sub> [80]. En el caso de la síntesis de NPs de CaCO<sub>3</sub> en un tanque agitado, la investigación de Ding et al. hace un estudio del efecto de parámetros de operación sobre las propiedades de las nanopartículas, incluyendo velocidad de agitación, temperatura de reacción y concentración inicial de solución precursora. Este arreglo en escala piloto consiste de un tanque agitado de 8 L de Ca(OH)<sub>2</sub> alimentado por una corriente gaseosa de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Similarmente al trabajo de escalamiento de nanopartículas de hierro en tanque agitado, se observa una producción de suspensiones de NPs más concentradas a mayores velocidades de agitación [80]. En los trabajos de escalamiento en tanques agitados, los resultados indican que las AgNPs no se benefician siempre de mayores velocidades de agitación, a diferencia de las nanopartículas de hierro metálico u óxidos precipitados.

### **3.4 Síntesis de Nanopartículas de Plata con Citrato de Sodio**

Por último, se menciona al protocolo de síntesis de AgNPs producido por Gakiya-Teruya et al. a partir del cual se basa el procedimiento experimental de la presente tesis. En este protocolo, se propone un método alternativo de preparación de AgNPs en contraste a métodos tradicionales. El método tradicional de preparación consiste en calentar una solución milimolar de citrato hasta su punto de ebullición para luego agregar una solución precursora de nitrato de plata. El método innovado, inspirado por el método de síntesis por reducción de

Frens-Túrkevich para la preparación de nanopartículas de oro, consiste en el calentamiento directo de la solución de plata y la adición de un volumen pequeño de citrato de sodio concentrado (0,189 M) [81]. Este cambio en técnica de síntesis produce concentraciones de AgNPs hasta 10 veces mayores en comparación con el método tradicional [81]. Debido a esta mejora considerable en rendimiento de reacción, se toma este protocolo como base para ser adaptado a escala piloto. Este método de síntesis será referido como método de Frens de ahora en adelante.

## CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA

En el capítulo presente se detalla la metodología de investigación requerida para alcanzar los objetivos planteados en la presente investigación. Se presenta un flujograma que detalla las actividades del proyecto secuencialmente en la figura 6. En resumen, se busca diseñar un proceso de síntesis de nanopartículas de plata en escala piloto por reducción en fase acuosa. Las bases de diseño para el proceso serán detalladas posteriormente, pero se basan en gran parte en resultados experimentales, en escala laboratorio y en escala piloto.

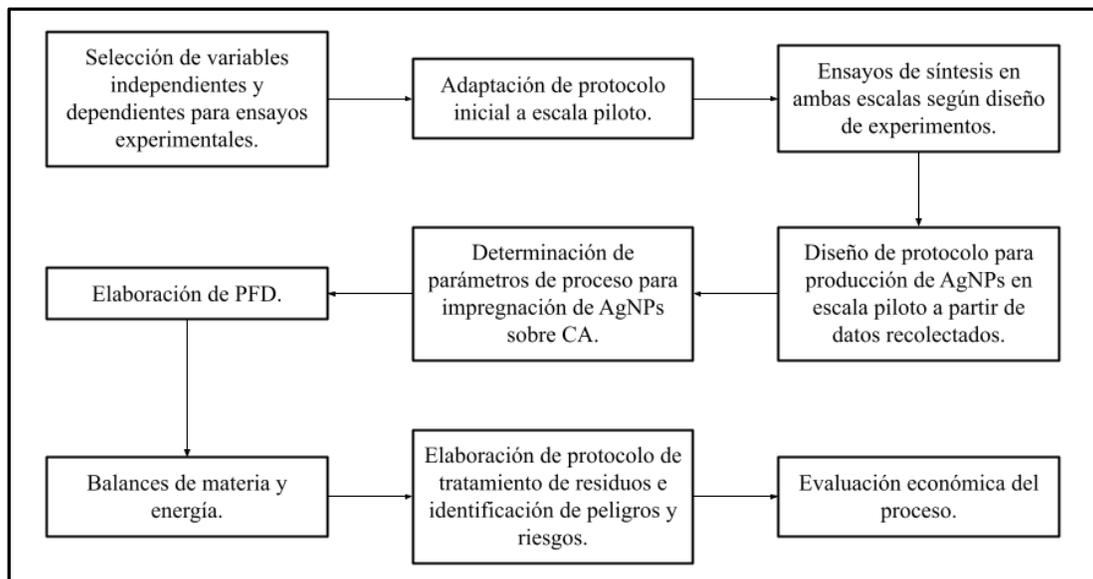


Figura 6: Diagrama de flujo de la metodología de investigación.

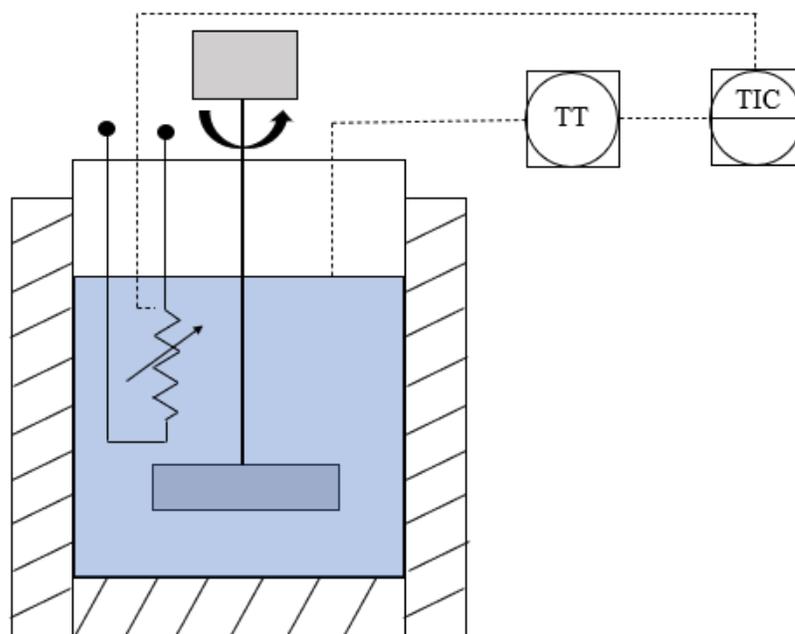
### 4.1 Materiales, Insumos y Equipos

La metodología para la elaboración de esta tesis parte de la selección de un protocolo de síntesis apropiado para la producción de AgNPs a escala laboratorio. Se selecciona el protocolo de síntesis de AgNPs estabilizadas con citrato de sodio elaborado por Gakiya-Teruya et al. [81]. El protocolo se presenta en el anexo 4. Este protocolo de síntesis debe ser adaptado para la producción de AgNPs a escala piloto.

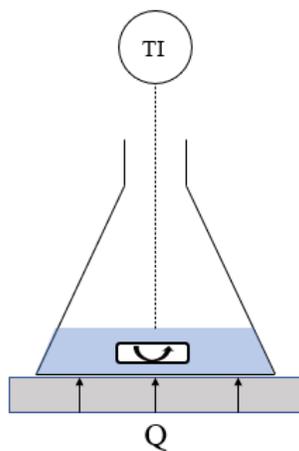
Para el desarrollo de la fase experimental de la metodología, es necesario primero seleccionar los equipos requeridos para los ensayos de síntesis de AgNPs. Aparte de instrumentos de laboratorio comunes, se requieren ciertos equipos especializados para llevar a cabo la investigación. Entre estos, se requiere una plancha de calefacción con agitación magnética, un reactor a escala piloto (volumen de reacción de 2,5 L) con control automático de temperatura y un equipo de espectroscopía UV-Vis.

La plancha de calefacción para la síntesis de AgNPs en escala laboratorio es una plancha IKA C-MAG HS 4, con un rango de calefacción de entre 50 y 500°C y con un rango de velocidad de agitación de entre 100 y 1500 RPM [82]. El equipo permite una variación graduada de temperatura de plancha y de velocidad de agitación de la pastilla magnética, lo cual permite tener un adecuado control sobre las condiciones del experimento en escala laboratorio. El aparato de reacción en escala laboratorio es representado en forma de diagrama en la figura 8. En este caso se tiene un matraz Erlenmeyer sobre una plancha de calefacción, con una píldora magnética que crea la agitación dentro del reactor. Se usa un termómetro para controlar la temperatura de reacción.

El reactor a escala piloto a ser usado es el equipo de reacción continua modelo REC1a/EV de Elettronica Veneta. El equipo cuenta con un tanque de reacción de vidrio de borosilicato con un volumen útil de 2,5 L y con una tolerancia de temperatura de hasta 150°C. El tanque cuenta con un enchaquetado para la circulación de agua de enfriamiento y una resistencia eléctrica para conseguir un control automático de temperatura. El tanque de reacción también cuenta con un rodete de aspas inclinadas. El equipo permite un control automático de la velocidad de rodete variable entre 0 y 400 RPM. Por último, el equipo permite una regulación de caudal de inyección de reactivos al recipiente de reacción, con valores variables entre 0 y 8,4 L/h [83]. La figura 7 ilustra un diagrama simplificado de la planta piloto, que incluye información sobre su lazo de control automático de temperatura. En la figura se ilustra una capa aislante que rodea el reactor y un mecanismo de control automático de temperatura a través de una resistencia eléctrica. En práctica, la chaqueta vacía del reactor llena de aire actúa como elemento aislante, pero luego opera normalmente para enfriar el contenido del reactor tras el proceso de síntesis.



**Figura 7: Diagrama Simplificado de Arreglo en Escala Piloto**



**Figura 8: Diagrama Simplificado de Arreglo en Escala Laboratorio**

Para la caracterización de las nanopartículas se usa el equipo de espectrofotometría UV-Vis Shimadzu UV-2600. Este equipo es determinante para la caracterización de las muestras de AgNPs producidas, y a partir de esto evaluar la calidad y cantidad de AgNPs del lote. El equipo permite conseguir un barrido de un rango de longitud de ondas entre 220 y 1400 nm [84]. Las AgNPs, presentan una respuesta entre los 400 y 500 nm, tal como se menciona en

la sección 2.2.1. La calibración del equipo se hace a partir de la aplicación de la ley de Beer-Lambert, de acuerdo a lo indicado en el marco teórico, sección 2.2.2.

Los reactivos seleccionados para las síntesis son nitrato de plata con 99.8% de pureza comprado de Químicos JOANAYA (Lima, Perú) y citrato de sodio di-hidratado con 99.8% de pureza comprado de H&F Laboratorios (Lima, Perú).

## 4.2 Síntesis de AgNPs

A partir de una investigación de literatura disponible sobre protocolos de síntesis [85], [86], es posible delimitar las variables independientes y dependientes tentativas para un estudio experimental, lo cual se muestra en la tabla 1:

Variables Independientes	Variables Dependientes
<ul style="list-style-type: none"><li>• pH</li><li>• Temperatura</li><li>• Tiempo de adición de NaCit</li><li>• Velocidad de Agitación</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Absorbancia de pico</li><li>• Longitud de Onda de pico</li><li>• FWHM de pico</li><li>• Concentración de AgNPs</li></ul>

**Tabla 1: Posibles Variables de Experimento. Las variables seleccionadas se encuentran resaltadas en gris.**

Las variables independientes tentativas han sido seleccionadas de acuerdo a lo explorado en protocolos de síntesis de AgNPs estabilizadas con citrato de sodio en la UTEC [85], [86]. Debido a que se busca replicar condiciones de síntesis en escala laboratorio y escala piloto, las variables independientes seleccionadas deben poder ser controladas fácilmente en ambas escalas.

Las variables independientes para la fase experimental se definen a partir de las escalas con las que se desea trabajar. La tabla 1 identifica variables independientes que se pueden variar en ambas escalas, pero es necesario limitar el alcance de la investigación a 2 variables independientes. La selección de tres o más variables independientes significaría un aumento exponencial de los ensayos de síntesis necesarios según el diseño experimental

propuesto, por lo que se escoge limitar el alcance a dos variables. Debido a que el protocolo original establece que la síntesis debe ocurrir a temperatura de ebullición, no se variará la temperatura de síntesis durante los ensayos de síntesis. Ocurre lo mismo con las concentraciones de reactivos, las cuales son especificadas en la literatura [81]. Las consideraciones para implementar medición y seguimiento de pH en escala piloto serán discutidas durante el diseño de proceso. Esto deja a la velocidad de agitación y tiempo de adición de reactivos como las variables independientes a seleccionar. La velocidad de agitación puede ser regulada tanto en escala laboratorio con el uso del agitador magnético como en escala piloto con el control de rodete. En este contexto, el tiempo de adición de reactivos se refiere al tiempo que toma verter manualmente la totalidad del volumen de citrato de sodio preparado para una síntesis. Como se puede observar en la tabla 2, esto equivale a 500µl en escala laboratorio y 25 ml en escala piloto. El volumen de agente reductor correspondiente para ensayos en cada escala permanece constante para todas las síntesis.

Con respecto a las variables dependientes, estas se toman directamente de los espectros producidos en la fase de caracterización de AgNPs con el equipo de espectrofotometría. Según lo descrito en el marco teórico, la altura de pico, el *FWHM* y la longitud de onda de pico son variables dependientes importantes que informan sobre la concentración de AgNPs, su dispersión de tamaño y el tamaño promedio de partículas, respectivamente. Por lo tanto, se seleccionan estas dos variables como las variables dependientes a ser evaluadas en la fase experimental. Las variables seleccionadas resaltadas en gris en la tabla 1.

El protocolo de síntesis seleccionado debe ser modificado para poder ser completado a escala piloto, y así poder hacer síntesis en escala laboratorio y escala piloto. Se busca hacer un escalamiento lo más fiel al protocolo original como sea posible, por lo que los ensayos de síntesis en escala piloto seguirán las mismas concentraciones, temperaturas de reacción y tiempos de reacción estipulados en el protocolo. La tabla 2 presenta el volumen de trabajo de los reactores en ambas escalas, así como el volumen de AgNO<sub>3</sub> y de citrato de sodio que se usará en la reacción:

	Escala Laboratorio	Escala Piloto
Volumen de Citrato (0.189 M)	500 $\mu$ L	25 mL
Volumen de AgNO <sub>3</sub> (1 mM)	50 mL	2,5 L

**Tabla 2: Volúmenes de Reactivos para Ensayos por Método de Frens**

En relación a las variables independientes, se realizará una variación factorial. Esto significa que se escogen diversos niveles de las variables independientes y se hacen ensayos experimentales donde se prueba cada combinación de niveles de variables posibles. En el caso de la investigación presente, se busca establecer un nivel alto y un nivel bajo para valores de tiempo de adición de reactivos y velocidad de agitación. Las siglas en la tabla 3 entonces reflejan los dos niveles establecidos para variables independientes: un nivel alto y un nivel bajo. Estos son representados con las siglas ‘A’ para alto y ‘B’ para bajo en la tabla 3 y crea 4 combinaciones posibles de niveles de variables independientes. Los valores para los niveles de variables independientes serán determinados en ensayos de prueba. Al considerar duplicados para cada ensayo de síntesis con la finalidad de asegurar reproducibilidad y se busca hacer ensayos con los dos métodos establecidos y a dos escalas, esto resulta en un total de 16 ensayos de síntesis.

	V. de Agitación Baja	V. de Agitación Alta
Tiempo de Adición de Reactivos Alto	A-B	A-A
Tiempo de Adición de Reactivos Bajo	B-B	B-A

**Tabla 3: Diseño de Experimento Factorial**

Se sigue el protocolo original descrito en el anexo 4, y este se adapta para las pruebas en planta piloto. Como especifica el protocolo de síntesis, la experiencia de laboratorio consiste en el pesado de reactivos y preparación de soluciones de nitrato de plata y citrato de sodio,

el calentamiento de la solución precursora en matraz o tanque de planta piloto hasta los 100°C y la adición de reactivos para comenzar la reacción química. Al término de los 20 minutos, se tiene como producto una solución de AgNPs en suspensión, que pueden ser refrigeradas para conservarlas a 4°C en condiciones oscuras [81]. Al momento de la caracterización, puede ser necesario la dilución de muestras de AgNPs con agua destilada para evitar sobrepasar los límites de absorbancia del equipo de espectrofotometría. Según Según Gakiya-Teruya et al. y Pinedo et al, para muestras altamente concentradas de AgNPs producidas por método de Frens es necesaria una dilución de 1:10 para una caracterización exitosa [81], [85]. Esto se sabe de experiencia previa con la sensibilidad del equipo de espectroscopía UV-Vis en UTEC. La caracterización de suspensiones sin diluir resulta en datos errados.

Adicionalmente, se tomarán muestras de AgNPs durante la reacción en ambas escalas cada 5 minutos para caracterizarlas y poder observar la cinética de la reacción. Esto se hará extrayendo 1 ml de solución con una pipeta en escala laboratorio. En el reactor de escala piloto, las muestras se extraerán desde una válvula de muestreo situada debajo del fondo del reactor. Debido a la posición de la válvula, existe un volumen de solución que se encuentra estancado entre el reactor y la válvula. Esto requiere la purga de aproximadamente 10 ml de solución antes de que se pueda extraer una muestra representativa del contenido del reactor. Las muestras en escala piloto varían entre 5 y 10 ml. La cinética de los ensayos de síntesis será analizada observando la intensidad máxima de los espectros de absorbancia UV-Vis en el tiempo, pues así se puede determinar el cambio de concentración de AgNPs en el tiempo. Los valores de absorbancia serán normalizados con respecto al mayor valor de absorbancia máxima que se consiga para evitar presentar valores de absorbancia mayores a 1.

### **4.3 Impregnación de AgNPs sobre Carbón Activado**

Como parte de los objetivos planteados, fue necesario determinar la duración de un proceso de impregnación de AgNPs sobre carbón activado con el fin de poder hacer un análisis de rentabilidad de proceso y *scheduling* del proceso global. Para cumplir este objetivo, se realizó un experimento donde se usaron AgNPs sintetizadas en laboratorio para impregnarlas sobre gránulos de carbón activado con un diámetro promedio de 0,5 mm. Antes de hacer la

impregnación, el carbón activado fue lavado con agua desionizada para eliminar polvo o partículas que interfirieran con la impregnación. Este luego se secó en un secador de calefacción de laboratorio (Mettler IF55) a 80°C por 4 horas. En este experimento, se prepararon dos suspensiones acuosas de AgNPs con un dosaje de carbón activado al 5% por peso. Para una suspensión de 25 ml de AgNPs, esto corresponde a 1,25 g de carbón activado. El carbón activado se mezcló con la suspensión de AgNPs y se dejó reposar por 5 horas. Para recolectar datos, se extrajo alícuotas de 1 ml de la suspensión de AgNPs al transcurrir media hora, y al paso de cada hora. Las alícuotas se caracterizaron usando espectroscopía UV-Vis. Para medir el avance del proceso de impregnación, fue necesario el cálculo de la densidad de adsorción en un tiempo determinado ( $q$ ). Esto se hizo determinando la concentración de AgNPs a medida que transcurre el tiempo de impregnación. Como la concentración de AgNPs va a ir disminuyendo en el tiempo a medida que son adsorbidas sobre el CA, esto permite calcular la masa de AgNPs inmovilizada por unidad de masa de carbón activado. En este caso, se midió la densidad de adsorción como  $\mu\text{g}$  de AgNPs por  $\text{mg}$  de carbón activado. Los resultados de este experimento se presentan en el capítulo 5.

#### **4.4 Diseño de Proceso**

Tras recolectar datos experimentales pertinentes a la síntesis de AgNPs y su adsorción sobre CA siguiendo la metodología establecida, se pasa al diseño de proceso. Este diseño de proceso incluye consideraciones de riesgo y seguridad, consideraciones sobre el tratamiento de efluentes, balances de masa y energía y un análisis económico. El análisis económico del proceso contempla la organización temporal de procesos por lotes.

##### **4.4.1 Bases de Diseño**

A partir de los resultados de la fase experimental, se propone un protocolo definitivo de síntesis en escala piloto. La combinación de variables independientes óptima se selecciona a partir de la caracterización por UV-Vis de las muestras de AgNPs. Para la presentación de datos, se normalizarán los valores de absorbancia máxima para que estos no superen una magnitud de 1. Estos valores serán normalizados según el valor máximo de absorbancia

máxima alcanzado en los ensayos de síntesis: 1,792 unidades. Asimismo, se conocen los parámetros de operación de un proceso de impregnación de AgNPs sobre CA a partir de los resultados experimentales reportados en la sección 5.2. La escala del proceso global debe de ser diseñada en base a la producción de lotes de 2,5 L de AgNPs, pues en esa escala se ha hecho el trabajo de selección de parámetros óptimos. El diseño del proceso global se hace siguiendo pautas de diseño de ingeniería química generales [87]. Es necesario comenzar el diseño de proceso con un diagrama de bloques para ilustrar los procesos y operaciones unitarias requeridos para el proceso global. A partir del diagrama y de los resultados experimentales obtenidos, se detallan balances de masa y energía para los procesos de síntesis, impregnación y secado de carbón activado. También es necesario tomar en consideración la seguridad del proceso global y los efectos posibles que este pueda tener en el medio ambiente. Por último, se evalúa la rentabilidad del proceso propuesto. Esto incluye una organización temporal de procesos por lotes, estimaciones de costos de capital y de operación, y una proyección financiera de 10 años con el fin de calcular un precio de venta mínimo que permita una recuperación de inversión indicado por un valor actual neto (VAN).

#### **4.4.2 Elaboración de Diagrama de Flujo de Procesos**

La elaboración de un PFD (*process flow diagram* por sus siglas en inglés) será necesario para una ilustración simplificada del proceso diseñado. Este diagrama será acompañado de un diagrama de bloques que ilustra las operaciones y procesos de mayor importancia del proceso para luego dar lugar a un PFD que ilustra el proceso global en mayor detalle [87], e incluirá anotaciones para ilustrar detalles importantes, como por ejemplo los cálculos efectuados en los balances de masa y energía, que serán detallados posteriormente. El diagrama PFD también incluiría los parámetros de operación anteriores y las actividades que serían detalladas en el protocolo de síntesis final. Como se toma en consideración la producción de carbón activado impregnado de AgNPs como producto viable para comercialización en la sección de análisis económico, el PFD incluirá los procesos *downtream* necesarios para la producción del carbón activado con plata.

#### **4.4.3 Balances de Masa y Energía**

Es posible efectuar un balance de masa y energía para el diseño de proceso final, tomando en cuenta las cantidades especificadas en el protocolo de síntesis final. Puesto que se estaría tratando con un proceso químico por lotes, el valor real de un balance de masa en este caso nace de un balance molar para calcular la proporción de nitrato de plata que ha sido convertido a AgNPs. Conociendo la concentración de reactivos al inicio de la reacción y la concentración de AgNPs al final del proceso a través de caracterización, es posible calcular el rendimiento y conversión del proceso a partir de un balance molar de especies de plata en el sistema [53].

El balance de energía del proceso se calcularía a partir de un control constante de la temperatura del volumen de reacción del sistema. En el caso de la planta piloto disponible en laboratorio, las especificaciones técnicas permiten conocer el calor disipado por su calentador de resistencia y el trabajo que proporciona su rodete motorizado. Empleando teoría de transferencia de calor, si se toma en cuenta el calor sensible de la solución, es posible calcular la acumulación de energía durante el tiempo que toma el proceso [61]. Adicionalmente será necesario efectuar un balance del sistema de secado por lotes propuesto para el secado del carbón activado húmedo. Esto resultará en un tiempo de secado aproximado para el proceso final, así como un estimado de la demanda energética requerida para el precalentamiento e impulso de aire caliente para el secado.

#### **4.4.4 Consideraciones de Seguridad y Protocolo de Tratamiento de Efluentes**

El diseño de proceso debe incluir un análisis de peligros y riesgos asociados a las prácticas de laboratorio que involucra el protocolo de síntesis final y las sustancias químicas empleadas. Un análisis cuantitativo de riesgo permitirá evaluar los riesgos y peligros asociados con las actividades relevantes al proceso global [87]. Será necesario elaborar una matriz IPERC para identificar y prever posibles incidentes nocivos para la salud de un operario.

Por último, también es importante tener en cuenta que algunos efluentes o residuos del proceso pueden tener efectos adversos para el medio ambiente. Una consecuencia de los ensayos de laboratorio será la producción de altos volúmenes de solución de AgNPs, las cuales han demostrado ser nocivas para ecosistemas acuáticos en agua dulce y salada [88]. El diseño de proceso final, por lo tanto, incluirá una sección sobre el tratamiento responsable de efluentes y residuos.

#### **4.4.5 Evaluación Económica del Proceso**

El presente trabajo culmina con una evaluación económica del proceso diseñado a partir de una evaluación de los costos de insumos y reactivos usados para la elaboración de AgNPs, y el costo de operación derivado del consumo de electricidad del equipo de reacción en escala piloto.

El *scheduling* del proceso global buscará organizar los procesos por lotes que componen el proceso global. Esto requerirá tomar en consideración la duración de todos los procesos, la capacidad de procesamiento de los equipos empleados, y el número de operarios requeridos para ejecutar los procesos globales. Se evaluará la compra de equipos adicionales para paralelizar procesos de alta duración o para alcanzar un nivel de producción apropiado para satisfacer capacidades de producción de otros equipos.

Gran parte de las estimaciones de costos se tomarán a partir de rangos establecidos en literatura de diseño de procesos. Inicialmente se estimarán los costos capitales del proceso, incluyendo costos ISBL (*inside battery limit*) y OSBL. Los costos ISBL incluyen los costos de equipos, su instalación y la preparación del local de manufactura. Para aproximar este costo, se tomará el costo de la suma de equipos de manufactura multiplicador por un factor *Lang*. Este factor se toma como 3.63 para una planta que trata con sólidos y líquidos [87]. A partir del costo ISBL, se pueden estimar la mayoría de otros costos capitales a partir de factores de estimación, incluyendo el costo OSBL (*outside battery limit*) y costos de ingeniería de obra y de contingencia. El factor de estimación para cada costo será mostrado con claridad en la sección 5.3.7. La estimación de costos operativos del proceso incluye los costos de utilidades como energía y agua, costos de mantenimiento, alquiler, costos de

mercadeo y ventas y costos de labor. Los costos de utilidades, como agua y energía, serán estimados a partir de los balances de masa y energía efectuados en la sección 5.3.3 y 5.3.4 y se usarán marcos de costo locales donde sea posible. Los costos de mantenimiento, alquiler y mercadeo serán estimados como una proporción de costos capitales calculados anteriormente. El costo de mantenimiento se tomará como un 5% de los costos ISBL, pues se procesan sólidos y líquidos en el proceso. El costo de alquiler se toma como un 1% de la suma de costos ISBL y OSBL pues se está considerando un local de manufactura relativamente pequeño. Finalmente, los costos de labor requieren un grado de estimación, pues se desea que los costos reflejen la mano de obra disponible localmente. El proceso global requiere de operarios de laboratorio y de ingenieros químicos para garantizar un buen funcionamiento de la operación y una producción de un material de calidad. El salario de operarios de laboratorio se toma como S/.1800 mensuales, y el de un ingeniero químico licenciado se toma como S/. 4000, basado en rangos de salarios mensuales obtenidos de fuentes locales [89], [90]. En el caso de un ingeniero químico, su salario se toma aproximadamente como un valor medio de los valores observados. En el caso de los operarios, su labor requiere entrenamiento en laboratorio pero se trabaja con equipos de baja complejidad y riesgo (reactor por lotes aislado y horno de secado). El análisis económico culmina con la proyección financiera del proyecto, donde se calcula un precio de venta mínimo para alcanzar un VAN de \$0 después de 10 años de inversión, o sea, un retorno de la inversión inicial.

## **CAPÍTULO V:**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El capítulo presente se centra en la presentación de los resultados obtenidos a partir de experiencias en laboratorio. Esto incluye todos los ensayos de síntesis por método de Frens en escala laboratorio y en escala piloto. Los resultados de método tradicional son de interés, pero no son relevantes al diseño de proceso, por lo que se encuentran en el anexo 11.

#### **5.1 Determinación de Parámetros de Operación en Escala Laboratorio y Piloto**

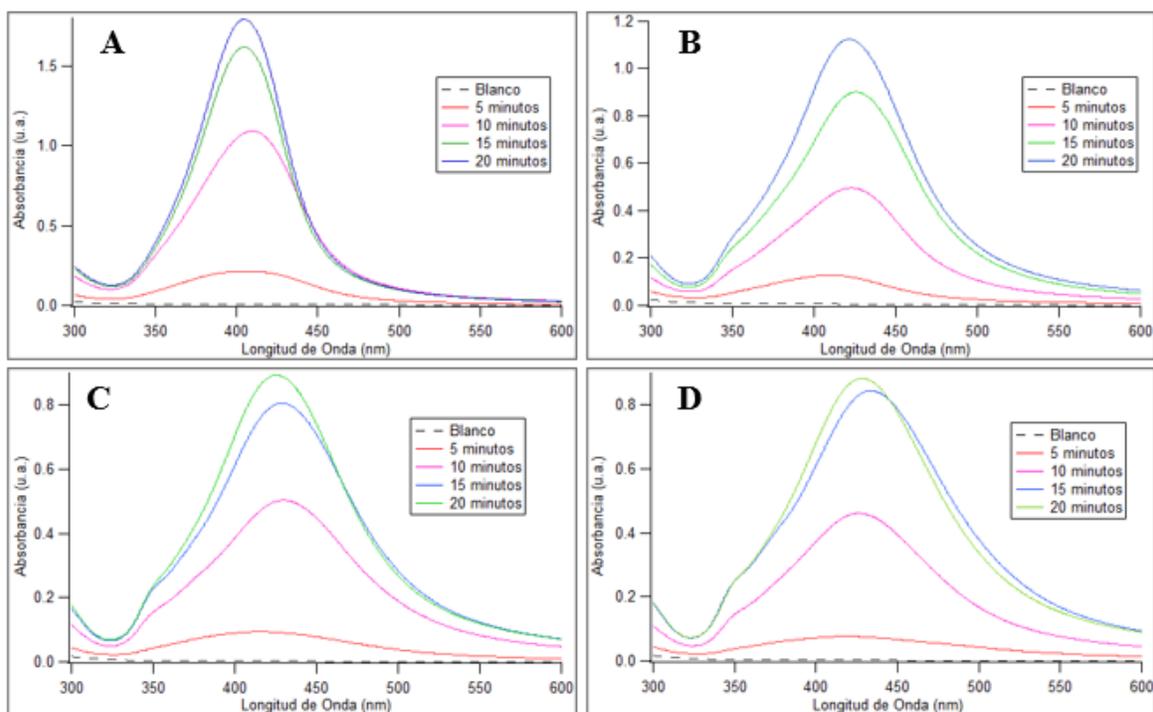
Esta sección contiene un número de figuras compuestas espectros de absorción por espectroscopía UV-Vis. Las figuras incluyen espectros para un blanco de agua desionizada, y la síntesis a los 5, 10, 15 y 20 minutos desde el comienzo de la reacción. Como se aplicó un cero automático con respecto al blanco de agua desionizada, este espectro no será muy visible en las figuras y nunca estará por encima de los espectros de AgNPs. Las figuras incluyen 4 figuras, enumeradas A, B, C y D. Los recuadros A y B corresponderán a ensayos de síntesis hechos bajo las mismas condiciones hechas en duplicado. Los recuadros C y D, corresponden a otra pareja de ensayos hechos bajo las mismas condiciones.

##### **5.1.1 Resultados en Escala Laboratorio**

En la figura 9, los paneles 9A y 9B muestran los resultados para la síntesis en escala laboratorio con alta velocidad de agitación (360 RPM) y bajo tiempo de adición (1 s). 9C y 9D muestran los resultados para una baja velocidad de agitación (180 RPM) y bajo tiempo de adición (1 s). El pico en 9A es el de mayor magnitud que se ha conseguido. También se observan picos definidos, de forma angosta. Nótese la ausencia del pico secundario a la altura de 350 nm. Para el duplicado en 9B, no se alcanza la absorción máxima que se tuvo en 9A, pero sí se tiene una absorbancia máxima relativamente elevada. El espectro también muestra picos más anchos comparados con 9A.

Los resultados en 9C y 9D muestran picos más bajos y más anchos comparados con 9A y 9B. Esto sugiere una menor cantidad y calidad de AgNPs producidas en estas

condiciones comparado con las síntesis 9A y 9B. En 9C y 9D se puede observar un pico secundario a los 350 nm, indicando la formación de posiblemente otra forma de AgNPs. Se observa un ligero *blueshift* entre los 15 y 20 minutos para 9C. En 9D, el pico a los 5 minutos tiene una definición muy leve, indicando una lenta velocidad de aglomeración de AgNPs. Nuevamente, se observa un *blueshift* entre los 15 y 20 minutos de reacción, esta vez aún más aparente que en 9C.

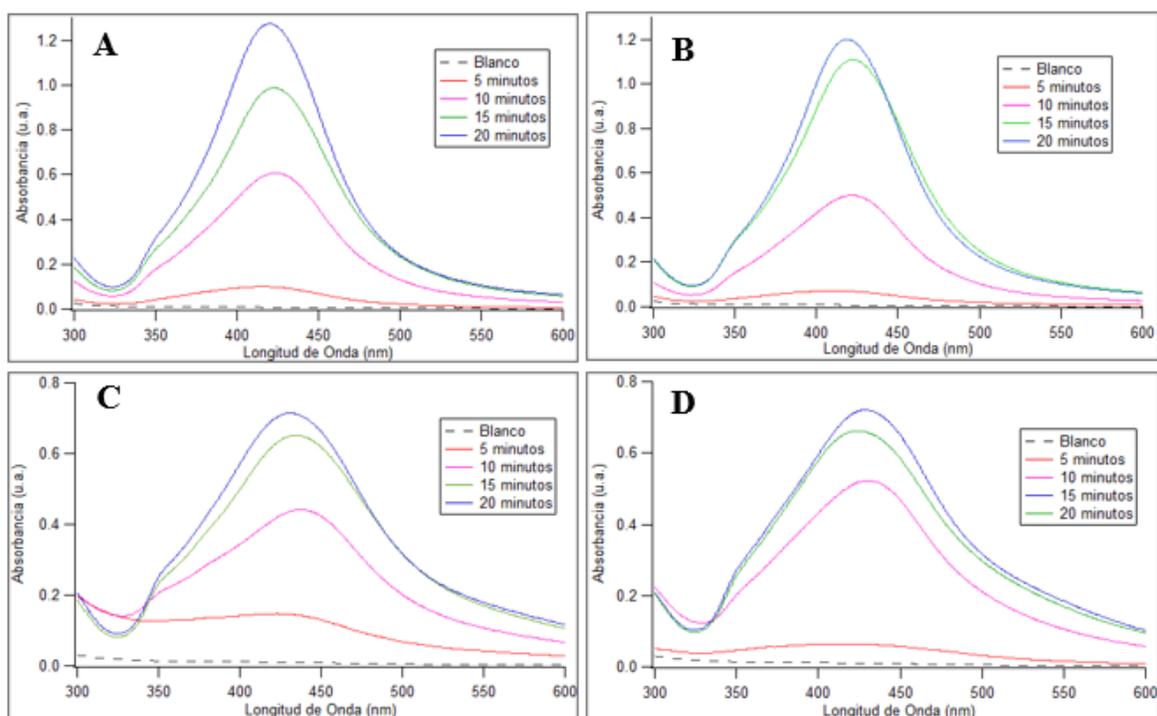


**Figura 9: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Laboratorio (#1). A: (360 RPM, 1 s) #1, B: (360 RPM, 1 s) #2, C: (180 RPM, 1 s) #1, D: (180 RPM, 1 s) #2**

La figura 10 presenta el resto de espectros para escala laboratorio, incluyendo las síntesis de baja velocidad de agitación (180 RPM) y alto tiempo de adición (10 s) en 10A y 10B, y alta velocidad de agitación (360 RPM) y alto tiempo de adición (10 s) en 10C y 10D. Nuevamente, 10A y 10B muestran picos secundarios leves a los 350 nm. Los resultados indican que esta es una característica que se puede observar en los espectros de absorción en síntesis de menor absorbancia máxima y uniformidad, lo cual se puede atribuir a la producción de NPs. A pesar del alto rendimiento en 10A y 10B, las nanopartículas producidas muestran una ancha distribución de tamaños. La definición del pico a los 5 minutos en 10A

sugiere una lenta velocidad de reacción inicial. 10B, el duplicado, muestra resultados similares a 10A. Se tiene un inicio de reacción similarmente lento según el pico a los 5 minutos. También se observa un ligero *blueshift* entre los 15 y 20 minutos.

En comparación con 10A y 10B, 10C y 10D muestran picos de menor intensidad y de mayor dispersión. Es visible un ligero *blueshift* de los picos en C, lo cual significa que a medida que avanza la reacción, se consigue un tamaño menor de nanopartícula promedio. 10D es similar en comparación con su duplicado. Es notable que en ambos casos el espectro en el tiempo inicial de 5 minutos es bastante débil, lo cual indica que no se tiene una formación significativa de nanopartículas en esa etapa. El movimiento de los picos entre los 10 y 15 minutos nuevamente implica un cambio en el tamaño promedio de nanopartículas, de un tamaño mayor a uno menor.



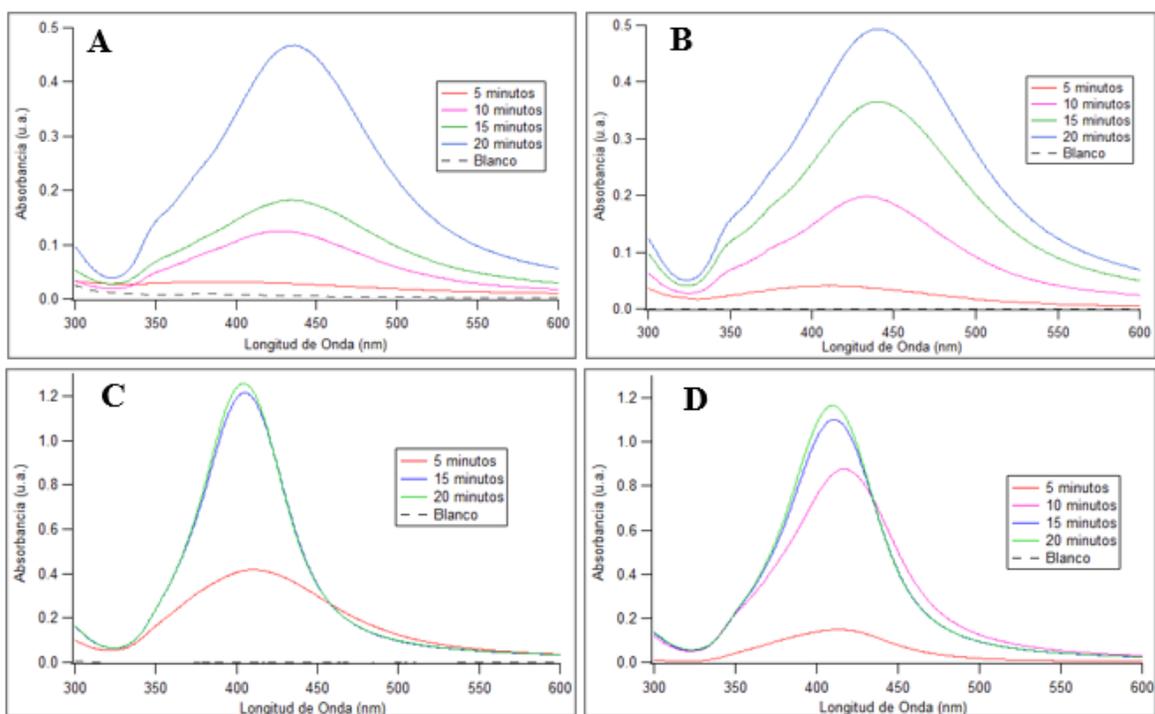
**Figura 10: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Laboratorio (#2). A: (180 RPM, 10 s) #1, B: (180 RPM, 10 s) #2, C: (360 RPM, 10 s) #1, D: (360 RPM, 10 s) #2**

### 5.1.2 Resultados en Escala Piloto

La figura 11 presenta los espectros para las síntesis en escala piloto. En 11A y 11B se presentan los resultados para síntesis con bajo tiempo de adición (1 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM). No se observa ningún pico definido a los 5 minutos, pero se puede ver cómo crece la concentración de AgNPs progresivamente. Nótese nuevamente el pico secundario a los 350 nm. 11B muestra un crecimiento de NPs en comparación a 11A, pero se tienen valores de 20 minutos (reacción finalizada) similares. Esta síntesis muestra una definición de pico a los 5 minutos mejor a la anterior, y todavía se puede apreciar el pico secundario a los 350 nm.

Las síntesis 11C y 11D son los mejores resultados que se han conseguido en escala piloto. Se puede observar que 11C y 11D presentan picos altos y angostos en comparación con otros espectros en esta figura y en la figura 10. En 11C, a los 5 minutos se tiene un pico bien definido, y a medida que avanza la reacción, los picos de absorción se vuelven más

angostos. Esta vez no se observa ningún pico secundario a los 350 nm, indicando la producción uniforme de nanopartículas esféricas. Se puede notar que no se tiene un resultado para los 10 minutos de reacción debido a error experimental. 11D muestra un rendimiento similar. A pesar que el pico a los 5 minutos no muestra la definición que se tiene en 11C, se tiene una evolución similar de los picos en el tiempo. Se tiene un *blueshift* entre los 10 minutos y los 15 minutos. Es decir, se tiene un movimiento de pico desde una longitud de onda mayor a una menor, indicando una reducción en el tamaño promedio de AgNPs.

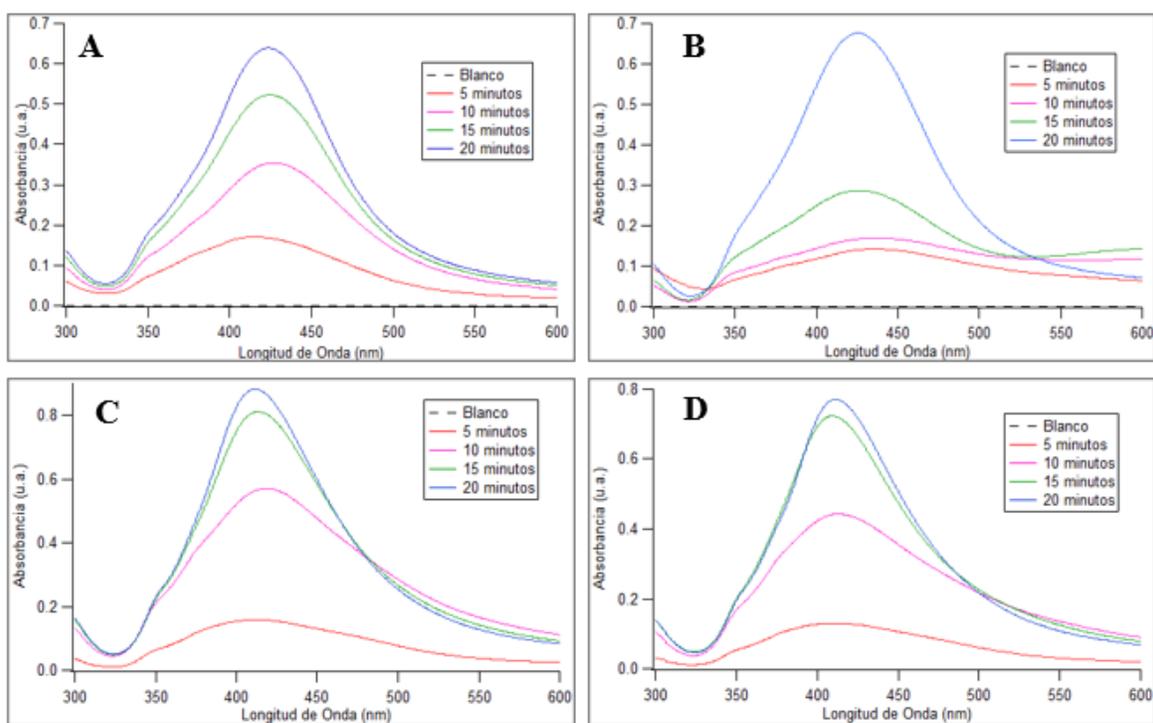


**Figura 11: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Piloto (#1). A: (360 RPM, 1 s) #1, B: (360 RPM, 1 s) #2, C: (180 RPM, 1 s) #1, D: (180 RPM, 1 s) #2**

Seguidamente se muestra el resto de los espectros para escala piloto en la figura 12. 12A y 12B muestran los resultados para la síntesis con alto tiempo de adición de reactivos (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM), y 12C y 12D muestran los resultados para síntesis con alto tiempo de adición de reactivos (10 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM). El espectro A también muestra una evolución de picos progresiva, indicando una velocidad de reacción constante. El espectro 12B tiene un desarrollo más errático en comparación a su

duplicado, pero esto se puede explicar debido a una purga insuficiente de solución estancada a la hora de recolectar muestras. La suspensión final alcanza un ancho de banda y una absorción máxima similar a 12A, lo cual sugiere que 12A y 12B describen apropiadamente la respuesta de la síntesis a los parámetros establecidos.

Finalmente, los espectros 12C y 12D muestran picos de altura y ancho similares. El pico secundario, observado en los 4 espectros de la figura 12, es menos pronunciado en 12C y 12D, lo cual sugiere una mayor uniformidad.



**Figura 12: Espectros de Absorbancia para la Síntesis en Escala Piloto (#2). A: (180 RPM, 10 s) #1, B: (180 RPM, 10 s) #2, C: (360 RPM, 10 s) #1, D: (360 RPM, 10 s) #2.**

### 5.1.3 Evaluación de Cinética de la Reacción

Se presenta a continuación las gráficas de comportamiento de absorbancia máxima en el tiempo para las síntesis en escala piloto y en escala laboratorio. Se espera que se pueda observar el comportamiento cinético de la reacción de síntesis con este análisis. Para estas mediciones se considera la altura máxima del pico, con respecto a la intensidad máxima

detectada, tal como se explicó en el capítulo 4. Adicionalmente, las absorbancias en esta sección están normalizadas con respecto a la absorbancia máxima conseguida en la síntesis en escala laboratorio a (1s, 360 RPM) en 9A. Este valor es de 1,792 unidades, y los valores de absorbancia se han normalizado proporcionalmente de manera que el valor previo de 1,792 se toma como 0,95. Las figuras 13, 14 y 15 usarán estos valores de absorbancia máxima normalizada.

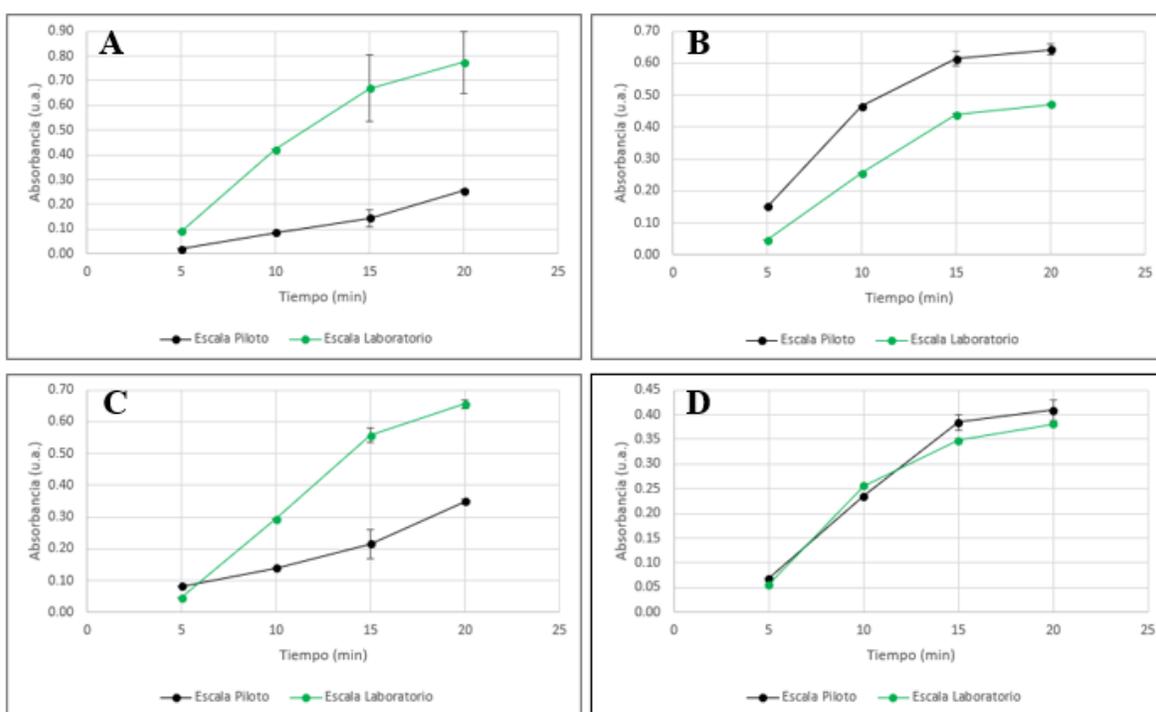
En la figura 13, 13A indica el comportamiento para las síntesis con bajo tiempo de adición (1 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM), la gráfica 13B para la síntesis con bajo tiempo de adición (1 s) y baja velocidad de agitación, la gráfica 13C para la síntesis con alto tiempo de adición (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) y la gráfica 13D para la síntesis con alto tiempo de adición (10 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM). En el caso de la gráfica 13A, estos resultados corresponden a las mejores muestras producidas en escala laboratorio. Es notable la diferencia en absorbancia máxima que se logra alcanzar entre escalas, y también es notable que para escala piloto no se identifica una velocidad de reacción disminuyente cerca a los 20 minutos. Esto puede significar que para estas condiciones de reacción se puede conseguir un rendimiento mayor para tiempos más largos de síntesis en la escala piloto. Sin embargo, el protocolo de síntesis original no recomienda un tiempo mayor de síntesis pues se promueve la producción de partículas de plata mayores a los 100 nm [25]. Para la escala laboratorio, el comportamiento cinético sí sugiere que se tiene un tiempo suficiente de reacción.

En la gráfica 13B, la evolución de la absorbancia máxima entre escalas es idéntica a pesar que no se alcance la misma absorbancia máxima. Los parámetros de reacción de esta gráfica producen los mejores resultados en escala piloto, los cuales serán los seleccionados para el diseño de proceso. El comportamiento cinético de la reacción en escala piloto indica una velocidad de reacción baja a los 20 minutos, lo cual sugiere que un mayor tiempo de reacción no será necesario para conseguir una mayor concentración de NPs.

En 13C, la síntesis en escala piloto muestra un aumento constante en la absorbancia máxima, mientras que las síntesis en escala laboratorio muestran una pendiente más empinada que disminuye cerca al tiempo final de reacción. Esto sugiere que se tiene una

mayor velocidad de reacción en escala laboratorio para las mismas condiciones de reacción. Se puede concluir que para esta combinación de parámetros se tiene un mejor rendimiento en escala laboratorio, así como nanopartículas de menor tamaño y con una distribución de tamaño ligeramente más pequeña comparada con la escala piloto.

Por último, en 13D es claro que se tiene un rendimiento mucho mayor en la escala laboratorio comparado con la escala piloto. Los ensayos en escala laboratorio alcanzan rendimientos mayores en un menor tiempo que el ensayo en escala piloto.



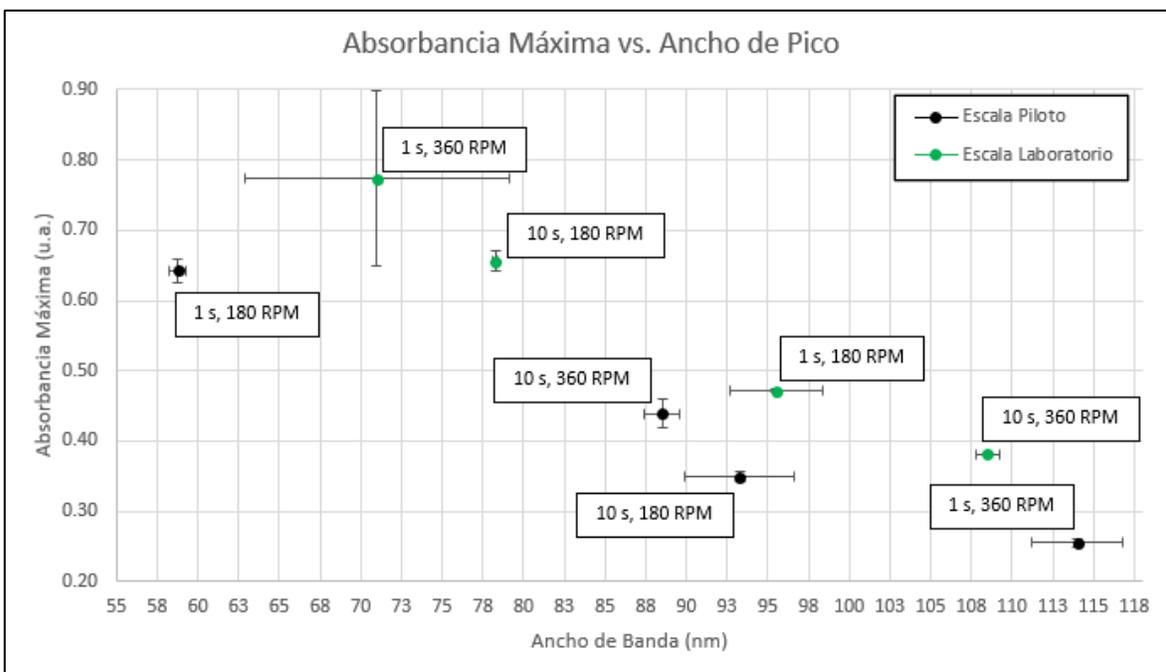
**Figura 13:** Gráficas de Absorbancia Máxima Normalizada en el Tiempo para Síntesis de AgNPs en Escalas Piloto y Laboratorio. A: (360 RPM, 1 s), B: (180 RPM, 1 s), C: (180 RPM, 10 s), D: (360 RPM, 10 s)

### 5.1.4 Evaluación y Selección de las Condiciones de Síntesis para el Proceso

A partir de la información recolectada en esta subsección, se presenta a continuación los resultados de las síntesis ordenados por intensidad en función de FWHM e intensidad en función de longitud de onda de pico. El propósito de estas gráficas es identificar las

combinaciones de variables que producen la mayor cantidad de AgNPs de mayor calidad en ambas escalas.

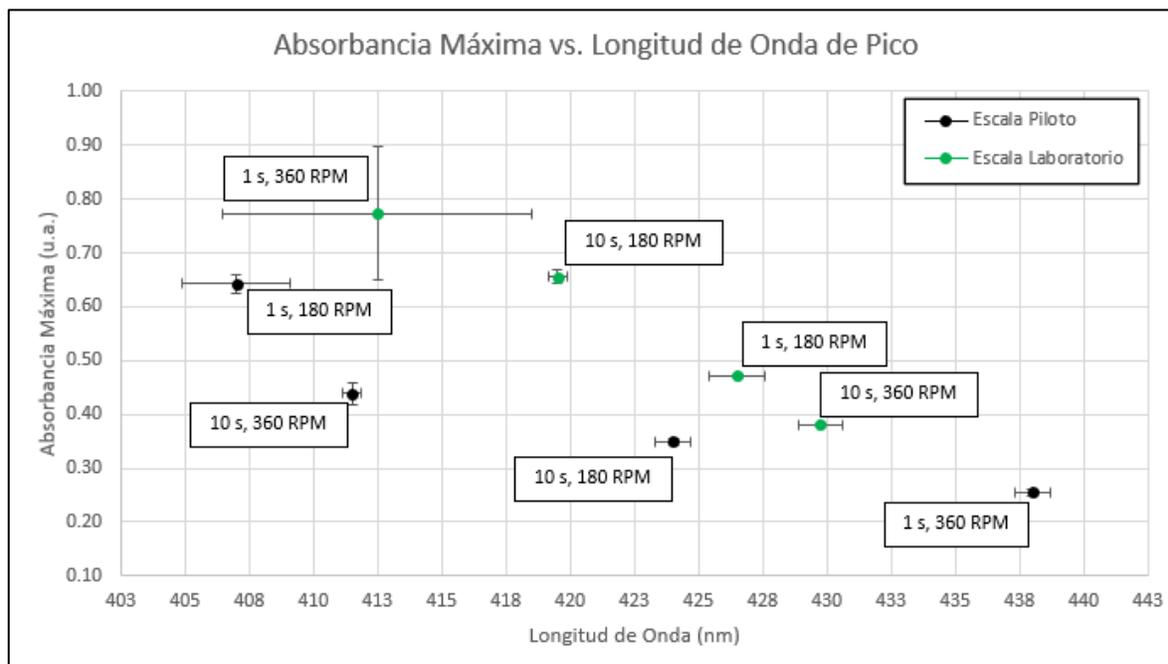
La figura 14 nos muestra una clara tendencia con respecto a la concentración y ancho de pico de espectros de AgNPs en los ensayos de síntesis. La gráfica incluye etiquetas para cada punto, donde se detalla la escala de las síntesis (escala laboratorio o escala piloto), el tiempo de adición de citrato de sodio y la velocidad de agitación. Cada punto representa el promedio aritmético de la absorbancia máxima y el FWHM de las dos síntesis que se hicieron en esa escala con esos parámetros de reacción. La gráfica también incluye barras de error en cada punto para que se pueda apreciar el rango entre los resultados obtenidos cada ensayo y su duplicado. Se nota que, cuando existe una mayor concentración de AgNPs en solución, indicado por una alta absorbancia máxima, existe una tendencia a menores anchos de pico. Cuando se promueve la producción de nanopartículas de mayor tamaño, esto no solamente incrementa la dispersión de tamaños de las partículas, sino también resulta en la producción de partículas que superan la escala nano (>100 nm) debido a la aglomeración de nanopartículas existentes. Como se desea una mayor producción de AgNPs con una pequeña dispersión de tamaños de AgNPs, es claro que en escala piloto una menor velocidad de agitación (180 RPM) y un menor tiempo de adición de reductor (1 s) favorecen un mejor rendimiento y menor dispersión de tamaños de nanopartículas. Este comportamiento no se refleja en los resultados de las síntesis en escala de laboratorio, donde no hay una relación clara entre el efecto de velocidad de agitación y rendimiento o tiempo de adición de reactivos o rendimiento.



**Figura 14: Variación de la absorbancia máxima normalizada (unidades arbitrarias) en función del ancho de banda UV-Vis (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición.**

En la figura 15, cada punto representa el promedio aritmético de la absorbancia máxima y la longitud de onda de pico de las dos síntesis que se hicieron en esa escala con esos parámetros de reacción. El caso en la figura 15 es bastante similar al de la figura 14, pero en este caso se tiene una correlación entre el rendimiento de la síntesis y el tamaño promedio de las AgNPs, indicado por la longitud de onda del pico. El rango de la escala presentada en el eje x de la gráfica se puede entender como un rango de tamaños promedio de AgNPs de entre 28 y 74 nm. Esta relación entre diámetros de NPs y longitud de onda de pico se explica en mayor detalle en la sección 2.2.1. Nuevamente, los resultados indican que cuando se incrementa la selectividad para la producción de AgNPs, se promueve un menor tamaño de nanopartículas. Similar a la figura 14, los datos muestran claramente que en la escala piloto una menor velocidad de agitación (180 RPM) y un menor tiempo de adición de reductor (1 s) resultan en nanopartículas con un menor tamaño promedio, mientras que esta relación es menos clara para los resultados en escala laboratorio. Nuevamente, se puede apreciar unas barras de error de gran tamaño para la síntesis en escala piloto con alto tiempo de adición (10 s) y alta

velocidad de agitación (360 RPM), lo cual indica un nivel de variabilidad mayor comparado al resto de ensayos de síntesis.



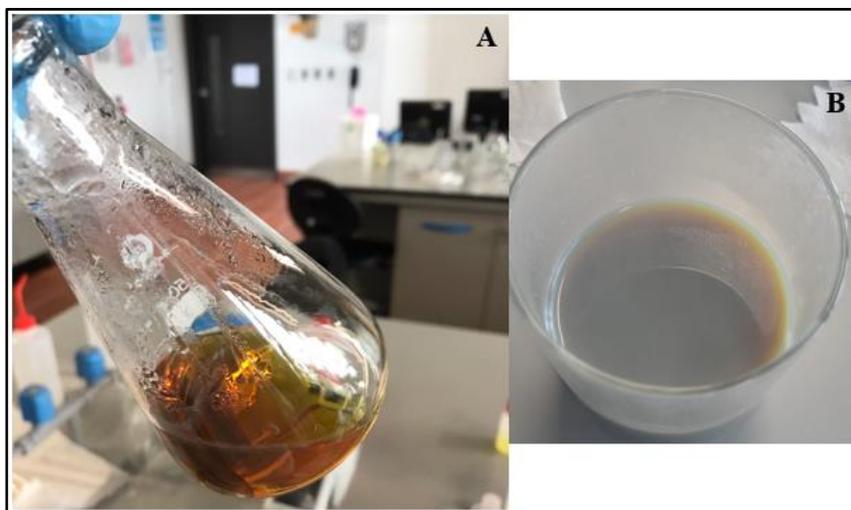
**Figura 15:** Variación de la absorbancia máxima normalizada (unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda de pico (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición.

Es importante reconocer que la causa de las diferencias entre las muestras de AgNPs sintetizadas en laboratorio y en escala piloto no se deben enteramente a la variación de parámetros que se hace durante las experiencias de laboratorio. Esto se vuelve aparente cuando existen discrepancias en los resultados para muestras de nanopartículas entre dos escalas a pesar que, aparte de la disimilitud geométrica, hubo igualdad de condiciones. La figura 14 claramente muestra el efecto que tiene el cambio en escala sobre las nanopartículas bajo los mismos parámetros de operación. Por ejemplo, para la síntesis con bajo tiempo de adición de reactivos (1 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM), en la figura 14, se observa que los resultados en escala piloto presentan mayores concentraciones de nanopartículas con una dispersión de tamaño menor en comparación con las mismas pruebas en escala

laboratorio. El caso inverso también se puede observar con las síntesis con bajo tiempo de adición de reactivos (1 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM). En esta situación, las pruebas en escala de laboratorio presentan una mayor concentración de nanopartículas y una menor dispersión de tamaño comparadas con los resultados en escala piloto. A pesar de controlar variables de operación, el cambio de escala produce resultados distintos. Esto puede parecer contradictorio, pero es posible explicar este fenómeno usando literatura disponible. En el caso de Nogueira et al., se hacen estudios de escalamiento para la síntesis de AgNPs reducidas con borohidruro de sodio. En el caso de esa investigación, se hicieron síntesis variando un parámetro en un amplio rango de niveles para entender su efecto sobre las AgNPs producidas. En el caso de la variación de velocidad de agitación, se observa que el incremento de velocidad de agitación incrementa la absorbancia máxima de la muestra de AgNPs, hasta un máximo, y luego se reduce esta absorbancia a mayores velocidades de agitación (360 rpm). En el caso de ancho de pico, se observa una reducción en el FWHM hasta un mínimo, y luego empieza a crecer nuevamente [24].

Citando al trabajo de Chou et al., se entiende que a bajos niveles de turbulencia no se tiene una homogenización apropiada del agente reductor en el medio acuoso, lo cual resulta en la producción de nanopartículas con un mayor rango de tamaños [47]. Esto también se puede identificar gracias a la producción de macropartículas de plata en las muestras de AgNPs, que le dan un tinte nublado metálico a una muestra normalmente de color amarillo oscuro. El contraste entre las imágenes 16A y 16B presentadas en la figura 16 demuestran cómo cambia la apariencia de una suspensión de NPs según sus parámetros de síntesis. La muestra mostrada en la figura 16A fue conseguida después de la síntesis en escala laboratorio a 360 RPM y con tiempo de adición de 1 s. La muestra en 16B fue conseguida en escala piloto a 360 RPM, con tiempo de adición de 1 s. No obstante, una turbulencia excesiva en la síntesis incrementa la probabilidad de colisiones entre nanopartículas, lo cual promueve la aglomeración de estas y, nuevamente, resulta en la producción de una mayor variedad de tamaños de nanopartículas y un rendimiento inferior debido a la producción de macropartículas de plata. Nótese que la literatura menciona turbulencia, y no velocidad de agitación. A pesar de la similitud de parámetros de operación entre las síntesis en ambas escalas, la geometría del reactor es distinta entre escalas, pues se usa un matraz Erlenmeyer

en escala laboratorio, agitada con una píldora magnética mientras se usa un reactor de fondo redondo agitado con un rodete de aspas inclinadas en escala piloto. Esta falta de congruencia geométrica no permite un análisis significativo sobre los efectos de los parámetros de operación en ambas escalas pues no se sabe en qué medida se tiene un resultado diferente debido a la diferencia de geometría o al cambio en variable independiente. El incremento de velocidad de agitación no afectó a los dos sistemas de la misma manera debido a esto y existe entonces razón para verificar los resultados que se consiguieron en escala piloto en una escala media, es decir, un vaso de fondo redondo que se tenga congruencia geométrica con el reactor de planta. Hasta la fecha, se ha logrado reproducir las pruebas comparativas que se hicieron en esta tesis con la misma metodología, comparando la escala piloto con una escala *bench* media de 400 mL. En el anexo 12 se encuentra una gráfica que compara la absorpci n máxima con la longitud de onda pico de las muestras de AgNPs. Es notable que en la figura la escala *bench* demuestra tendencias similares a las observadas en la planta piloto, mayormente la producción de mayores concentraciones y tamaños menores de nanop rticulas con velocidades de agitación menores y con tiempos de adición de reactivos menores.



**Figura 16: Variación en Apariencia Física de AgNPs. A: Aspecto amarillo oscuro de NPs concentradas. B: Aspecto grisáceo metálico de muestras con mayores cantidades de macrop rticulas.**

En el caso de las síntesis con alto tiempo de adición (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM), es difícil interpretar los resultados. En cuanto al rendimiento del proceso, en comparación con los resultados para síntesis con baja velocidad de agitación (180 RPM) y

bajo tiempo de adición (1 s), se observa una reducción en la absorbancia máxima que se alcanza en la planta piloto, y un incremento en la absorbancia máxima que se alcanza en escala laboratorio. Como es de esperarse, se tienen espectros más anchos en escala piloto que en escala laboratorio, lo cual concuerda con el menor rendimiento que se alcanza. Los datos de Nogueira et al. [24] y de Tai et al. [91] relacionados con el tiempo de adición de reactivos muestran variaciones pequeñas en el rendimiento del proceso, tomando en consideración que esas dos investigaciones sintetizaron AgNPs en distintos tipos de reactor con distintos agentes reductores pero con concentraciones de precursor metálico similares, mientras que en el caso de la investigación presente si ha habido cambios significativos en la absorbancia máxima con el cambio de tiempo de adición. Es posible que la discrepancia con la literatura se deba a una diferencia concentración de precursor metálico en solución. El trabajo presente usa una concentración de 1 mM de nitrato de plata, comparado con los valores de 10 mM que citan un efecto despreciable del tiempo de adición de agente reductor. Si bien es posible que un alto tiempo de adición de agente reductor dificulte la homogeneidad de reacción al comienzo y facilite la formación de partículas en un mayor rango de tamaños, es claro que, para ambas escalas, una alta concentración instantánea de citrato resulta en mejores y un mayor número de NPs. De acuerdo al mecanismo de Henglein-Giersig mencionado en la sección 2.1, una concentración demasiado pequeña de citrato favorece la coalescencia de nucleoides de Ag, mientras una concentración mayor resulta en núcleos de Ag que crecen de manera más controlada a través de la reducción de átomos de Ag directamente en su superficie. Es muy posible que, para condiciones óptimas, una mayor concentración de reductor al inicio resulta en un crecimiento más favorable para las AgNPs.

Es importante notar que como el proceso final será diseñado para operación en la planta piloto, se tomarán como parámetros base para la elaboración del protocolo de proceso los que permitan un mayor rendimiento en escala piloto. A pesar que un bajo tiempo de adición (1 s) y una alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala laboratorio presentan el mayor rendimiento que se ha conseguido hasta el momento, este éxito no se ha podido replicar en escala piloto, y se optaría por diseñar un proceso con una baja velocidad de agitación (180 RPM) y bajo tiempo de adición (1 s), pues es el que ha rendido mejores resultados en el proceso escalado. Es posible concluir que la síntesis de AgNPs es sensible a

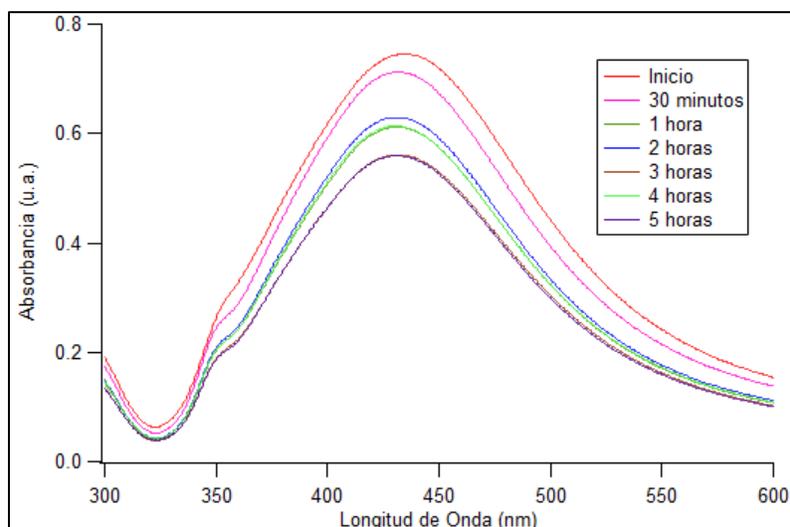
cambios en velocidad de agitación debido al mecanismo de aglomeración de nanopartículas. Si bien una mayor velocidad de agitación es provechosa para mejorar la homogenización, lo cual es valioso en tanques de mayor volumen, una velocidad de agitación excesiva puede producir menos nanopartículas, y a la vez nanopartículas de peor calidad. Los datos presentados en las figuras 14 y 15 son especialmente útiles para determinar las mejores combinaciones de parámetros de operación para distintas escalas.

## **5.2 Impregnación de AgNPs sobre Carbón Activado (CA)**

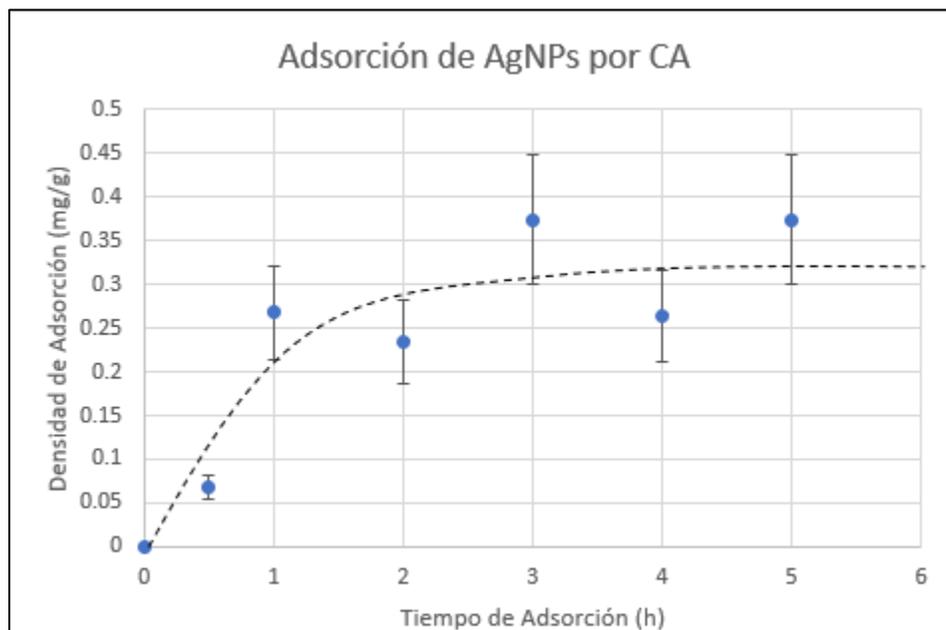
A partir de la metodología descrita, se presentan los resultados del ensayo de impregnación que se realizó. Se usó carbón activado en granos comercial para estos ensayos. El carbón fue lavado con agua potable sobre un colador de tamiz de acero por 10 minutos, y después de esto fue secado a 80°C en estufa convectiva durante 4 horas. Debido a la masa pequeña de CA con la que se trabajó (10 g), se escogió un tiempo de secado arbitrariamente largo el cual luego fue verificado con un estimado de tiempo de secado. A pesar del bajo tiempo de contacto entre el carbón activado y el agua de lavado usada para esta prueba y la baja cinética de adsorción de iones comunes sobre este [92], el proceso final usará agua desionizada para el lavado del carbón activado para la producción de un producto sin contaminación innecesaria. Luego del proceso de impregnación, se desechó la solución de plata gastada usando el mismo tamiz usado anteriormente para conservar el carbón activado. Este fue nuevamente lavado con agua potable y secado en las mismas condiciones para tener un producto final.

Suspensiones de AgNPs fueron de 50 ml mezcladas con granos de carbón activado previamente lavado y secado para crear pulpas de 5% por peso sólido en relación a volumen. En ensayos que varían dosaje de adsorbente en literatura, 5% (50 g/L) es un valor muy por encima del dosaje de adsorbente observado en literatura, donde normalmente los ensayos no pasan los 10 g/L, pues usualmente se trabaja con adsorbentes en polvo que logran una gran remoción de adsorbato en su sistema debido a una mayor área superficial. Sin embargo, se tiene un interés por conseguir rendimiento elevado de carbón activado impregnado, por lo que se opta investigar un sistema de adsorción con un dosaje de adsorbente elevado. La

figura 17 muestra los espectros de absorción de la muestra de AgNPs en diferentes tiempos del proceso de adsorción y la figura 18 presenta la curva de cinética de impregnación:



**Figura 17:** Espectro de absorción UV-Vis para el sistema de adsorción. La remoción de AgNPs de todo tamaño es indicada por una reducción en intensidad en todo el espectro que conforma los picos.



**Figura 18:** Densidad de adsorción (microgramos de nanopartícula adsorbida por miligramo de carbón activado) en función del tiempo de adsorción. La densidad de adsorción se incrementa hasta llegar a un valor estable.

Observando la curva de adsorción, se puede apreciar que la capacidad de adsorción se satura hasta los 0,31 mg/g. En el mercado, el carbón activado impregnado tiene un contenido de

plata de por lo menos 1 mg/g. Si bien no se consigue esta densidad de adsorción, una mayor concentración de AgNPs inicial resultaría en una mayor densidad de adsorción para un mismo dosaje de adsorbente, pero la cinética de adsorción tendría un comportamiento idéntico [93]. Es decir, para un sistema de adsorción con la misma temperatura, dosaje de adsorbente, pH, y concentraciones de contaminantes en la solución, pero con una concentración de AgNPs inicial distinta, se llegaría a una densidad de adsorción constante aproximadamente a las 3 horas, como se aprecia en la curva de adsorción [65]. Se puede concluir que un proceso de adsorción puede ser culminado en 3 horas. A pesar de esto, para el diseño de proceso se tomará como densidad de adsorción de referencia el valor indicado por líneas punteadas en la figura 18, es decir, 0,31  $\mu\text{g}$  de AgNPs por mg de carbón activado. Se toma esta decisión porque las pruebas de adsorción se hicieron en suspensiones de AgNPs de concentraciones comparables a las que se toman de referencia para el diseño final. El proceso de impregnación, con una pulpa al 5%, a temperatura ambiente, alcanza una eficiencia de adsorción en estado estable de 20,93%. El objetivo de esta prueba fue la determinación de la densidad de adsorción del carbón activado con el dosaje de adsorbente y concentración de adsorbente determinados. Es decir, tras el proceso, aproximadamente tres cuartos de las nanopartículas inicialmente sintetizadas quedan sin aprovecharse, lo cual implica una importante oportunidad de mejora que deberá ser evaluada en futuros estudios. La implementación de algún mecanismo de agitación en el sistema de adsorción promovería la transferencia de masa al carbón activado en el sistema, concluyendo el proceso de adsorción en un menor tiempo. Se requeriría hacer un número de pruebas en escala piloto para determinar con exactitud el ahorro de tiempo que se conseguiría al implementar un agitador al proceso de adsorción. Esto debería considerar un rango de geometrías de agitadores y velocidades de agitación. Esto no se resolvería con el simple incremento de dosaje de adsorbente en el sistema. Si bien un incremento de dosaje de adsorbente resulta en una remoción mayor de adsorbato, en este caso AgNPs, del sistema, la densidad de adsorción del adsorbente caerá. Se sabe que esto no incrementaría la densidad de adsorción del carbón activado, como ha sido observado en distintos sistemas de adsorción [94]–[96]. Un incremento en el carbón activado usado por lote de adsorción resultaría en un lote de carbón

activado con un contenido aún menor de plata por peso, lo cual reduciría la efectividad del material como agente bactericida.

En resumen, se ha presentado los resultados de las síntesis de AgNPs por método de Frens, donde se ha podido observar los efectos de las variaciones de escala y parámetros de operación. Asimismo, se presentaron los resultados del ensayo de impregnación de AgNPs usando carbón activado como adsorbente, lo cual permitió determinar un tiempo de adsorción realista y una densidad de adsorción aproximada para el diseño de proceso más adelante. A continuación, se discutirá la significancia de los resultados de síntesis de AgNPs.

### **5.3 Diseño de Proceso**

Este sub-capítulo detalla el diseño de proceso de síntesis de AgNPs en escala piloto, de acuerdo con el objetivo principal propuesto en el capítulo 1. Esto incluye un protocolo de síntesis en escala piloto, diagramas explicativos del proceso, balances de masa y energía, análisis de impacto ambiental y de seguridad operacional, y un análisis de potencial económico del proceso.

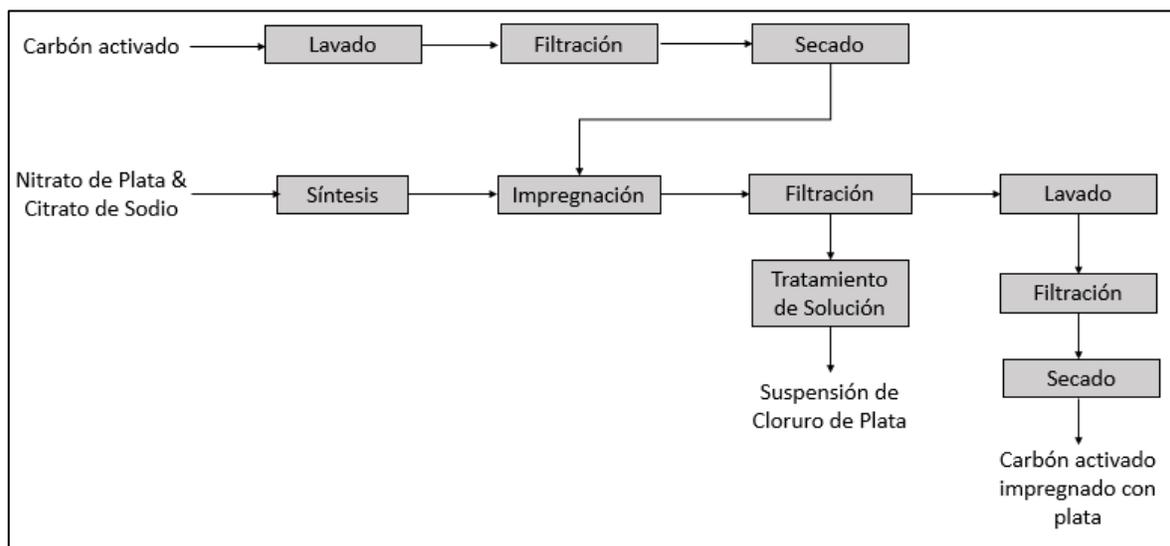
#### **5.3.1 Protocolo de Síntesis**

El protocolo de síntesis comprende una descripción de métodos y materiales requeridos para la síntesis de AgNPs en una planta piloto idéntica a la que se describe en la sección de metodología. La configuración de tanque y rodete siguen relaciones geométricas estándares en la industria de tanques agitados, por lo que se esperaría tener resultados similares en tanques agitados de similar capacidad (2,5 L). El protocolo propuesto se encuentra en el anexo 5. Los parámetros de síntesis estipulados en el protocolo maximizan el rendimiento de producción y minimizan el tamaño y dispersión de tamaños de AgNPs en escala piloto.

#### **5.3.2 Diagrama PFD del Proceso**

Es necesario contemplar los procesos requeridos para la producción de un producto mínimo viable, que en este caso serían los granos de carbón activado impregnados con las AgNPs

producidas en planta piloto. Esto incluye el lavado y secado del carbón activado, la síntesis de las AgNPs y el proceso de impregnación y secado del producto final. Antes de elaborar un diagrama de mayor detalle, primero se presenta un diagrama de bloques con los procesos básicos que forman parte del proceso global:



**Figura 19: Diagrama de bloques de proceso global**

El diagrama de bloques de la figura 19 describe los procesos por los que pasan los insumos para producir un producto terminado. Debido a la escala del proceso global, algunos procesos se harán de manera manual. El lavado de CA se haría de manera manual con agua desionizada en un contenedor de 2,5 L por cada lote de 125 g de CA. El proceso de filtración consiste en verter el agua de lavado con granos de carbón sobre una malla tipo Tyler de tamaño 7 para que se escurra el exceso de agua antes del proceso de secado. Esto se hace dos veces, antes y después de la impregnación. El tratamiento de efluentes consiste en agregar cloruro de sodio sólido a una suspensión de plata posterior al proceso de impregnación para pasivar la plata presente y hacerla adecuada para su desecho. Antes de tratar los efluentes, se debe de filtrar el carbón activado presente en el contenedor de impregnación, para así quedarse con carbón activado que pasa al proceso de lavado, y con una suspensión de plata que pasará a ser tratada con cloruro de sodio. Nótese también la producción de una suspensión de cloruro de plata para ser desechado. A partir de este diagrama se elabora un diagrama de flujo de procesos que detalla los equipos y condiciones empleadas en el proceso global. La tabla 4

contiene descripciones importantes para comprender las corrientes del diagrama. Es importante notar que los procesos de síntesis e impregnación operan por lotes pequeños que son acumulados en el secado final del CA impregnado. Al inicio del proceso global, se tiene a las corrientes 1 y 2, que son las corrientes de entrada de 3,125 kg de CA y de 50 L de agua desionizada para el lavado del carbón. En este caso, el lavado se hace en una bandeja con 50 L de capacidad y todo el carbón es filtrado, lavado y secado a la vez (hasta la corriente 4 incluyendo el proceso de secado). Inmediatamente después del proceso de secado, el lote inicial es dividido en lotes de 125 g para su impregnación posterior al proceso de síntesis. La corriente 8 entonces trata con lotes individuales de 125 g que pasan a ser impregnados, lavados y filtrados individualmente hasta acumular nuevamente 25 lotes de carbón impregnado posterior a la corriente 20. En este proceso de secado, se tiene nuevamente un lote grande de 3.125 kg de carbón activado. Las soluciones de plata gastadas también son procesadas por lotes pequeños, pues es más fácil trabajar con bajas cantidades de sal durante el proceso de tratamiento de residuos. Por último, los valores de humedad relativa para las corrientes 7 y 22 fueron estimadas con una carta psicrométrica.

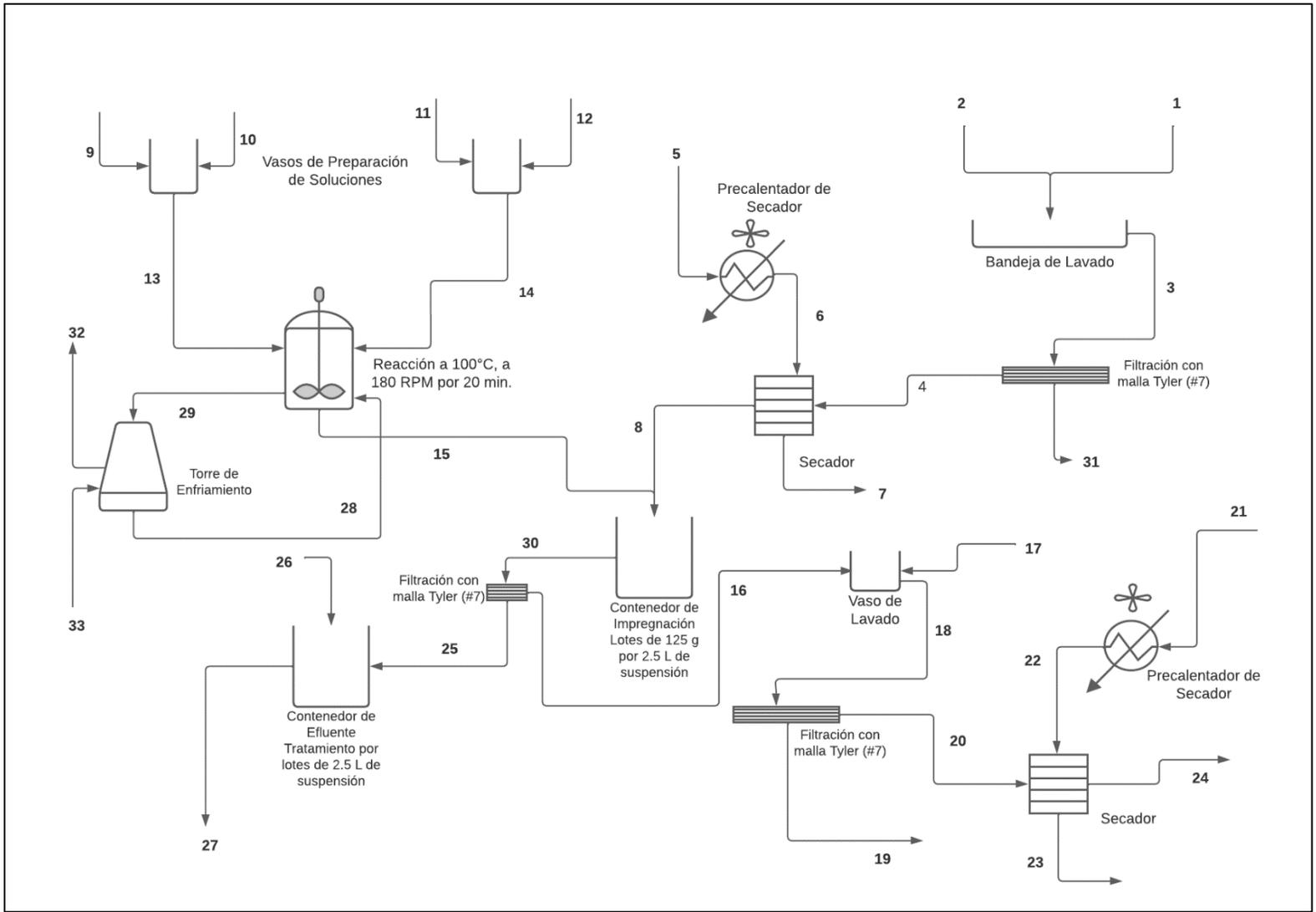


Figura 20: Diagrama PFD de Proceso Propuesto

Corriente	Descripción
1	Carbón activado en granos (3,125 kg, (masa seca), X=5% humedad)
2	Agua desionizada para lavado (50 L, 20°C)
3	Carbón en granos y agua de lavado (3,125 kg CA, 50 L agua)
4	Carbón activado húmedo (3,125 kg (masa seca), X=45% humedad)
5	Entrada de aire de secado (20°C, 1 atm, HR=75%, 0,33 kg/s)
6	Aire Precaentado (80°C, 1 atm, HR= 3,7% ,0,33 kg/s)
7	Salida de Aire de Secado (80°C, 1 atm, HR= 4,7%, 0,33 kg/s)
8	Carbón activado seco (3,125 kg (masa seca), X=5% humedad)
9	Agua Desionizada (2,5 L, 20°C)
10	Nitrato de Plata (0,424 g, 99,9% pureza)
11	Agua Desionizada (25 mL, 20°C)
12	Citrato de Sodio (1,389 g, 99,9% pureza)
13	Nitrato de plata (1mM, 2.5 L, 20°C)
14	Citrato trisódico (0,189 M, 25 mL, 20°C)
15	Suspensión de AgNPs (2,5 L, 185 mg Ag, 20°C)
16	Carbón Impregnado con AgNPs. (125 g por lote, 0,31 mg Ag/ g CA)
17	Agua desionizada para lavado (2 L, 20°C)
18	Carbón en granos y agua de lavado (125 g CA, 2 L agua, 0,31 mg Ag/ g CA)
19	Agua de lavado desechada. Contiene citratos, nitratos y pequeñas concentraciones de plata. (1,95 L, 20°C)
20	Carbón activado húmedo (38,72 mg Ag, 125 g (masa seca), X=45% humedad)) Se acumulan 25 lotes para secar lotes de 3,125 kg a la vez.
21	Entrada de aire de secado (20°C, 1 atm, HR=75%, 0,33 kg/s)
22	Aire Precaentado (80°C, 1 atm, HR= 3,7% ,0,33 kg/s)
23	Salida de Aire de Secado (80°C, 1 atm, HR= 4,7%, 0,33 kg/s)
24	Carbón activado impregnado limpio y seco. (3,125 kg, 0,31 mg Ag/ g CA)
25	Suspensión de AgNPs gastada (2,5 L, 231,28 mg Ag).
26	Cloruro de Sodio (1 g)
27	Efluente Tratado (2,5 L, 0,87 g NaCl, 0,31 g AgCl)
28	Agua de enfriamiento: entrada (20°C, 1,70 kg/s)
29	Agua de enfriamiento: salida (20°C, 1,70g/s)
30	Carbón activado y suspensión de AgNPs gastada (2,5 L, 231,28 mg Ag; 125 g de CA por lote, 0,31 mg Ag/ g CA).
31	Agua de lavado sucia, contiene polvo e impurezas de CA. Desechada a alcantarillado. (48,75 L, 20°C)
32	Pérdidas de agua de enfriamiento (Derrames y evaporación, 10.65 L/h)
33	Reposición de agua de enfriamiento (10.65 L/h)

**Tabla 4: Descripción de corrientes en sistema**

### 5.3.3 Balance de Masa

Para la elaboración de los balances de masa relevantes se reconoce que como se trabaja con un proceso por lotes, no se tienen corrientes de materia. Los balances de masa contemplan el cálculo del rendimiento del proceso que se alcanza, así como los cálculos necesarios para la impregnación de las nanopartículas en suspensión sobre carbón activado para su comercialización posterior.

El rendimiento es calculado a partir de los datos de caracterización para la síntesis de AgNPs en escala piloto que muestran la mayor absorbancia. En este caso, se tomará como base de cálculo la absorbancia máxima promedio para las síntesis en escala piloto con baja velocidad de agitación (180 RPM) y bajo tiempo de adición de reactivos (1 s). Esto tiene un valor de 1,21 en unidades arbitrarias de absorbancia. Para poder calcular el rendimiento de la reacción, es necesario realizar un balance de las especies de plata en el sistema. Como se conoce la concentración de la solución de plata precursora, es necesario entonces conocer la concentración de AgNPs en la solución producto. Esto se puede calcular a partir de la ley de Beer-Lambert y de coeficientes calculados para el factor de extinción molar, determinados por Paramelle et al. para AgNPs estabilizadas con citrato trisódico [53]. La ley de Beer-Lambert se detalla en la sección 2.2 del marco teórico. Los factores relevantes se presentan en la tabla 5. Esta fue elaborada a partir de los resultados de Paramelle et al. [53].

<b>Diámetro de NP (nm)</b>	<b>Longitud de Onda de Pico (nm)</b>	<b>Factor de Extinción Molar (<math>M^{-1}cm^{-1} \cdot 10^{-8}</math>)</b>
10	392,1	5.56
20	400,8	41.8
30	405,6	145
40	412,3	336
50	420,9	537
60	431,5	739
70	443,8	941
80	458,3	1142
90	474,6	1344
100	492,8	1546

**Tabla 5: Factores de Extinción para un Rango de AgNPs estabilizadas con Citrato de Sodio de varios Tamaños [53].**

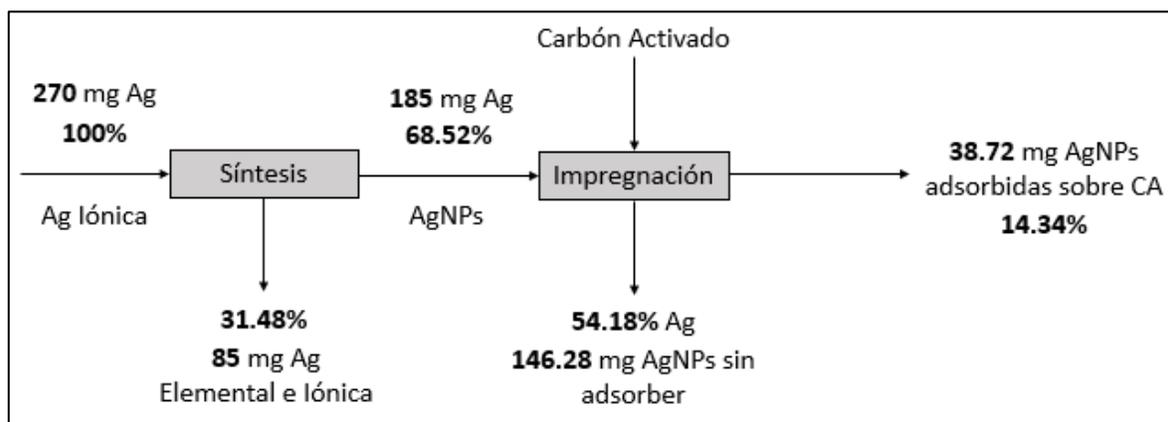
Se estima el tamaño de las AgNPs producidas al tomar la longitud de onda promedio de la síntesis seleccionada. Este valor sería 407 nm, el cual se interpola linealmente para encontrar el diámetro de NP y factor de extinción molar correspondiente. El cálculo resulta en un diámetro de 32,09 nm y un factor de extinción molar de  $184,91 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^8$ .

Sustituyendo los valores disponibles y tomando en cuenta el factor de dilución de 1:10, como fue mencionado en la sección 4.2, se calcula una concentración másica de 0,074 g/L. Por cada lote de 2.5 litros, esto equivale a una producción bruta de 0,148 g de AgNPs. Ahora, para calcular el rendimiento de la reacción, es necesario el cálculo de la concentración másica de plata de la solución precursora. Según el protocolo adaptado para planta piloto, se toma como reactivo una solución de 1mM de nitrato de plata, que al convertir a concentración másica usando la masa molar de plata elemental (107,87 g/mol [57]) equivale a una concentración de 0,108 g/L. Dividiendo la concentración másica de AgNPs sobre la concentración másica de plata iónica inicial, se tiene un rendimiento de 68,52%. El resto de la plata ha sido reducida para formar partículas que no son detectables por espectroscopía UV-Vis. Estas partículas tienen un tamaño mayor a los 100 nm. No se contempla la separación de macropartículas de plata de la suspensión de AgNPs para no incurrir costos adicionales de purificación. Esto significa que se tendrá una adsorción de tanto nanopartículas como macropartículas de plata sobre el carbón activado. Las bajas concentraciones de plata significan que la poca cantidad de macropartículas de plata no afectarán de manera significativa la función de filtro del carbón activado impregnado, pues a diferencia de los nanomateriales de plata, las partículas de plata elemental tienen una baja afinidad con la superficie del carbón activado, lo cual resulta en su desprendimiento de la superficie del material adsorbente rápidamente durante funcionamiento normal [97]. Las macropartículas no afectarán el funcionamiento del filtro de manera apreciable debido a su muy baja reactividad.

Por último, se hace un balance de masa para la impregnación de AgNPs sobre carbón activado. Como se demostró en la sección 5.2, se esperaría que un proceso de adsorción con una pulpa de carbón activado de 5% por peso tiene una eficiencia de 25,65% después de

aproximadamente 3 horas de adsorción. Con la ayuda de un diagrama de bloques en la figura 21, es posible visualizar el flujo de masa de plata a lo largo del proceso global para identificar los puntos de mayor pérdida y la eficiencia global del proceso.

En primer lugar, la síntesis tiene un rendimiento de 68,52%, lo cual significa que existe una porción de plata que permanece en solución o que es reducida hasta formar macropartículas de plata que queda en suspensión. Debido a la pobre afinidad que tiene con la superficie del carbón activado, la mayoría de esta plata permanecerá en suspensión luego del proceso de adsorción. Luego, la porción de plata que fue convertida a nanopartículas debe de ser adsorbida sobre un soporte sólido para poder ser aprovechada. El proceso de adsorción que fue descrito anteriormente alcanza una eficiencia de 25,65%, lo cual significa que se tiene una pérdida de 74,35% de AgNPs que no son adsorbidas. Al tomar en cuenta las pérdidas de plata en los dos procesos, se calcula una eficiencia global de 17,57%.

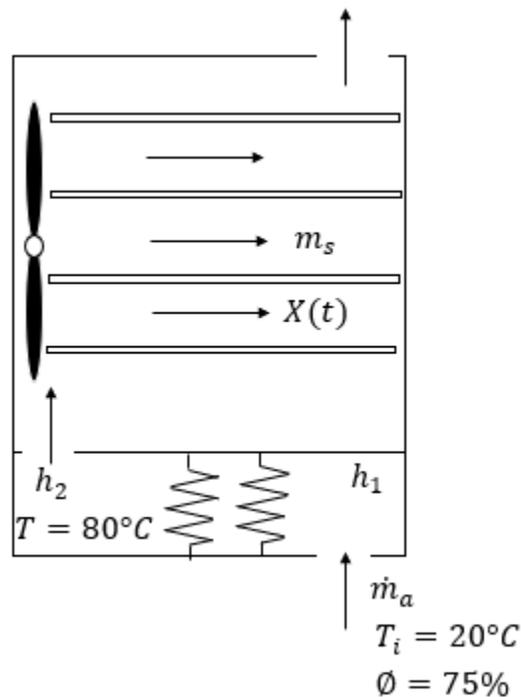


**Figura 21: Diagrama de bloques global para medir flujos de Ag en el sistema.**

Para un proceso de secado del carbón activado antes y después de su impregnación con AgNPs (véase diagrama PFD en la sección 5.3.2), se puede hacer un balance de masa que describe la remoción de agua del carbón activado. Se asume que se secan lotes de 3,125 kg de carbón activado húmedo a la vez, lo cual equivale a un lote combinado compuesto de 25 lotes de impregnación de 125 g c/u. Como no se cuenta con datos experimentales para el secado un lote de carbón de esa magnitud en una estufa convectiva de comportamiento similar a la que se tiene en laboratorio, será necesario hacer estimados para el tiempo de

secado asumiendo una velocidad de secado constante. Según la literatura, el carbón activado saturado de humedad tiene un contenido de 40% de humedad por peso, y este nivel debe de llegar a un contenido de 5% para estar en línea con productos disponibles en el mercado [98].

El proceso de secado se hará de manera discontinua, circulando aire precalentado sobre bandejas de carbón activado húmedo para secarlo. Se presenta un esquema de la estufa de secado en base a un manual de hornos y secadores universales de marca Memmert en la figura 22.



**Figura 22: Diagrama de proceso de secado por lotes. El aire ingresa por el extremo inferior del equipo, es precalentado y es forzado a fluir paralelo a bandejas de material de secado.**

Se considera que el aire que ingresa al sistema de secado se encuentra a 20°C y que tiene una humedad relativa de 75%, lo cual corresponde a una humedad absoluta de 0.011 kg de agua por kg de aire seco. Como se está trabajando con un proceso de secado por lotes, se tiene un cambio de humedad en el material sólido proporcional a la tasa de secado del sistema [99]. La ecuación 7 a continuación describe la ecuación diferencial asociada con la remoción de humedad del sólido en el sistema:

$$w_D A_s = m_s \frac{dX}{dt}$$

Ecuación 7: Balance de masa para sistema de secado por lotes

Donde:

$m_s$  = Masa sólida seca en el sistema (kg)

$A_s$  = Área superficial de sólido húmedo expuesta a flujo de aire de secado (m<sup>2</sup>)

$X$  = Humedad absoluta de sólido (kg de agua/ kg de sólido)

$w_D$  = Tasa de secado (kg de agua/ m<sup>2</sup>.s)

Integrando la ecuación 7 en ambos lados resulta en una expresión para el tiempo de secado requerido:

$$t = \frac{m_s}{w_D A_s} (X_{inicial} - X_{final})$$

Ecuación 8: Expresión para tiempo de secado en un sistema de secado por lotes

Este balance de masa se aplicará para el balance de energía en la siguiente sección con el fin de estimar el tiempo de secado y demanda energética del elemento precalentador en el proceso escalado.

Por último, se incluye una tabla de balance del proceso global, que incluye las entradas y salidas globales de las corrientes como se describen en la figura 20. El balance, al tener un error menor al 1% se considera satisfactorio. La pequeña discrepancia podría atribuirse a error de redondeo durante los cálculos de psicrometría para las corrientes de aire de secado.

<b>Balance de masa por lote de 3.125 kg de CA Impregnado</b>	
<b>Entradas Globales</b>	<b>Salidas Globales</b>
Corrientes 2 & 17: Agua de Lavado (100 kg)	Corrientes 3 & 19: Agua de Lavado Gastada (97,5 kg)
Corriente 1: Carbón Activado (3,125 kg)	Corriente 24: Carbón Activado (3,281 kg, 95% CA, 5% Agua, 0,968 g Ag)
Corriente 9: 62,5 kg Agua Desionizada	<b>Corriente 32: 1.27 m<sup>3</sup> de pérdidas de agua de enfriamiento</b>
Corriente 11: 0,625 kg Agua Desionizada	Corrientes 7 & 23: 2877,29 kg Aire húmedo
Corriente 10: 10,60 g Nitrato de Plata (6,73 g Ag)	Corriente 27: 63,125 kg Agua, 5,78 g Ag, 21,87g NaCl
Corriente 12: 34,73 g Citrato de Sodio	
<b>Corriente 33: 1.27 m<sup>3</sup> Agua de Enfriamiento</b>	
Corrientes 5 & 21: 2874,60 kg Aire húmedo	
Corriente 26: 25 g NaCl	
<b>Suma Total: 3040,92 kg</b>	<b>Suma Total: 3041,23 kg</b>

**Tabla 6: Balance de masa global**

### 5.3.4 Balance de Energía

Para la elaboración del balance de energía del proceso es necesario reconocer que la contribución del calor de reacción a la energía del sistema es diminuta, debido a las concentraciones milimolares de reactivos con las que se está trabajando. La resistencia térmica de la planta de reacción continua permite mantener el reactor en condiciones isotérmicas.

La contribución energética al sistema de reacción de mayor importancia es el calor requerido para calentar la solución precursora en el reactor desde los 20°C hasta los 100°C. Se toma al calor recibido por el agua como el producto de su calor sensible, masa y cambio en temperatura:

$$Q = mc_p\Delta T$$

Ecuación 9: Energía térmica absorbida por el agua en el reactor

Donde:

Q = Calor suministrado a sistema

$m$  = Masa de agua en sistema

$c_p$  = Calor sensible del agua a 300 K (kJ/kg.K)

$\Delta T$  = Cambio de temperatura en sistema (K)

Se toma el calor sensible como constante debido a la diferencia pequeña de este valor entre 298 K y 373 K. Para un cambio de 20°C a 100°C efectuado sobre 2,5 L de agua y despreciando alguna pérdida de masa por evaporación, se calcula que por lo menos, cada lote de síntesis de AgNPs consumirá 836,80 kJ, o 0,23 kWh.

Para mantener los contenidos del reactor a 100°C durante la reacción, se debe suministrar un flujo de calor no solamente para calentar los contenidos del reactor desde temperatura ambiente hasta los 100°C, sino también mantener el reactor a una temperatura constante a medida que se pierde calor al ambiente. Esta pérdida de calor se estima con cálculos de transferencia de calor, donde se toma al reactor como un sistema cilíndrico con un flujo de calor radial desde el contenido líquido del reactor hasta la superficie exterior del reactor en contacto con el aire. Con un estimado de las resistencias térmicas de las paredes de vidrio del reactor, el aire dentro del enchaquetado vacío, y al aire al exterior del reactor, es posible estimar el flujo de calor presente al conocer las temperaturas al interior y exterior del reactor:

$$W + Q_{in} + Q_g = Q_{out}, Q_g \approx 0$$

Ecuación 10: Balance de energía de sistema en estado estable

Donde:

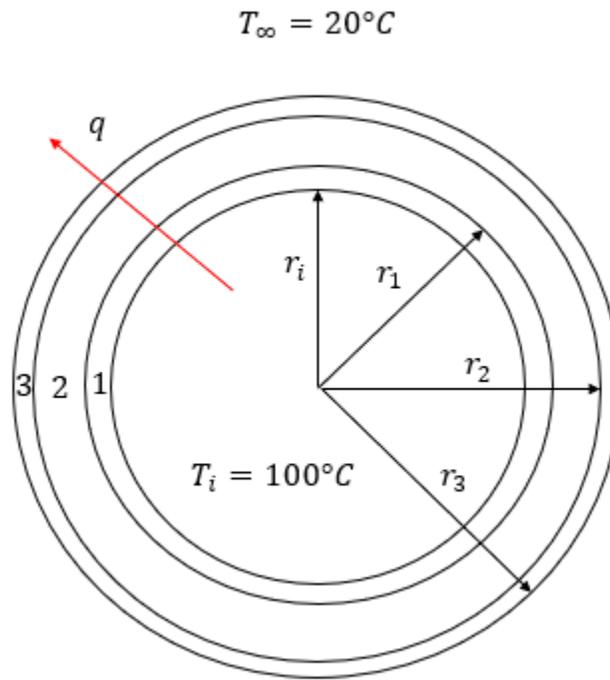
$W$  = Trabajo hecho por rodete en reactor (kJ)

$Q_{in}$  = Calor que ingresa a reactor (kJ)

$Q_g$  = Calor generado por reacciones exotérmicas en reactor (kJ)

$Q_{out}$  = Calor que escapa del reactor hacia el ambiente (kJ)

Se representa el sistema de transferencia de calor en la figura 23:

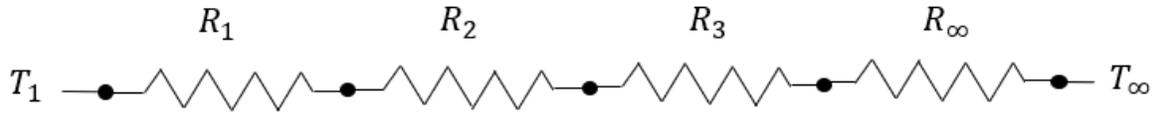


**Figura 23: Diagrama de Transferencia de Calor de Sistema**

En la figura 23 se detallan 3 resistencias de calor conductivas, la capa de vidrio exterior del reactor, el interior hueco del enchaquetado y la capa de vidrio exterior del enchaquetado, en orden ascendente.

Antes de proceder, se debe determinar si los efectos de la convección natural en el interior del reactor son despreciables o no. Cuando el sistema está en equilibrio térmico, este se encuentra en estado de ebullición, y por observación directa durante ensayos de síntesis, el sistema se encuentra en estado de ebullición nucleada debido a la presencia de burbujas en el líquido contenido dentro del reactor. Según la curva de ebullición para el agua a 1 atm en función de flux de calor y diferencia entre la temperatura de la superficie de elemento de calefacción y la temperatura de saturación del agua, la máxima diferencia de temperatura posible para que se tenga ebullición nucleada es de  $10^{\circ}\text{C}$  [61]. A partir de esto, se calcula el número de Grashof, el número de Reynolds y el número de Richardson para el sistema. Esto resulta en un valor para Ri de 0,05 para una velocidad de agitación de 180 RPM. Como este valor es menor a 0,1, se considera válido desestimar los efectos de la convección natural en el sistema.

Es posible entonces representar el sistema como un circuito térmico, como se muestra en la figura 24:



**Figura 24: Representación del Circuito Térmico de Sistema**

La figura 24 representa el circuito térmico del sistema, donde  $T_1$  es la temperatura de la solución en el reactor,  $R_1$  y  $R_3$  son las resistencias conductivas de las paredes de vidrio del reactor y el enchaquetado,  $R_2$  es la resistencia térmica de la capa de aire entre el reactor y la pared exterior del enchaquetado,  $R_\infty$  es la resistencia convectiva del aire de ambiente y  $T_\infty$  es la temperatura de ambiente. La representación del sistema como un sistema térmico es útil porque permite el cálculo del calor perdido al ambiente cuando se conoce la diferencia de temperaturas y la resistencia térmica total del sistema, mostrado en la ecuación 11 [61]:

$$R_{tot} = R_1 + R_2 + R_3 + R_\infty = \frac{\Delta T}{q}$$

Ecuación 11: Resistencia de un sistema térmico y su relación con el flujo de calor

Donde:

$R_{tot}$  = Resistencia térmica total del sistema (K/W)

$R_{1,2,3,\infty}$  = Resistencias térmicas de transferencia por conducción y convección, respectivamente (K/W)

$\Delta T$  = Cambio de temperatura en circuito térmico (K)

$q$  = Flujo de calor en circuito (W)

Si se calculan las resistencias térmicas descritas en la ecuación 11, es posible entonces el cálculo de la pérdida de calor del sistema.

Se puede calcular la resistencia térmica conductiva en un sistema cilíndrico en la ecuación 12 [61]:

$$R_{t,cond} = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi Lk}$$

Ecuación 12: Resistencia a la transferencia de calor por conducción en un sistema cilíndrico

Donde:

$R_{t,cond}$  = Resistencia térmica por conducción (K/W)

$r_{1,2}$  = Radios de límites interiores y exteriores de sección de cilindro (m)

$k$  = Conductividad térmica (W/m.K)

$L$  = Longitud de cilindro (m)

Para el intercambio de calor por convección, se usa la ecuación 13 para determinar la resistencia a la transferencia en ese caso [61]:

$$R_{t,conv} = \frac{1}{hA}$$

Ecuación 13: Resistencia a la transferencia de calor por convección

Donde:

$R_{t,conv}$  = Resistencia térmica por convección (K/W)

$h$  = Coeficiente de transferencia de calor por convección (W/m<sup>2</sup>.K)

$A$  = Área de transferencia de calor (m<sup>2</sup>)

Para el cálculo de las resistencias de calor conductivas, es necesario conseguir las conductividades térmicas de los materiales de las resistencias térmicas. Esto incluye las paredes de vidrio del reactor y el enchaquetado, y el aire contenido dentro del enchaquetado vacío. Como la conductividad del aire varía en función de la temperatura, se toma el valor promedio entre una temperatura de 20°C y una de 100°C como aproximación. Estos valores se consiguen a partir de tablas de propiedades [61] y se presentan en la siguiente tabla:

Material	Conductividad Térmica (W/m.K)
Vidrio	1,4
Aire (60°C)	25,74*10 <sup>-3</sup>

**Tabla 7: Valores de Conductividad Térmica Relevantes [61]**

Para el coeficiente de transferencia de calor por convección, se asume convección libre de aire sobre una superficie plana vertical con una diferencia de 30°C. Este valor corresponde a un valor de 5 W/m<sup>2</sup>K [100].

Finalmente, es posible calcular la resistencia térmica correspondiente a cada elemento de resistencia en el circuito propuesto para el cálculo final de la resistencia térmica total y el flujo de calor en el sistema.

Elemento de Sistema	Resistencia Térmica (K/W)
Pared de Reactor	0,031
Aire dentro de Enchaquetado	8,867
Pared de Enchaquetado	0,024
Resistencia Convectiva con Ambiente	1,326

**Tabla 8: Resistencias Térmicas de Sistema**

La suma de estas resistencias es la resistencia total del sistema, con un valor de 10,248 K/W. Usando la ecuación 10, se calcula al calor que escapa del sistema por convección al exterior como 7,81 W. Esta pérdida, multiplicada por la duración del proceso de síntesis de 20 minutos, equivale a 2,60 Wh o 9,36 kJ.

Por último, se debe de tomar en consideración el calor que escapa del sistema por radiación. En las pruebas experimentales en escala laboratorio y piloto, se cubre el reactor, el cual es de vidrio transparente, con una capa de papel aluminio para mantener la solución fotosensible de nitrato de plata en la oscuridad y también para prevenir el escape de calor al ambiente por radiación. Para un sistema donde se tiene una superficie opaca de mayor temperatura rodeada por un ambiente isotérmico, se puede suponer el siguiente modelo de transferencia de calor por radiación:

$$Q_{rad} = A\varepsilon\sigma(T_s^4 - T_{surr}^4)$$

#### Ecuación 14: Transferencia de calor neta por radiación

Donde:

$A$  = Área de transferencia de calor ( $m^2$ )

$\varepsilon$  = Emisividad de material

$\sigma$  = Constante de Stefan-Boltzmann ( $W/m^2.K^4$ )

$T_s$  = Temperatura de superficie de sistema (K)

$T_{surr}$  = Temperatura de entorno (K)

Si se asume que la superficie de aluminio es igual a la superficie de la capa exterior de vidrio del reactor debido a la baja resistencia térmica del metal, esta vendría a ser  $30,35^\circ C$  si se calcula el cambio de temperatura sin contar la resistencia térmica convectiva según la ecuación 11. La emisividad del papel aluminio a  $30,35^\circ C$  se aproxima a 0,07 [61]. Con esto, se calcula que el calor perdido del sistema por radiación es de 4.11 W, lo cual equivale a una pérdida de energía 1,37 Wh, o 4,93 kJ. Se debe resaltar la importancia del papel aluminio como material aislante. Si este papel aluminio no estuviera presente, se tomaría entonces la emisividad de la pared de vidrio para el cálculo de pérdidas de calor por radiación (0,95) [61] Esto resultaría en una pérdida de calor de 55,73 W. En este caso hipotético, la pérdida de calor por radiación pasaría a ser mucho mayor en comparación a la pérdida de calor por convección. En total, combinando las pérdidas de calor por radiación y convección, se calcula una salida de energía del sistema total de 11,91 W, equivalente a una pérdida de energía neta de 3,97 Wh, o 14,92 kJ.

Tras finalizar el proceso de síntesis, los 2,5 L de solución deben de ser enfriados a una temperatura cercana a los  $20^\circ C$  para el proceso de adsorción, pues mayores temperaturas desfavorecen la adsorción en un sistema. Los reactores propuestos para el proceso final cuentan con una chaqueta con un volumen de 1,5 L. Se propone entonces dejar que la suspensión de AgNPs preparada repose un tiempo tras la síntesis mientras esta es enfriada por el flujo de agua de enfriamiento del enchaquetado. Para favorecer la transferencia de calor dentro del reactor, el rodete permanecerá en operación durante este tiempo. Se debe entonces estimar un tiempo de enfriamiento para poder organizar los procesos por lotes en

un diagrama de Gantt. Para este estimado, se tomarán algunas consideraciones. Se considera que el contenido del tanque está bien mezclado, es decir, no existen gradientes de temperatura dentro de este. El calor sensible ( $c_p$ ) del contenido del reactor y el coeficiente de transferencia de calor global ( $U$ ) en el sistema permanecen constantes durante el periodo de enfriamiento. La temperatura de ingreso y el flujo másico de la corriente de agua de enfriamiento permanecen constantes. Por último, se considera que el cambio de temperatura de la corriente de agua en la chaqueta como despreciable con el único fin de simplificar el cálculo para conseguir un valor aproximado. Como no se está trabajando con un fluido en cambio de fase, se operará con un flujo másico elevado para reducir el cambio de temperatura en la chaqueta lo más posible. Tomando como base un caudal de operación seguro máximo para una tubería de PVC con diámetro de 3/4 de pulgada, y considerando una operación de flujo al 75% de este valor, se toma como flujo másico 1,70 kg/s de agua de enfriamiento a través del enchaquetado [101]. Referenciando la ecuación 9, esta puede ser expresada diferencialmente de la siguiente manera:

$$\frac{dQ}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt}$$

Ecuación 15: Representación diferencial de ecuación 9 para masa y calor sensible constantes

La expresión para transferencia de calor a través del enchaquetado es la siguiente:

$$Q = UA(T - T_c)$$

Ecuación 16: Transferencia de calor con coeficiente de transferencia global

Donde:

$Q$  = Calor transferido (J)

$U$  = Coeficiente de transferencia de calor global (W/m<sup>2</sup>.K)

$T$  = Temperatura en tanque (K)

$T_c$  = Temperatura de corriente de enfriamiento (K)

Igualando el calor transferido a través del enchaquetado al calor perdido por el contenido del tanque, e integrando con respecto al tiempo tomando de condiciones de frontera una

temperatura  $T_i$  inicial y una temperatura  $T_f$  final, queda una expresión para el tiempo de enfriamiento del tanque:

$$t = \ln\left(\frac{T_i - T_c}{T_f - T_c}\right) \frac{mc_p}{UA}$$

Ecuación 17: Tiempo de enfriado isotérmico para sistema *batch* agitado

Conociendo  $A$  por cálculos anteriores, tomando la temperatura inicial y final como  $100^\circ\text{C}$  y  $25^\circ\text{C}$  respectivamente, tomando  $c_p$  como el calor sensible del agua ( $4.20 \text{ kJ/kg.K}$ ) [61] y tomando  $U$  como  $350 \text{ W/m}^2.\text{K}$  para sistemas de enchaquetado [87], se calcula un tiempo de enfriamiento de 9.8 minutos. Esto se tomará como un tiempo de 10 minutos en cálculos subsecuentes. La caída de presión *mínima* para el flujo de  $1.70 \text{ L/s}$  a través de un orificio con  $3/4$  de pulgada de diámetro es de aproximadamente 20 psi, o  $137,89 \text{ kPa}$ . La demanda energética mínima para este trabajo se expresa a continuación:

$$P = Q\Delta p$$

Ecuación 18: Potencia de operación para un ventilador

Donde:

$P$  = Potencia de bomba (kW)

$Q$  = Flujo volumétrico de agua ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$\Delta p$  = Caída de presión (kPa)

En este caso, la potencia de bomba requerida es de  $234.41 \text{ W}$ . Esta potencia multiplicada por 10 minutos de operación resulta en  $39,07 \text{ Wh}$  de trabajo, o  $140,65 \text{ kJ}$ .

Debido al alto caudal de agua de enfriamiento requerido por el proceso, resultaría demasiado costoso procurar agua fresca continuamente. Se propone entonces un diseño básico de una torre de enfriamiento para recircular agua de enfriamiento y así reducir costos de utilidades. Según la organización de temporal de procesos efectuada en la sección 5.3.7, se proponen 150 síntesis de AgNPs semanalmente. Con el caudal de enfriamiento de enchaquetado que se calculó, se tiene un caudal de agua de enfriamiento promedio de  $910 \text{ L/h}$  durante la semana, los cuales reciben  $703 \text{ kJ/h}$  de los reactores. Se puede calcular, muy

aproximadamente, la pérdida de agua por evaporación en la torre a partir del caudal de agua de enfriamiento y el cambio de temperatura en el flujo de agua antes y después de ser enfriada tomando una constante de evaporación [102]. El cambio de temperatura se tomará como 1°C para tener un estimado de pérdida generoso. A esta pérdida se le debe de sumar las pérdidas por *drift* o simplemente derrame de agua fuera de la torre por su ventilación. Esto se puede asumir como una pérdida de entre 0.3 y 1.0% del caudal de trabajo. Nuevamente, se tomará un porcentaje de pérdida generoso de 1%. Esto resulta en un total de 10.65 L/h de agua de enfriamiento perdidos que deben de ser continuamente reemplazados. Adicionalmente, se estima que un sistema de torre de enfriamiento consume aproximadamente entre 1-2 kWh/1000 galones de agua en circulación [87]. Tomando un valor medio de 1.5 kWh/1000 gal de agua, se tiene un consumo semanal de 60.63 kWh en el sistema de enfriamiento. Por último, se tiene también un costo de \$0.02/1000 galones de agua en circulación para el tratamiento químico continuo del agua de enfriamiento *on-site* [87]. Esto equivale a \$0.81 semanales en tratamiento de agua.

Para estimar el trabajo que ingresa al sistema gracias al rodete, es necesario determinar el número de potencia del sistema. El número de potencia, mencionado anteriormente, es un número adimensional que relaciona la potencia requerida para agitar un contenido líquido en un tanque agitado a una velocidad de agitación determinada [103]:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5}$$

Ecuación 19: Número de potencia en un tanque agitado

Donde:

P = Potencia de mezclado requerida (W)

$\rho$  = Densidad del fluido (kg/m<sup>3</sup>)

N = Velocidad angular de rodete (rad/s)

D = Diámetro de rodete (m)

Este número varía en función al número de Reynolds, expresado en la ecuación 3. Pretorius et al. presentan una gráfica de  $N_p$  en función de  $Re$  elaborada por Calabrese et al. [103], disponible en el anexo 7. Se identifica que el rodete instalado en la planta piloto usada corresponda al tipo 6, con aspas inclinadas a  $45^\circ$ . Tomando en cuenta que la contribución de los reactivos y productos de la solución a la densidad y viscosidad de la mezcla es mínima debido a las concentraciones milimolares, se asume que la viscosidad cinemática de la solución del reactor corresponde a la viscosidad del agua saturada a 1 atm. Se calcula un número de Reynolds de  $2,32 \cdot 10^5$ , que corresponde a un número de potencia de 1,5. Se puede estimar la potencia de agitado usando la ecuación 19 para conseguir una potencia de agitación de 2,94 W. Debido al tamaño pequeño de este motor, se considera una eficiencia del 80% [87]. Tomando en cuenta que se requiere una hora de operación de rodete por síntesis, incluyendo la fase de calentamiento, y aproximadamente 10 minutos para el enfriamiento del reactor, esto equivale a 11,34 Wh, o 39,07 kJ. Un proceso de síntesis, entonces, requiere un consumo mínimo de energía de 980,08 kJ, o 0,272 kWh.

Para los procesos de secado de carbón activado, se toman las consideraciones que fueron mencionadas en la sección 5.3.3. Como no se tienen datos experimentales para la determinación de la curva de secado del carbón activado, se toma como aproximación un tiempo de secado con una tasa de secado constante. Para un modelo de secado simplificado, se considera solamente la transferencia de calor por convección, es decir, gracias a la corriente de aire fluyendo sobre las bandejas de material húmedo. A partir de esto, es posible hacer una equivalencia entre la tasa de secado y la transferencia de calor por convección [104]. Esto se expresa en la siguiente ecuación:

$$w_d = \frac{q}{\Delta h_v A_s} = \frac{h(T - T_w)}{\Delta h_v}$$

Ecuación 20: Tasa de secado expresada en base a mecanismo de transferencia de calor

Donde:

$w_D$  = Tasa de secado (kg de agua/  $m^2 \cdot s$ )

$q$  = Calor convectivo (W)

$A_s$  = Área de sólido húmedo expuesta a corriente de secado ( $m^2$ )

$\Delta h_v$  = Calor latente de vaporización (J/kg)

$h$  = Coeficiente de transferencia de calor convectivo ( $W/m^2.K$ )

$T$  = Temperatura de corriente de aire (K)

$T_w$  = Temperatura de bulbo húmedo (K)

El calor latente de vaporización del agua a 1 atm se toma como 2308,80 kJ/kg [61], mientras que se toma una temperatura de operación del aire de 80°C, la cual corresponde aproximadamente a una temperatura de bulbo húmedo de 32.2°C, según carta psicrométrica tomando en consideración una humedad absoluta de 0,011 kg de agua por kg de aire seco (o humedad relativa de 75%). Tomando en cuenta las dimensiones de la cavidad interior de un horno Memmert UF55 (400 mm\* 0.330 m), estimando que el área útil de secado es el 95% de este valor pues se debe de considerar los bordes de las bandejas, y por último considerando que el equipo puede tener hasta 4 bandejas en su interior, se tiene un área útil de secado de 0,576  $m^2$ . El coeficiente de transferencia de calor convectivo puede ser estimado a partir de fórmulas empíricas [104]:

$$h = 0,0204G^{0,8}$$

$$G = v\rho \left( \frac{kg}{m^2.h} \right)$$

Ecuación 21: Coeficiente de transferencia de calor por convección para flujo de aire paralelo a material de secado

Donde:

$v$  = Velocidad de corriente de aire (0,61 – 7,6 m/s)

$\rho$  = Densidad de aire húmedo ( $kg/m^3$ )

Esta correlación solamente aplica para un flujo de aire paralelo al material de secado y para un rango de temperatura de aire entre 45 y 150°C. Para una velocidad de flujo de aire de 2,5 m/s, esto resulta en un coeficiente  $h$  con un valor de 29,58  $W/m^2.K$ . A partir de estos valores,

es posible calcular el tiempo de secado a partir de la ecuación 8, detallada en la sección 5.3.3. Para el secado de 3,125 kg de carbón activado, el tiempo de secado sería de 1,13 h.

Al conocer el tiempo de secado, es posible entonces calcular la demanda energética del precalentador del equipo:

$$Q = \dot{m}_a(h_2 - h_1)$$

Ecuación 22: Balance de energía para corriente de aire en precalentador

Donde:

$Q$  = Flujo de calor requerido (kW)

$\dot{m}_a$  = Flujo másico de corriente de aire (kg/s)

$h_2, h_1$  = Entalpías de salida e ingreso de corriente de aire húmedo, respectivamente (kJ/kg)

Como fue aclarado anteriormente, la corriente de aire ingresa a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 75%, y sale del precalentador a 80°C. Las entalpías de ingreso y salida fueron estimadas con la ayuda de cartas psicrométricas, y resultan en una entalpía de ingreso de 48,03 kJ/kg y una entalpía de salida de 89,06 kJ/kg. Se estima el flujo másico del aire tomando una velocidad de flujo de 2,5 m/s y un área de flujo equivalente a un plano que abarca el ancho y altura de la cavidad interna del secador, equivalente a 0,132 m<sup>2</sup>. Conociendo la densidad húmeda del aire de secado, se calcula entonces un flujo másico de 0,32 kg/s. El flujo de calor requerido resultante es entonces 13,46 kW, el cual equivale a un consumo de 15,21 kWh por cada operación de secado.

La potencia del ventilador del equipo de secado se puede estimar según la siguiente fórmula:

$$P = Q\Delta p$$

Ecuación 23: Potencia de operación para un ventilador

Donde:

$P$  = Potencia de ventilador (kW)

$Q$  = Flujo volumétrico de aire (m<sup>3</sup>/s)

$\Delta p$  = Caída de presión (kPa)

Para un flujo volumétrico de 0,33 m<sup>3</sup>/s (calculado a partir del flujo másico de aire) y estimando una caída de presión de 5 pulgadas de agua (1,24 kPa) para operación de ventilador estándar [87], se estima una potencia de operación de 409 W. Considerando el pequeño tamaño del motor, se estima una eficiencia de 80% [87], que equivale a un consumo de 0,58 kWh para un proceso de secado. El consumo energético de un proceso de secado es entonces es de 15,79 kWh.

### **5.3.5 Identificación de Peligros y Evaluación de Riesgo**

Como parte del diseño de proceso, se identificó los peligros y evaluó los riesgos asociados con el proceso de síntesis de AgNPs que ha sido diseñado. Esto comprende las tareas específicas asociadas con el proceso, desde la preparación de reactivos hasta la limpieza de la planta piloto tras la síntesis. La matriz de identificación de riesgos y evaluación de riesgos y controles (IPERC) asociada con esta sección está incluida en el anexo 3, donde se describe cada tarea puntual del proceso, acompañado con los peligros asociados, la evaluación de riesgo apropiada y la medida de control necesaria para atenuar o eliminar el riesgo. El anexo 2 incluye una leyenda de severidad-frecuencia para acompañar la lectura de la matriz IPERC.

Los mayores peligros identificados inicialmente involucran la descarga de la suspensión caliente después de la reacción, el lavado del reactor con ácido acético diluido y la posible electrocución de un operario al manipular la toma de corriente de algún equipo. Todos los peligros identificados se llevan a niveles de riesgo aceptables con la implementación de EPPs básicos de laboratorio, incluyendo batas, guantes de nitrilo y gafas de seguridad y con la implementación de controles técnicos fáciles de seguir.

### **5.3.6 Protocolo de Tratamiento de Efluentes**

El proceso de síntesis de AgNPs produce una suspensión acuosa de nanopartículas en agua. Tras su impregnación en un soporte sólido, se consigue una solución con una menor concentración de AgNPs que es difícil de reaprovechar. El único efluente que puede ser producido es una suspensión de nanopartículas que no serán aprovechadas. Es necesario

contar con un protocolo de tratamiento de efluentes debido a los efectos nano-toxicológicos que presentan las AgNPs cuando estas son liberadas al ambiente.

Se debe evaluar un protocolo de tratamiento de efluentes según una normativa de límites permisibles para efluentes en el Perú. Debido al uso de sales metálicas, la normativa más relevante al producto que se realiza es el decreto supremo N°010-2010 del MINAM, que detalla límites máximos permisibles para la descarga de líquidos de actividades minero-metalúrgicas. Una tabla se incluye en el anexo 10. Se escoge usar esta norma relacionada a operaciones minero-metalúrgicas, pues las normas relacionadas a actividades industriales estándar no contemplan cantidades de plata en efluentes. Asimismo, es relevante revisar el manual de Gestión de Residuos Peligrosos del Perú para determinar si el residuo que se está generado amerita un tratamiento especializado. Según la norma, la plata y sales de plata halogenadas no califican como residuos peligrosos [105]. Después del proceso de impregnación, la solución gastada tiene un pH de 8,19 y se calcula una concentración de sólidos no mayor a los 40 mg/L. A pesar que el decreto no establezca niveles de plata máximos, se recomienda la reducción de sales libres de plata en solución a una especie inerte para reducir el impacto ambiental de los efluentes.

Por el momento, la reducción de AgNPs con cloruro como estrategia de desecho disminuye de gran manera la toxicidad de las AgNPs en un ambiente acuático. En el proceso diseñado, esto se puede lograr fácilmente con la adición de sal de mesa a una suspensión de AgNPs. El color amarillento/anaranjado de la suspensión se vuelve rápidamente lechoso y turbio debido a la precipitación de partículas insolubles de AgCl. La inclusión de este procedimiento al protocolo de proceso, disponible en el 6, asegura el tratamiento responsable de nanopartículas potencialmente nocivas para el medio ambiente.

Una oportunidad de mejora que no ha sido explorada en la tesis es el reciclaje de la plata no utilizada que queda en solución después del proceso de impregnación. El reciclaje de esta merma con el uso de ácido nítrico o por precipitación con uso de NaOH y luego tratamiento con ácido nítrico son propuestas razonables que no solamente recortarían los costos de insumos, sino también eliminaría por completo el proceso de tratamiento de plata en suspensión con cloruro de sodio. Si bien esto no fue explorado en la tesis presente debido

a las limitaciones de recursos y tiempo, queda como propuesta de mejora de considerable valor para reducir el desperdicio y promover la circularidad del proceso global.

### 5.3.7 Estudio de Rentabilidad del Proceso

Como parte final del diseño de proceso, se hizo una proyección económica del proceso. Para esto, se estiman costos capitales y operativos para proyectar un flujo de caja con respecto a un precio de venta hipotético. También se ordenan los procesos por lotes en turnos de trabajo hipotéticos para estimar la producción semanal de carbón activado.

#### **Scheduling y Ordenamiento Temporal de Procesos:**

Además de un diagrama PFD, se considera necesario conceptualizar el *scheduling* de los procesos que comprende el PFD. Esto incluye la identificación de un cuello de botella, es decir, el proceso que más tiempo consume. La siguiente tabla presenta los tiempos aproximados para cada tarea identificada en el PFD, incluyendo holgura para tiempos de preparación de equipos e insumos y limpieza:

<b>Proceso</b>	<b>Tiempo Requerido (h)</b>
Lavado de CA	0,25
Filtrado de CA	0,25
Secado de carbón activado	1,5
Síntesis de AgNPs	1,25
Impregnación de AgNPs	3,0
Filtrado post-impregnación & Tratamiento de efluentes	0,25
Lavado de CA-AgNPs	0,25
Filtración de CA-AgNPs	0,25
Secado de carbón activado	1,5

**Tabla 9: Tiempos de procesamiento para lotes de 125g de CA-AgNPs y tiempos de secado para lotes de 3.125 kg**

Un diagrama de Gantt detallando una propuesta de organización temporal de los procesos por lotes se presenta en las figuras 24-26. Si las tareas del proceso global se completaran secuencialmente, se tendría un tiempo de proceso de 8,5 horas. Como se demostró en la sección 5.3.4, el proceso de secado tiene un alto costo energético, por lo que se toma la

decisión de secar una cantidad equivalente a 25 lotes de carbón activado impregnado al principio de la semana, procesar los lotes a lo largo de la semana y secar el carbón impregnado al término de la semana. Esto previene la subutilización del equipo de secado. Debido a la facilidad que se tiene para producir cantidades de carbón activado para ser procesado, resulta provechoso paralelizar procesos de síntesis de AgNPs con **dos** reactores adicionales, y también paralelizar procesos de impregnación con el fin de impregnar hasta 50 lotes de carbón activado por semana si se trabajase solamente un turno diario. Es posible fácilmente paralelizar procesos de impregnación porque se llevan a cabo fuera de los reactores, en contenedores separados, lo cual permite que los reactores estén dedicados a sintetizar AgNPs continuamente. Si se observan los diagramas de Gantt en las figuras 25-27, se observa que se tienen tres diagramas diferentes. Los colores en los diagramas tienen la función de facilitar la lectura. Por ejemplo, en la figura 25, las síntesis de AgNPs en los reactores están se distinguen por bloques alternando entre verde y azul. Los recuadros dorados de procesamiento de residuos, lavado y filtrado para los diagramas de Gantt son tareas que se dejaron del turno anterior para mantener una estructura de 8 horas. Estos, lógicamente, solamente se encuentran en las figuras 26 y 27, que corresponden a los diagramas para los martes, miércoles, jueves, viernes y sábado.

La figura 26 corresponde al turno de lunes. En este caso se comienza con la preparación y secado de dos lotes de 3,125 kg de carbón activado para que se impregne plata sobre ellos a lo largo de la semana. Se programan 10 procesos de síntesis e impregnación ese día. La figura 27 corresponde a los días de semana restantes donde se continúa con la síntesis de AgNPs y su impregnación sobre CA. Finalmente, el sábado se usa medio turno para secar dos lotes de 3,125 kg de CA cargados de plata. Como estos procesos han logrado ser contenidos en turnos cercanos a las 8 horas, es posible encajar hasta tres turnos diarios. Esto permitiría un funcionamiento continuo de las instalaciones, así como la producción de hasta 18,750 kg de CA-AgNPs semanales. Esto significa que habría 3 turnos diarios para producir un total de 18.75 kg de carbón activado impregnado con plata semanalmente.



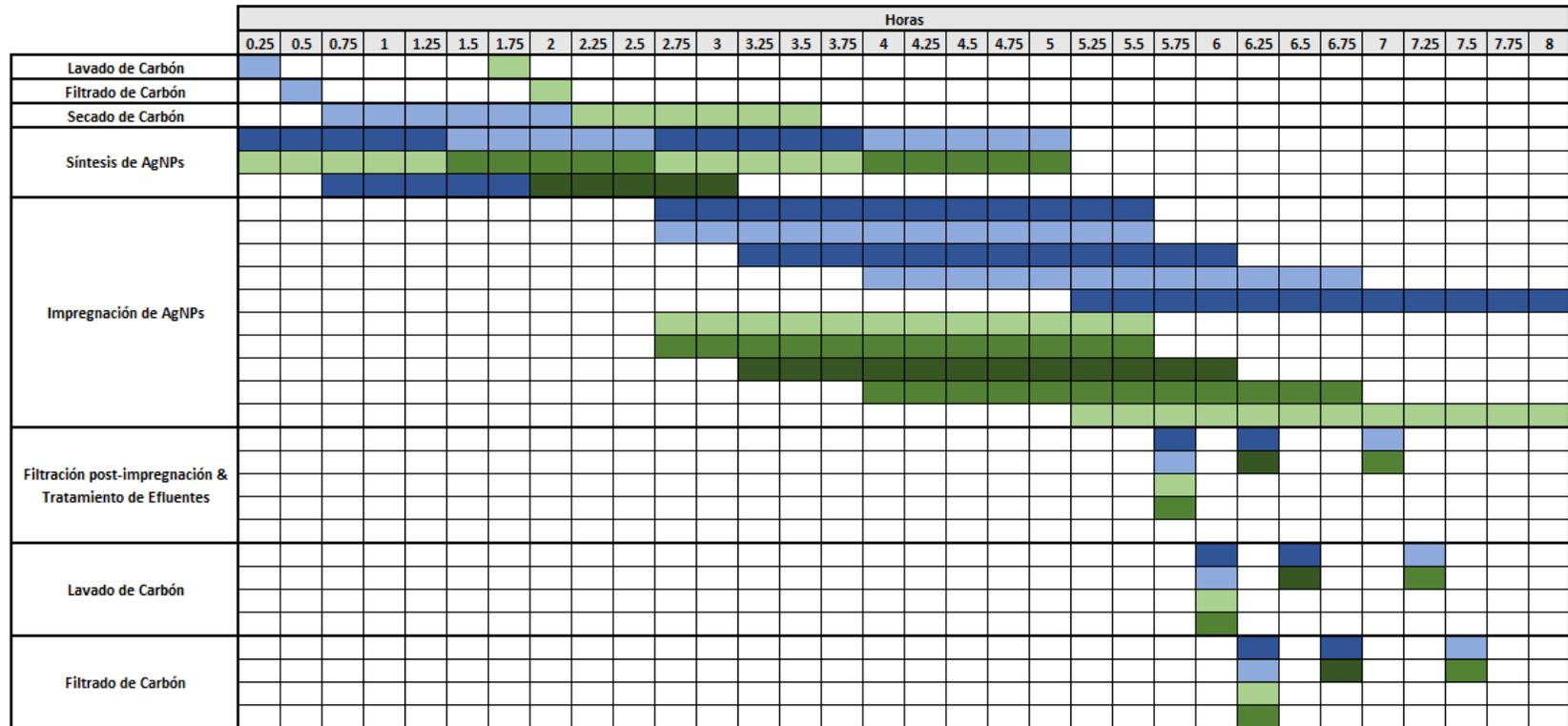


Figura 25: Organización temporal de procesos (Lunes)

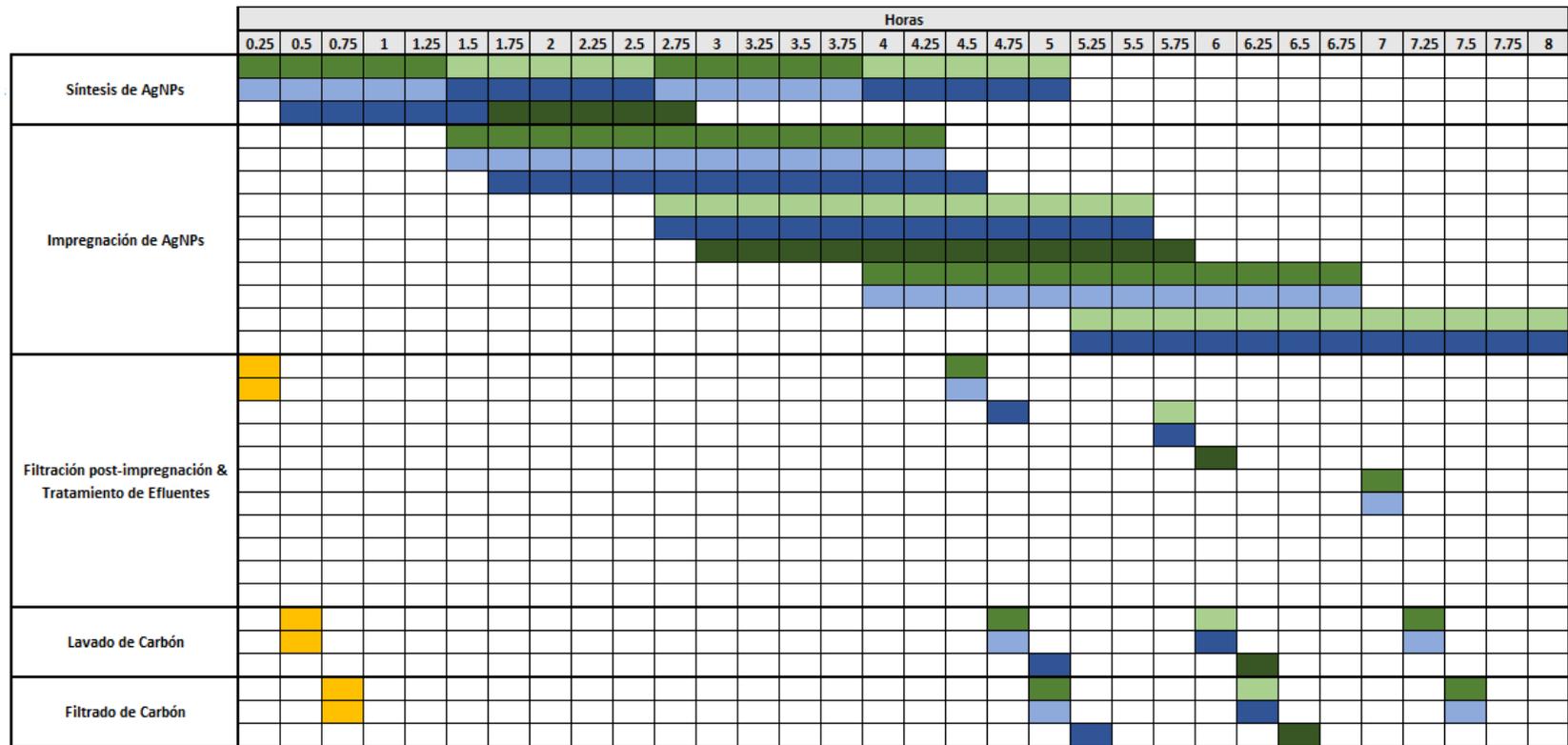


Figura 26: Organización Temporal de Procesos (Martes-Viernes)

	Horas															
	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2	2.25	2.5	2.75	3	3.25	3.5	3.75	4
Filtración post-impregnación & Tratamiento de Efluentes	■															
Lavado de Carbón		■														
Filtrado de Carbón			■													
Secado de Carbón				■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Figura 27: Organización Temporal de Procesos (Sábado)

## Cálculo de Costo Capital

El costo capital del proceso se considera a partir de la compra de equipos requeridos para la producción de carbón activado impregnado y costos adicionales como costos de ingeniería y de contingencia. Algunos costos capitales como costos de ingeniería, ISBL, mantenimiento y costos adicionales relevantes al pago de salarios se estiman de acuerdo a lineamientos de diseño de procesos químicos [87]. Se incluye los precios estimados de los equipos requeridos para el proceso. Algunos equipos menores, como bandejas, equipo de laboratorio y otros se encuentran incluidos dentro del estimado de capital operativo en la tabla 11.

Nombre de Equipo	Costo Unitario (\$)	Cantidad	Costo Total	Referencia
Reactor (3 L)	1327	3	3981	[106]
Sensores de Temperatura	21	3	63	[107]
Sensores de pH	106	3	318	[108]
Tamices de Malla de Acero (Tyler #7)	30	4	120	[109]
Horno de Secado (Memmert UF55) (55 L)	5284	1	5284	[110]
<b>Suma</b>			9766	-

**Tabla 10: Costo de Equipos Relevantes**

El reactor de planta piloto en la tabla 10 tiene una geometría y volumen de reacción idéntica a la planta usada en los experimentos. Esta cuenta con un control automático de velocidad de agitación, y módulos donde se puede medir propiedades de la solución con instrumentos auxiliares. Los bienes que requieran ser importados tendrán un costo multiplicado por 1,5 para representar el gasto en flete y 1,18 para representar el gasto incurrido por IGV. Estos sobrecostos ya han sido incorporados a los costos mostrados en la tabla 10. A partir de estos costos, se calcula el costo capital para poner en marcha la operación del proceso. Como solamente se contempla el diseño e implementación del proceso, no el diseño de una planta dedicada, solamente se consideran los costos de *inside battery limit* (ISBL). Se toma un factor Lang de 3,63 para aproximar el costo ISBL según el precio de los equipos determinado en la tabla 11 [87]. También se toma en consideración el costo capital de *outside battery limit* (OSBL), que incluye gastos capitales en bienes raíces, obras civiles y trabajo auxiliar para poner en marcha un local de manufactura química [87]. Este se puede aproximar como un

40% del valor total del ISBL. Este monto será destinado para la instalación del sistema de enfriamiento de agua del proceso. Como se tiene una demanda de enfriamiento relativamente baja (comparable a una tonelada de refrigeración por hora), la torre que se debe de procurar será compacta y tendrá costos menores a los \$2000 [111]. Esto permite destinar el resto del presupuesto OSBL a la preparación de la infraestructura. El costo de ingeniería en la tabla 11 se refiere al costo incurrido por la adquisición, transporte e instalación de equipos, así como cualquier obra o trabajo de ingeniería que se requiera hacer para poner en marcha la operación. Se puede aproximar como el 30% del ISBL. Los costos de contingencia son costos adicionales que pueden afectar el costo capital del proyecto debido a fluctuaciones en precios de insumos o equipos u otros cambios inesperados. Estos se pueden estimar como el 10% del ISBL. El capital de trabajo o *working capital* se refiere a los costos incurridos para poner en marcha el proceso de manufactura hasta que este empiece a recaudar utilidades. Esto se puede estimar como el 15% del ISBL.

<b>Costos Capitales (\$)</b>	
Costos <i>ISBL</i>	35 460
Costos <i>OSBL</i>	14 180
Costos de Ingeniería	10 640
Costos de Contingencia	3550
Capital de Trabajo	5320
<b>Suma</b>	<b>69 140</b>

**Tabla 11: Detalle de Costos Capitales**

### **Cálculo de Costo Operativo**

El costo operativo del proceso proviene de los costos relacionados a la demanda de agua y la demanda de energía de los procesos, que fue calculada en la sección 5.3.4, los costos de procesamiento de residuos, los precios de insumos y un estimado de costos de mantenimiento y de mano de obra. Cualquier conversión de nuevos soles a dólares supone un tipo de cambio de S/.3,80 por dólar. Se toma en cuenta el *scheduling* de procesos por lotes, donde un lote semanal de carbón activado impregnado de 3,125 kg requiere 25 síntesis de AgNPs y 2 procesos de secado. El costo operativo se calcula a partir de la demanda energética, convertida a kWh de electricidad mínima que se requerirán suministrar a los equipos, en este

caso el reactor de tanque agitado y el horno de secado. 25 síntesis de AgNPs requieren un total de 6,80 kWh de energía eléctrica mínima suministrada. A partir de los cálculos para la demanda energética de los procesos de secado, se calcula una demanda de energía eléctrica de 32,28 kWh por lote de 3,125 kg de CA. En cuanto al sistema de enfriamiento de agua, se calculó un consumo energético de 60.63 kWh semanales. Se supondrá una tasa de 37 céntimos de nuevo sol por kWh de electricidad consumida [112]. Se estima un consumo de agua de laboratorio de 300 L diarios (aproximadamente el consumo diario de agua por persona) y se toma una tarifa de consumo y alcantarillado para una propiedad industrial en la ciudad de Lima [113], que equivale a S/.6,708 y S/.3,196 por el consumo y alcantarillado de 1 m<sup>3</sup> de agua, respectivamente. Estos 300 L no figuran en los balances de masa del proceso, pues se considera como un consumo dedicado a lavado de equipo de laboratorio, agua para consumo humano y agua destinada a los servicios higiénicos. También se tiene un consumo de agua de enfriamiento, que equivale a un consumo de 10.65 L/h por pérdidas en la torre de enfriamiento. El costo de agua de enfriamiento se estima según las cifras citadas en la sección 5.3.4 [87]. Se estima que el lavado de 125 g de carbón activado consume aproximadamente 2 L de agua desionizada, y se tienen dos lavados por cada lote de 125 g. También se consideran los 63,12 L de agua desionizada semanales consumidos por operaciones de síntesis. Se asume que el costo de agua destilada por mayor se puede estimar como por lo menos el doble del costo del agua [87]. Para tener un estimado generoso, se asume que el costo del agua desionizada es el doble a la del agua potable. Como se mencionó en la sección 5.3.6, los residuos producidos durante el proceso no son considerados como sustancias peligrosas bajo la normativa legal vigente. El costo de procesamiento de residuos incluirá entonces los insumos usados durante el proceso para pasivar la sal metálica en solución.

Para conseguir un menor precio por unidad de masa de insumo, se opta por encontrar ofertas para comprar al por mayor. En el caso de reactivos químicos, se opta por comprar insumos de alta calidad con un alto grado de pureza. La siguiente tabla presenta los insumos requeridos, la masa de insumo que se consigue por compra, la cantidad de lotes de carbón activado impregnado que se puede completar con una compra de insumo específico, el precio en USD y la referencia. Para el carbón activado importado, nuevamente se toma en cuenta

un incremento en precio debido al flete y al IGV. Como fue mencionado en la sección 5.3.6, los residuos producidos no se consideran residuos peligrosos bajo normativa peruana, y los costos de labor e insumos de procesamiento de estos se pueden interpretar como los costos de procesamiento de residuos.

<b>Nombre de Insumo</b>	<b>Masa en una Compra (kg)</b>	<b>N° de Lotes de 3.125 kg que rinde</b>	<b>Precio (\$)</b>	<b>Referencia</b>
Nitrato de Plata	0,5	47	464,00	[114]
Citrato de Sodio	0,5	14	27,49	[115]
Cloruro de Sodio	3	120	0,86	[116]
Carbón Activado	1000	320	2212	[117]

**Tabla 12: Costo de Insumos Relevantes**

Se estima un costo de mano de obra para el proceso de acuerdo a la contratación de tres operarios por turno, para un total de 3 turnos, y de un ingeniero químico con sueldos de S/. 1800 y S/. 4000 mensuales respectivamente. Tomando en cuenta la organización temporal de procesos en los diagramas de Gantt, se estima que se necesitan 3 operarios para que se pueda tener un ambiente seguro en laboratorio y alcanzar metas de producción. Por ejemplo, al comienzo del turno de días de semana se requiera poner en marcha 2 síntesis y procesas los residuos del día anterior todo en simultáneo, lo cual no puede ser logrado cómodamente con dos operarios. El contrato de un ingeniero químico por turno resultaría en un costo elevado de mano de obra, por lo que se opta por el contrato de solamente un ingeniero químico, quien rota entre los turnos de operarios a lo largo de la semana para lograr una labor de supervisión y control de calidad. El detalle de costos operativos del proceso también incluye un estimado de mantenimiento calculado a partir del costo *ISBL* detallado anteriormente. En este caso, el *overhead* mencionado en la tabla 13 hace referencia a costos de labor adicionales como cursos de capacitación y beneficios a los trabajadores [87]. Los costos operativos serán calculados con un año laborable de 48 semanas para incluir vacaciones de operarios y mantenimiento general de planta. Los costos de mercadeo y ventas deben de ser considerados en el marco de costos operativos pues se está comercializando un producto que no es un *commodity*, es decir, no es un insumo o material químico con una demanda industrial. Se sugiere que para productos de este tipo, el costo operativo puede ser

hasta un 5% de costos operativos [87]. Como aproximación, este costo se estima como el 5% de la suma de los costos operativos más significativos, incluyendo salarios y *overhead*, electricidad e insumos. Por último, se estima un gasto de alquiler anual calculado a partir de los costos ISBL y OSBL.

<b>Costo Operativo (\$/año)</b>	
Insumos	5400
Electricidad	3985
Agua Potable	152
Agua Desionizada	1655
Agua de Enfriamiento	3
Salarios y <i>Overhead</i>	83 050
Mantenimiento	1770
Alquiler	990
Ventas y Mercadeo	4620
Tratamiento de Residuos	3
<b>Suma</b>	<b>101 640</b>

**Tabla 13: Detalle de Costos Operativos**

### **Cálculo de Rentabilidad del Proceso**

Se proyecta un flujo de caja con un tiempo de operación de 10 años y una tasa de interés de 15%. Se toma una depreciación lineal en un periodo de 5 años con una tasa de descuento de 29,5%. Con la ayuda de herramientas de tipo *goal seek* en MS Excel, se calcula que el precio mínimo de venta por kilogramo de carbón activado para conseguir un valor actual neto de \$0 al cierre de los 10 años es de \$130,35. El detalle del flujo de caja se presenta a continuación.

Año	Costo Capital	Depreciación	Ingreso Bruto	Costo Operativo	Utilidades	Ingresos Tributables	Flujo de Caja	Valor Actual de Flujo de Caja	Valor Actual Neto
0	69,143.50	-	-	-	-	-	- 69,143.50	- 69,143.50	- 69,143.50
1	-	13,828.70	114,466.96	98,790.06	15,676.90	1,848.20	15,131.68	13,157.98	- 55,985.52
2	-	13,828.70	114,466.96	98,790.06	15,676.90	1,848.20	15,131.68	11,441.72	- 44,543.79
3	-	13,828.70	114,466.96	98,790.06	15,676.90	1,848.20	15,131.68	9,949.32	- 34,594.47
4	-	13,828.70	114,466.96	98,790.06	15,676.90	1,848.20	15,131.68	8,651.59	- 25,942.88
5	-	13,828.70	114,466.96	98,790.06	15,676.90	1,848.20	15,131.68	7,523.12	- 18,419.77
6	-	-	114,466.96	98,790.06	15,676.90	15,676.90	11,052.21	4,778.18	- 13,641.59
7	-	-	114,466.96	98,790.06	15,676.90	15,676.90	11,052.21	4,154.94	- 9,486.65
8	-	-	114,466.96	98,790.06	15,676.90	15,676.90	11,052.21	3,612.99	- 5,873.67
9	-	-	114,466.96	98,790.06	15,676.90	15,676.90	11,052.21	3,141.73	- 2,731.94
10	-	-	114,466.96	98,790.06	15,676.90	15,676.90	11,052.21	2,731.94	- 0.00

**Tabla 14: Detalle de Flujo de Caja**

Se debe de contextualizar el valor de venta que se ha calculado con la proyección financiera. Filtros de agua de carbón activado simple con una capacidad de medio litro ofrecidos domésticamente se venden entre S/. 90 y 150 (\$22-40) con una capacidad aproximada de medio litro [118]–[120]. Para tener una aproximación bruta, se considera un cuarto de kg de carbón activado puede llenar un volumen de medio litro, tomando su densidad como 500 g/L [121]. Esto significaría que 1 kg de CA-AgNPs podría rendir suficiente materia prima para hasta 4 filtros de uso doméstico, lo cual equivaldría a un costo de \$31.78 de carbón activado por filtro. Considerando el rango de precio de \$22-40, la materia prima de carbón activado compondría hasta el 75% del precio de venta final del filtro. Si bien es posible vender filtros de agua en el rango superior de precios, también es necesario considerar costos adicionales que el productor de filtros debe de enfrentar, incluyendo manufactura, carcasa, logística y mano de obra. Sin embargo, el costo mínimo de venta del kilogramo de carbón activado puede por lo menos ser usado en la venta de filtros de alta gama, lo cual requeriría cierta inversión en mercadeo y ventas para exaltar las propiedades beneficiosas de las AgNPs impregnadas sobre el carbono. Por último, se sabe, según lo fue mencionado en la sección 5.2, que debido a las limitaciones físicas del proceso de adsorción solamente se alcanza una concentración de Ag por unidad de masa de CA de alrededor de 0.3 mg/g, en contraste al valor de 1 mg/g disponible comercialmente. Es importante reconocer que al tener un producto ligeramente inferior a lo que se encuentra en el mercado, esto dañará la capacidad de venta final del material.

El proceso alcanza una rentabilidad precaria debido a un número de factores. En primer lugar, si bien el escalamiento del proceso de síntesis ha sido exitoso y tiene un buen rendimiento, no se ha hecho la misma labor de escalamiento y optimización para el proceso de adsorción. El bajo rendimiento que se tiene durante el proceso de adsorción y el bajo dosaje de adsorbente requerido para alcanzar un contenido de plata que se asemeje a niveles que se encuentran en el mercado obliga a que el diseño de proceso incluya varios procesos de síntesis, los cuales tienen un alto costo de utilidades y resultan en un desperdicio de Ag al término del proceso global. Si bien existe literatura que reporta densidades de adsorción mayores, estas tratan con carbón activado molido que no es apropiado para la producción de filtros de agua debido a las altas caídas de presión que causarían. Debido a esto, es común sintetizar nanopartículas directamente sobre el carbón activado al saturar el adsorbente fresco en una solución de nitrato de plata para luego someter el CA impregnado de iones de Ag a una solución de agente reductor, como por ejemplo borohidruro de sodio. Esto crea AgNPs directamente sobre el carbón activado sin la necesidad de un proceso de adsorción y permite un control más simple sobre el contenido de plata presente en el producto final. Un proceso de síntesis *in-situ* a mayor escala puede producir cantidades mucho mayores de CA impregnado comercialmente viable a un menor costo, lo cual es aparente cuando se observan los precios del CA impregnado de Ag al por mayor. Este proceso **no** produce un rango de AgNPs particularmente uniforme, los espectros UV-Vis por ejemplo reportados por Jiang et al. muestran un FWHM de por lo menos el doble reportado en el trabajo presente [12]. Sin embargo, para aplicaciones de filtrado esto, no es necesario conseguir NPs de alta uniformidad como las que fueron reportadas.

Esto, sin embargo, no significa que no se encuentra valor en el escalamiento de un proceso de síntesis de AgNPs sin impregnar. El beneficio de estas nanopartículas se encuentra en la versatilidad que tienen estas para una multitud de aplicaciones. Si bien el diseño para un proceso de impregnación de AgNPs sobre CA en escala piloto no ha resultado rentable, el hecho que ya se tenga un proceso de síntesis de AgNPs de alto rendimiento en escala piloto abre las puertas no solamente a trabajos de escalamiento futuros, sino también a diseños de procesos en escala piloto donde las AgNPs previamente sintetizadas se aprovechan de otra manera. La alta uniformidad y concentración que han demostrado los

resultados de ensayos de síntesis sugieren entonces que este el proceso escalado de síntesis puede ser usado para la manufactura de otros tipos de nanomateriales de tipo *specialty* que requieran de nanopartículas de mayor uniformidad. Como fue mencionado en la introducción, existe una demanda alta por nanomateriales en una multitud de disciplinas e industrias, y el escalamiento exitoso del proceso de síntesis abre las puertas para trabajos futuros de escalamiento, así como el aprovechamiento de los logros de este trabajo.

## CONCLUSIONES

Para la síntesis de AgNPs en escala piloto, el mejor rendimiento de reacción se consigue con una velocidad de agitación de 180 RPM y un tiempo de adición de citrato trisódico de 1 segundo. Se reconoce que las síntesis en escala laboratorio presentan una menor reproducibilidad comparadas con las síntesis en escala piloto, mayormente debido al carácter impredecible del agitador magnético en un proceso tan sensible a la agitación como la formación de AgNPs. El proceso de síntesis logra alcanzar un rendimiento de 68,52%, y alcanza niveles de concentración y tamaño comparables a los resultados reportados en literatura.

Se logró observar el comportamiento en el tiempo de un sistema de adsorción de carbón activado-AgNPs. A pesar de conseguir un modelo en línea con la cinética descrita en literatura, la presencia de datos anómalos sugiere que existían gradientes de concentración en los contenedores de impregnación, debido a que no se mantuvo ningún grado de agitación durante el proceso de adsorción. Sin embargo, se logra conseguir un valor para la densidad de adsorción en estado estable para la adsorción de AgNPs por carbón activado para un dosaje de adsorbente de 5%. El proceso de adsorción bajo las condiciones observadas alcanza una densidad de adsorción en estado estable de 0,31 mg/g en 3 horas, lo cual equivale a una eficiencia de adsorción de 20,93%.

Se elaboró un protocolo de síntesis de AgNPs en escala piloto que alcanza el mejor rendimiento observado. Esto permitió conceptualizar balances de masa y energía necesarios para el análisis económico del proceso. Asimismo, se propuso un PFD con procesos aguas abajo teóricos que permitirían la producción de carbón activado impregnado de las AgNPs producidas en planta piloto, así como una organización temporal de los procesos relevantes a partir de las tablas de *scheduling*. Los riesgos y peligros asociados con las tareas requeridas en la síntesis de AgNPs fueron evaluados en una matriz IPERC. Con el uso de buenas prácticas de laboratorio y EPP's, es posible reducir los riesgos a niveles aceptables para todas las tareas involucradas con el proceso. Se detallaron los conocimientos disponibles en literatura sobre la toxicidad y efectos sobre la fauna de las AgNPs, y se evaluó la necesidad

de tener un plan de tratamiento de residuos para minimizar el impacto que se tendría sobre el medio ambiente. Se diseñó entonces un protocolo que contempla la reducción de AgNPs presentes en una suspensión fresca o gastada con el uso de sal de mesa. Según los datos disponibles, esto inhibiría la producción de iones de plata libres en el agua, reduciendo en gran parte entonces el efecto nocivo del residuo en el ambiente.

Se calculó la rentabilidad del proceso propuesto en la tesis presente. Con el uso de estimaciones sustentadas para costos capitales y operativos, se hizo una proyección financiera del proyecto de a 10 años. Se calculó entonces el precio mínimo de venta por kilogramo de CA impregnado de plata, que resulta ser de \$130,35. Como se discutió en la sección 5.3.7, este precio se encuentra en el límite superior en comparación con otros productos de CA impregnado con Ag en el mercado. Entre las razones por la poca rentabilidad del proceso se encuentra la baja eficiencia global debido a una suboptimización y limitaciones físicas del proceso de impregnación, y los costos asociados con los procesos de síntesis requeridos para abastecer el bajo rendimiento de los procesos de adsorción, así como costos de labor que incrementan el costo operativo. Asimismo, se discutió qué técnicas de manufactura distintas usadas para la síntesis de AgNPs resultan en la reducción de complejidad en un proceso global, así como las oportunidades de trabajo futuro con el proceso de síntesis que fue exitosamente escalado.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda para trabajo futuro mantener similitud geométrica y método de agitación para estudios de escalamiento. Esto permite una corroboración de resultados entre escalas de mayor validez. Además, es válido reconocer la limitación que presenta la caracterización por espectroscopía UV-Vis. Por ejemplo, una caracterización usando un equipo de *dynamic light scattering* (DLS) permitiría conocer de manera mucho más exacta los diámetros de las AgNPs producidas, en vez de tener que hacer una aproximación a partir de valores tabulados. Por último, si bien los resultados para síntesis por método de Frens presentados en las figuras 14 y 15 indican una correlación entre el rendimiento de la reacción y el tamaño promedio o dispersión de tamaños, no es posible la creación de un modelo con los datos disponibles debido al pequeño rango de parámetros de operación que se usó. Se recomienda como trabajo alternativo la investigación en detalle de la variación de un parámetro de operación dentro de un rango determinado en una sola escala y con un solo método, para poder observar más detalladamente el efecto del cambio de ese parámetro en específico.

Se recomienda el diseño e integración de un proceso de reciclaje y reaprovechamiento de plata en el proceso global. Debido a la ineficiencia del proceso de adsorción, menos del 15% de la plata usada originalmente en síntesis termina siendo impregnada sobre el carbón activado. A pesar de que el desecho de la plata sea simple y de bajo costo, es provechoso el diseño de un proceso de reciclaje con una precipitación usando NaOH y luego con un tratamiento de ácido nítrico. Esto eliminaría los residuos en el proceso global y reaprovecharía una importante materia prima que presentemente está siendo usada de manera ineficiente.

Se recomienda trabajo futuro para la mejora de la eficiencia y duración del proceso de adsorción del proceso. Primeramente, un estudio de escalamiento del proceso de adsorción que evalúe velocidad de agitación, tipos de agitador, temperatura y concentraciones de iones auxiliares en escala piloto permitiría el diseño de un proceso no solamente más rápido, sino también posiblemente más eficiente y que haga mejor uso de los recursos disponibles. La agitación en el proceso promovería la transferencia de masa hacia el adsorbente, lo cual

reduciría el tiempo de proceso. Sin hacer los experimentos y estudios mencionados, no es posible saber con certeza cuánto tiempo se puede ahorrar incluyendo elementos de agitación en el proceso por lotes.

Se recomienda explorar la posibilidad de hacer estudios de secado de carbón activado con el fin de poder optimizar el proceso y reducir el consumo energético del proceso global. Se debe de tomar en cuenta que el carbón activado, a diferencia de productos delicados como alimentos o medicamentos, puede soportar temperaturas elevadas. Se debe de evaluar si es realmente eficiente someter el carbón activado a un proceso de secado por el flujo forzado de aire precalentado cuando un secado que combine flujo de aire forzado con el calentamiento de la misma cámara interna del horno.

Se recomienda evaluar la compra de un equipo de desmineralización de agua para poder producir agua desionizada en planta sin tener que depender de proveedores tercerizados. Después del consumo de energía eléctrica, el agua desionizada es el segundo costo operativo de utilidades más significativo. La producción de agua desionizada en planta simplificaría la logística de la operación y reduciría la dependencia del local de manufactura de otros proveedores.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Tsuzuki, “Commercial scale production of inorganic nanoparticles,” *International Journal of Nanotechnology*, vol. 6, no. 5–6, pp. 567–578, 2009.
- [2] G. Yang, S. Chen, and J. Zhang, “Bioinspired and Biomimetic Nanotherapies for the Treatment of Infectious Diseases,” *Frontiers in Pharmacology*, vol. 10, no. July, pp. 1–17, 2019.
- [3] A. Primo and H. García, “Supported Gold Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts,” *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*, pp. 425–449, 2013.
- [4] A. Palliyarayil, P. S. Prakash, S. Nandakumar, N. S. Kumar, and S. Sil, “Palladium nanoparticles impregnated activated carbon material for catalytic oxidation of carbon monoxide,” *Diamond and Related Materials*, vol. 107, no. February, p. 107884, 2020.
- [5] B. Tylkowski, A. Trojanowska, M. Nowak, L. Marciniak, and R. Jastrzab, “Applications of silver nanoparticles stabilized and/or immobilized by polymer matrixes,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 2, no. 7, pp. 1–16, 2019.
- [6] S. P. Deshmukh, S. M. Patil, S. B. Mullani, and S. D. Delekar, “Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 97, pp. 954–965, Apr. 2019.
- [7] C. A. Charitidis, P. Georgiou, M. A. Koklioti, A. F. Trompeta, and V. Markakis, “Manufacturing nanomaterials: From research to industry,” *Manufacturing Review*, vol. 1, 2014.
- [8] R. Shegokar and M. Nakach, *Large-scale manufacturing of nanoparticles—An industrial outlook*. Elsevier Inc., 2020.
- [9] V. Deepak and K. Kalishwaralal, “Metal Nanoparticles in Microbiology,” *Metal Nanoparticles in Microbiology*, pp. 17–35, 2011.

- [10] M. Rai, S. D. Deshmukh, A. P. Ingle, I. R. Gupta, M. Galdiero, and S. Galdiero, "Metal nanoparticles: The protective nanoshield against virus infection," *Critical Reviews in Microbiology*, vol. 42, no. 1, pp. 46–56, 2016.
- [11] D. M. Eby, H. R. Luckarift, and G. R. Johnson, "Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical Instruments," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 1, no. 7, pp. 1553–1560, 2009.
- [12] T. Jiang, L. Liu, and J. Yao, "In situ deposition of silver nanoparticles on the cotton fabrics," *Fibers and Polymers*, vol. 12, no. 5, pp. 620–625, 2011.
- [13] R. Raho, F. Paladini, F. A. Lombardi, S. Boccarella, B. Zunino, and M. Pollini, "In-situ photo-assisted deposition of silver particles on hydrogel fibers for antibacterial applications," *Materials Science and Engineering C*, vol. 55, pp. 42–49, 2015.
- [14] S. M. Praveena and A. Z. Aris, "Application of Low-Cost Materials Coated with Silver Nanoparticle as Water Filter in Escherichia coli Removal," *Water Quality, Exposure and Health*, vol. 7, no. 4, pp. 617–625, 2015.
- [15] K. N. Jackson and J. A. Smith, "A New Method for the Deposition of Metallic Silver on Porous Ceramic Water Filters," *Journal of Nanotechnology*, vol. 2018, 2018.
- [16] T. T. Ngoc Dung, L. A. Phan Thi, V. N. Nam, T. T. Nhan, and D. V. Quang, "Preparation of silver nanoparticle-containing ceramic filter by in-situ reduction and application for water disinfection," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, no. 3, p. 103176, 2019.
- [17] J. Vega-Baudrit, S. M. Gamboa, E. R. Rojas, and V. V. Martinez, "Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent," *International Journal of Biosensors & Bioelectronics*, vol. 5, no. 5, 2019.
- [18] X. Z. Lin, A. D. Terepka, and H. Yang, "Synthesis of silver nanoparticles in a continuous flow tubular microreactor," *Nano Letters*, vol. 4, no. 11, pp. 2227–2232, 2004.
- [19] L. Adhikari, N. E. Larm, and G. A. Baker, "Argentous Deep Eutectic Solvent

- Approach for Scaling up the Production of Colloidal Silver Nanocrystals,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 13, pp. 11036–11043, 2019.
- [20] D. L. Marchisio, L. Rivautella, and A. A. Barresi, “Design and Scale-Up of Chemical Reactors for Nanoparticle Precipitation,” *AIChE Journal*, vol. 59, no. 4, pp. 1877–1887, 2006.
- [21] I. A. Wani, S. Khatoon, A. Ganguly, J. Ahmed, A. K. Ganguli, and T. Ahmad, “Silver nanoparticles: Large scale solvothermal synthesis and optical properties,” *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 8, pp. 1033–1038, 2010.
- [22] R. Streubel, G. Bendt, and B. Gökce, “Pilot-scale synthesis of metal nanoparticles by high-speed pulsed laser ablation in liquids,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 20, pp. 1–9, 2016.
- [23] H. Yin, T. Yamamoto, Y. Wada, and S. Yanagida, “Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 83, no. 1, pp. 66–70, 2004.
- [24] A. L. Nogueira, R. A. F. Machado, A. Z. de Souza, C. V. Franco, and G. B. Dutra, “Influence of process parameters and scalability of the semi-batch production of functionalized silver nanoparticles,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 94, no. 8, pp. 1472–1485, 2016.
- [25] M. Gakiya-Teruya, L. Palomino-Marcelo, and J. C. F. Rodriguez-Reyes, “Synthesis of highly concentrated suspensions of silver nanoparticles by two versions of the chemical reduction method,” *Methods and Protocols*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2019.
- [26] W. E. Kuhn, *Powder metallurgy*, 2nd ed. American Society of Metals, 1998.
- [27] F. H., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Washington: Taylor & Francis, 1996.
- [28] A. Calka, “Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying,” *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 13, pp. 1568–1569, 1991.
- [29] Y. Chen, T. Halstead, and J. S. Williams, “Influence of milling temperature and

- atmosphere on the synthesis of iron nitrides by ball milling,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 206, no. 1, pp. 24–29, 1996.
- [30] C. G. Granqvist, L. B. Kish, and W. H. Marlow, *Gas Phase Nanoparticle Synthesis*. Dordrecht: Springer, 2004.
- [31] F. E. Kruis, H. Fissan, and A. Peled, “SYNTHESIS OF NANOPARTICLES IN THE GAS PHASE FOR ELECTRONIC, OPTICAL AND MAGNETIC APPLICATIONS—A REVIEW (J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 56, pp. 511–535, 1998).pdf,” vol. 29, no. 5, pp. 511–535, 1998.
- [32] M. T. Swihart, “Vapor-phase synthesis of nanoparticles,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, pp. 127–133, 2003.
- [33] A. Gohier, K. H. Kim, E. D. Norman, L. Gorintin, P. Bondavalli, and C. S. Cojocaru, “Spray-gun deposition of catalyst for large area and versatile synthesis of carbon nanotubes,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 16, pp. 6024–6028, 2012.
- [34] Y. Xu and Y. Xiu-Tian, *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials series*. London: Springer, 2010.
- [35] F. Kunze *et al.*, “Synthesis of silicon nanoparticles in a pilot-plant-scale microwave plasma reactor: Impact of flow rates and precursor concentration on the nanoparticle size and aggregation,” *Powder Technology*, vol. 342, pp. 880–886, 2019.
- [36] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Washington: Imperial College Press, 2004.
- [37] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [38] D. He, A. Ikeda-Ohno, D. D. Boland, and T. D. Waite, “Synthesis and characterization of antibacterial silver nanoparticle-impregnated rice husks and rice husk ash,” *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 10, pp. 5276–5284, 2013.
- [39] T. J. Mason, “Ultrasound in synthetic organic chemistry Timothy,” *Chemical Society*

- Reviews*, vol. 26, pp. 443–451, 1997.
- [40] S. M. Zhou, Y. S. Feng, and L. D. Zhang, “Sonochemical synthesis of large-scale single crystal CdS nanorods,” *Materials Letters*, vol. 57, no. 19, pp. 2936–2939, 2003.
- [41] K. Bryappa and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*. New York: William Andrew Publishing, 2001.
- [42] M. Rajamathi and R. Seshadri, “Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/ solvothermal reactions,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 337–345, 2002.
- [43] O. Masala and R. Seshadri, “Synthesis routes for large volumes of nanoparticles,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 34, pp. 41–81, 2004.
- [44] M. U. Rashid, M. K. H. Bhuiyan, and M. E. Quayum, “Synthesis of silver nano particles (Ag-NPs) and their uses for quantitative analysis of vitamin C tablets,” *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 29–33, 2013.
- [45] A. Henglein and M. Giersig, “Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 2, pp. 9533–9539, 1999.
- [46] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15. American Chemical Society, pp. 7610–7630, 13-Aug-2014.
- [47] K. Sen Chou, Y. C. Chang, and L. H. Chiu, “Studies on the continuous precipitation of silver nanoparticles,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 13, pp. 4905–4910, 2012.
- [48] Y. Qin, X. Ji, J. Jing, H. Liu, H. Wu, and W. Yang, “Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 372, no. 1–3, pp. 172–176, 2010.
- [49] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, and N. T. K. Thanh, “Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle

- properties,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 27, pp. 12871–12934, 2018.
- [50] T. Zheng, S. Bott, and Q. Huo, “Techniques for Accurate Sizing of Gold Nanoparticles Using Dynamic Light Scattering with Particular Application to Chemical and Biological Sensing Based on Aggregate Formation,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 33, pp. 21585–21594, 2016.
- [51] A. M. Ealias and M. P. Saravanakumar, “A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 263, no. 3.
- [52] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, “Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 29, no. 20, 2017.
- [53] D. Paramelle, A. Sadovoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hopley, and D. G. Fernig, “A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra,” *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, 2014.
- [54] B. Khodashenas and H. R. Ghorbani, “Synthesis of silver nanoparticles with different shapes,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 8, pp. 1823–1838, 2019.
- [55] K. Li, X. Jia, A. Tang, X. Zhu, H. Meng, and Y. Wang, “Preparation of Spherical and Triangular Silver Nanoparticles by a Convenient Method,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 136, no. 1, pp. 9–14, 2012.
- [56] M. Sikder, J. R. Lead, G. T. Chandler, and M. Baalousha, “A rapid approach for measuring silver nanoparticle concentration and dissolution in seawater by UV–Vis,” *Science of the Total Environment*, vol. 618, pp. 597–607, 2018.
- [57] D. W. Green and R. H. Perry, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 8th ed., vol. 53, no. 43. McGraw-Hill, 2008.
- [58] M. Zlokarnik, *Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering*. Springer-Verlag, 1991.
- [59] M. Zlokarnik, *Scale-Up in Chemical Engineering, 2nd edition*, 2006. 2006.

- [60] Various, *Handbook of Industrial Mixing*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [61] T. L. Bergman, A. S. Lavine, F. P. Incropera, and D. P. Dewitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [62] S. W. P. Wijnhoven *et al.*, “Nano-silver - A review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment,” *Nanotoxicology*, vol. 3, no. 2, pp. 109–138, 2009.
- [63] C. Levard, E. M. Hotze, G. V. Lowry, and G. E. Brown, “Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity,” *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 13, pp. 6900–6914, 2012.
- [64] A. H. Nielsen, J. Vollertsen, H. S. Jensen, H. I. Madsen, and T. Hvitved-Jacobsen, “Aerobic and Anaerobic Transformations of Sulfide in a Sewer System-Field Study and Model Simulations,” *Water Environment Research*, vol. 80, no. 1, pp. 16–25, 2008.
- [65] A. Syafiuddin, M. A. Fulazzaky, S. Salmiati, A. B. H. Kueh, M. Fulazzaky, and M. R. Salim, “Silver nanoparticles adsorption by the synthetic and natural adsorbent materials: an exclusive review,” *Nanotechnology for Environmental Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 1–18, 2020.
- [66] J. Eastoe, M. J. Hollamby, and L. Hudson, “Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 128–130, no. 2006, pp. 5–15, 2006.
- [67] J. Park, J. Joo, G. K. Soon, Y. Jang, and T. Hyeon, “Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 25, pp. 4630–4660, 2007.
- [68] L. Vayssieres, “On the design of advanced metal oxide nanomaterials,” *International Journal of Nanotechnology*, vol. 1, no. 1–2, pp. 1–41, 2004.
- [69] D. V. Wagle, H. Zhao, and G. A. Baker, “ChemInform Abstract: Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials,” *ChemInform*,

vol. 45, no. 41, p. no-no, 2014.

- [70] K. Wegner, B. Schimmoeller, B. Thiebaut, C. Fernandez, and T. N. Rao, "Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 29, no. 29, pp. 251–265, 2011.
- [71] W. Y. Teoh, R. Amal, and L. Mädler, "Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication," *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1324–1347, 2010.
- [72] L. Al Shaal, R. H. Müller, and R. Shegokar, "SmartCrystal combination technology - Scale up from lab to pilot scale and long term stability," *Pharmazie*, vol. 65, no. 12, pp. 877–884, 2010.
- [73] H. J. Alves *et al.*, "Alternative methods for the pilot-scale production and characterization of chitosan nanoparticles," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 9, pp. 10977–10987, 2021.
- [74] K. S. Elvira, X. C. I Solvas, R. C. R. Wootton, and A. J. Demello, "The past, present and potential for microfluidic reactor technology in chemical synthesis," *Nature Chemistry*, vol. 5, no. 11, pp. 905–915, 2013.
- [75] S. M. Stavis, J. A. Fagan, M. Stopa, and J. A. Liddle, "Nanoparticle Manufacturing-Heterogeneity through Processes to Products," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, no. 9, pp. 4358–4385, 2018.
- [76] I. Rossetti and M. Compagnoni, "Chemical reaction engineering, process design and scale-up issues at the frontier of synthesis: Flow chemistry," *Chemical Engineering Journal*, vol. 296, pp. 56–70, 2016.
- [77] N. Kockmann, M. Gottsponer, and D. M. Roberge, "Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production," *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, no. 2–3, pp. 718–726, 2011.
- [78] G. Vilardi and N. Verdone, "Production of metallic iron nanoparticles in a baffled stirred tank reactor: Optimization via computational fluid dynamics simulation,"

*Particuology*, vol. 52, pp. 83–96, 2020.

- [79] A. Petrova, W. Hintz, and J. Tomas, “Investigation of the precipitation of barium sulfate nanoparticles,” *Chemical Engineering and Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 604–608, 2008.
- [80] L. Ding, B. Wu, and P. Luo, “Preparation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles in a surface-aerated tank stirred by a long-short blades agitator,” *Powder Technology*, vol. 333, pp. 339–346, 2018.
- [81] M. Gakiya-Teruya, L. Palomino-Marcelo, J. Rodriguez-Reyes, M. Gakiya-Teruya, L. Palomino-Marcelo, and J. C. F. Rodriguez-Reyes, “Synthesis of Highly Concentrated Suspensions of Silver Nanoparticles by Two Versions of the Chemical Reduction Method,” *Methods and Protocols*, vol. 2, no. 1, p. 3, Dec. 2018.
- [82] IKA, “IKA Magnetic Stirrer Technical Data.” [Online]. Available: <https://www.ika.com/en/Products-Lab-Eq/Magnetic-Stirrers-Hot-Plate-Lab-Mixer-Stirrer-Blender-csp-188/C-MAG-HS-4-Technical-Data-cptd-3581000/>.
- [83] Elletronica Venetta, “Manual de Unidad de Reacción Computarizada, Modelo REC1a/EV.” Elletronica Venetta, p. 55.
- [84] Shimadzu, “Shimadzu UV-2600.” [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/uv-vis/uv-vis-nir-spectroscopy/uv-2600i-uv-2700i/features.html>.
- [85] Á. Pinedo-Flores, B. Alcázar, and J. C. F. Rodríguez-Reyes, “PROTOCOL FOR THE SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES USING SODIUM CITRATE AND SODIUM BOROHYDRIDE AS REDUCING AGENTS,” Lima, Perú, 2018.
- [86] M. Gakiya-Teruya, L. Palomino-Marcelo, and J. C. F. Rodriguez-Reyes, “Synthesis of highly concentrated suspensions of silver nanoparticles by two versions of the chemical reduction method,” *Methods and Protocols*, vol. 2, no. 1. MDPI AG, pp. 1–5, 01-Mar-2019.
- [87] G. Towler and R. Sinnott, *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and*

*Economics of Plant and Process Design*, 2nd ed., vol. 44, no. 8. Elsevier Ltd., 2013.

- [88] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, and M. A. Fulazzaky, “Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents,” *Journal of Environmental Management*, vol. 218, no. 20, pp. 59–70, 2018.
- [89] “Salario de Ingeniero Químico,” *Tusalario.org*, 2023. [Online]. Available: <https://tusalario.org/peru/carrera-profesional/peru-salario-y-ocupacion/peru-ingenieros-quimicos#:~:text=Salario m\u00ednimo y m\u00e1ximo de,en el puesto de trabajo>.
- [90] “Salario de T\u00e9cnico de Laboratorio,” *Tusalario.org*, 2023. [Online]. Available: <https://tusalario.org/peru/carrera-profesional/peru-salario-y-ocupacion/peru-operadores-de-maquinaria-y-plantas-de-productos-quimicos>.
- [91] C. Y. Tai, Y. H. Wang, C. Te Tai, and H. S. Liu, “Preparation of silver nanoparticles using a spinning disk reactor in a continuous mode,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 22, pp. 10104–10109, 2009.
- [92] C. Rolence, “Water Hardness Removal by Coconut Shell Activated Carbon,” *International Journal of Science, Technology and Society*, vol. 2, no. 5, p. 97, 2014.
- [93] J. P. Simonin, “On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 300, pp. 254–263, 2016.
- [94] S. P. Mishra and M. R. Ghosh, “Use of silver impregnated activated carbon (SAC) for Cr(VI) removal,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, p. 103641, 2020.
- [95] V. T. Trinh *et al.*, “Phosphate Adsorption by Silver Nanoparticles-Loaded Activated Carbon derived from Tea Residue,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–13, 2020.
- [96] W. Yin *et al.*, “Removal and recovery of silver nanoparticles by hierarchical mesoporous calcite: Performance, mechanism, and sustainable application,” *Environmental Research*, vol. 187, p. 109699, Aug. 2020.

- [97] Y. Zhao, Z. Q. Wang, X. Zhao, W. Li, and S. X. Liu, “Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation,” *Applied Surface Science*, vol. 266, pp. 67–72, 2013.
- [98] V. Atamanyuk, I. Huzova, and Z. Gnativ, “Intensification of drying process during activated carbon regeneration,” *Chemistry and Chemical Technology*, vol. 12, no. 2, pp. 263–271, 2018.
- [99] Z. Pakowski and A. Mujumdar, “Basic Process Calculations and Simulations in Drying,” in *Handbook of Industrial Drying, Third Edition*, no. November 2015, 2006.
- [100] Engineers Edge LLC, “Convective Heat Transfer Coefficients,” 2021. [Online]. Available: [https://www.engineersedge.com/heat\\_transfer/convective\\_heat\\_transfer\\_coefficients\\_\\_13378.htm](https://www.engineersedge.com/heat_transfer/convective_heat_transfer_coefficients__13378.htm).
- [101] FlexPVC, “GPM/GPH Flow based on PVC Pipe Size,” 2023. [Online]. Available: <https://flexpvc.com/Reference/WaterFlowBasedOnPipeSize.shtml>.
- [102] Delta Cooling Towers Inc., “How Do You Calculate Water Loss in a Cooling Tower?,” 2021. [Online]. Available: <https://deltacooling.com/resources/faqs/how-do-you-calculate-water-loss-in-a-cooling-tower#:~:text=Generally speaking%2C you can also,always lost due to evaporation.>
- [103] C. Pretorius, E. Wicklein, T. Rauch-Williams, R. Samstag, and C. Sigmon, “Proactive planning provides a roadmap for water reclamation sustainability,” in *88th Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference, WEFTEC 2015*, 2015, vol. 7, no. July 2017, pp. 3930–3953.
- [104] C. J. Geankoplos, A. A. Hersel, and D. H. Lepek, *Transport Processes and Separation Process Principles*, 5th ed. Prentice Hall, 2010.
- [105] DIGESA, “Manual de difusión técnica N° 01: Gestión de los Residuos Peligrosos en el Perú,” 2006.
- [106] L. Shanghai Fengxun International Trade Co., “Glass Pilot Plant Reactor,” 2022.

- [Online]. Available: [https://www.alibaba.com/product-detail/Pilot-Reactor-Reactor-Manufacturer-2-5\\_1600110846855.html?spm=a2700.7724857.0.0.3888264dWMfFbG&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Pilot-Reactor-Reactor-Manufacturer-2-5_1600110846855.html?spm=a2700.7724857.0.0.3888264dWMfFbG&s=p).
- [107] Qi Mei, “Termómetro portátil de cocina con sonda de acero inoxidable,” 2022. [Online]. Available: [https://tiendamia.com/pe/producto?amz=B01M6XJZGT&gclid=Cj0KCQjwk5ibBhDqARIsACzmgLR8RXGOt4uMko45CDHJA9XJALkrLI8\\_BYjTDLsUn2-dhR7-VIBCeRQaAqZeEALw\\_wcB](https://tiendamia.com/pe/producto?amz=B01M6XJZGT&gclid=Cj0KCQjwk5ibBhDqARIsACzmgLR8RXGOt4uMko45CDHJA9XJALkrLI8_BYjTDLsUn2-dhR7-VIBCeRQaAqZeEALw_wcB).
- [108] Weihai Jiahong Automation Co. Ltd., “Industrial Wastewater RS485 4-20 mA Online Water Quality Monitoring PH / ORP Sensor Analyzer,” 2022. [Online]. Available: [https://www.alibaba.com/product-detail/Ph-Sensor-Online-Ph-Sensor-Industrial\\_1600155907946.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.7cad5345dSKFRg&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Ph-Sensor-Online-Ph-Sensor-Industrial_1600155907946.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.7cad5345dSKFRg&s=p).
- [109] Anping Country Yize Metal Products Co. Ltd., “200 Micron Mesh Sieve,” 2022. [Online]. Available: [https://www.alibaba.com/product-detail/The-Good-Price-Well-Made-200\\_60727764633.html?spm=a2700.pc\\_countrysearch.main07.10.1fc73958Xh7Y8j](https://www.alibaba.com/product-detail/The-Good-Price-Well-Made-200_60727764633.html?spm=a2700.pc_countrysearch.main07.10.1fc73958Xh7Y8j).
- [110] Hogentogler, “Memmert UF55 Forced Convection Lab Oven,” 2023. [Online]. Available: <https://www.hogentogler.com/memmert/memmert-uf55-forced-convection-lab-oven.asp>.
- [111] Nantong Tobell Intelligent Corporation, “100Ton FRP cooling tower,” 2023. [Online]. Available: [https://www.alibaba.com/product-detail/100Ton-FRP-Cooling-Tower\\_60863262462.html?s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/100Ton-FRP-Cooling-Tower_60863262462.html?s=p).
- [112] Enel Distribución Perú S.A.A, “Pliego Tarifario Noviembre 2021,” 2021. [Online]. Available: <https://www.enel.pe/content/dam/enel-pe/empresas/archivos/pliego-tarifario---distribucion/Pliegos Edelnor 011121consumo WEB.pdf>. [Accessed: 28-Nov-2021].
- [113] SEDAPAL, “Estructuras Tarifarias del Periodo Regulatorio 2022-2027 para los

Servicios de Agua Potable y Alcantarillado de Sedapal S.A.” pp. 1–3, 2014.

- [114] Clarkson-Laboratory, “Silver Nitrate Crystal Reagent,” 2021. [Online]. Available: <https://store.clarksonlab.com/SC0040-E.aspx>. [Accessed: 28-Nov-2021].
- [115] Innovating-Science, “Sodium Citrate Dihydrate 500g,” 2021. [Online]. Available: <https://www.amazon.com/Lab-Grade-Sodium-Citrate-Dihydrate-500g/dp/B0787CC4HB>. [Accessed: 28-Nov-2021].
- [116] EMSAL, “Sal Marina EMSAL 1kg,” 2021. [Online]. Available: <https://almacenesmak.pe/producto/sal-marina-emsal-cocina-bolsa-1kgpor-03-und>. [Accessed: 28-Nov-2021].
- [117] Zhengzhou Zhongchuang Water Purification Material Co. Ltd., “Wholesale Activated Carbon,” 2021. [Online]. Available: [https://www.alibaba.com/product-detail/Activated-Charcoal-Activated-Carbon-Wholesalers-Wholesale\\_1600243748018.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.52b3165fklbvcR&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Activated-Charcoal-Activated-Carbon-Wholesalers-Wholesale_1600243748018.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.52b3165fklbvcR&s=p). [Accessed: 28-Nov-2021].
- [118] Purifi Care, “Filtro CA (Sodimac),” 2022. [Online]. Available: [https://www.sodimac.com.pe/sodimac-pe/product/3583619/filtro-de-carbon-activado-25-x-20/3583619/?kid=goosho\\_213039&shop=googleShopping&gclid=Cj0KCQjwnNyUBhCZARIsAI9AYIHU9yKjG3MURcpvmxNyljgmnlwWE5HIAup2Ct6UAeCX5kMgGZ-cFXgaAqePEALw\\_wcB](https://www.sodimac.com.pe/sodimac-pe/product/3583619/filtro-de-carbon-activado-25-x-20/3583619/?kid=goosho_213039&shop=googleShopping&gclid=Cj0KCQjwnNyUBhCZARIsAI9AYIHU9yKjG3MURcpvmxNyljgmnlwWE5HIAup2Ct6UAeCX5kMgGZ-cFXgaAqePEALw_wcB).
- [119] Rotoplas, “Filtro CA (Promart).” [Online]. Available: <https://www.promart.pe/cartucho-para-purificador-23053/p>.
- [120] Hydronix, “Filtro CA (Tiendamia),” 2022. [Online]. Available: [https://tiendamia.com.pe/producto?amz=B00D04C2UE&gclid=Cj0KCQjwnNyUBhCZARIsAI9AYIFPnYpUd1g8-osDVv1aJqaYyThhVfqEGg7tHBApZQD1L-GUti8CO0gaAq0vEALw\\_wcB](https://tiendamia.com.pe/producto?amz=B00D04C2UE&gclid=Cj0KCQjwnNyUBhCZARIsAI9AYIFPnYpUd1g8-osDVv1aJqaYyThhVfqEGg7tHBApZQD1L-GUti8CO0gaAq0vEALw_wcB).
- [121] primaklima, “Activated Carbon Filter: Production and Function.” [Online]. Available: <https://primaklima.com/blog/en-activated-carbon-filter-production-and-function/>.

- [122] C. Pretorius, E. Wicklein, T. Rauch-Williams, R. Samstag, and C. Sigmon, “How Oversized Mixers Became an Industry Standard Coenraad,” *Proceedings of the Water Environment Federation*, vol. 7, no. July 2017, pp. 3930–3953, 2015.
- [123] Ministerio del Ambiente, “Decreto Supremo N°010-2010 MinAm.” Lima, Perú, Peru, 2010.



## **ANEXOS**

### Anexo 1: Diseño de Investigación

Se presenta una tabla de diseño de investigación donde se detallan los objetivos específicos de la investigación y el diseño de investigación seleccionado para cumplir los que ameriten un diseño de investigación. En el caso de este proyecto de tesis, solamente se necesita de un diseño de investigación correspondiente al primer objetivo específico. Los objetivos específicos restantes usan información conseguida a partir del primer experimento o de literatura relevante, por lo que no se necesita un diseño de investigación adicional.

Objetivo Específico	Diseño de Investigación	Justificación
<p>Analizar efectos de parámetros de operación y métodos en escala piloto/laboratorio sobre características de AgNPs empleando espectroscopía UV-Vis a través de síntesis controladas de AgNPs en laboratorio.</p>	<p>Diseño Experimental Puro Correlacional:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Basado en experiencias en laboratorio.</li> <li>- Diseño experimental factorial.</li> </ul>	<p>Variación controlada de 2 V.I. (tiempo de adición de reactivos y velocidad de agitación) para la medición de 3 V.D. por caracterización por espectroscopía UV-Vis (intensidad de pico, ancho de pico y longitud de onda de pico). Se busca identificar una correlación entre las combinaciones de variables independientes y la cantidad (intensidad de pico) y calidad (ancho de pico y longitud de onda) de las AgNPs.</p>
<p>Determinar el tiempo de estabilidad de velocidad de impregnación para un sistema de carbón activado y AgNPs.</p>	<p>Diseño Experimental Puro Exploratorio:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Basado en experiencias en laboratorio.</li> </ul>	<p>Observación de efecto de tiempo de impregnación (V.I.) sobre concentración de AgNPs en solución (V.D.). Dosaje de carbón activado es controlado.</p>

Anexo 2: Leyenda de Frecuencia-Severidad

Matriz IPERC		Frecuencia				
		Prácticamente imposible que suceda	Raro que suceda	Podría Suceder	Ha sucedido	Común
Severidad	Menor	1	2	3	4	5
	Temporal	2	4	6	8	10
	Permanente	3	6	9	12	15
	Fatalidad	4	8	12	16	20
	Catastrófico	5	10	15	20	25

### Anexo 3: Matriz IPERC

Identificación de Peligros y Riesgos			Riesgo Inicial					Riesgo Residual		
Procedimiento	Riesgos	Peligro	Sev.	Frec.	Riesgo	Control Administrativo	EPP	Sev.	Frec.	Riesgo
Manipulación de vidrería para preparación de reactivos.	Cortes	Caída y rotura de instrumentos de vidrio	1	3	3	Tener un área de trabajo ordenada	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	3	3
Preparación de reactivos	Irritación de vías respiratorias	Inhalación de reactivo cristalino	2	2	4	Revisar que usuario trabaje seguramente	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	2	2
	Irritación de piel expuesta	Derrame de solución preparada	2	3	6	Revisar que usuario use EPPs	Guantes resistentes al calor	1	3	3
	Irritación y daño a los ojos	Contacto de solución de reactivos con ojos	3	3	9	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	1	1
Limpieza preliminar de reactor.	Electrocución	Puesta en marcha de planta con manos mojadas	4	3	12	Revisar manipulación segura de equipo eléctrico y uso de EPPs	Uso de guantes de nitrilo y botas aislantes	4	1	4
	Hernias, lesiones a músculos de espalda	Mala manipulación de bidones de agua	3	3	9	Revisar correcta manipulación de objetos pesados	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	2	2	4

Identificación de Peligros y Riesgos			Riesgo Inicial			Control Administrativo		EPP		Riesgo Residual		
Procedimiento	Riesgos	Peligro	Sev.	Frec.	Riesgo			Sev.	Frec.	Riesgo		
Síntesis de AgNPs	Quemaduras de manos	Contacto con paredes de reactor calientes	3	3	9	Verificar cumplimiento de medidas preventivas	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	2	2		
	Quemaduras de rostro	Contacto con vapor que escapa de válvula de reactivos	2	2	4	Verificar cumplimiento de medidas preventivas	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	2	1	2		
	Irritación de piel expuesta	Derrame de solución preparada	2	3	6	Revisar que usuario use EPPs	Guantes resistentes al calor	1	3	3		
	Irritación y daño a los ojos	Contacto de solución de reactivos con ojos	3	3	9	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	1	1		
Toma de muestras	Quemadura de manos	Contacto con solución caliente al abrir válvula de muestreo	3	4	12	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	4	4		
	Irritación de piel, residuos de plata en piel	Contacto de muestra con piel expuesta	2	3	6	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	3	3		
Limpieza de reactor post-reacción	Quemaduras ácidas en piel expuesta	Contacto de ácido con piel expuesta	3	3	9	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	3	3		
	Quemaduras ácidas en ojos	Contacto de ácido con ojos	4	3	12	Revisar que usuario use EPPs	Guantes, Bata de Laboratorio, Lentes	1	3	3		

Identificación de Peligros y Riesgos			Riesgo Inicial			Control Administrativo		EPP		Riesgo Residual		
Procedimiento	Riesgos	Peligro	Sev.	Frec.	Riesgo			Sev.	Frec.	Riesgo		
Lavado y Filtrado de Carbón Activado	Inhalación de Polvo	Polvo o finos en carbón activado seco	3	3	12		Uso de Inhalador durante tarea	3	1	1		
	Dolor de espalda o esquinca muscular	Posición inadecuada de baldes, bandejas o mallas	3	2	6	Ensayar buena postura de levantamiento de peso	Uso de correa de espalda	2	2	4		
Secado de Carbón	Electrocución	Contactos eléctricos expuestos	4	3	12	Mantenimiento regular de equipos	Uso de guantes de nitrilo y botas aislantes	4	1	4		
	Inhalación de Polvo	Polvo o finos en carbón activado seco	3	3	12		Uso de Inhalador durante tarea	3	1	1		
	Quemaduras	Contacto con superficies calientes de horno	3	3	9		Guantes resistentes al calor	1	3	3		
Tratamiento de Residuos	Irritación de ojos y piel	Contacto de solución de AgCl y AgNPs con ojos y piel expuesta	2	3	6		Lentes de seguridad, guantes y bata de laboratorio	1	3	3		



## Anexo 4: Protocolo Original de Síntesis

### Protocolo de Original de Síntesis de Nanopartículas de Plata

El documento presente detalla un método *one-pot* que se basa en la síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs). El protocolo de síntesis se basa a partir del método Frens-Túrkevich para sintetizar AgNPs a mayores concentraciones elaborado por Gakiya-Teruya et al. [86].

#### **Materiales y Métodos:**

Reactivos:

- Nitrato de Plata (99.9% pureza)
- Citrato Trisódico (99.9% pureza)

Equipos e Instrumentos:

- Espectrofotómetro UV-Vis

#### **Procedimiento:**

1. Colocar 50 ml de  $\text{AgNO}_3$  1mM en un matraz Erlenmeyer con una pildora magnética.
2. Cubrir el matraz con papel aluminio y calentar hasta su punto de ebullición.
3. Cuando la solución llegue a su punto de ebullición, agregar 500  $\mu\text{l}$  de citrato de sodio (0.189 M).
4. Agitar solución por 20 minutos.
5. Colocar solución de  $\text{AgNO}_3$  en el reactor y calentar hasta alcanzar los  $100^\circ\text{C}$ , con agitación continua de rodete a una velocidad de 180 RPM.
6. Al llegar a la temperatura indicada, añadir al reactor la solución de citrato trisódico rápidamente.
7. Agitar la solución por 20 minutos.
8. Centrifugar 1 ml de la solución a 2040 RCF (*relative centrifugal force*) por 30 minutos, descartar el sobrenadante y resuspender en 1 ml agua destilada.

**La solución puede ser almacenada a  $4^\circ\text{C}$  bajo oscuridad.**

## Anexo 5: Protocolo de Síntesis Adaptado

### Protocolo de Síntesis de Nanopartículas de Plata

El documento presente detalla un protocolo de síntesis de AgNPs adaptado para trabajo en planta piloto a partir del protocolo original (anexo 5). El protocolo también incorpora los parámetros de operación óptimos detallados en la sección 5.1.4 del capítulo 5.

#### **Materiales y Métodos:**

Reactivos:

- Nitrato de Plata (99.8% pureza)
- Citrato Trisódico (99.8% pureza)
- Ácido Clorhídrico (al 3%)

Equipos e Instrumentos:

- Planta Piloto con una capacidad útil de 2.5 L, control automático de temperatura y control manual de velocidad de agitación del rodete. Se sugiere un reactor modelo S212-3L.
- Balanza analítica
- Luna de vidrio

#### **Procedimiento:**

9. Preparar 2.5 L de solución de  $\text{AgNO}_3$  1mM. Esto puede ser hecho en una sola fiola o en contenedores separados. Mantener la solución cubierta con papel aluminio, o de preferencia, trabajar con vidrería de color ámbar. Se sugiere pesar reactivos requeridos en una balanza analítica, usando una luna de vidrio para el pesado.
10. Preparar 25 ml de solución de citrato trisódico 0.189 M.
11. Enjuagar tanque de reacción con agua desionizada dos veces antes de la síntesis.
12. Cubrir reactor con papel aluminio.
13. Colocar solución de  $\text{AgNO}_3$  en el reactor y calentar hasta alcanzar los  $100^\circ\text{C}$ , con agitación continua de rodete a una velocidad de 180 RPM.

14. Al llegar a la temperatura indicada, añadir al reactor la solución de citrato trisódico rápidamente.
15. Agitar la solución por 20 minutos.
16. Al término del tiempo de reacción, apagar agitador y elemento de calefacción, y depositar suspensión de AgNPs en un contenedor ámbar o cubierto de papel aluminio.
17. Opcionalmente, se puede mantener la solución en agitación al término de la reacción y enfriar la solución con agua de enfriamiento a través del enchaquetado.

La suspensión puede ser almacenada a 4°C en total oscuridad hasta un periodo de 6 meses. Esta debería tener un color anaranjado oscuro en cuando se observa en pequeños volúmenes, pero un lote de 2.5 L tendrá un color metálico. Tras la síntesis, es recomendable el enjuagado y limpieza del reactor con una solución de HCl al 3% para prevenir la acumulación de plata depositada en las paredes e instrumentos del tanque agitado. Las AgNPs producidas pueden ser caracterizadas con un equipo de espectroscopía UV-Vis en un laboratorio propio o de terceros.

## **Anexo 6: Protocolo de Tratamiento de Residuos**

### **Protocolo de Tratamiento de Residuos**

La pasivación de AgNPs con el uso de iones cloruro es una manera efectiva de reducir el efecto nocivo que tienen las nanopartículas de plata en ambientes acuáticos tras su desecho. Se propone un breve protocolo para la pasivación de un lote de 2.5 L de AgNPs frescas o después de un proceso de impregnación sobre carbón activado u otro soporte sólido. Se agrega sal en exceso a una suspensión de AgNPs para asegurar la formación de una capa pasiva de AgCl alrededor de las nanopartículas.

#### **Materiales y Métodos:**

Reactivos:

- Suspensión de AgNPs (2.5 L)
- Sal de Mesa

Equipos e Instrumentos:

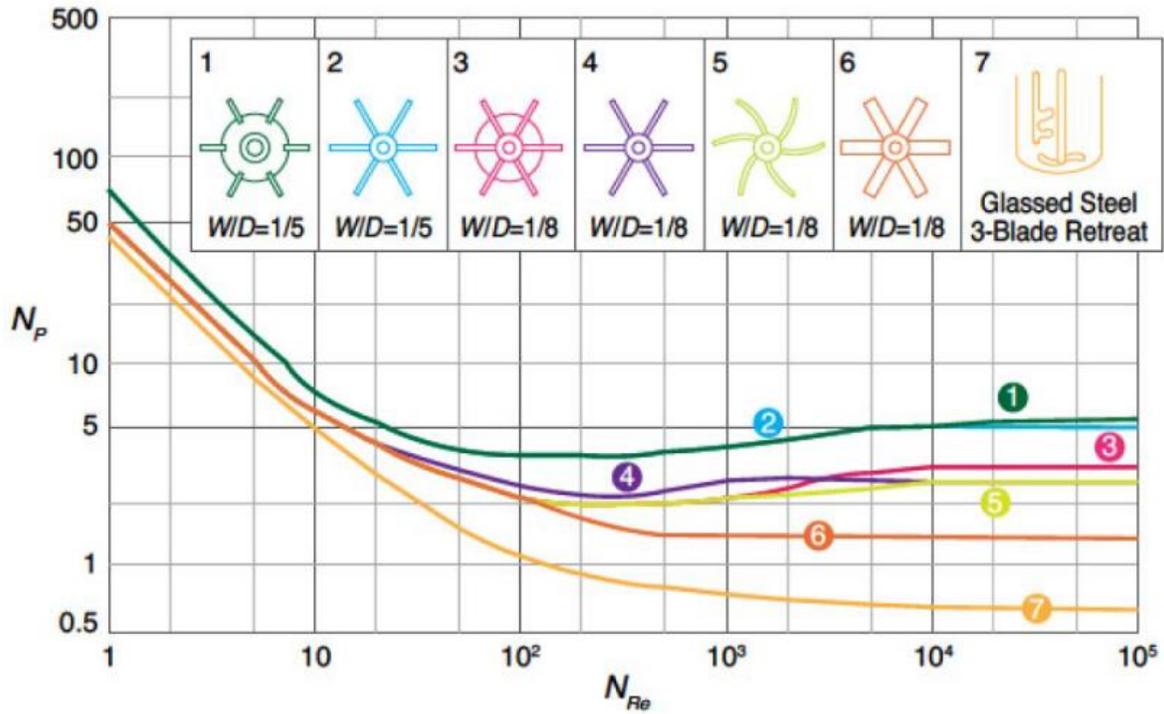
- Vaso de precipitado de 5 L
- Bagueta de vidrio

#### **Procedimiento:**

1. Verter suspensión de AgNPs en vaso de precipitado.
2. Para un lote de 2.5 L, añadir un gramo de sal de mesa. Esta masa de sal se puede pesar en una balanza analítica, pero es aproximadamente equivalente a un cuarto de cucharada.
3. Agitar por 5 minutos con una bagueta de vidrio u otro instrumento manual de agitación. La suspensión debería cobrar un color lechoso o hasta beige.

La suspensión exitosamente tratada puede ser enviada a un centro de tratamiento de residuos inorgánicos.

Anexo 7: Número de Potencia en Función de Número de Reynolds en Taques Agitados [122].



Anexo 8: Fotografía de Planta Piloto durante Proceso de Síntesis



**Anexo 9: Volúmenes de Reactivos para Ensayos por Método Tradicional**

	<b>Escala Laboratorio</b>	<b>Escala Piloto</b>
<b>Volumen de Citrato (7mM)</b>	50 mL	2.5 L
<b>Volumen de AgNO<sub>3</sub> (2mM)</b>	8.8 mL	0.44 L

**Anexo 10: Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas [123].**

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite en cualquier momento</b>	<b>Límite para el promedio anual</b>
pH	-	6-9	6-9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0.8
Arsénico Total	mg/L	0.1	0.08
Cadmio Total	mg/L	0.05	0.04
Cromo Hexavalente	mg/L	0.1	0.08
Cobre Total	mg/L	0.5	0.4
Hierro Disuelto	mg/L	2	1.6
Plomo Total	mg/L	0.2	0.16
Mercurio Total	mg/L	0.002	0.0016
Zinc Total	mg/L	1.5	1.2

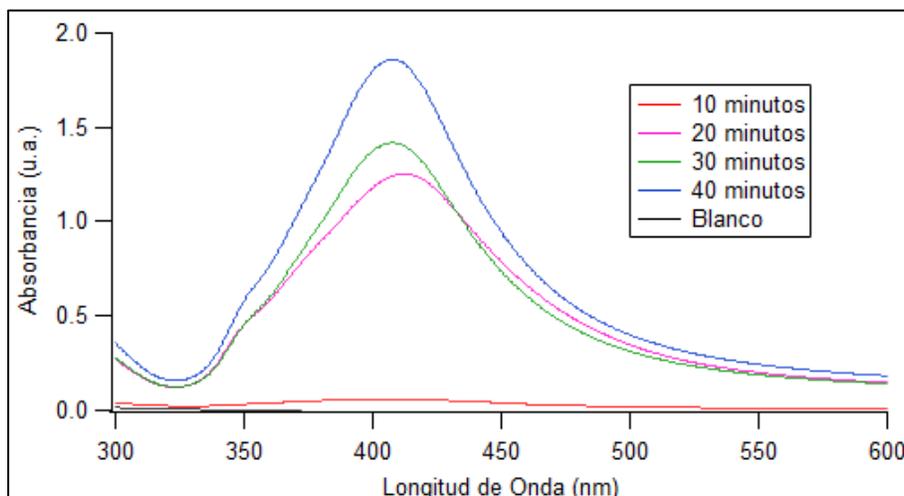
**Anexo 11: Resultados de Síntesis por Método Tradicional****Resultados: Síntesis con Método Tradicional**

En este anexo se presentan los resultados para los ensayos de síntesis con el método tradicional. Para estos ensayos, el nivel bajo de nivel de agitación se fijó en 180 RPM y el nivel alto a 360 RPM. En el método tradicional, en contraste con el método de Frens, se prepara una solución de citrato de sodio que es calentado a 100°C para luego inyectar el nitrato de plata. Por lo tanto, el tiempo de adición de reactivos en este contexto se refiere al tiempo de adición de nitrato de plata. El nivel bajo de tiempo de adición se fijó como 10 segundos mientras que el nivel alto se fijó como 100 segundos. También, a diferencia del método de Frens, el método tradicional tiene una duración de síntesis de 40 minutos en vez de 20. Nuevamente, debido a limitaciones con la disponibilidad de la planta piloto, no fue

posible terminar todos los ensayos de síntesis programados en escala piloto. Una particularidad del método tradicional de síntesis es la baja concentración de AgNPs que produce comparado con el método de Frens [25]. Mientras que es necesario diluir las muestras de AgNPs producidas por método de Frens en un factor de 1 ml de suspensión a 9 ml de agua destilada para que la absorbancia máxima de la muestra no exceda el rango de operación del espectrofotómetro, las suspensiones de AgNPs producidas por método tradicional no necesitan este tratamiento para su caracterización. Debido a esto, no es posible extraer pequeñas alícuotas cada cierto tiempo para los ensayos en escala laboratorio como se hizo anteriormente, pues al no poder diluirlas, no se contaría con suficiente volumen de muestra para su caracterización sin empezar a afectar de manera significativa el experimento. Esto solamente aplica a las síntesis en escala laboratorio. Debido a esto, esta sección no puede comparar el comportamiento en el tiempo de las síntesis para las dos escalas.

### **Bajo Tiempo de Adición y Baja Velocidad de Agitación**

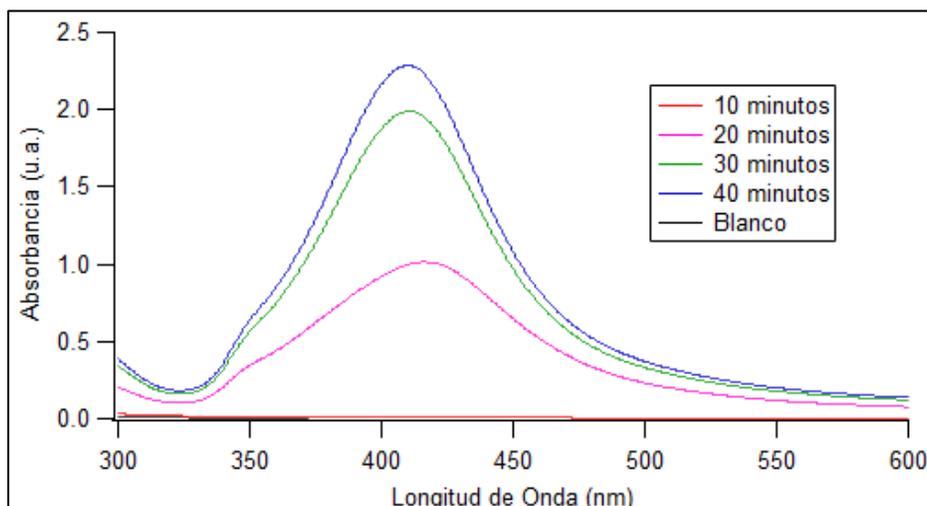
Se empieza con las síntesis con baja velocidad de agitación y bajo tiempo de adición de reactivos.



**Figura A1: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala piloto (#1)**

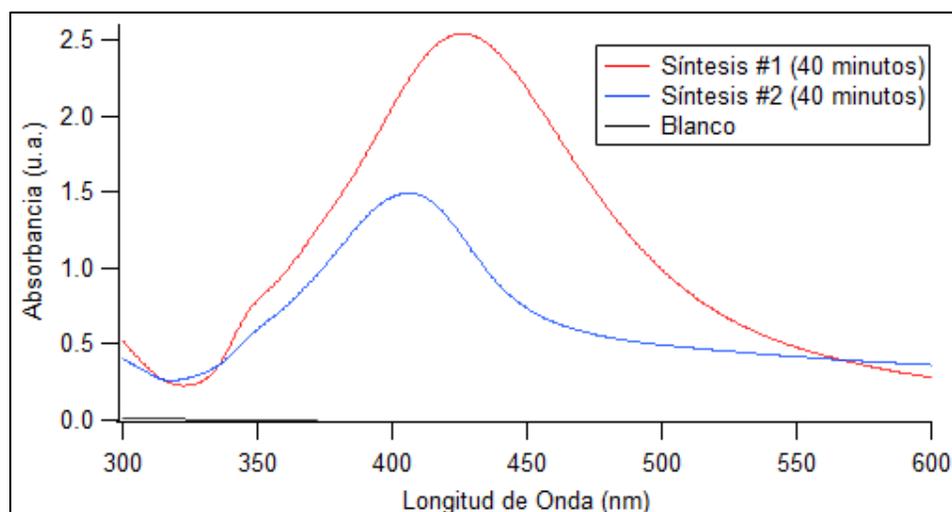
El espectro del primer ensayo en escala piloto mostrado en la figura A1 muestra un espectro muy débil para los primeros 10 minutos de reacción. Comparado con el método de Frens, es

claro que la cinética de reacción es más lenta, en parte debido a la menor concentración de agente reductor presente. Se ve un comportamiento similar al que se vio anteriormente en las síntesis con método de Frens, con una reducción en el tamaño promedio de nanopartículas y un pico de absorbancia máximo en el tiempo final de la reacción.



**Figura A2: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala piloto (#2)**

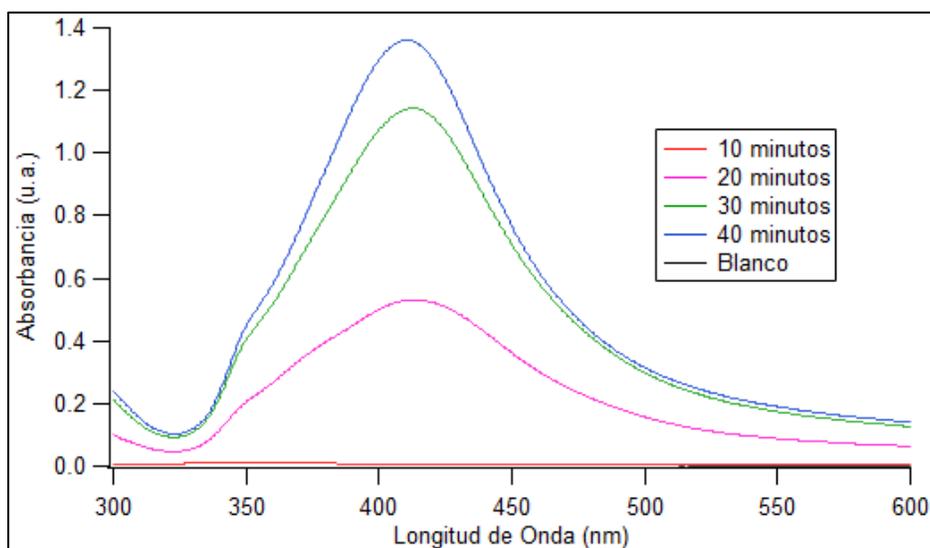
El espectro de la figura A2 es el duplicado del espectro analizado anteriormente. Aparte de la curva para los 20 minutos de reacción, ambas figuras son bastante similares. Parece común que se tenga un espectro inicial débil y que se tenga una reducción de tamaño promedio a medida que avanza la reacción. El duplicado sin embargo logra alcanzar un mayor rendimiento que la primera síntesis.



**Figura A3: Espectros UV-Vis de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala laboratorio**

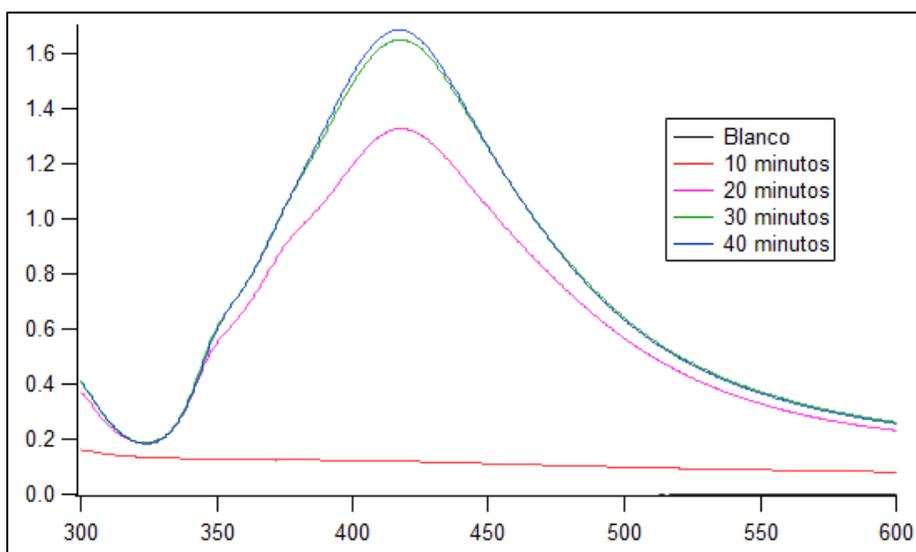
Los ensayos en escala laboratorio para los mismos parámetros de operación presentan un problema que se vuelve recurrente con los ensayos en escala laboratorio para la síntesis con método tradicional. A pesar de controlar las variables de operación, la primera síntesis muestra un comportamiento distinto a su duplicado. Existe una diferencia notable en la absorbancia máxima y también en el tamaño promedio de AgNPs.

### **Bajo Tiempo de Adición y Alta Velocidad de Agitación**



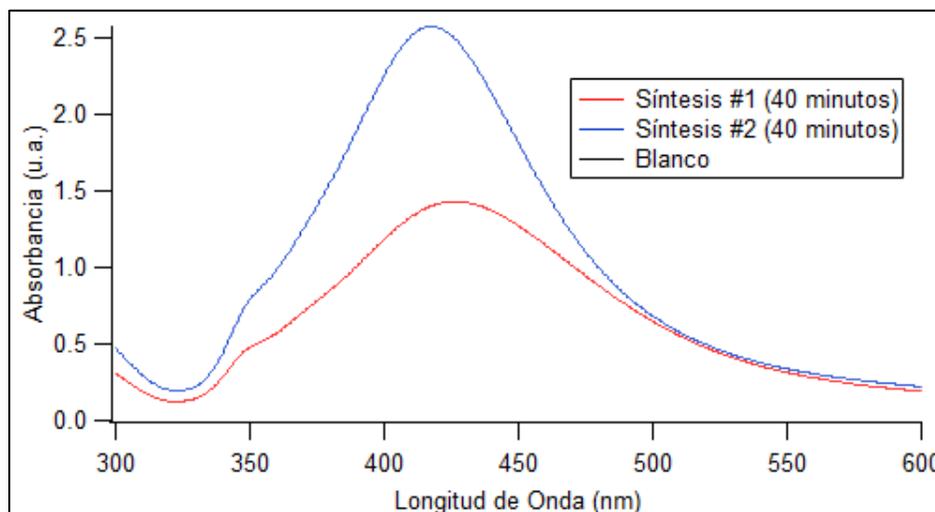
**Figura A4: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala piloto (#1)**

Seguidamente se tiene a los resultados para la síntesis con bajo tiempo de adición y alta velocidad de agitación. Aparte de la diferencia de absorbancias máximas que alcanza el espectro, la evolución de los espectros de absorción mostrados en la figura A4 son comparables a los que se presentan en la figura A2. Un espectro inicial débil, en este caso casi indistinguible al blanco de agua destilada usado en la caracterización, y una progresión de incremento de absorbancia y reducción de tamaño promedio hasta el final de reacción.



**Figura A5: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala piloto (#2)**

En comparación a la figura A4, el duplicado presenta una velocidad de reacción mayor, donde se alcanza un rendimiento cercano al máximo a los 30 minutos de reacción. Los dos ensayos presentan rendimientos similares en escala piloto.

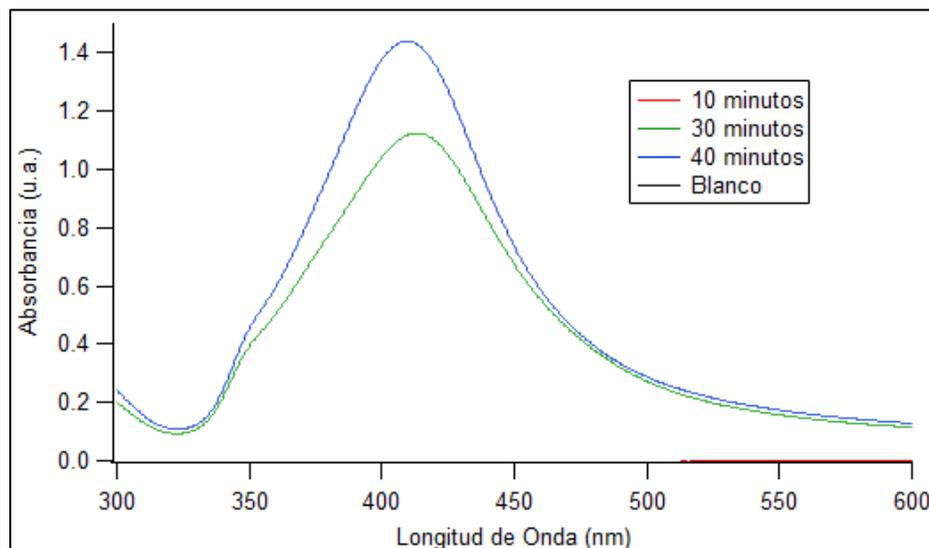


**Figura A6: Espectros UV-Vis de síntesis por método tradicional para bajo tiempo de adición (10 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala laboratorio**

Para el caso de las síntesis en escala laboratorio, nuevamente se observa una variación entre la primera síntesis y su duplicado. Similar al espectro en la figura A3, se tiene una diferencia

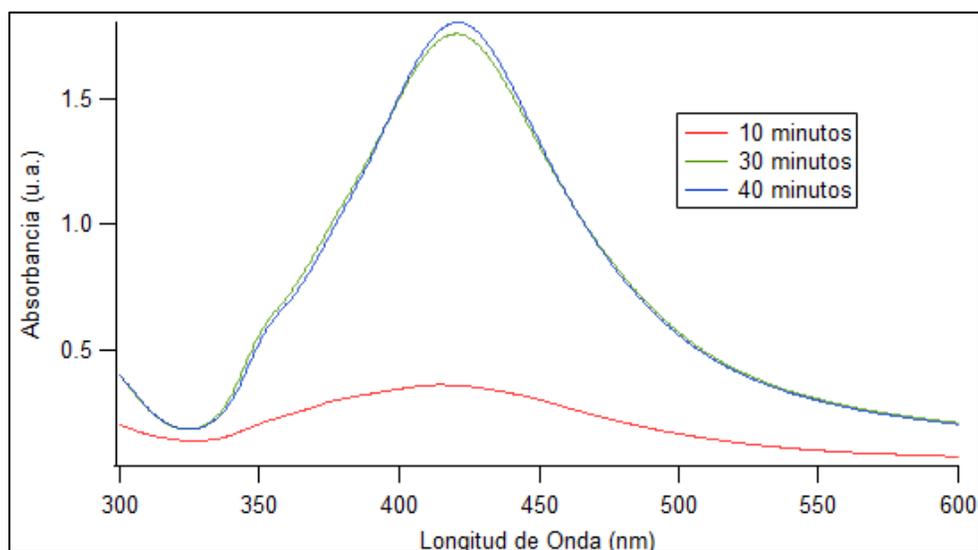
considerable en absorbancia máxima de ambos picos y también una diferencia notable en la longitud de onda de los picos.

### Alto Tiempo de Adición y Alta Velocidad de Agitación



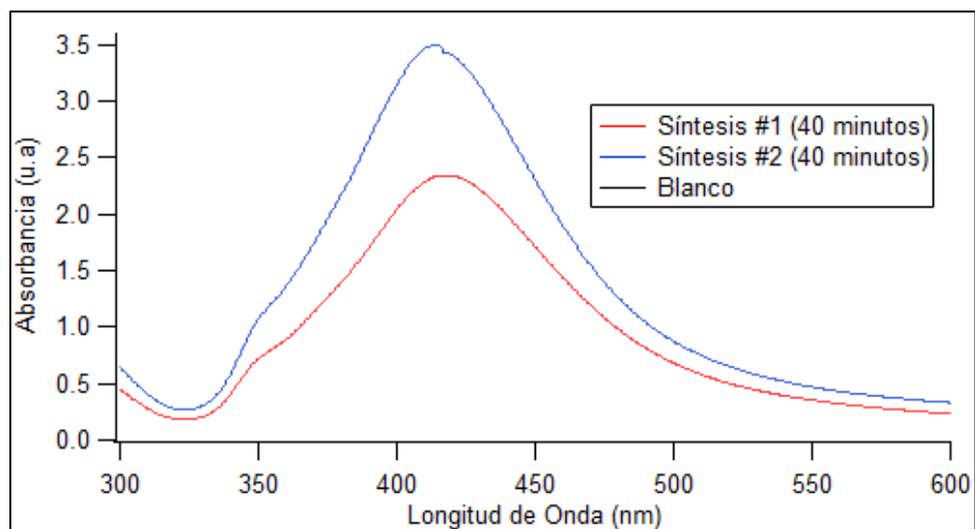
**Figura A7: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala piloto (#1)**

Para el caso de la síntesis con un alto tiempo de adición y una alta velocidad de agitación, el espectro inicial es difícil de distinguir, comportándose casi como un espectro de agua destilada. A pesar de no tener datos para la síntesis a los 20 minutos, se observa nuevamente una reducción en el tamaño promedio de nanopartículas a medida que avanza la reacción.



**Figura A8: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala piloto (#2)**

La repetición de la síntesis muestra un espectro inicial identificable, así como un espectro a los 30 minutos de reacción que se aproxima al rendimiento máximo que se alcanza. A pesar de llegar a concentraciones similares, esto indica que se tuvo una velocidad de reacción mayor en comparación con la figura A7.

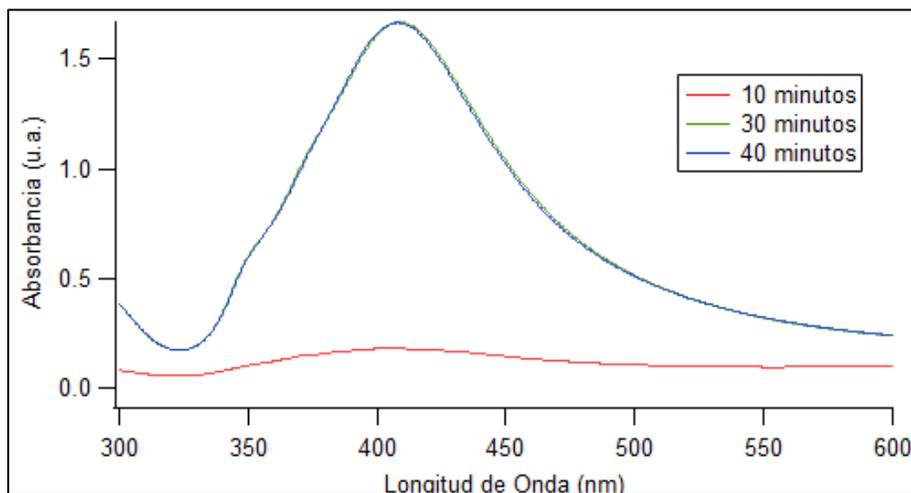


**Figura A9: Espectros UV-Vis de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y alta velocidad de agitación (360 RPM) en escala laboratorio**

Para el caso de las síntesis en escala laboratorio, nuevamente se observa una variación importante entre la primera síntesis y su duplicado. A pesar que esta vez no se observa una

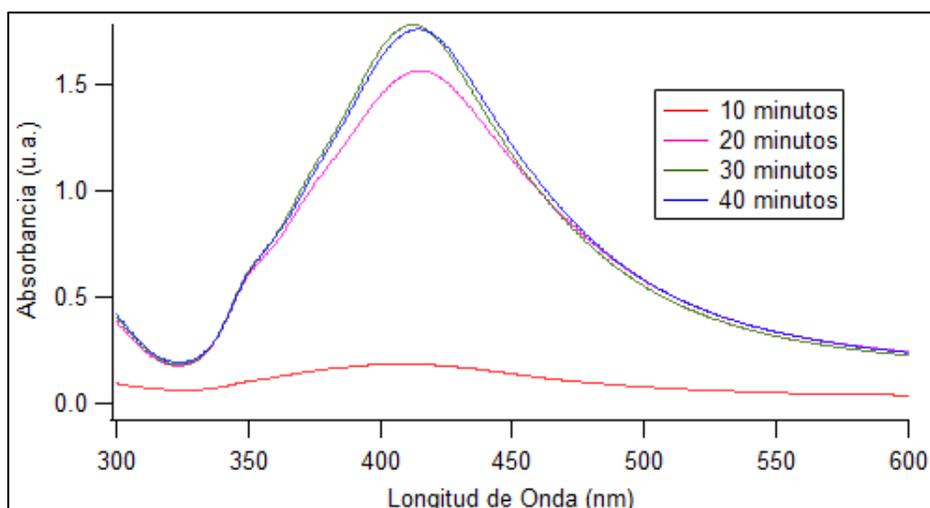
diferencia notable en longitud de onda de pico, sí hay una diferencia importante entre la absorbancia máxima que se alcanza. Nótese que la segunda síntesis llega a la mayor absorbancia que se ha obtenido hasta ahora para muestras de método tradicional.

### Alto Tiempo de Adición y Baja Velocidad de Agitación



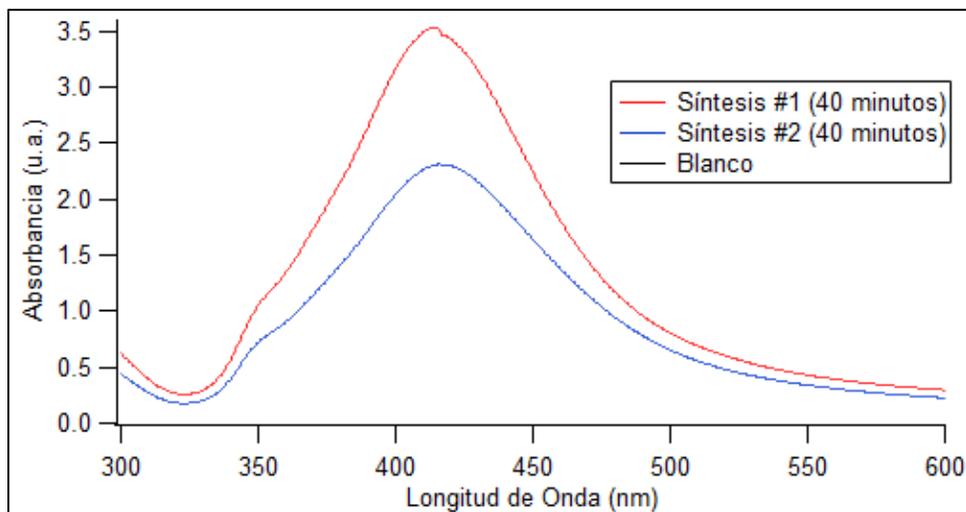
**Figura A10: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala piloto (#1)**

La síntesis para un alto tiempo de adición y una baja velocidad de agitación con el método tradicional presenta un espectro bastante débil a los 10 minutos. Sin embargo, es notable que el espectro de adsorción de la muestra a los 30 minutos es idéntico a la muestra tras la finalización de la reacción a los 40 minutos. Esto sugeriría que el tiempo de reacción sugerido está de más para esta combinación específica de parámetros de operación.



**Figura A11: Espectro UV-Vis de progresión de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala piloto (#2)**

Similar a la síntesis anterior, se observa nuevamente que la concentración de nanopartículas en solución rápidamente llega a su nivel máximo poco después de los 20 minutos. Se observa que a los 30 minutos ya se tiene una absorbancia comparable con la que se tiene después del término del tiempo de reacción sugerido.



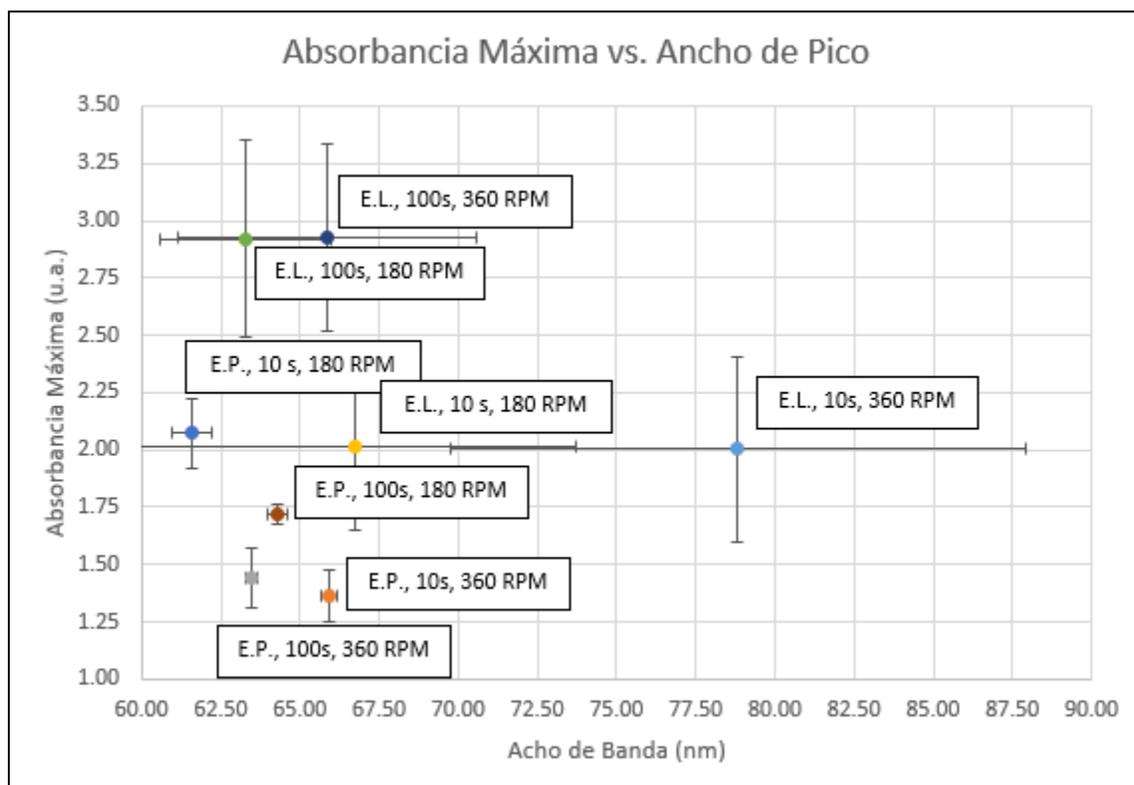
**Figura A12: Espectros UV-Vis de síntesis por método tradicional para alto tiempo de adición (100 s) y baja velocidad de agitación (180 RPM) en escala laboratorio**

Finalmente se tiene la síntesis en escala laboratorio para un alto tiempo de adición y una baja velocidad de agitación. Los resultados en la figura A12 son comparables a los de la figura

A9, en donde la diferencia entre la primera síntesis y su duplicado se muestra mayormente en la absorbancia máxima. La primera síntesis también alcanza una absorbancia máxima alta.

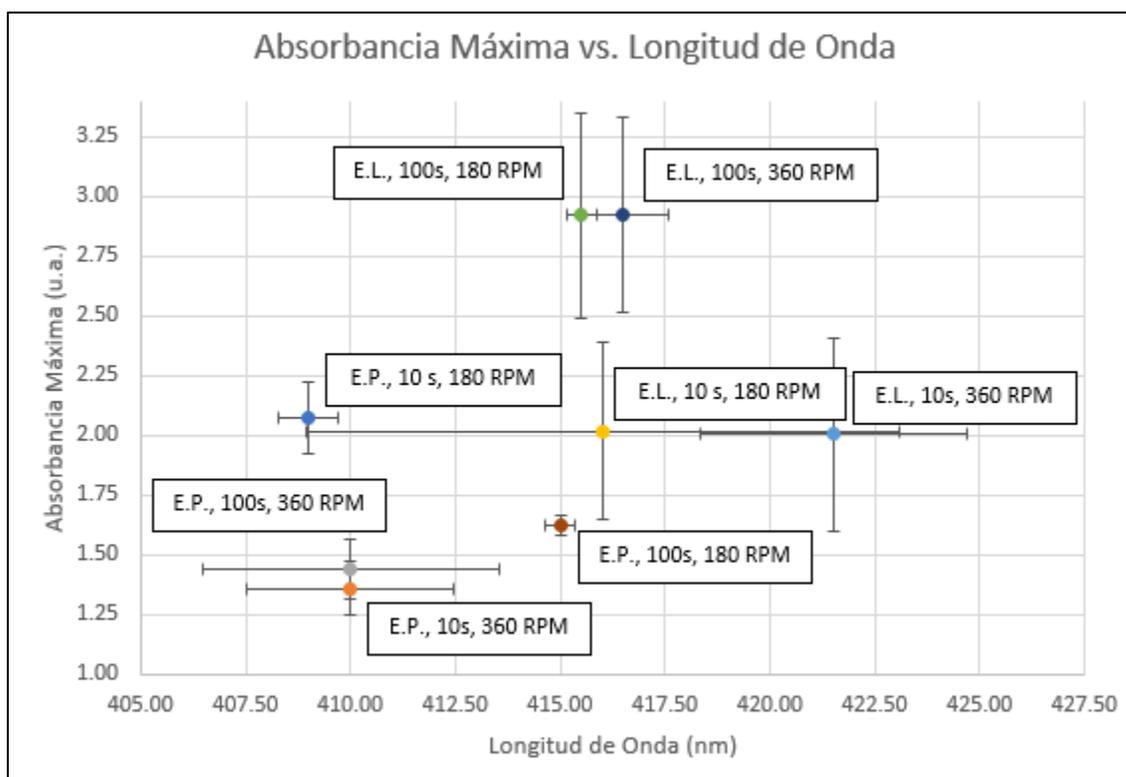
### Análisis de Datos Consolidados

Para verificar si se encuentra una relación entre la dispersión de tamaños y absorbancia máxima en los resultados de síntesis por método tradicional, se prepararon gráficas similares a las que se mostraron en las figuras 14 y 15.



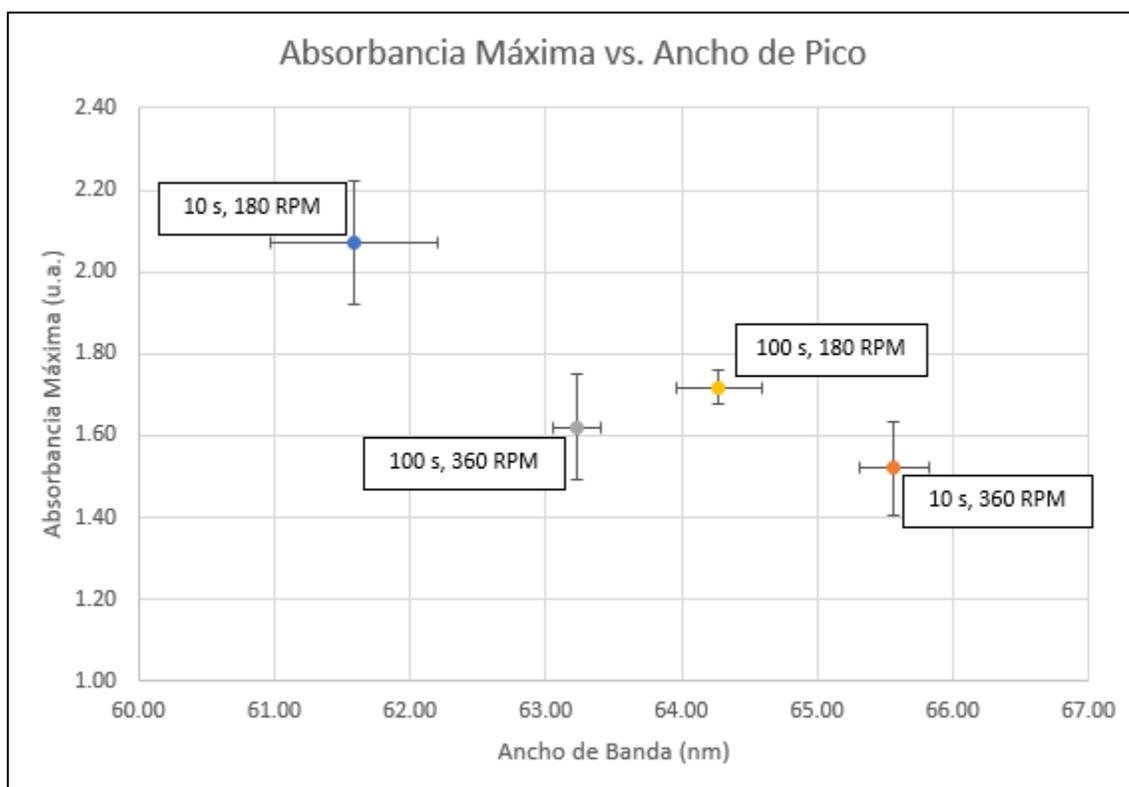
**Figura A13: Variación de la absorbancia máxima (unidades arbitrarias) en función del ancho de banda UV-Vis (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición siguiendo el método tradicional. No se aprecia una correlación clara.**

A diferencia de los resultados para el método de Frens, se aprecia la falta de una correlación clara entre la dispersión de tamaño y el rendimiento de las reacciones. La variabilidad observada con los resultados de escala laboratorio resalta los problemas asociados con la reproducibilidad con el método tradicional en escala laboratorio.



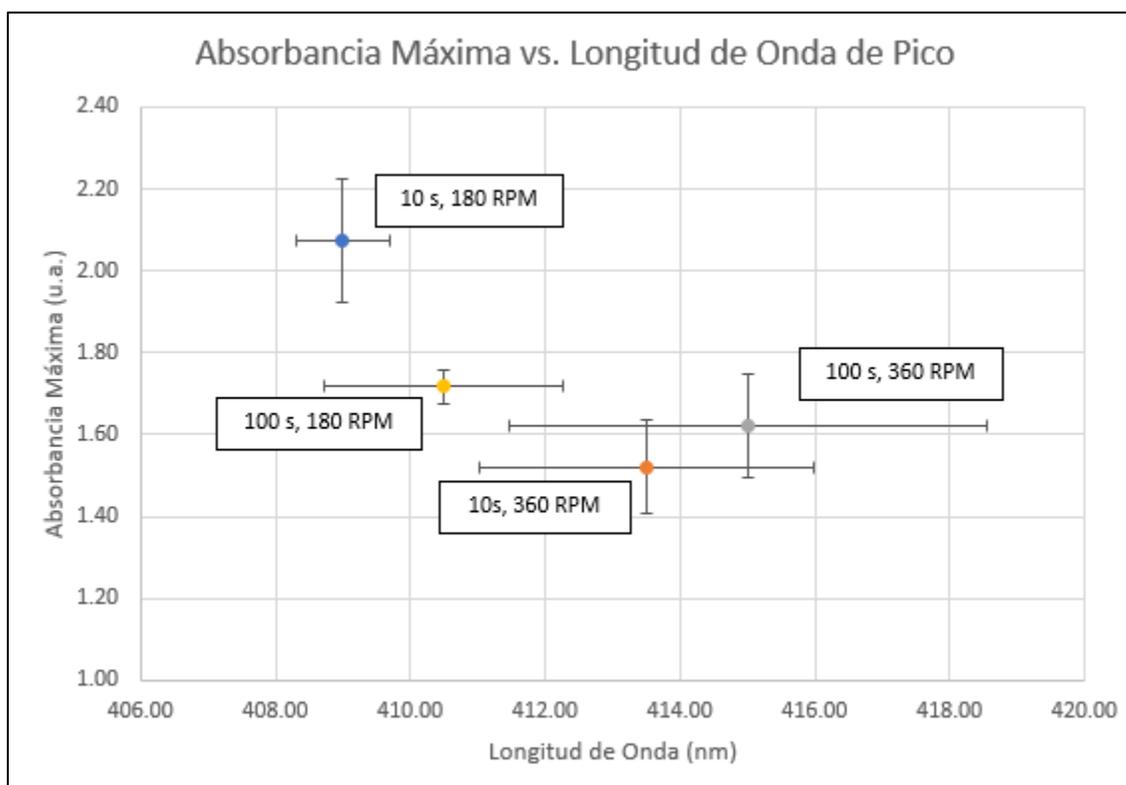
**Figura A14: Variación de la absorbancia máxima (unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda de pico (nm) para todas las variaciones de escala, velocidad de agitación y tiempo de adición siguiendo el método tradicional. No se aprecia una correlación clara.**

Similarmente, esta vez no se puede apreciar una correlación clara entre el tamaño promedio de nanopartículas y el rendimiento de la reacción. Si se toma en cuenta la variabilidad que se observó para las síntesis en escala laboratorio, se procede a presentar la absorbancia máxima versus los anchos de pico y la longitud de onda de picos, pero solamente para los resultados en escala piloto, pues estos mostraron una mejor reproducibilidad.



**Figura A15:** Variación de la absorbancia máxima (unidades arbitrarias) en función del ancho de banda UV-Vis (nm) para todas las variaciones de velocidad de agitación y tiempo de adición, en escala piloto, siguiendo el método tradicional. Una mayor absorbancia máxima tiende a correlacionarse con un pico de absorción angosto.

Al aislar los resultados para la síntesis en escala piloto es aparente que se sigue la correlación observada en resultados anteriores. Es más, los resultados se pueden comparar a los resultados en el método alternativo, donde para las síntesis en escala piloto, un menor tiempo de adición de reactivos y una menor velocidad de agitación resultan en nanopartículas en mayores cantidades y con menor dispersión de tamaño. Nuevamente, en comparación con los resultados en el método de Frens, los mejores resultados se alcanzan con una menor velocidad de agitación y un menor tiempo de adición de reactivos.



**Figura A16:** Variación de la absorbancia máxima (unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda de pico (nm) para todas las variaciones de velocidad de agitación y tiempo de adición, en escala piloto, siguiendo el método tradicional. Una mayor absorbancia máxima tiende a correlacionarse con un tamaño promedio de nanopartícula menor.

Los resultados para la escala piloto aislada comparando la absorbancia máxima y el tamaño promedio de AgNPs también muestra un comportamiento similar a las correlaciones observadas en los resultados del método alternativo a pesar de los valores de incertidumbre indicados por las barras de error. Nuevamente, para la escala piloto, un menor tiempo de adición y una menor velocidad de agitación generalmente favorecen la producción de AgNPs más pequeñas y de menor tamaño.

### **Síntesis con el Método Tradicional**

Primeramente, se comparan los resultados con respecto a los dos métodos de síntesis empleados en la investigación. Descartando los resultados para método tradicional debido a la alta incertidumbre presente en los datos, se puede apreciar, si se comparan las figuras 14 y A15, que la síntesis por método de Frens produce nanopartículas con un rango mayor de ancho de pico comparado con las nanopartículas producidas por el método tradicional. Sin

embargo, las concentraciones de AgNPs producidas por el método de Frens son aproximadamente 10 veces mayores que las concentraciones de AgNPs producidas por el método tradicional. Se observa una tendencia similar cuando comparan los resultados para la longitud de onda de pico con los dos métodos. Si bien los dos métodos de síntesis usan los mismos reactivos y se realizan a la misma temperatura, las pequeñas variaciones en concentración y en la forma en la que se mezclan los reactivos producen resultados comparablemente diferentes. Esto más que todo muestra lo sensibles que son las nanopartículas a parámetros de operación del sistema de reacción.

En el caso de los resultados para la síntesis por método tradicional es notable que como estos experimentos se hicieron luego de los experimentos por método de Frens, los problemas con la planta piloto afectaron solamente a estos resultados. Si bien los resultados disponibles para planta piloto permiten verificar que existe un efecto similar de parte de la velocidad de agitación y el tiempo de inyección de reactivos sobre la cantidad y calidad de AgNPs sintetizadas, hubiera sido preferible conseguir más duplicados y resultados para corroborar con los resultados del método alternativo. Si bien los comentarios sobre el efecto de la velocidad de agitación en la nucleación de AgNPs siguen siendo válidos, lo mismo no se puede decir sobre el efecto de tiempo de adición de reactivos. La bibliografía disponible para estudios de escalamiento de NPs trata con variación de tiempos de adición de agentes reductores. En el caso del método tradicional con el que se trabajó, la inyección de reactivo es de una solución de plata precursora, no un agente reductor. Esto resulta en una dificultad para comparar el efecto de tiempo de adición de reactivos entre métodos, pues la variación de este parámetro no tiene el mismo efecto debido a la naturaleza del compuesto y su acción en la síntesis.

Una falta notable de los resultados fueron los espectros para las síntesis en escala laboratorio. La variabilidad de los resultados hizo que fuera imposible un análisis del efecto de los parámetros sobre características de las AgNPs producidas, a diferencia de los resultados en escala laboratorio para las síntesis por método de Frens. Esta vez se tuvo menos interferencia con el experimento, pues no se extrajó alícuotas del matraz durante la síntesis, por lo que es necesario reconocer que la agitación magnética y su naturaleza errática crea

demasiada variabilidad entre experimentos. Es posible hacer este comentario, pues no se encuentra esta variabilidad para las síntesis en escala piloto, donde se usó un rodete.

Finalmente, es necesario reconocer que los resultados claramente indican que el método de Frens produce AgNPs en mayores concentraciones. Sin embargo, ambos métodos de síntesis producen nanopartículas de similar calidad cuando se toma en cuenta los anchos de pico y los tamaños promedio de AgNPs. Para el diseño de proceso, se tomará como parámetros de operación 180 RPM y 10 segundos de adición de reactivos, usando el método de Frens. Estos parámetros, en escala piloto, resultaron en el más alto rendimiento y mejor calidad de AgNPs para síntesis con el método de Frens.

**Anexo 12: Gráfica de Absorbancia Máxima vs. Longitud de Onda de Pico para escala Piloto y Escala Bench**

