UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE NANOPARTICULAS DE PLATA DENTRO DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES MUNICIPALES

Silvana Luisa Castro

Tesis remitida al Comité Académico del Doctorado
como parte de los requisitos para la obtención
del grado de
DOCTOR EN INGENIERIA
Mención Ambiental
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

2023

Comisión de Posgrado, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Ciudad Universitaria, Paraje “El Pozo”, S3000, Santa Fe, Argentina



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
Centro de Investigación de Métodos Computacionales
Instituto de Investigaciones en Señales, Sistemas e Inteligencia Computacional

EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE NANOPARTICULAS DE PLATA DENTRO DE LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES MUNICIPALES

Silvana Luisa Castro

Lugar de Trabajo:

INA
Instituto Nacional del Agua
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Universidad Nacional del Litoral

Director:
Betzabet del Valle Morero — INTEC (CONICET-UNL)
FICH (UNL)

Co-director:
María del Valle Venencio — INA (SCRL)
FICH (UNL)

2023

ACTA DE EVALUACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO

En la sede de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas de la Universidad Nacional del Litoral, a los cinco días del mes de marzo del año dos mil veinticuatro, se reúnen en forma híbrida los miembros del Jurado designado para la evaluación de la Tesis de Doctorado en Ingeniería, Mención Ambiental, titulada ***"Evaluación del comportamiento de nanopartículas de plata dentro de las plantas de tratamiento de efluentes municipales"***, desarrollada por la **Ing. Silvana Luisa CASTRO, DNI Nº 29.848.945**, bajo la dirección de la Dra Betzabet Morero y la codirección de la Dra. María del Valle Venencio. Ellos son: Dr. Alejandro Ontiveros, la Dra. Noelia Alasino y el Dr. Esteban Fornero. ----------

La Presentación oral y defensa de la Tesis se efectúa bajo la modalidad híbrida según lo establecido por Resolución CS N° 382/21.

Luego de escuchar la Defensa Pública y de evaluar la Tesis, el Jurado considera:

Que los objetivos planteados en la Tesis corresponden a un Doctorado en Ingeniería y que han sido abordados en su desarrollo. Además, la temática abordada es compleja, habiendo realizado una importante revisión bibliográfica para considerar los aspectos más importantes relacionados con el destino de nanopartículas de plata en plantas de tratamiento de efluentes.
El jurado recomienda tratar de contrastar los resultados obtenidos con el modelado con datos reales de plantas de tratamiento aún con la dificultad de contar con dicha información, y realizar un análisis de sensibilidad de parámetros cinéticos. La presentación fue clara y reflejó el contenido de la tesis.
Finalmente, el jurado encomienda a la tesista y sus directoras la publicación de los resultados obtenidos en revistas de divulgación científica.
Por lo tanto, el Jurado resuelve por unanimidad calificar la tesis con nota 9 (nueve) Distinguido.

Sin más, se da por finalizado el Acto Académico con la firma de los miembros del Jurado al pie de la presente. ----------

----------	----------	----------
Dr. Alejandro Ontiveros	Dra. Noelia Alasino	Dr. Esteban Fornero

FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS HÍDRICAS * SANTA FE *
Dr. JOSÉ LUIS MACOR
SECRETARIO DE POSGRADO
Facultad de Ingeniería y Cs. Hídricas

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

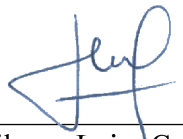
Secretaría de Posgrado

Ciudad Universitaria
C.C. 217
Ruta Nacional Nº 168 – Km. 472,4
(3000) Santa Fe
Tel: (54) (0342) 4575 229
Fax: (54) (0342) 4575 224
E-mail: posgrado@fich.unl.edu.ar

Declaración legal del autor

Esta Tesis ha sido remitida como parte de los requisitos para la obtención del grado de Doctor ante la Universidad Nacional del Litoral y ha sido depositada en la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas para que esté a disposición de sus lectores bajo las condiciones estipuladas por el Reglamento de la mencionada Biblioteca.

Citaciones breves de esta Tesis son permitidas sin la necesidad de un permiso especial, en la suposición de que la fuente sea correctamente citada. Solicitudes de permiso para la citación extendida o para la reproducción parcial o total de ese manuscrito serán concebidos por el portador legal del derecho de propiedad intelectual de la obra.



Silvana Luisa Castro

Dedicatoria

A la vida que nos presenta finales que son nuevos comienzos. Para los que no están físicamente, pero viven en nuestros corazones. MM, CVV, RLM, MCC, RMA, RAC, DEM, AJSM.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Quique, mi primer Director, y del cual fui su última doctorando, por su guía, darle un rumbo al trabajo y confiar en mí. A mi Co-directora María por su apoyo absolutamente incondicional a través de estos años, y a mi Directora y amiga Betza que sin su apoyo y guía hoy no estaría presentando esta Tesis.

Agradezco a mi familia y amigos por el soporte durante todo este trayecto que tuvo sus altos y bajos, e hicieron el camino más ameno, me acompañaron, aconsejaron y apoyaron.

Al Comité Académico, por habilitar esta posibilidad.

A los que me ayudaron de diferente forma para esta Tesis, Dora, Teté, Rolando, Alejandro, Sergio y Mario.

A Melina, que sin su apoyo no hubiera tenido el tiempo que necesitaba para cerrar este ciclo.

A mis compañeros del INA, quienes me acompañaron y alentaron a continuar.

A mis excompañeros de INTEC, con los que compartimos largas horas de estudio y buenos momentos.

Índice General

Capítulo 1: Introducción 1

1.1 Objetivos de la Tesis 2

1.1.1 Objetivos específicos 2

1.2 Estado del arte 3

1.3 Contenido de la Tesis 6

Referencias 7

Capítulo 2: Nanopartículas 11

2.1 Tipos de NPs en productos de venta masiva 15

2.2 Nanopartículas en el Ambiente 18

2.3 Tipos de NPs que podemos encontrar en aguas residuales 19

2.4 Transformaciones de NPs en el ambiente 20

2.5 Publicaciones científicas 21

2.6 Nanotecnología en Argentina 23

Referencias 26

Capítulo 3: Nanopartículas de Plata (AgNPs) 29

3.1 Toxicidad de las AgNPs 32

3.1.1 Factores que afectan la toxicidad 34

3.2 Transformaciones de AgNPs en el ambiente 36

3.3 Evidencia del comportamiento de AgNPs en PTARs 43

3.3.1 Concentraciones de AgNPs en PTARs 45

3.3.2 Remociones registradas de AgNPs en PTARs 45

3.3.3 Concentración de sulfuros 47

3.4 Principales procesos de las AgNPs en PTARs 47

3.4.1 Disolución de plata – liberación de iones Ag+ 49

3.4.2 Sulfuración de las AgNPs 56

3.4.2.1 Sulfuración Indirecta 59

3.4.2.2 Sulfuración Directa 60

3.4.3 Heteroagregación 61

3.4.4 Inhibición del crecimiento autótrofo 65

Referencias 67

Capítulo 4: Modelado de AgNPs en PTARs 78

4.1. Modelo BSM1 80

4.2 Modelo BSM2 84
4.3 Modificación de los modelos BSM 90
4.3.1 BSM1 modificado 92
4.3.2 BSM2 modificado 98
Referencias 104
Capítulo 5: Resultados y análisis 106
5.1 BSM1 modificado 107
5.2 BSM2 modificado 114
5.3 Comentarios generales 121
Referencias 124
Capítulo 6: Metodología de Superficie de Respuesta 125
6.1 Variables y respuestas 126
6.1.1 Variables 127
6.1.2 Respuestas 128
6.2 Diseño de experimento para RSM 134
6.3 Análisis de resultados 136
6.3.1 BSM1 modificado 136
6.3.1.1 Optimización de las respuestas 148
6.3.2 BSM2 modificado 159
6.3.2.1 Optimización de las respuestas 177
6.3.3 Síntesis de las principales contribuciones 188
Referencias 190
Capítulo 7: Conclusiones y perspectiva 191
Referencias 197
Anexo: Metodología de Superficie de Respuesta 198
A.1 BSM1 modificado 198
A.1.1 Escenario 1 198
A.1.2 Escenario 3 204
A.1.3 Escenario 4 209
A.2 BSM2 modificado 214
A.2.1 Escenario 1 214
A.2.2 Escenario 3 219
A.2.3 Escenario 4 223
Glosario 228

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Escala gráfica indicativa del tamaño nano respecto a otros objetos. Adaptado de ECHA (2016). 11
Figura 2.2 - Definición de clases de tamaños relevantes para las nanopartículas. Adaptado de Nowack & Bucheli (2007). 12
Figura 2.3 - Relación átomos de superficie y átomos totales para distintos tamaños de nanopartículas. (A) Reducción exponencial del área superficial específica en la nanoescala; (B) distribución de átomos en distintos sitios de superficie en una nanopartícula. Adaptado de Baalousha et al. (2014). 13
Figura 2.4 - Cantidad de productos registrados en el CPI, tipos y subtipos. Adaptado de Vance et al. (2015). Composición alegada de nanomateriales listados en el CPI, agrupados en 5 grandes categorías: (a) no declarada, metales (incluyendo metales y oxido de metales), materiales de carbono, materiales de silicio y otros; (b) composición elemental alegada de la categoría de metales: plata, titanio, zinc, oro y otros. (c) nanomateriales de base de carbono. 16
Figura 2.5 - Localización de los nanomateriales en productos de consumo. Adaptado de Vance et al. (2015). 17
Figura 2.6 - Categorización de NMs de acuerdo a la localización de la nanoestructura en el material. Adaptado de Baalousha et al. (2014). 19
Figura 2.7 - Cantidad de publicaciones de nanopartículas entre 2000 y 2022. En rojo se ve lo publicado hasta julio de 2023. Obtenido de Science Direct (2023). 21
Figura 2.8 - Cantidad de publicaciones por año relacionadas a nanopartículas en el medio ambiente desde 2000 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023). 22
Figura 2.9 - Cantidad de publicaciones sobre nanopartículas en Plantas de Tratamiento de Efluentes desde 2005 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023). 23
Figura 2.10 - Porcentaje de publicaciones sobre nanopartículas en plantas de tratamiento de efluentes respecto al total de publicaciones sobre nanopartículas, desde 2005 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023). 23
Figura 2.11 - (A) Grupos de investigación, instituciones, incubadoras, empresas, universidades, organismos estatales y aceleradoras; (B) Grupos de Investigación. Tomado de Mapa Nano (2023). 25

Figura 3.1 - Estructura de AgNPs típica. Las flechas dobles en el gráfico representan las reacciones que podrían ocurrir entre el núcleo o el recubrimiento con el ambiente y también en la interface entre el núcleo y el recubrimiento. Adaptado de Levard et al. (2012). 30
Figura 3.2 - Morfología, distribución de tamaños de AgNPs, espectros de absorción de UV-vis y patrón de difracción de rayos-X. Adaptado de Liu&Hurt (2010) y Zhang et al. (2011). 31
Figura 3.3 - Potenciales reacciones relacionadas a las AgNPs. Adaptado de Siripattanakul-Ratpukdi&Fürhacker (2014) y Louie et al. (2014). 41

Figura 3.4 - Cinética de disolución de AgNPs o liberación de iones Ag+. a) Liu & Hurt (2010), ajuste de cinética empírica para disolución de plata, suspensión de 0,05 mg/L de AgNPs (9,1 mg/L de O2 disuelto, agua destilada a 20°C, sin luz); b) Zhang et al. (2011), ajuste de cinética de liberación de Ag+ en un medio Hoagland a un cuarto de concentración; c) y d) Peretyazhko et al. (2014), Ag+ disuelto en µM y % ([Ag+]/[Ag]total × 100%.), para una suspensión de 74 µM de AgNPs, en c) agua, d) ácido acético 0,05 M. 51
Figura 3.5 - Gráfico de disolución de plata como ión plata en el largo plazo, para distintas concentraciones iniciales de AgNPs (2; 0,2 y 0,05 mg/L) de 2 nm de diámetro a temperatura ambiente, en ausencia de luz (Liu & Hurt, 2010). 52
Figura 3.6 - Gráfico de la concentración de AgNPs remanente durante la disolución y liberación de iones plata, para diferentes concentraciones iniciales de AgNPs (2; 0,2; 0,05 mg Ag/L). 54
Figura 3.7 - Gráfico del ajuste del coeficiente de disolución de AgNPs en función de la concentración inicial de AgNPs. 55
Figura 3.8 - Mecanismos de sulfuración indirecta y directa para las AgNPs. Condiciones, especies involucradas y formas en las que se puede encontrar el Ag2S formado. Adaptado de Zhang et al. (2018). 57

Figura 4.1 - Representación esquemática de la planta para el modelo BSM1. Adaptado de Gernaey et al. (2014) y Alex et al. (2009a). 80
Figura 4.2 - Captura de pantalla del modelo openlooop.mdl para BSM1 en MATLAB/Simulink (Jeppson, 2011). 83
Figura 4.3 - Esquema de la planta para el modelo BSM2. Adaptado de Alex et al. (2009b). 85
Figura 4.4 - Captura de pantalla del modelo bsm2_ss.mdl para BSM2 en MATLAB/Simulink (Jeppson 2011). 88
Figura 4.5 - Vista de captura de pantalla del modelo BSM1 modificado en MATLAB/Simulink, archivo openloopag.mdl. 93
Figura 4.6 - Vista de captura de pantalla del modelo BSM2 modificado en MATLAB/Simulink. 100

Figura 5.1 - Evolución en las salidas a) Remoción de AgNPs (%), b) DQO (mgDQO/L) y c) NT (mgN/L), durante los 100 días de simulación del modelo BSM1 modificado. 111
Figura 5.2 - Salidas del sistema para los cuatro escenarios en el modelo BSM1 modificado. 112
Figura 5.3 - Porcentaje de carga másica de especies de plata en efluente y barros para cuatros escenarios en el modelo BSM1 modificado. 113
Figura 5.4 - Evolución en las salidas durante los 200 días de corrida del modelo BSM2 modificado de: a) Remoción de AgNPs, b) DQO efluente, c) NT efluente y d) Generación de metano. 117
Figura 5.5 - Salidas del sistema para los cuatro escenarios planteados, 200 días para el modelo BSM2 modificado. 119

Figura 5.6 - Caudales de efluente y barros para los distintos escenarios - BSM2 modificado. a) Caudal de efluente (m3/d), b) Caudal de barros (m3/d). 119
Figura 5.7 - Porcentaje de carga másica de especies de plata en efluente y barros para cuatros escenarios de concentración inicial de AgNPs para el modelo BSM2 modificado. 120
Figura 5.8 - Concentración de AgNPs en función del tiempo para las concentraciones de los cuatro escenarios (0,01; 0,1; 0,505; 1 mgAg/L de AgNPs). 122

Figura 6.1 - Representación de un diseño compuesto central clásico para tres factores. Tomado de Stat-Ease 360 ® (2023). Estrella: representa el valor de alfa. 135
Figura 6.2 - Gráficos de residuos normales para las respuestas del modelo BSM1 modificado. R1: Remoción de AgNPs, R2: Consumo de Energía, R3: DQO efluente, R4: Nitrógeno Total efluente. 141
Figura 6.3 - Gráfico de perturbaciones para la respuesta 'R1: RemAg' en el modelo BSM1 modificado. 143
Figura 6.4 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) AD, c) AE, d) BD, e) BE y f) DE, para la respuesta 'R1: Remoción de AgNPs' en el modelo BSM1 modificado. 144
Figura 6.5 - Gráfico de perturbaciones para 'R2: ConE' en el modelo BSM1 modificado. 145
Figura 6.6 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) CD y b) FG, para la respuesta 'R2: ConE' en el modelo BSM1 modificado. 145
Figura 6.7 - Gráfico de perturbaciones para 'R3: DQO,e' en el modelo BSM1 modificado. 146
Figura 6.8 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores BE, para la respuesta 'R3: DQO,e' en el modelo BSM1 modificado. 146
Figura 6.9 - Gráfico de perturbaciones para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM1 modificado. 146
Figura 6.10 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores a) AB, b) BC,c) BD, d) BE, e) BF, f) BG, g) DG e h) EG, para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM1 modificado. 147
Figura 6.11 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 2-A, BSM1 modificado. AgNPS: 0,1 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,938. 149
Figura 6.12 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 2-B, BSM1 modificado. AgNPS: 0,1 mgAg/L, Qin: 18446 m3/d. Deseabilidad: 0,887. 149
Figura 6.13 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: caudal de reciclo interno (m3/d), E: Caudal de rechazo (m3/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m3/d y F: 0 1/d, b) D: 13000 m3/d y F: 0 1/d, c) D: 9223 m3/d y F: 40 1/d, d) D: 13000 m3/d y F: 40 1/d, e) D: 14000 m3/d y F: 40 1/d. 151
Figura 6.14 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: caudal de reciclo (m3/d), E: 152

Caudal de rechazo (m3/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m3/d. En a) C: 55338 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 360 1/d.
Figura 6.15 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: caudal de reciclo interno (m3/d), D: Caudal de reciclo (m3/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) E: 415 m3/d, F: 40 1/d, b) E: 577,5 m3/d, F: 40 1/d, c) E: 577,5 m3/d, F: 0 1/d. 153
Figura 6.16 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 (1/d), G: KLa3 (1/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, C: 27669 m3/d. En a) D: 9223 m3/d, E: 400 m3/d, b) D: 9223 m3/d, E: 430 m3/d, c) D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, d) D: 13900 m3/d, E: 577,5 m3/d, e) D: 14400 m3/d, E: 577,5 m3/d. 155
Figura 6.17 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin. F: 0 1/d, G: 120 1/d. En a) C: 27669 m3/d, D: 9223 m3/d, E: 385 m3/d, b) C: 27669 m3/d, D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, c) C: 27669 m3/d, D: 9223 m3/d, E: 500 m3/d, d) C: 55338 m3/d, D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, e) C: 27669 m3/d, D: 18446 m3/d, E: 577,5 m3/d. 156
Figura 6.18 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 83007 m3/d, E: 577,5 m3/d, G: 360 1/d. En a) D: 27669 m3/d, F: 40 1/d, b) D: 9223 m3/d, F: 40 1/d, c) D: 9223 m3/d, F: 0 1/d. 157
Figura 6.19 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 70%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 27669 m3/d, D: 9223 m3/d, G: 120 1/d. En a) E: 385 m3/d, F: 0 1/d, b) E: 577,5 m3/d, F: 0 1/d, c) E: 577,5 m3/d, F: 40 1/d. 158
Figura 6.20 - Gráficos de residuos externamente estandarizados BSM2 modificado. a) Remoción de AgNPs, b)Consumo de Energía, c) DQO efluente, d) Nitrógeno Total efluente. 167
Figura 6.21 - Gráfico de perturbaciones para R1 en modelo BSM2 modificado. 169
Figura 6.22 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) AD, c) AE, d) AF, e) BD, f) BE, g) BF y h) DE, para la respuesta ‘R1: Remoción de AgNPs’ en el modelo BSM2 modificado. 170
Figura 6.23 - Gráfico de perturbaciones para R2 en modelo BSM2 modificado. 171
Figura 6.24 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) BD, b) BE, c) BF, d) BH, e) DE, f) DH, g) EH y h) FG, para la respuesta ‘R2: ConE’ en el modelo BSM2 modificado. 172
Figura 6.25 - Gráfico de perturbaciones para R3: DQO, en el modelo BSM2 modificado. 173
Figura 6.26 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) BD, b) BE, c) BF, d) DE, e) DF, f) DG, g) EG y h) FG, para la respuesta ‘R3: DQO,e’ en el modelo BSM2 modificado. 174
Figura 6.27 - Gráfico de perturbaciones para R4: NT, en el modelo BSM2 modificado. 175

Figura 6.28 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) BC, c) BD, d) BE, e) BF, f) BG, g) DE, h) DG e i) EF, para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM2 modificado. 175
Figura 6.28 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores (continuación). 176
Figura 6.29 - Optimización numérica para el Escenario 2-A., para el modelo BSM2 modificado. AgNPs 0,1 mg/L, Qin: libre. Deseabilidad: 0,828. 177
Figura 6.30 - Optimización numérica para el Escenario 2-B para el modelo BSM2 modificado AgNPs 0,1 mg/L, Qin 20648 m3/d. Deseabilidad: 0,800. 178
Figura 6.31 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m3/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) E: 450 m3/d, F: 20 1/d, G: 120 1/d, d) E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) E: 414 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d. 180
Figura 6.32 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,1 mgAg/L, B: 10324 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d H: 308,15 K. En a) E: 450 m3/d, b) E: 356 m3/d, c) E: 345 m3/d, d) E: 234 m3/d. 181
Figura 6.33 - Zona óptima de las respuestas analizadas parael modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 120 1/d H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d. 181
Figura 6.34 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m3/d, E: 450 m3/d. En a) C: 30972 m3/d, D: 20648 m3/d, G: 60 1/d, b) C: 30972 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 60 1/d, c) C: 61944 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 60 1/d, d) C: 61944 m3/d, D: 12100 m3/d, G: 60 1/d, e) C: 61944 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 60 1/d, f) C: 61944 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 120 1/d. 183
Figura 6.35 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,1 mgAg/L, C: 61944 m3/d, H: 308,15 K. En a) B: 20648 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, b) B: 20648 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, c) B: 20648 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, d) B: 10324 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, e) B: 10324 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d. 184
Figura 6.36 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 61944 m3/d. En a) D: 20648 m3/d , E: 370 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K, b) D: 20648 m3/d , E: 370 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K, c) D: 20648 m3/d , E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 308,15 K, d) D: 10324 m3/d , E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 308,15 K, e) D: 10324 m3/d , E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 288,15 K, f) D: 10324 m3/d , E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 328,15 K, g) D: 10324 m3/d , E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 180 1/d, H: 328,15K. 186
Figura 6.37 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 70%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 61944 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d. En a) D: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, H: 308,15 K, b) D: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, H: 288,15 K, c) D: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, H: 388,15 K, d) D: 187

12000 m3/d, E: 450 m3/d, H: 308,15 K, e) D: 10324 m3/d, E: 430 m3/d, H: 308,15 K.

Figura A.1 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM1 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,994. 198
Figura A.2 - Optimización numérica para el Escenario 1-B., para el modelo BSM1 modificado. AgNPs 0,01 mg/L, Qin: 18446 m3/d. Deseabilidad: 0,896. 199
Figura A.3 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L, B:18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m3/d, F: 0 1/d, b) D: 14000 m3/d, F: 0 1/d c) D: 9223 m3/d, F: 40 1/d, d) D: 14000 m3/d, F: 40 1/d. 200
Figura A.4 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01 mgAg/L, B:18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) E: 385 m3/d F: 40 1/d, b) E: 577,5 m3/d F: 40 1/d, c) E: 385 m3/d F: 0 1/d, d) E: 577,5 m3/d F: 0 1/d. 201
Figura A.5 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L, B: 18846 m3/d. En a) C: 55338 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 360 1/d. 202
Figura A.6 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 0,01 mgAg/L, B: 18846 m3/d, C: 27669 m3/d. En a) D: 9223 m3/d, E: 380 m3/d, b) D: 9223 m3/d, E: 412 m3/d,c) D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, d) D: 14000 m3/d, E: 577,5 m3/d, e) D: 15300 m3/d, E: 577,5 m3/d. 203
Figura A.7. - Optimización numérica para el Escenario 3-A., para el modelo BSM1 modificado. AgNPS: 0,505 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,870. 204
Figura A.8. - Optimización numérica para el Escenario 3-B., para el modelo BSM1 modificado. AgNPS: 0,505 mgAg/L, Qin: 18446 m3/d. Deseabilidad: 0,857. 204
Figura A.9 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,505 mgAg/L, B:18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) E: 570 m3/d, F: 40 1/d, b) E: 577,5 m3/d, F: 40 1/d c) E: 577,5 m3/d, F: 0 1/d. 205
Figura A.10 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,505 mgAg/L, B: 18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m3/d, F: 0 1/d, b) D: 11300 m3/d, F: 0 1/d, c) D: 9223 m3/d, F: 40 1/d, d) D: 11300 m3/d, F: 40 1/d, e) D: 11900 m3/d, F: 40 1/d. 206
Figura A.11 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,505 mgAg/L, B: 18446 m3/d. En a) C: 11900 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m3/d, F: 40 1/d, G: 360 1/d. 207
Figura A.12 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 208

0,505 mgAg/L, B: 18846 m3/d, C: 27669 m3/d. En a) D: 9223 m3/d, E: 472 m3/d, b) D: 9223 m3/d, E: 490 m3/d,c) D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, d) D: 11450 m3/d, E: 577,5 m3/d, e) D: 12100 m3/d, E: 577,5 m3/d.
Figura A.13 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 4-A, BSM1 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin: libre. 209
Figura A.14 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 4-B, BSM1 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin: 18446 m3/d. 209
Figura A.15 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, E: 577,5 m3/d, G: 120 1/d. En a) F: 40 1/d, b) F: 0 1/d. 210
Figura A.16 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m3/d, F: 0 1/d, b) D: 11700 m3/d, F: 0 1/d, c) D: 9223 m3/d, F: 40 1/d, d) D: 12000 m3/d, F: 40 1/d. 211
Figura A.17 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d. En a) C: 55338 m3/d, b) C: 27669 m3/d. 212
Figura A.18 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m3/d, C: 27669 m3/d. En a) D: 9223 m3/d, E: 483 m3/d, b) D: 9223 m3/d, E: 490 m3/d, c) D: 9223 m3/d, E: 577,5 m3/d, d) D: 11800 m3/d, E: 577,5 m3/d, e) D: 12000 m3/d, E: 577,5 m3/d. 213
Figura A.19 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,877. 214
Figura A.20 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin 20648 m3/d. Deseabilidad: 0,816. 214
Figura A.21 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m3/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) E: 450 m3/d, F: 20 1/d, G: 120 1/d, d) E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) E: 385 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d. 216
Figura A.22 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01 mgAg/L, B: 10324 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m3/d, b) E: 320 m3/d, c) E: 310 m3/d, d) E: 215 m3/d. 217
Figura A.23 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d. 218
Figura A.24 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m3/d, G: 60 1/d. En a) C: 30972 m3/d, D: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, b) C: 61944 m3/d, D: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, c) C: 61944 m3/d, D: 218

13120 m3/d, E: 450 m3/d, d) C: 61944 m3/d, D: 13120 m3/d, E: 414 m3/d.
Figura A.25 - Optimización numérica para el Escenario 3-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,505 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,794. 219
Figura A.26 - Optimización numérica para el Escenario 3-B, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,505 mgAg/L, Qin 20648 m3/d. Deseabilidad: 0,741. 219
Figura A.27 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,505 mgAg/L, B: 20648 m3/d, E: 450 m3/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) F: 40 1/d, G: 120 1/d. 220
Figura A.28 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,505 mgAg/L, B: 10324 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m3/d, b) E: 350 m3/d. 221
Figura A.29 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,505 mgAg/L, B: 20648 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d. 221
Figura A.30 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,505 mgAg/L, C: 30972 m3/d, E: 450 m3/d. En a) B: 20648 m3/d, D: 10324 m3/d, G: 120 1/d, b) B: 10324 m3/d, D: 20648 m3/d, G: 60 1/d. 222
Figura A.31 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,505 mgAg/L, B: 10324 m3/d, C: 61944 m3/d, E: 450 m3/d, G: 60 1/d. En a) D: 20648 m3/d, b) D: 23745,2 m3/d. 222
Figura A.32 - Optimización numérica para el Escenario 4-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,782. 223
Figura A.33 - Optimización numérica para el Escenario 4-B, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin 20648 m3/d. Deseabilidad: 0,719. 223
Figura A.34 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 1 mgAg/L, H: 308,15 K. En a) B: 20648 m3/d, E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) B: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, c) B: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, d) B: 10324 m3/d, E: 450 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) B: 10324 m3/d, E: 390 m3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d. 225
Figura A.35 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 1 mgAg/L, D: 10324 m3/d, H: 308,15 K. En a) B: 10324 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, b) B: 14400 m3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) B: 10324 m3/d, F: 27,8 1/d, G: 60,0035 1/d, d) B: 10324 m3/d, F: 0 1/d, G: 180 1/d, e) B: 10324 m3/d, F: 40 1/d, G: 180 1/d. 226
Figura A.36 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 1 mgAg/L. En a) B: 20648 m3/d, C: 30972 m3/d , D: 20648 m3/d , E: 450 m3/d , G: 60 1/d, b) B: 10324 m3/d, C: 30972 m3/d , D: 10324 m3/d , E: 450 m3/d , G: 60 1/d, c) 227

B: 10324 m3/d, C: 30972 m3/d , D: 10324 m3/d , E: 385 m3/d , G: 60 1/d, d) B: 10324 m3/d, C: 30972 m3/d , D: 10324 m3/d , E: 387 m3/d , G: 60 1/d, e) B: 10324 m3/d, C: 61944 m3/d , D: 10324 m3/d , E: 387 m3/d , G: 60 1/d, f) B: 10324 m3/d, C: 61944 m3/d , D: 10324 m3/d , E:387 m3/d , G: 120 1/d.

Listado de tablas

Tabla 2.1 - Clasificación de nanopartículas. Adaptado de Nowack & Bucheli (2007). 13

Tabla 3.1 - Aplicaciones de nanopartículas de plata en distintos productos. 29
Tabla 3.2 - Principales factores que afectan la toxicidad de las AgNPs. 34
Tabla 3.3 - Eficiencias de remoción de AgNPs registradas en bibliografía. 46
Tabla 3.4 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 2 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010). 52
Tabla 3.5 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 0,2 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010). 53
Tabla 3.6 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 0,05 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010). 53
Tabla 3.7 - Resultados del ajuste de la ecuación 3.5 de disolución de AgNPs para diferentes concentraciones iniciales. 54
Tabla 3.8 - Ajuste de la expresión del coeficiente de disolución de AgNPs, respecto a la concentración inicial de AgNPs. 55

Tabla 4.1 - Variables de entrada para el modelo BSM1 *openloop, steadystate* (*constinfluent.mat*). (Alex *et al.,* 2009). 82
Tabla 4.2 - Variables de entrada para el modelo BSM2 *openloop, steadystate* (*constinfluent_bsm2*). (Alex *et al*. 2009b). 87
Tabla 4.3 - Variables de estado agregadas en los modelos BSM1 y BSM2 modificados para el modelado de las AgNPs en PTARs. 91
Tabla 4.4 - Reacciones y procesos considerados en el modelo BSM1 modificado, discriminados por compartimentos. 92
Tabla 4.5 - Variables del efluente de entrada en el modelo BSM1 modificado. 93
Tabla 4.6 - Reacciones y procesos considerados en el modelo BSM2 modificado, discriminados por compartimentos. 98
Tabla 4.7 - Variables del efluente de entrada en el modelo BSM2 modificado. 99
Tabla 4.8 - Parámetros incorporados a los modelos BSM1 y BSM2 modificados. 102

Tabla 5.1 - Variables de estado consideradas en el reporte y en el análisis de resultados para los modelos BSM1 y BSM2 modificados. 107
Tabla 5.2 - Salidas del sistema, consideradas en el reporte y el análisis de resultados. BSM1 y BSM2 modificados. 107
Tabla 5.3 - Salidas modelo BSM1 modificado, sin AgNPs ni sulfuros. 108
Tabla 5.4 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 1. 109
Tabla 5.5 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 2. 109
Tabla 5.6 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 3. 110
Tabla 5.7 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 4. 110

Tabla 5.8 - Salidas del modelo BSM1 modificado para los cuatro escenarios. 111
Tabla 5.9 - Comparación de DQO y NT de efluentes de los escenarios y la situación sin AgNPs, en el modelo BSM1 modificado. 113
Tabla 5.10 - Salidas modelo BSM2 modificado, sin AgNPs ni sulfuros. 114
Tabla 5.11 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 1. 115
Tabla 5.12 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 2. 115
Tabla 5.13 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 3. 116
Tabla 5.14 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 4. 116
Tabla 5.15 - Salidas del modelo BSM2 modificado para los cuatro escenarios. 117
Tabla 5.16 - Comparación de DQO, NT, ConE y GenCH_4 de efluentes de los escenarios y la situación sin AgNPs, en el modelo BSM2 modificado. 118
Tabla 5.17 - Comparación de remociones de AgNPs. 121

Tabla 6.1 - Factores analizados para la RSM en el modelo BSM1 modificado. 136
Tabla 6.2 - Matriz de Diseño CCD para la RSM del Modelo BSM1 modificado. 137
Tabla 6.3 - Resumen del Análisis de Varianza para el modelo cuadrático para las respuestas analizadas. 140
Tabla 6.4 - Coeficientes de regresión del modelo cuadrático para las respuestas de interés, en términos de los factores codificados-BSM1 modificado. 142
Tabla 6.5 - Comparación de los resultados de la optimización numérica, respecto a la simulación del modelo BSM1 modificado. 150
Tabla 6.6 - Factores analizados en el modelo BSM2 modificado. 159
Tabla 6.7 - Matriz de Diseño CCD para la RSM del Modelo BSM2 modificado. 160
Tabla 6.8 - Resumen del Análisis de Varianza para el modelo cuadrático para las respuestas analizadas – BSM2 modificado. 166
Tabla 6.9 - Coeficientes de regresión para el modelo cuadrático para las respuestas de interés, en términos de los factores codificados y sus *p-valores* correspondientes - BSM2 modificado. 168
Tabla 6.10 - Comparación de los resultados de la optimización numérica, respecto a la simulación del modelo BSM2 modificado. 178

Tabla A.1 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 1 A y B. 199
Tabla A.2 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 3 A y B. 205
Tabla A.3 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 4 A y B. 210
Tabla A.4 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 1 A y B. 215
Tabla A.5 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 3 A y B. 220
Tabla A.6 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 4 A y B. 224

Resumen

La presente Tesis se enfoca en el análisis exhaustivo de las nanopartículas de plata dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs). Estos procesos son fundamentales para determinar el destino de estas partículas en las corrientes generadas, y su posible liberación en el medio ambiente, un aspecto de gran importancia en la actualidad. El estudio incluye una revisión bibliográfica detallada de los procesos físicos, químicos y biológicos que pueden influir en el comportamiento de las nanopartículas de plata (AgNP) en los procesos de las plantas de tratamiento. Con base en esta revisión, se seleccionan expresiones cinéticas adecuadas para describir estos procesos, y se llevan a cabo diversas simulaciones.

Las simulaciones se realizan utilizando dos modelos de prueba ampliamente reconocidos en la comunidad científica para las PTARs, conocidos como "Benchmark Simulation Models" (BSM1 y BSM2). El modelo BSM1 consiste en una serie de reactores de lodos activados seguidos por un sedimentador secundario. El modelo BSM2, abarca un clarificador primario, tratamiento secundario (lodos activados y sedimentador), espesador de lodos, digestor anaeróbico y un deshidratador. Estos modelos sirven como plataformas para incorporar y analizar el comportamiento de las AgNPs en las PTARs. Posteriormente se desarrolla un modelo estadístico basado en el diseño de experimentos (Metodología de Superficie de Respuesta, RSM) para evaluarlos parámetros operativos de las plantas y las diversas concentraciones de nanopartículas presentes en los efluentes de entrada. Este análisis permite identificar las variables que ejercen la mayor influencia en la remoción de nanopartículas, en la remoción de nutrientes y en el consumo de energía de la planta de tratamiento.

En los diferentes escenarios de concentración de AgNPs evaluados, los resultados obtenidos mostraron variaciones en la remoción de AgNPs, con porcentajes entre 50,2 – 46,2% en el modelo BSM1 modificado, mientras que el valor de nitrógeno varió entre 14,06 - 22,70 mgN/L. En el modelo BSM2 modificado, las remociones oscilaron entre 49,9 – 40,7%, y el valor de nitrógeno total se mantuvo entre 11,26 - 11,71 mg/L para los distintos escenarios. También se observó un comportamiento no lineal en la DQO en ambos modelos debido a la concentración de iones de plata que inhibe el crecimiento de la biomasa autótrofa. Además, un análisis de las de las concentraciones de especies de Ag en el efluente y los barros, demostró cómo la distribución de Ag varía entre los modelos, con un predominio de especies solubles en el efluente en ambos, pero con una menor presencia en los barros en el modelo BSM2.

Además, el análisis RSM indicó que los factores más influyentes en ambos modelos son el caudal de rechazo del sedimentador secundario y el caudal de reciclo desde el mismo sedimentador. En el BSM1 modificado, la remoción de AgNPs es el principal factor determinante, excepto cuando el caudal de ingreso a la planta es alto, donde la concentración de nitrógeno total en el efluente también es relevante.

Es importante destacar que este estudio identifica limitaciones inherentes a los modelos BSM1 y BSM2 modificados, relacionadas tanto con las dimensiones de las unidades de proceso como con la elección de los modelos cinéticos, subrayando la necesidad de futuras investigaciones y validaciones a mayor escala. Sin embargo, los modelos desarrollados en esta Tesis intentan contribuir al entendimiento de los procesos que sufren las AgNPs en las PTARsy establecer las bases necesarias para profundizar su análisis en trabajos futuros.

Abstract

This Thesis focuses on the comprehensive analysis of silver nanoparticles within wastewater treatment plants (WWTPs). These processes play a fundamental role in determining the fate of these particles in the generated streams and their potential release into the environment, a matter of paramount importance today. The study encompasses a detailed literature review of the physical, chemical, and biological processes that may influence the behaviour of silver nanoparticles (AgNPs) in treatment plant operations. Based on this review, appropriate kinetic expressions are selected to describe these processes, and various simulations are conducted.

The simulations are performed using two widely recognized benchmark models in the scientific community for WWTPs, known as "Benchmark Simulation Models" (BSM1 and BSM2). BSM1 consists of a series of activated sludge reactors followed by a secondary clarifier. BSM2 encompasses a primary clarifier, secondary treatment (activated sludge and clarifier), sludge thickener, anaerobic digester, and a dewatering unit. These models serve as platforms to incorporate and analyze the behaviour of AgNPs in WWTPs.

Subsequently, a statistical model based on the response surface methodology (RSM) is developed to assess the operational parameters of the plants and the various concentrations of nanoparticles present in the influent effluents. This analysis allows for the identification of variables exerting the greatest influence on the removal of nanoparticles, nutrient removal, and energy consumption in the treatment plant.

In the different evaluated scenarios of AgNP concentration, the obtained results showed variations in AgNP removal, ranging from 50.2% to 46.2% in the modified BSM1 model, while the nitrogen value varied between 14.06 and 22.70 mgN/L. In the modified BSM2 model, removals fluctuated between 49.9% and 40.7%, and the total nitrogen value remained between 11.26 and 11.71 mg/L for the different scenarios. Non-linear behaviour in COD was also observed in both models due to the silver ion concentration inhibiting autotrophic biomass growth. Additionally, an analysis of Ag species concentrations in the effluent and sludge demonstrated how the distribution of Ag varies between the models, with a predominance of soluble species in the effluent in both, but with a lower presence in the sludge in the BSM2 model.

Furthermore, the RSM analysis indicated that the most influential factors in both models are the secondary clarifier reject flow rate and the recycle flow rate from the same clarifier. In the modified BSM1, AgNP removal is the primary determining factor, except when the plant influent flow rate is high, where the total nitrogen concentration in the effluent is also relevant.

It is important to highlight that this study identifies inherent limitations in the modified BSM1 and BSM2 models, related to both process unit dimensions, and the choice of kinetic models, emphasizing the need for future research and validations on a larger scale. However, the models developed in this Thesis aim to contribute to the understanding of the processes that AgNPs undergo in WWTPs and establish the necessary foundation for further analysis in future work.

Capítulo 1: Introducción

Actualmente, el extenso uso de nanomateriales en productos de consumo masivo, y en especial de nanopartículas de plata (AgNPs), suponen una vía de ingreso de estos materiales a distintos compartimentos del medio ambiente. La erosión o el lavado de estos productos, que contienen las mencionadas nanopartículas (NPs), provoca su llegada a los efluentes municipales. Por lo tanto, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) representan la etapa previa a su liberación en el medio ambiente. Al alcanzar el final de su ciclo de vida, las NPs pasan a formar parte de lo que se denomina contaminantes emergentes, y comprender sus destinos, así como los procesos de eliminación y degradación, resulta crucial para prevenir o mitigar la contaminación de agua, suelo y aire.

La inquietud derivada de su existencia en el entorno ambiental se origina a partir de las características que la vuelven atractiva en productos comerciales, especialmente su capacidad biocida. Sin embargo, este efecto puede resultar perjudicial para la biota que entra en contacto con estas partículas. Además, la preocupación por la resistencia de ciertas especies de microorganismos a este efecto biocida es relevante debido a la posibilidad de generar resistencia antibiótica, un problema significativo en la actualidad.

La presente investigación se centra en realizar un análisis exhaustivo de los procesos que atraviesan las nanopartículas de plata, las cuales poseen un tamaño a escala nanométrica, en el contexto de las instalaciones de tratamiento de efluentes líquidos municipales. Estos procedimientos son de una importancia crítica, ya que determinan la trayectoria y el eventual impacto que estas partículas pueden tener en el entorno ambiental. Este análisis implica llevar a cabo una revisión bibliográfica detallada sobre las interacciones físicas, químicas y biológicas que pueden influir tanto en las nanopartículas como en los procesos propios de las instalaciones de tratamiento. Adicionalmente, se procede a la selección y formulación de ecuaciones cinéticas que describan de manera precisa estos procesos, seguido de la realización de simulaciones. El análisis concluye con la aplicación de la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) que permite identificar las variables más influyentes en las PTARs, en estos procesos.

En este Capítulo se realiza una descripción de los objetivos generales y específicos de la Tesis, su alcance y el contenido de la misma. Asimismo, se presenta un breve resumen de la problemática asociada al uso de nanomateriales (NMs) en productos de consumo masivo, que eventualmente pueden llegar a las PTARs.

1.1 Objetivos de la Tesis

El objetivo general de esta Tesis consiste en realizar un análisis exhaustivo de las nanopartículas de plata (AgNPs) y modelar los procesos fisicoquímicos involucrados en las plantas de tratamiento de efluentes municipales. Estos modelos son de vital importancia para el diseño de tratamientos que garanticen la remoción efectiva de las AgNPs, El desarrollo de estos modelos se basa en el análisis de información experimental y la identificación de los procesos más relevantes que ocurren durante la recolección y tratamiento de los efluentes, con el objetivo de diseñar procesos amigables con el medio ambiente.

Dado el conocimiento existente sobre los efectos perjudiciales que estos compuestos, en sus diferentes formas, pueden tener en el medio ambiente natural y en los seres humanos, comprender su comportamiento en las plantas de tratamiento de aguas residuales es crucial para prevenir la contaminación de los ecosistemas naturales. Por lo tanto, esta Tesis se alinea con la temática ambiental, siguiendo las líneas de investigación establecidas por el Reglamento del programa de doctorado.

1.1.1 Objetivos específicos

De acuerdo a lo expresado anteriormente, la presente tesis se centra en investigar los procesos fisicoquímicos experimentados por las nanopartículas (consideradas como contaminantes emergentes) presentes en los efluentes municipales sometidos a tratamiento. Con el fin de abordar este problema, se plantean los siguientes objetivos específicos:

a. Realizar un relevamiento detallado de las características, destinos y comportamiento de las nanopartículas que pueden llegar a los efluentes municipales. Seleccionar cuáles serán las nanopartículas de interés para el análisis.
b. Identificar los modelos que describan los procesos mediante los cuales las nanopartículas se distribuyen entre las fases biosólida y acuosa, así como las transformaciones que experimentan en dichas fases, y proponer nuevos modelos en caso de que no se hayan propuesto hasta el presente, en base a la información recopilada.
c. Analizar diversas alternativas y modelos para el tratamiento de los efluentes municipales (fase líquida y/o sólida) y su interacción con las nanopartículas de interés.
d. Evaluar la sensibilidad de los modelos propuestos ante la variabilidad de parámetros operativos y/o concentraciones de especies seleccionadas.

El propósito de estos objetivos específicos es obtener un mayor entendimiento de los procesos fisicoquímicos involucrados en la distribución y transformación de las nanopartículas en los efluentes municipales tratados. Además, se busca evaluar y comparar diferentes alternativas de tratamiento, considerando la presencia de las nanopartículas como contaminantes adicionales en los líquidos cloacales.

1.2 Estado del arte

En este apartado se realiza un resumen general del estado del arte del tema de tesis, el cual se amplía en los Capítulos 2 y 3, para nanopartículas en general y para las nanopartículas de plata en particular, respectivamente.

Existen registros que demuestran que a lo largo de la historia, las partículas de tamaño nanométrico han estado presentes en la naturaleza y han sido utilizadas sin conocimiento de su verdadera naturaleza (Louie *et al*., 2014). Sin embargo, los avances en los campos de la física, la química y la biología molecular han permitido ampliar nuestro conocimiento sobre estas partículas y sintetizar una amplia gama de nanopartículas o nanomateriales utilizando diversas técnicas (NNI, 2018).

El término *nanotecnología* se refiere al campo del conocimiento y control de la materia a escala nanométrica, que abarca dimensiones entre 1 y 100 nanómetros, aunque también pueden llegar a los 400 nm (Louie *et al*., 2014). Si bien el tamaño es importante, lo que marca el límite para considerar un compuesto como nano, es el cambio de propiedades del mismo respecto a la escala molecular y a la escala macroscópica. En la escala nano, se producen fenómenos únicos que permiten aplicaciones innovadoras de materiales ya conocidos. Los gases, líquidos y sólidos pueden exhibir propiedades físicas, químicas y biológicas significativamente diferentes en comparación con la macroescala o la escala atómica o molecular (NNI, 2018).

A medida que se han desarrollado los nanomateriales, han sido incorporados en diversos productos industriales y domésticos. En 2006 se estableció el Inventario de Productos de Consumo, que inició la sistematización cualitativa de productos de consumo masivo que utilizan nanomateriales y su ubicación geográfica. En 2013, se actualizó este inventario (Vance *et al*., 2015). Debido a su uso generalizado, se ha prestado atención a las posibles vías mediante las cuales los nanomateriales pueden ingresar al medio ambiente y se han evaluado los impactos generados por estos nuevos materiales. La evaluación de riesgos de estos materiales en el medio ambiente requiere comprender su movilidad, reactividad, toxicidad ecológica y persistencia (Nowack & Bucheli, 2007). En particular, es importante comprender su comportamiento en los efluentes y en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), ya que son una de las rutas comunes para la liberación de estos contaminantes emergentes (Gottschalk *et al.*, 2009; Brar *et al.*, 2010).

Las nanopartículas se pueden clasificar según diferentes criterios, uno de los cuales es su origen: natural o antropogénico. También se pueden clasificar en nanopartículas de base carbonosa o inorgánica, y dentro de cada categoría, según su formación o génesis, como biogénicas, geogénicas, atmosféricas o pirogénicas. Dentro de las nanopartículas de origen antropogénico, pueden ser subproductos, derivados o sintéticas.

La selección de un tipo de nanopartículas específicas, se realizó en función de la disponibilidad de información (Kiser *et al*., 2010; Brar *et al*., 2010; Park *et al.*, 2013, Vance *et al*., 2015) y de los nanomateriales producidos en mayores cantidades que se encuentran comúnmente en plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas (Nowack & Bucheli, 2007; Klaine *et al*., 2008; Gottschalk *et al*., 2009; Tiede *et al*., 2012).

Las nanopartículas de plata (AgNPs) pertenecen al grupo de las nanopartículas de metales y son ampliamente utilizadas debido a las conocidas propiedades bactericidas de la plata (principalmente a través del ión Ag+). Se aplican con frecuencia en ámbitos médicos, domésticos e industriales, además de ser buenos conductores eléctricos y utilizarse para fines ornamentales, así también como catalizadores (Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker, 2014). Tienen diversas aplicaciones ampliamente difundidas en productos médicos, productos de uso cotidiano, aplicaciones industriales y tratamientos de aguas y efluentes. Se utilizan en la desinfección y terapéutica de productos médicos, cicatrización de quemaduras, esterilización de equipos médicos, terapia tumoral, implantes cardiovasculares, prendas de vestir, cosméticos, plásticos, sensores y componentes en biosensores, así como para la remoción de pesticidas y bacterias en tratamientos de aguas y efluentes (Blaser *et al*., 2008).

Se ha prestado especial atención a las AgNPs, con algún tipo de recubrimiento superficial que les confiere cierta funcionalidad (funcionalizadas), como no (sin funcionalizar), debido a los efectos tóxicos conocidos que tienen sobre diversos microorganismos. Se ha reportado toxicidad en plantas acuáticas (*Lemna minor*), plantas terrestres (*Lolium multiflorum*), algas, hongos, vertebrados (peces), invertebrados y células humanas cancerosas (epiteliales, pulmonares y cerebrales) (Navarro *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2010; Levard *et al.*, 2012).

La toxicidad de las AgNPs se atribuye en parte a la liberación de iones de plata (Ag+), pero también se ha observado que las propias nanopartículas tienen la capacidad de distribuir Ag+ en sitios críticos, lo que aumenta su toxicidad. Estos sitios críticos, varían de acuerdo al organismo, en el caso de los peces zebra, truchas y carpas existe evidencia que es afectado el canal de ión sodio en las branquias (Fabrega *et al*., 2011). Además, algunos estudios sugieren que la toxicidad de las AgNPs aumenta a medida que disminuye su tamaño o dependiendo de su forma (Morones *et al*., 2005; Pal et al., 2007). La presencia de sulfuro en el medio reduce la toxicidad de las AgNPs al disminuir la liberación de Ag+ a través de la formación de Ag_2SNPs (Levard *et al*., 2012).

Se han realizado estudios sobre el comportamiento de las AgNPs en plantas de tratamiento de efluentes municipales, incluyendo la modelización de las reacciones y procesos que afectan su transformación y remoción en el efluente final y en los biosólidos resultantes (Li *et al.*, 2013; Barton *et al.*, 2015). Para la remoción de nanopartículas de metales y óxidos de metales, incluyendo las AgNPs, de los efluentes cloacales, se han propuesto diversos mecanismos, como la captación en flocs, la captación celular activa (endocitosis) y la unión con sustancias poliméricas extracelulares (EPS) o superficies bacterianas. La mayoría de las nanopartículas

pueden ser removidas junto con los sólidos primarios o secundarios del efluente (Zhou *et al*., 2015; Wang *et al*., 2017).

Entre los tratamientos de efluentes más utilizados se encuentran los biológicos, como el proceso de barros activados, los bioreactores de membrana (MBRs) o los filtros percoladores. Estos sistemas tienen la capacidad de remover las AgNPs a través de la interacción con la biomasa (Kiser *et al*., 2010; Li *et al*., 2013; Oh *et al*., 2014), siendo los mecanismos de interacción dependientes del tamaño y basados en atracciones electrostáticas. Se ha confirmado la acumulación de AgNPs en los biosólidos mediante análisis con Microscopía Electrónica de Transmisión TEM-EDX (por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscope- Energy Dispersive X-ray spectroscopy) y Microscopia electrónica de rastreo SEM-EDX (por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy) (Wang *et al*., 2012), demostrando que las nanopartículas se encontraban en los biosólidos sin sufrir transformación significativa. Se ha observado que mayores concentraciones de plata en el efluente de entrada del tratamiento resultan en mayores concentraciones en los biosólidos en estado estacionario. Sin embargo, es importante tener en cuenta que los estudios realizados en cortos periodos de tiempo pueden no reflejar completamente la acumulación de nanopartículas en los biosólidos en una planta de tratamiento de aguas residuales real.

En los últimos años, ha surgido un debate en relación con los enfoques teóricos y prácticos para modelar el comportamiento de las nanopartículas (NPs) en sistemas naturales, especialmente en lo que respecta a la remoción de NPs en aguas naturales, como los ríos. Uno de los enfoques utilizados se basa en el balance de masa, que se emplea actualmente para compuestos moleculares, como la mayoría de los contaminantes emergentes. En este enfoque, se consideran las concentraciones de partición en equilibrio entre las fases sólida y líquida.

Sin embargo, en el caso de las NPs, cuyo comportamiento se asemeja más al de los coloides, la teoría de los coloides es más apropiada que el enfoque de balance de masa utilizado para compuestos moleculares (Dale *et al.,* 2015; Praetorius *et al.*, 2012, 2014; Cornelis, 2015). Por lo tanto, se requiere un enfoque alternativo. Este se basa en el balance de partículas y en la teoría de la floculación; tiene en cuenta los procesos de agregación y sedimentación de las NPs, así como las interacciones entre las partículas y los componentes presentes en el agua, como los coloides naturales y las sustancias orgánicas. Al considerar el balance de partículas y la teoría de la floculación, se pueden modelar de manera más precisa la movilidad, la dispersión y la remoción de las NPs. Esto implica tener en cuenta los mecanismos de agregación y floculación de las partículas, así como las propiedades físico-químicas de las NPs y su interacción con otros componentes presentes en el agua.

En el campo del diseño de procesos, se han utilizado simuladores de procesos durante mucho tiempo. Inicialmente, estos simuladores se centraban en fenómenos químicos, pero posteriormente se ampliaron para incluir procesos que involucran componentes biológicos

(Gernaey *et al.*, 2014; Jeppsson & Pons, 2004). En el contexto de las PTARs, que involucran tanto procesos fisicoquímicos como biológicos, la remoción biológica de nutrientes (RBN) involucra procesos específicos utilizados para eliminar nitrógeno y fósforo de las aguas residuales. Existen numerosos esquemas propuestos para la remoción de nutrientes, cada uno con características distintas. En este sentido, las simulaciones computacionales son herramientas fundamentales que permiten probar el comportamiento de los diferentes esquemas y analizar la sensibilidad del modelo frente a cambios en las variables de estado y las condiciones operativas.

Dado que la mayoría de las NPs se eliminan de las aguas residuales a través de la heteroagregación y sedimentación con los biosólidos, con porcentajes de remoción que oscilan entre el 39 y el 99%, dependiendo de las características de recubrimiento, tamaño y forma de las AgNPs(Tiede *et al*., 2012; Kaegi *et al*., 2013; Li *et al*., 2013; Kirkegaard *et al*., 2015), y considerando que el uso y aprovechamiento posterior de los biosólidos pueden estar limitados por la presencia de estas AgNPs o sus derivados (Colman *et al*., 2013; Yang *et al.,* 2012), es que se plantea no solo ahondar sobre los procesos en la corriente líquida de las PTARs sino también en la línea de barros.

1.3 Contenido de la Tesis

La tesis se estructura en siete capítulos. El Capítulo 1 establece el contexto de la problemática de las nanopartículas de plata en productos de consumo masivo y su liberación potencialmente perjudicial en el medio ambiente, además de definir los objetivos de la tesis. El Capítulo 2 se centra en una revisión comprensiva de las nanopartículas, su implementación a nivel global en productos de consumo masivo, la literatura relevante de las últimas dos décadas y el panorama nacional en esta área.

El Capítulo 3 se dedica a una descripción detallada de las nanopartículas de plata, incluyendo sus características, usos, toxicidad y posibles transformaciones en las plantas de tratamiento de efluentes, así como sus concentraciones en efluentes municipales y tasas de eliminación registradas. Al final de este capítulo, se presentan las ecuaciones cinéticas seleccionadas para las simulaciones que se detallan en el Capítulo 4.

El Capítulo 4proporciona una visión general de los modelos matemáticos utilizados para modelar dos configuraciones de plantas de tratamiento de aguas residuales (modelos BSM1 y BSM2) y su implementación en el entorno de MATLAB/Simulink®. Además, se describen las modificaciones realizadas para modelar el comportamiento de las AgNPs en ambas configuraciones. Por su parte, el Capítulo 5 exhibe los principales resultados obtenidos de las simulaciones, considerando cuatro escenarios definidos por las concentraciones de AgNPs en los efluentes de entrada.

En el Capítulo 6, se introduce el análisis de la Metodología de Superficie de Respuestas, incluyendo el diseño experimental, el análisis estadístico y las optimizaciones numéricas y gráficas para ambos modelos, con el propósito de mejorar la eliminación de nanopartículas mientras se cumplen las restricciones en cuanto a la remoción de nutrientes. Finalmente, el Capítulo 7 presenta las conclusiones extraídas de este estudio y esboza las direcciones futuras de investigación que complementarán los hallazgos de esta tesis, además de destacar sus contribuciones a la comunidad científica.

Referencias

Barton, L. E., Auffan, M., Olivi, L., Bottero, J.-Y., & Wiesner, M. R. (2015). Heteroaggregation, transformation and fate of CeO_2 nanoparticles in wastewater treatment. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, *203*, 122–129. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.035

Blaser, S. A., Scheringer, M., Macleod, M., & Hungerbühler, K. (2008). Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *The Science of the Total Environment*, *390*(2–3), 396–409. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.010

Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts. In *Waste Management* (Vol. 30, Issue 3, pp. 504–520). https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012

Colman, B. P., Arnaout, C. L., Anciaux, S., Gunsch, C. K., Hochella, M. F., Kim, B., Lowry, G. V, McGill, B. M., Reinsch, B. C., Richardson, C. J., Unrine, J. M., Wright, J. P., Yin, L., & Bernhardt, E. S. (2013). Low concentrations of silver nanoparticles in biosolids cause adverse ecosystem responses under realistic field scenario. *PloS One*, *8*(2), e57189. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0057189

Cornelis, G. (2015). Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environ. Sci.: Nano*, *2*(1), 19–26. https://doi.org/10.1039/C4EN00122B

Dale, A. L., Lowry, G. V., & Casman, E. A. (2015). Much ado about α: reframing the debate over appropriate fate descriptors in nanoparticle environmental risk modeling. *Environ. Sci.: Nano*, *2*(1), 27–32. https://doi.org/10.1039/C4EN00170B

Fabrega, J., Fawcett, S. R., Renshaw, J. C., & Lead, J. R. (2009). Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, *43*(19), 7285–7290. https://doi.org/Doi 10.1021/Es803259g

Fabrega, J., Luoma, S. N., Tyler, C. R., Galloway, T. S., & Lead, J. R. (2011). Silver nanoparticles: behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International*, *37*(2), 517–531. https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.012

Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Vanrolleghem, P. A., & Copp, J. B. (2014). Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants. IWA Task Group on Benchmarking of Control.Scientific and Technical Report No. 23.

Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology*, *43*(24), 9216–9222. https://doi.org/10.1021/es9015553

Jeppsson, U., & Pons, MN. (2004). The COST benchmark simulation model - current state and future perspective. *Control Engineering Practice*, 12(3), 299-304. https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2003.07.001

Kaegi R, Voegelin A, Ort C, Sinnet B, Thalmann B, Krismer J, Hagendorfer H, Elumelu M, Mueller E (2013). Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research,* Aug 1;47(12):3866-77. doi: 10.1016/j.watres.2012.11.060. Epub. Mar 26. PMID: 23571111.

Kiser, M. A., Ryu, H., Jang, H., Hristovski, K., & Westerhoff, P. (2010). Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass. *Water Research*, *44*(14), 4105–4114. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.036

Kirkegaard, P., Hansen, S. F., Rygaard, M. (2015). Potential exposure and treatment efficiency of nanoparticles in water supplies based on wastewater reclamation. *Environ. Sci.: Nano*, *2*(2), 191–202. https://doi.org/10.1039/C4EN00192C

Klaine, S. J.; Alvarez, P. J. J.; Batley, G. E.; Fernandes, T. F.; Handy, R. D.; Lyon, D. Y.; Mahendra, S.; McLaughlin, M. J.; Lead, J. R. (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxicol. Chem*., 27 (9), 1825−1851.

Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., & Brown, G. E. (2012). Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity. *Environmental Science and Technology*, *46*(13), 6900–6914. https://doi.org/10.1021/es2037405

Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., Schuster, M., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quantification of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Environmental Science & Technology*, *47*(13), 7317–7323. https://doi.org/10.1021/es3041658

Liang Z, Das A, Hu Z. (2010). Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system. Water Res. Oct;44(18):5432-8. doi: 10.1016/j.watres.2010.06.060.

Louie, S.M.; Ma, R.; Lowry G. V. (2014). Transformation of Nanomaterials in the Environment. Chapter 2. *Frontiers of Nanoscience*. Vol. 7. 55-87. Elsevier.https://doi.org/10.1021/es9035557.

Lu, W.; Senapati, D.; Wang, S.; Tovmachenko, O.; Singh, A. K.;Yu, H.; Ray, P. C. (2010). Effect of surface coating on the toxicity of silver nanomaterials on human skin keratinocytes. Chem. Phys. Lett., 487,92−96.

Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, *16*(10), 2346–2353. https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059

Navarro, E.; Baun, A.; Behra, R.; Hartmann, N. B.; Filser, J.; Miao, A. J.; Quigg, A.; Santschi, P. H.; Sigg, L. Environmental behaviour and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. Ecotoxicology 2008, 17 (5), 372−386.

NNI, National Nanotechnology Initiative (2018). Reporte por The National Science and Technology Council, Committee on Technology (COT) - Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology (NSET).

Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, *150*(1), 5–22. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006

Oh, S. Y., Sung, H. K., Park, C., & Kim, Y. (2014). Biosorptive removal of bare-, citrate-, and PVP-coated silver nanoparticles from aqueous solution by activated sludge. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.012

Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. Applied and Environmental Microbiology, 73, 1712–1720.

Park, H.-J. J., Kim, H. Y., Cha, S., Ahn, C. H., Roh, J., Park, S., Kim, S., Choi, K., Yi, J., Kim, Y., & Yoon, J. (2013). Removal characteristics of engineered nanoparticles by activated sludge. *Chemosphere*, *92*(5), 524–528. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.020

Praetorius, A., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2012). Development of environmental fate models for engineered nanoparticles--a case study of TiO2 nanoparticles in the Rhine River. *Environmental Science & Technology*, *46*(12), 6705–6713. https://doi.org/10.1021/es204530n

Praetorius, A., Tufenkji, N., Goss, K. U., Scheringer, M., Von Der Kammer, F., & Elimelech, M. (2014). The road to nowhere: equilibrium partition coefficients for nanoparticles. *Environmental Science – Nano, 1*(4), 317–323. https://doi.org/10.1039/c4en00043a

Quik, J. T. K., Stuart, M. C., Wouterse, M., Peijnenburg, W., Hendriks, A. J., & van de Meent, D. (2012). Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *31*(5), 1019–1022. https://doi.org/10.1002/etc.1783

Quik, J. T. K., van De Meent, D., & Koelmans, A. A. (2014). Simplifying modeling of nanoparticle aggregation-sedimentation behavior in environmental systems: a theoretical analysis. *Water Research*, *62*, 193–201. https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.048

Siripattanakul-Ratpukdi, S., & Fürhacker, M. (2014). Review: Issues of Silver Nanoparticles in Engineered Environmental Treatment Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, *225*(4), 1939. https://doi.org/10.1007/s11270-014-1939-4

Tiede, K., Westerhoff, P., Hansen, S. F., Fern, G. J., Hankin, S. M., Aitken, R. J., Chaudhry, Q., & Boxall, A. B. A. (2012). Review of the Risks Posed to Drinking Water by Man-Made Nanoparticels. FERA, UK. http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70_2_246.pdf

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., & Hull, D. R. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *6*(1), 1769–1780. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181

Wang, Y., Westerhoff, P., & Hristovski, K. D. (2012). Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of Hazardous Materials*, *201–202*, 16–22. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.086

Wang, S., Liu, Z., Wang, W., & You, H. (2017). Fate and transformation of nanoparticles (NPs) in municipal wastewater treatment systems and effects of NPs on the biological treatment of wastewater: a review. *RSC Adv.*, *7*(59), 37065–37075. https://doi.org/10.1039/C7RA05690G

Yang, Y., Xu, M., Wall, J. D., & Hu, Z. (2012). Nanosilver impact on methanogenesis and biogas production from municipal solid waste. *Waste Management (New York, N.Y.)*, *32*(5), 816–825. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.009

Zhou, X., Huang, B., Zhou, T., Liu, Y., & Shi, H. (2015). Aggregation behaviour of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment. *Chemosphere*, *119*, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.037

Capítulo 2: Nanopartículas

Desde tiempos ancestrales, las partículas de tamaño nanométrico han estado presentes en la naturaleza, y el ser humano ha interactuado con ellas, aunque posiblemente sin comprender plenamente su naturaleza. Hace miles de años, en civilizaciones como Egipto y China, se descubrió oro "soluble" que fue utilizado tanto con fines estéticos como curativos. En la antigüedad, el oro coloidal y la plata se emplearon en diversos artefactos, como la famosa Copa Lycurgus, un recipiente para beber del siglo IV, posiblemente realizada en Roma. En la Edad Media, las vidrieras de las catedrales europeas estaban coloreadas con cloruro de oro y otros óxidos metálicos y nanopartículas de cloruro, lo que generaba efectos visuales fascinantes. En el mundo islámico y más tarde en Europa, se utilizaron vidriados cerámicos "Lustre" que contenían nanopartículas de plata, cobre u otros metales (Baalousha *et al.* (2014); NNI, 2018). Además, durante los siglos XIII al XVIII, las hojas de sable de "Damasco" se forjaban con nanotubos de carbono y nanocables de cementita, una formulación de acero al carbono ultra alto que les proporcionaba fuerza, resiliencia y un borde afilado, junto con un patrón muaré distintivo visible en el acero, de donde proviene su nombre (Reibold *et al.* (2006).

La nanotecnología se refiere al campo del conocimiento y control de la materia a escala nanométrica, que abarca dimensiones entre 1 y 100 nanómetros, e incluso algunas veces mayores a 100 nm en cualquiera de las tres dimensiones (ver Figuras 2.1 y 2.2).En esta escala, se presentan fenómenos únicos que permiten la aplicación innovadora de materiales previamente conocidos. Tanto gases, líquidos como sólidos pueden manifestar propiedades físicas, químicas y biológicas notablemente diferentes en comparación con las propiedades a escala macro o atómica/molecular (NNI, 2018).

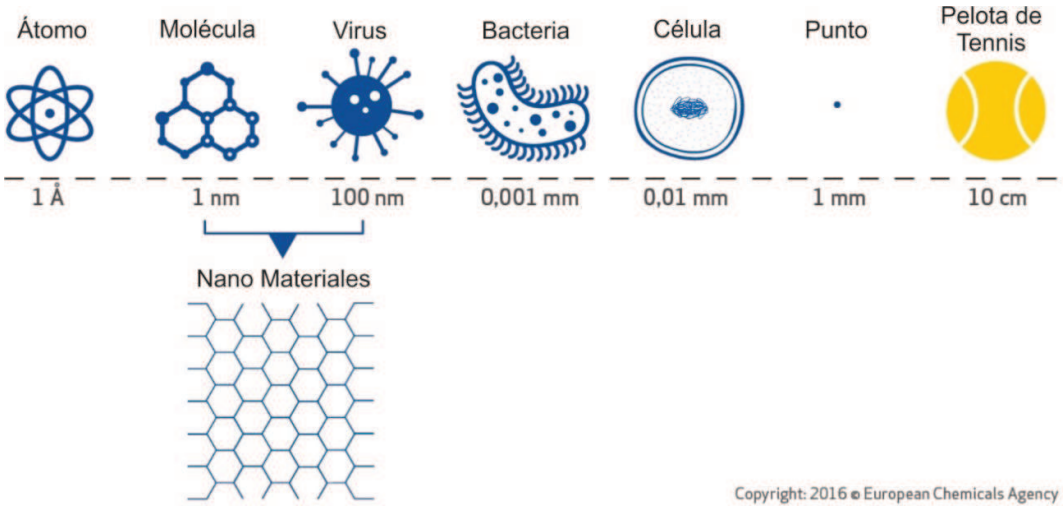


Figura 2.1 - Escala gráfica indicativa del tamaño nano respecto a otros objetos. Adaptado de ECHA (2016).

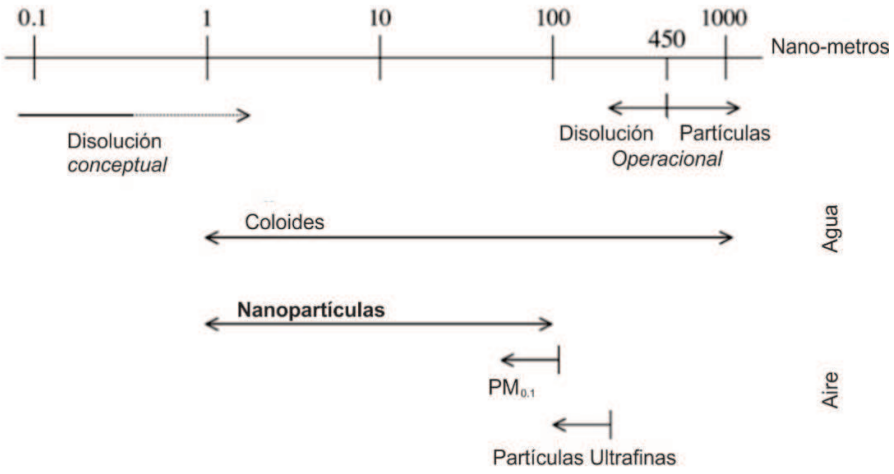


Figura 2.2 - Definición de clases de tamaños relevantes para las nanopartículas. Adaptado de Nowack & Bucheli (2007).

Las nanopartículas pueden clasificarse por diferentes criterios, uno de ellos es su origen: naturales o sintetizados. Otro criterio de clasificación se basa en su composición, dividiéndolas en nanopartículas de base carbonosa o inorgánica. Además, dentro de cada una de estas categorías, se pueden agrupar de acuerdo a su formación o génesis: biogénesis, geogénesis, atmosféricos o pirogénicos. En el caso de las nanopartículas de origen antropogénico, su formación puede ser como resultado de un subproducto o derivado, o pueden ser sintetizadas deliberadamente (ver Tabla 2.1).

A escala nanométrica, los materiales exhiben propiedades únicas, incluidas propiedades mecánicas, electrónicas, magnéticas, ópticas, químicas y biológicas, que pueden diferir significativamente de las partículas de tamaño micrométrico correspondientes (Auffan *et al*., 2009 en Baalousha *et al*., 2014). Estos comportamientos distintos pueden atribuirse a diversos factores, como la alta área superficial específica y el mayor número de átomos de superficie (Figura 2.3), la presencia de altas concentraciones de defectos y cambios estructurales en la superficie de las nanopartículas (NPs), y la confinación electrónica. El rango de tamaño exacto en el que estas propiedades novedosas se hacen evidentes aún no está completamente definido, ya que puede variar según el tipo de nanomateriales (NMs) y la propiedad específica considerada. Además, la aparición de estas propiedades únicas puede verse influenciada por otras características de los NMs, como su forma y estructura. Y algunas propiedades de los materiales pueden cambiar tanto dentro como fuera del rango de la escala nanométrica, lo que indica que establecer un límite estricto de 100 nm podría pasar por alto posibles riesgos asociados con ciertos materiales. Por ejemplo, la estructura cristalina, con su expansión, contracción o transformación de fase, puede experimentar transiciones dentro de un rango más amplio de tamaños, que abarca desde 11,7 hasta 200 nm (Baalousha *et al*., 2014).

Tabla 2.1 - Clasificación de nanopartículas. Adaptado de Nowack & Bucheli (2007).

	Formación	Forma adoptada	Ejemplos	
Naturales	Contienen C	Biogénica	Coloides orgánicos Organismos	Ácidos húmicos, fúlvicos Virus
		Geogénica	Hollín	Fulerenos
		Atmosférica	Aerosoles	Ácidos orgánicos
		Pirogénica	Hollín	CNT (carbón nanotubes) Fulerenos Nanoglóbulos, nanoesferas de forma de cebolla
	Inorgánica	Biogénica	Óxidos Metales	Magnetita Ag, Au
		Geogénica	Óxidos Arcillas	Óxidos de hierro Alófanos
		Atmosférica	Aerosoles	Sal marina
Antropogénicas	Contienen C	Derivado	Derivados de la combustión	CNT (nanotubos de carbono) Nanoglóbulos, nanoesferas de forma de cebolla
		Sintetizado	Hollín	Negro de carbón Fulerenos CNT y fulerenos funcionalizados NP polietilenglicol NP funcionalizadas con drogas o algunos polipéptidos
	Inorgánica	Derivado	Derivados de la combustión	Grupo del platino
		Sintetizado	Óxidos Metales Sales Aluminosilicatos	TiO_2, SiO_2 Ag, Fe, Fosfatos de metales Zeolitas, arcillas, cerámicas.

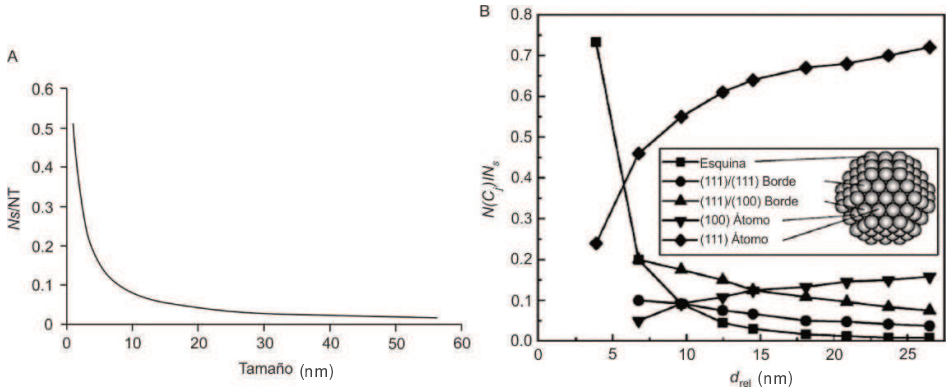


Figura 2.3 - Relación átomos de superficie y átomos totales para distintos tamaños de nanopartículas. (A) Reducción exponencial del área superficial específica en la nanoescala; (B) distribución de átomos en distintos sitios de superficie en una nanopartícula. Adaptado de Baalousha *et al.* (2014).

Una propiedad fundamental en la nanoescala es el incremento exponencial del área superficial específica, acompañado de un aumento proporcional en la cantidad de átomos superficiales en comparación con los átomos internos (Figura 2.3) (Oberdorster *et al*., 2005). Esto significa que las nanopartículas (NPs) presentan una mayor cantidad de sitios de interacción con el entorno circundante a medida que su tamaño disminuye. Otro aspecto importante relacionado con el incremento de átomos superficiales es la distribución de estos entre diferentes sitios de la superficie, como facetas, bordes y esquinas. A medida que el tamaño de las NPs disminuye, la fracción de átomos facetados se reduce, mientras que la fracción de átomos en esquinas, menos coordinados y más reactivos, aumenta significativamente (Figura 2.3) (Hvolbaek *et al*., 2007). Estos cambios en la proporción entre facetas, bordes y esquinas son más notorios en el rango de 1 a 5 nm, lo que puede llevar a distorsiones de red, formación de defectos superficiales e incluso cambios en el tipo de red en la capa superficial (Hvolbaek *et al.,* 2007).

La baja coordinación de los átomos superficiales en las NPs las diferencia significativamente de las partículas de mayor tamaño. En superficies irregulares, la falta de coordinación es aún mayor. Por lo tanto, los átomos en las esquinas generalmente tienen una mayor reactividad, seguidos por los átomos en los bordes y en la superficie del plano, lo cual es relevante para la actividad como catalizadores (Dong *et al.*, 2015; Cuenya, 2010) y debe considerarse en nanotoxicología. Por otro lado, debido a la baja estabilización debida a la baja coordinación, los átomos de borde y esquina a menudo están ausentes en cristales individuales, incluso en equilibrio termodinámico (Roduner, 2006). Además, la superficie libre de las NPs actúa como un sitio de acumulación de defectos cristalográficos, y en tamaños pequeños, la concentración de tales defectos en la superficie aumenta considerablemente.

El fenómeno conocido como confinamiento electrónico o "cuántico" ocurre cuando el tamaño de las partículas alcanza o es inferior al radio de Böhr, la longitud media del camino libre de los electrones o el comportamiento de carga (coulómbico) de los electrones. Por lo general, los efectos de tamaño "cuántico" se manifiestan en materiales cuando el tamaño de los cristalitos es menor a 10 nm, aunque también pueden ser significativos en tamaños de varias decenas de nanómetros. En estos rangos de tamaño, las propiedades electrónicas y ópticas se desvían significativamente de las de los materiales a granel. Estos efectos son la base de la reactividad catalítica de las nanopartículas de oro (AuNPs) en tamaños pequeños. El confinamiento electrónico a nanoescala se origina, en parte, porque la banda prohibida de los materiales semiconductores se incrementa a medida que el tamaño de las partículas disminuye (Klabunde *et al*., 1996).

Estas propiedades únicas los hacen adecuados para diversas aplicaciones. Los progresos realizados en el ámbito de la física, química y biología molecular han permitido expandir significativamente el conocimiento acerca de las partículas de tamaño nanométrico. Principalmente las técnicas ópticas que han permitido estudiar materiales cada vez más pequeños. Gracias a los avances científicos, también podemos crear artificialmente estas

partículas o materiales mediante técnicas de ingeniería a nivel atómico, conocidas como procesos "ascendentes" (también conocidos como *bottom-up*, por su término en inglés).

El campo de la nanotecnología está en rápido crecimiento, y numerosos productos cotidianos en el mercado ya contienen nanomateriales. Por ejemplo, se están desarrollando baterías más eficientes, recubrimientos superficiales avanzados, ropa antibacteriana, cosméticos y productos alimenticios. Además, la nanotecnología ha sido reconocida como una tecnología clave por la Comisión Europea, y se espera que desempeñe un papel crucial en el futuro crecimiento económico de dicha región (ECHA, 2022).

Como se mencionó, los nanomateriales existen en la naturaleza, como en polvos o cenizas volcánicas, y pueden ser generados involuntariamente por la actividad humana, como los escapes de automóviles o el uso de velas, por ejemplo. Por otro lado, la industria ha producido nanomateriales durante muchos años y ha encontrado diferentes aplicaciones para los mismos.

2.1 Tipos de NPs en productos de venta masiva

Algunos países o regiones del mundo han reconocido la importancia de identificar productos de consumo masivo que contengan nanomateriales. En el caso de la UE, se estableció el European Union Observatory for Nanomaterials (EUON), que elaboró un informe en 2010 conocido como el "Informe RIVM 2010". Este informe hace referencia a diversas bases de datos que contienen información sobre estos productos, como: Global New Products Database, European Consumer Organization, Netherlands National Institute for Public Health and the Environment, Consumer Products Inventory, The Project on Emerging Nanotechnologies, entre otros.

En 2010, el Inventario de Productos de Consumo (CPI, por su sigla en inglés) registró 858 productos, pero para 2014 esta cifra se había incrementado a más de 1800, los cuales se comercializaban en 32 países y eran fabricados por 622 empresas. Este inventario, generado a partir del proyecto ‘Project on Emerging Nanotechnologies’, surgió con el objetivo de incentivar la industria nanotecnológica y educar a los consumidores. El estudio de toda la información recopilada fue publicado por Vance *et al* (2015), con las principales conclusiones, en cuanto a cantidad de productos, área de aplicación, crecimiento del registro de productos que decían contar con nanotecnología, foto del producto, país de comercialización y otra información asociada a su formulación en caso de que la hubiera.

La última fecha de consulta del inventario del CPI para esta Tesis, fue en julio de 2023, donde se evidenció que no hubo nuevos registros de productos en la plataforma desde 2014, lo cual no permite comparar la evolución que hubo a través de los años. De acuerdo con Vance *et al.* (2015) se esperaba un crecimiento marcado en el empleo de nanotecnología en productos de consumo masivo y de persistir el ritmo, para el año 2020 la cifra de productos se estimaba que llegaría a los 3400, aunque se cree que el crecimiento pudo ser mayor.

El informe publicado por la Agencia Europea de Químicos (ECHA, 2022) presenta un análisis del mercado de Nanomateriales (NM) en la Unión Europea (UE), dividido en seis segmentos: óxidos metálicos, metales, nanomateriales basados en carbono, dendrímeros, nanoarcillas y nanocelulosa. Se estima que el mercado de nanomateriales en la UE en 2020 fue de 140000 toneladas, con una proyección de crecimiento del 13,9% en volumen hasta el año 2025. Además, se identificaron 1168 organizaciones relacionadas con nanomateriales, con Alemania liderando en cantidad de productores y usuarios intermedios. Los segmentos más dominantes son revestimientos, pinturas y selladores, e instrumentación y electrónica. Asimismo, se encontraron 92 nanomateriales disponibles en el mercado que no están registrados en el REACH (Regulation on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals) u otros inventarios existentes, lo que plantea incertidumbres sobre su regulación y potenciales cambios en sus propiedades.

El estudio de Vance *et al.* (2015) relevó los productos de bienes de consumo, principalmente en países de Europa y Estados Unidos. En el momento en que realizó su estudio, se encontraron 1833 productos registrados, de los cuales 443 declaraban a la nanoplata como componente, es decir un poco más del 24% del total de productos registrados, tal como se observa en la Figura 2.4. Además, el mismo estudio indica en qué tipo de matriz se encuentran esos nanomateriales, como se detalla en la Figura 2.5.

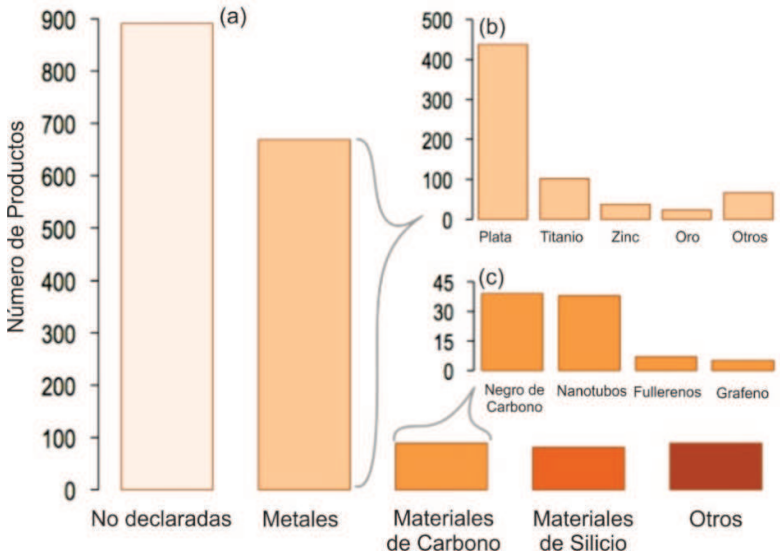


Figura 2.4 - Cantidad de productos registrados en el CPI, tipos y subtipos. Adaptado de Vance *et al*. (2015). Composición alegada de nanomateriales listados en el CPI, agrupados en 5 grandes categorías: (a) no declarada, metales (incluyendo metales y oxido de metales), materiales de carbono, materiales de silicio y otros; (b) composición elemental alegada de la categoría de metales: plata, titanio, zinc, oro y otros. (c) nanomateriales de base de carbono.

Se prevé un significativo aumento en el uso de Nanomateriales (NM) metálicos debido a la creciente demanda en productos de consumo, electrónica y fabricación, junto con una disminución en los costos de producción gracias a mejoras en los procesos de fabricación. Actualmente, la plata lidera el mercado con el 35,6% del total de nanomateriales (NM) metálicos, seguida por los quantums "dots" metálicos (QD) con un 55,1%. (ECHA, 2022).

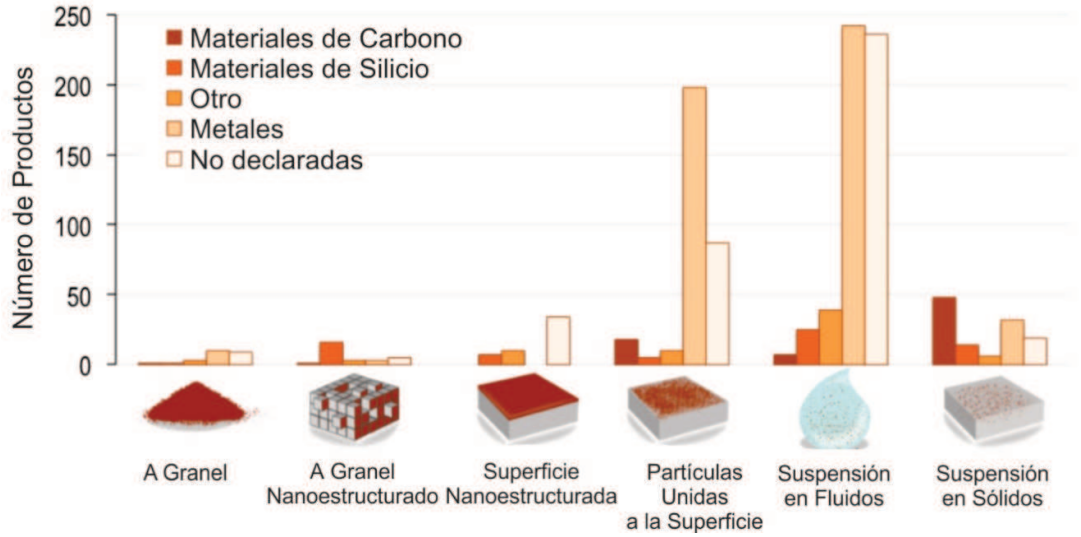


Figura 2.5 - Localización de los nanomateriales en productos de consumo. Adaptado de Vance *et al.* (2015).

El crecimiento acelerado en el uso de nanomateriales, junto con sus propiedades específicas, genera preocupaciones sobre posibles impactos en la salud y el medio ambiente. Es imperioso evaluar y gestionar adecuadamente cualquier riesgo potencial asociado con estos nuevos materiales, especialmente en relación con las modificaciones en su superficie.

En el ámbito legal, la Unión Europea (UE) ha sido pionera en emitir recomendaciones para definir los nanomateriales en base únicamente al tamaño de sus partículas constituyentes, sin tener en cuenta su peligrosidad o riesgo asociado. Esta definición abarca materiales naturales, incidentales o fabricados, y sienta las bases para la implementación de regulaciones específicas para esta categoría de materiales. Sin embargo, en ciertas áreas legislativas, la motivación para regular los nanomateriales radica en que pueden presentar propiedades distintas a las de partículas de mayor tamaño.

La cantidad de productos ofrecidos en el mercado que manifiestan contener algún tipo de nanomaterial es abrumadora, dentro de nuestro país existe una amplia variedad de productos de libre comercialización de fabricación nacional o importada. Productos de cosmética, higiene, limpieza, textiles, juguetes, electrónicos, electrodomésticos. Cabe aclarar que la manifestación de contenido de nanomateriales no asegura que así sea, ya que no hay una regulación o control que permita verificar el contenido de los mismos dentro de un producto.

El control de productos con nanomateriales en el mercado masivo es un tema que actualmente se está discutiendo en la UE y en los Estados Unidos.

2.2 Nanopartículas en el Ambiente

La presencia de nanomateriales en productos de consumo masivo, con características particulares, ha generado interés en determinar su destino en el medio ambiente. Ante el uso generalizado de estos materiales, se ha puesto en foco en las posibles vías por las cuales pueden llegar al medio ambiente y se han evaluado los impactos que generan. Para evaluar los riesgos de estos materiales en el medio ambiente, es necesario comprender su movilidad, reactividad, toxicidad ecológica y persistencia (Nowack & Bucheli, 2007). En particular, se ha investigado su comportamiento en los efluentes y dentro de las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), ya que estas son rutas comunes para el destino de estos contaminantes emergentes (Gottschalk *et al*., 2009; Brar *et al.,* 2010; Tiede *et al*., 2012; Siripattanakul-Raptpukdi & Fürhacker, 2014).

Como se mostró anteriormente los nanomateriales (NMs) pueden estar presentes en diferentes estados, ya sea como entidades libres, fijas o agregadas (ver Figura 2.6). Los NMs libres son dispersos e individuales y son las llamadas nanopartículas (NPs). Los agregados son asociaciones de NMs que forman una estructura similar a una red debido a las propiedades fisicoquímicas del medio que los contiene y de los propios materiales. Los NMs fijos son aquellos incorporados en productos como chips de computadora, raquetas y pelotas de tenis.

Las NPs libres tienen más probabilidades de ser transportadas (si se liberan) dentro y entre los compartimentos ambientales en comparación con los NMs agregados y fijos. Por lo tanto, las NPs libres representan un mayor riesgo para la salud humana y el medio ambiente debido a la probable mayor exposición y dispersión más amplia (Baalousha *et al*., 2014).

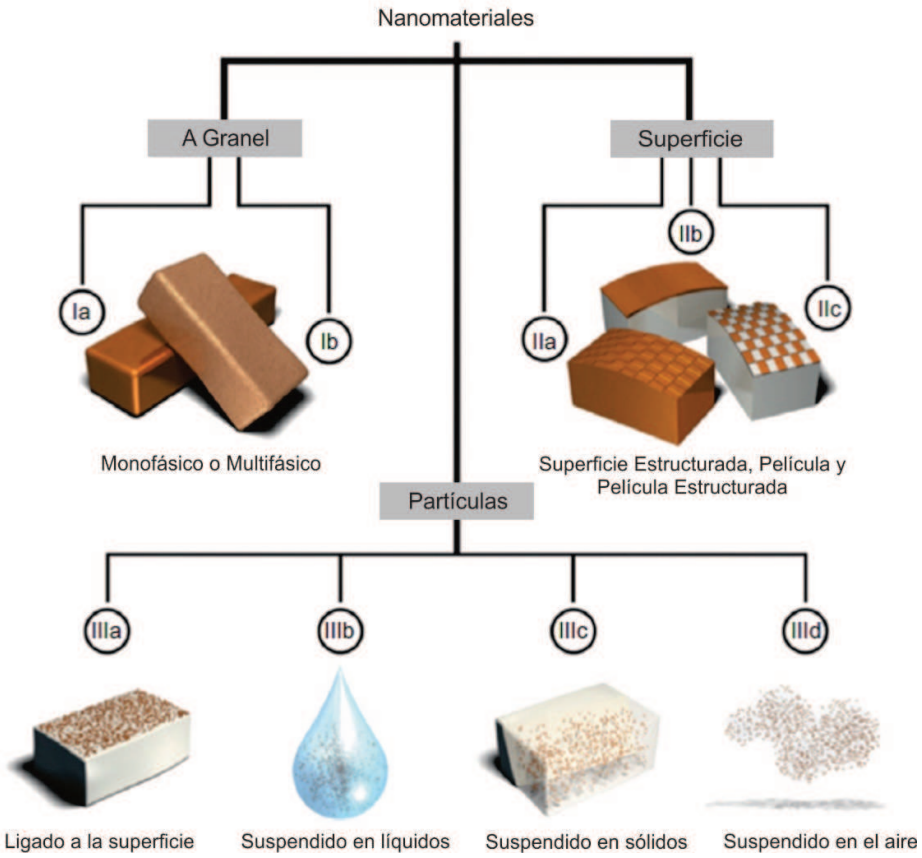


Figura 2.6 - Categorización de NMs de acuerdo a la localización de la nanoestructura en el material. Adaptado de Baalousha *et al.* (2014).

2.3 Tipos de NPs que podemos encontrar en aguas residuales

Muchos autores han intentado estimar la concentración de nanomateriales sintéticos que pueden llegar el medioambiente. Algunas publicaciones de estimaciones de las concentraciones de NMs que ingresan al medioambiente (PEC, por su sigla en inglés, Predicted Environmental Concentrations), son las siguientes:

- Mueller & Nowack (2008) utilizaron un análisis de flujo para determinar los PEC de AgNPs, TiO2 NPs y nanotubos de carbono (CNTs). Se modeló la cantidad de nanomaterial sintetizados (ENMs, por su sigla en inglés) siguiendo el uso de los productos basándose en la producción de ENM, a través de asumir ciertas fracciones que ingresaban a PTARs y plantas incineradoras que alcanzaban aire, agua y suelo.
- Gottschalk *et al*., (2009) y Gottschalk & Nowack (2011), determinaron los PECs para AgNPs, TiO2 NP y ZnO NPs utilizando métodos acoplados de flujo de material probabilístico con información temporal y geográfica para alcanzar una estimación con mayor resolución de los ENMs liberados.

- Tiede *et al*. (2012), realizaron una estimación de concentraciones de distintas NPs que pudieran llegar a las plantas de tratamiento de agua potable, para lo cual consideraron el paso intermedio de los efluentes municipales por las PTARs.
- Hendren *et al.* (2013), combinaron datos de laboratorio de la separación de AgNPs en aguas residuales junto con simulaciones del tratamiento de aguas residuales por el método Monte Carlo, para obtener estimaciones probabilísticas de NPs en PTARs y biosólidos.
- Marcoux *et al.* (2013), estos autores realizaron una revisión de nanopartículas como contaminantes emergentes y su presencia en aguas residuales.
- Keller *et al*. (2013); Keller & Lazareva (2014), realizaron estimaciones de liberación de NPs a escala global, regional y local.

El objetivo de los trabajos antes mencionados fue el de estimar concentraciones ambientales estimadas (PEC), o tasas de emisión en función de las tasas de generación de productos con nanomateriales en su composición, para eventualmente poder realizar evaluaciones de riesgo.

2.4 Transformaciones de NPs en el ambiente

Como se mencionó anteriormente, el tamaño extremadamente pequeño de las NPs, se traduce en una gran proporción de sus átomos en la superficie, lo que puede resultar en nuevas propiedades o reactividad comparado a materiales de mayor tamaño con la misma composición química. La alta reactividad de las NPs, ya sea por su alta relación superficie/volumen o reactividad única, implica que estos materiales se transformarán rápidamente en el medio ambiente, o actuarán como catalizadores (sin transformarse).

Para poder evaluar las implicancias de las NPs en la salud humana y en el medio ambiente, se requiere un entendimiento de las rutas de exposición potenciales y los efectos toxicológicos a la exposición aguda o crónica. Muchas de las investigaciones se llevaron a cabo para determinar el destino, transporte y las propiedades tóxicas de las NPs, pero enfocados en aquellas originales o de laboratorio, en los que no se evalúa el comportamiento, destino, transporte y/o propiedades de las NPs alteradas o modificadas (subproductos).

La sulfuración de muchas NPs de metales u óxidos de metales cambian su estado de agregación, su química superficial y su carga, así como su habilidad para liberar iones tóxicos como Ag+ (Levard *et al.,* 2012), y por lo tanto, cambia también su toxicidad y persistencia. Por ejemplo, la interacción entre NPs de oro y sustancias húmicas (HS) incluyendo a la materia orgánica natural (NOM) resulta en un recubrimiento de NPs a nano escala, lo que da como resultado una mayor estabilidad coloidal a pH bajo. Este proceso de recubrimiento es análogo a la formación de proteínas coronas en sistemas mamíferos que afecta drásticamente la agregación, deposición, y las propiedades tóxicas (Louie *et al*., 2014).

Aún existe un gran desconocimiento acerca del tipo, velocidad y alcance de las transformaciones en el ambiente y en los sistemas biológicos. Por lo tanto, hay una gran incertidumbre en cuanto al impacto de esas transformaciones en el destino, transporte y toxicidad de las NPs. Los elementos críticos de interacción con las NPs o NMs que afectan su exposición, riesgo, reactividad, persistencia, biodisponibilidad o bioconcentración y toxicidad, incluyen los procesos de transformación físicos, químicos y biológicos.

2.5 Publicaciones científicas

Junto con el crecimiento en cuanto a producción y utilización de nanomateriales, el volumen de publicaciones realizadas sobre nanopartículas ha crecido de manera exponencial desde el año 2000. En la Figura 2.7 se pueden observar la cantidad de publicaciones por año desde 2000 a 2022.

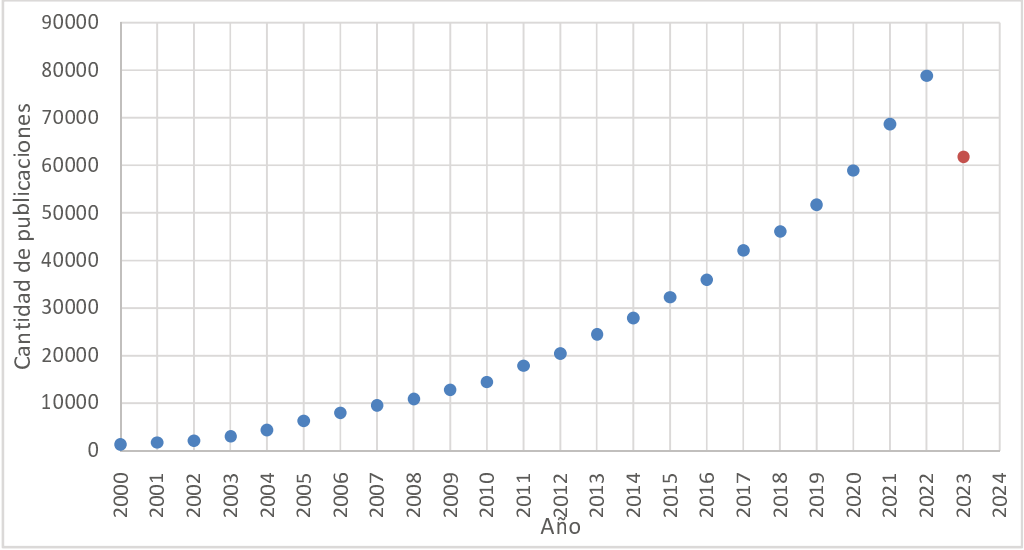


Figura 2.7 - Cantidad de publicaciones de nanopartículas entre 2000 y 2022. En rojo se ve lo publicado hasta julio de 2023. Obtenido de Science Direct (2023).

El primer foco de interés relacionado a lo ambiental, estuvo puesto a nivel mundial en el comportamiento y el destino de las nanopartículas en el medio ambiente, Figura 2.8. Uno de los trabajos más completos acerca del tema es el de Hendre *et al.* (2013), quienes propusieron un diagrama de flujo para las NPs en el medio ambiente, donde se indican como últimos sumideros los suelos y los cuerpos de agua, coincidiendo con los sumideros de las líneas sólidas y líquidas de las PTARs. Es decir, aquello que sucede en las plantas de tratamiento de efluentes es de especial interés para evaluar el riesgo que suponen las nanopartículas para el medio ambiente.

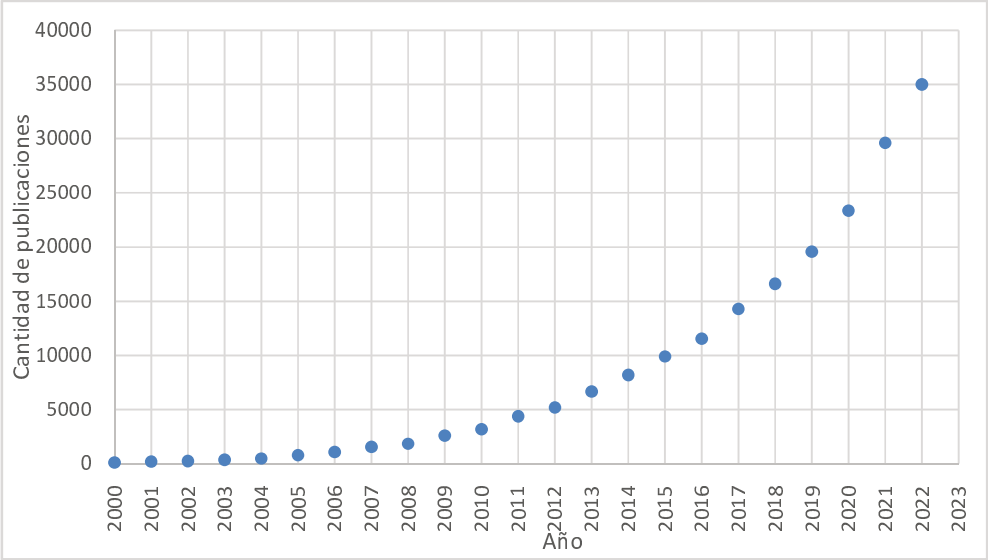


Figura 2.8 - Cantidad de publicaciones por año relacionadas a nanopartículas en el medio ambiente desde 2000 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023).

A pesar de la importancia de la evaluación del comportamiento en plantas de tratamiento de efluentes como intermediarias antes del vuelco de los vertidos y de los barros de las mismas, la cantidad de publicaciones que hacen mención de este tema es muy baja comparado a la cantidad total de publicaciones relacionadas a nanopartículas. En la Figura 2.9 se muestran la cantidad de publicaciones por año calendario desde 2005 a 2022 (ya que fue el registro encontrado) y en la Figura 2.10 se puede ver un gráfico de la proporción de los mismos respecto al total de publicaciones encontradas sobre nanopartículas. Es de destacar, sin embargo, que la proporción de publicaciones relacionadas a nanopartículas en PTARs, ha ido aumentando a lo largo del período analizado, aunque no alcanza el 1%.

Cabe aclarar que no se pudo hacer distinción en la búsqueda en relación al tipo de trabajo sobre nanopartículas y plantas de tratamiento de efluentes, puesto que en algunos casos se relacionaban a tecnologías aplicadas para la descontaminación o el tratamiento de los efluentes, y en otros se trataba sobre el comportamiento de las NPs dentro de las plantas como si fueran un contaminante más. Por lo cual es de esperar que la cantidad de publicaciones relacionadas al tema de esta Tesis sea aún menor que lo observado en los gráficos.

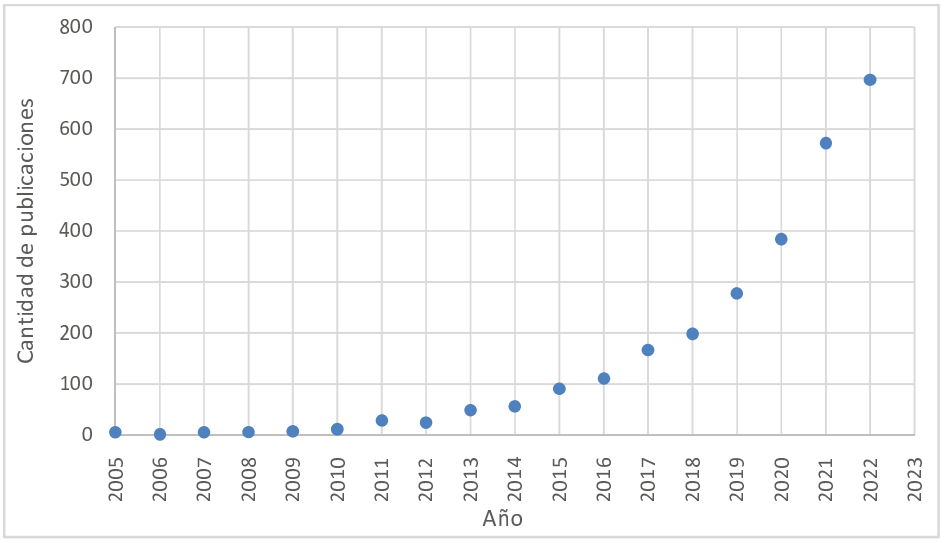


Figura 2.9 - Cantidad de publicaciones sobre nanopartículas en Plantas de Tratamiento de Efluentes desde 2005 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023).

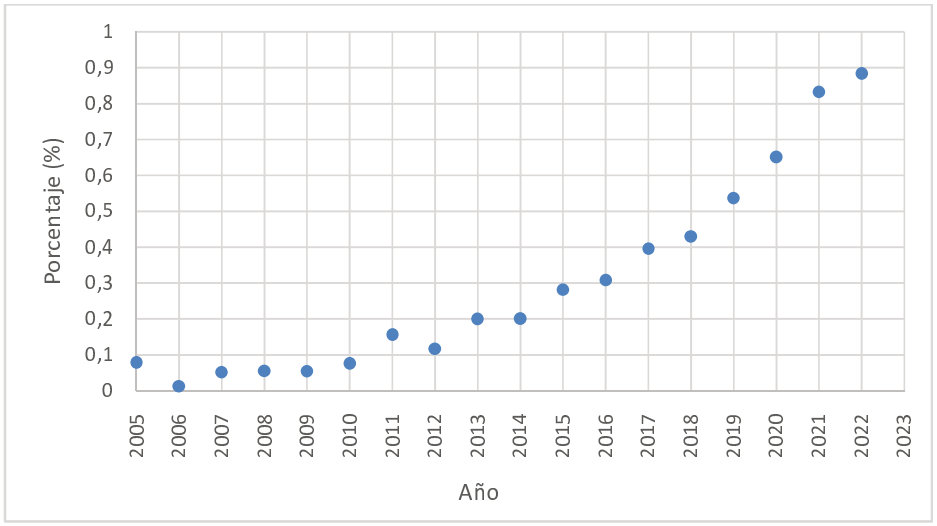


Figura 2.10 - Porcentaje de publicaciones sobre nanopartículas en plantas de tratamiento de efluentes respecto al total de publicaciones sobre nanopartículas, desde 2005 a 2022. Obtenido de Science Direct (2023).

2.6 Nanotecnología en Argentina

En Argentina, la nanotecnología ha experimentado un notable crecimiento y desarrollo en los últimos años. Desde el 2004, se han implementado diversas iniciativas y programas para fomentar la investigación y aplicación de las nanopartículas en el país.

En el 2004, la ex Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva (SECyT) estableció el Programa de Áreas de Vacancia, dando lugar a las primeras cuatro redes de Nanotecnología en Argentina. Posteriormente, en el 2005, se fundó la Fundación Argentina

de Nanotecnología (FAN) y el Centro Argentino Brasileño de Nanociencias y Nanotecnologías. En el marco del Plan Estratégico Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación "Bicentenario" (2006-2010), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Agencia) implementó el Programa de Áreas Estratégicas, enfocado específicamente en la Nanotecnología. Durante este período, se obtuvo un significativo apoyo financiero para la investigación en esta área. Entre los años 2000 y 2008, el Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) aprobó más de 160 proyectos con una inversión de 56 millones de pesos (u$s 16.000.000). Asimismo, en los años 2009 y 2010, el Fondo Argentino Sectorial (FONARSEC) FS NANO 2010 financió 8 proyectos productivos de asociaciones público-privadas por un monto cercano a los 75 millones de pesos (u$s 18.750.000).

La nanotecnología ha sido reconocida como una tecnología prioritaria en el Plan Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación "Argentina Innovadora 2020", presentado en el 2012. En ese mismo año, el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva llevó a cabo una encuesta a 42 empresas y 239 becarios e investigadores en el área de I+D de nanotecnología en Argentina, obteniendo 23 respuestas de empresas y 81 de investigadores.

Un importante avance en el mapeo del sector ocurrió en el 2015, cuando el IADE - Instituto Argentino para el Desarrollo Económico - publicó un listado con la densidad de empresas vinculadas a la nanotecnología a nivel nacional, identificando un total de 58 empresas. Entre ellas se destacaba Nanotek SA (hoy radicada en la provincia de Buenos Aires), con sede en el parque tecnológico de CONICET en Santa Fe y actualmente se suma otra empresa en el mismo parque tecnológico, llamada Lipomize. Este panorama evidencia el creciente interés y compromiso de Argentina en la investigación, desarrollo y aplicación de las nanopartículas.

En la actualidad, la Fundación Argentina de Nanotecnología (FAN), respaldada por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Nación de la República Argentina, tiene como misión impulsar y difundir proyectos y emprendimientos en el campo de la nanotecnología en diversos sectores de la sociedad argentina. Su objetivo central es crear un ambiente propicio para el desarrollo de estas tecnologías en el país y promover la colaboración entre los diferentes actores involucrados.

El ecosistema nanotecnológico argentino, según los registros de la FAN, está compuesto por una amplia gama de participantes que contribuyen en distintas etapas de la innovación. Universidades, redes, incubadoras, aceleradoras y Unidades de Vinculación Tecnológica desempeñan un papel fundamental en el impulso de la nanotecnología en Argentina.

En el ámbito de la investigación, se han identificado 335 grupos en el país, distribuidos en 91 institutos de ciencia y tecnología, que trabajan en diversas líneas dentro del campo de la nanotecnología, ver Figura 2.11. Estas investigaciones abarcan aplicaciones en materiales, medicina, electrónica, ambiente, energía, alimentos, agroindustria, textil, entre otras áreas.

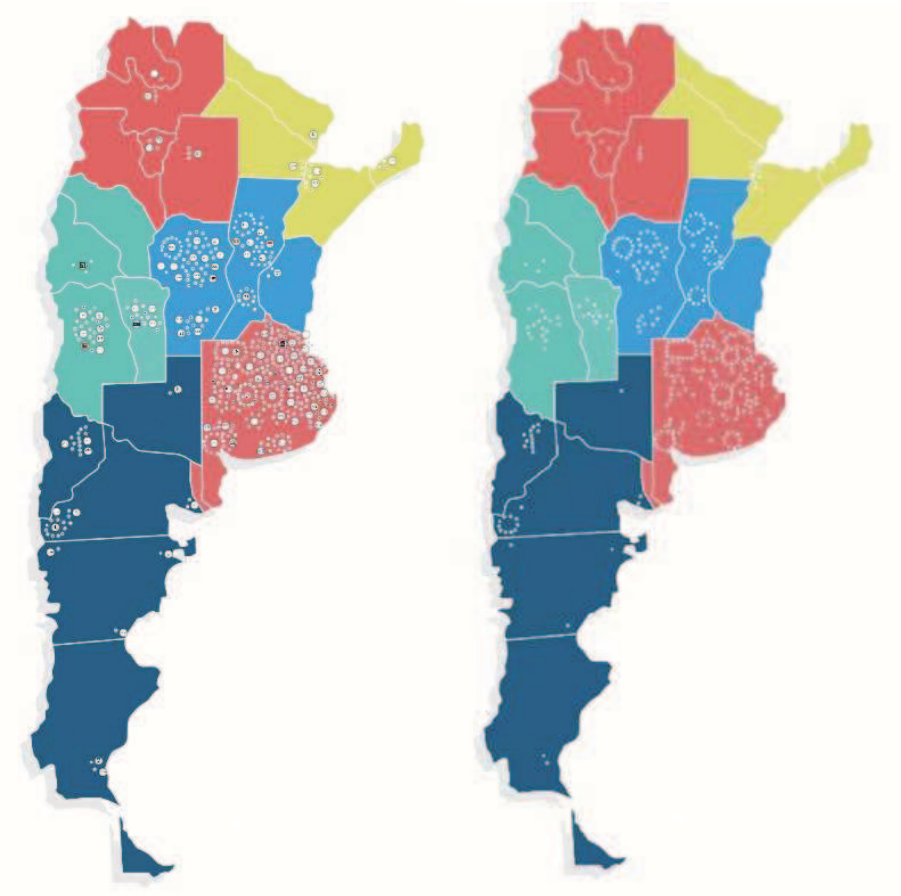


Figura 2.11 - (A) Grupos de investigación, instituciones, incubadoras, empresas, universidades, organismos estatales y aceleradoras; (B) Grupos de Investigación. Tomado de Mapa Nano (2023).

Según el relevamiento realizado por la FAN para el Mapa Nano, que se encuentra disponible en su página web, se estima que hay un total de 2808 profesionales dedicados a la nanotecnología en Argentina, de los cuales 2090 son investigadores e investigadoras, y 718 son becarios, becarias y personal de apoyo. Es destacable que el 50,28% de estos profesionales son mujeres (1412), mientras que el 49,72% son hombres (1396). La información más actualizada sobre la nanotecnología en Argentina se encuentra en la página web de la FAN.

Actualmente no existe legislación o guías nacionales, que versen sobre la nanotecnología o nanopartículas en cuanto a su regulación, para usos de las mismas en productos de venta masiva, tanto nacionales como importados, ni respecto de sus límites deseables en efluentes líquidos o barros de plantas de tratamiento de efluentes municipales o industriales. La incorporación de contaminante emergentes como lo son las nanopartículas, compuestos moleculares (como fármacos) o micro y nanoplásticos, es un pendiente a nivel nacional. Hasta la actualidad, solo se ha conseguido en casos puntales que se comience a dar importancia a los mismos.

Referencias

Auffan, M., Rose, J., Bottero, J.Y., Lowry, G.V., Jolivet, J.P., Wiesner, M.R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol*. 4 (10), 634–641.

Baalousha, Mohammed; How,William; Valsami-Jones,Eugenia y Lead Jamie R. (2014) - Frontiers of Nanoscience. Vol 7. *Nanoscience and the Environment*. *Chapter 1: Overview of EnvironmentalNanoscience.*

Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts. In *Waste Management* (Vol. 30, Issue 3, pp. 504–520). https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012

CPI. Consumer Products Inventory (2015). The Project on Emerging Nanotechnologies. Disponible en: http://www.nanotechproject.org/cpi.

Cuenya B.R. (2010). Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. Thin Solid Films; 518:3127–3150. doi: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.

DiscoverNano, 2014. DiscoverNano

Dong X.Y., Gao Z.W., Yang K.F., Zhang W.Q., Xu L.W. (2015). Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. Catal. Sci. Technol.; 5:2554–2574. doi: 10.1039/C5CY00285K.

ECHA- European Chemical Agency (2016). https://echa.europa.eu/

ECHA- European Chemical Agency (2022). Study of the EU market for nanomaterials, including substances, uses, volumes and key operators. ISBN: 978-92-9468-177-5. doi: 10.2823/680824.

Fabrega, J., Fawcett, S. R., Renshaw, J. C., & Lead, J. R. (2009). Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7285–7290. https://doi.org/Doi 10.1021/Es803259g

Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R. W., & Nowack, B. (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology*, *43*(24), 9216–9222. https://doi.org/10.1021/es9015553

Gottschalk, F., Nowack, B. (2011). The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit*. 13 (5), 1145–1155.

Hendren, C. O., Badireddy, A. R., Casman, E., & Wiesner, M. R. (2013). Modeling nanomaterial fate in wastewater treatment: Monte Carlo simulation of silver nanoparticles (nano-Ag). *Science of the Total Environment*, *449*, 418–425. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.078

Hvolbaek, B., Janssens, T.V.W., Clausen, B.S., Falsig, H., Christensen, C.H., N_rskov, J.K. (2007). Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today* 2 (4), 14–18.

Keller, A.A., McFerran, S., Lazareva, A. & Suh S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J Nanopart Research* 15, 1692. https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4

Keller A. A. & Lazareva A. (2014). Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local. *Environmental Science & Technology Letters* 1 (1), 65-70. DOI: 10.1021/ez400106t

Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., Zhang, D. (1996). Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem*. 100 (30), 12142–12153.

Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., & Brown, G. E. (2012). Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity. *Environmental Science and Technology*, *46*(13), 6900–6914. https://doi.org/10.1021/es2037405

Louie, S. M., Ma, R., & Lowry, G. V. (2014). Transformations of Nanomaterials in the Environment. In *Frontiers of Nanoscience* (1st ed., Vol. 7). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099408-6.00002-5

Mapa Nano (2023). https://kumu.io/-/663353#map-jnrWn6qO, consultado el 21/07/2023.

Marcoux, M. A., Matias, M., Olivier, F., & Keck, G. (2013). Review and prospect of emerging contaminants in waste - key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: general aspects and focus on nanoparticles. *Waste Management (New York, N.Y.)*, *33*(11), 2147–2156. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.06.022

Mueller, N.C., Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42 (12), 4447–4453.

NNI, National Nanotechnology Initiative (2018). Reporte por The National Science and Technology Council, Committee on Technology (COT) - Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology (NSET).

Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, *150*(1), 5–22. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006

Oberdorster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect*. 113 (7), 823–839.

Reibold, M., Paufler, P., Levin, A.A., Kochmann, W., Patzke, N., Meyer, D.C. (2006). Materials: carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* 444 (7117), 286

Roduner, E. (2006). Size matters: why NMs are different. Chem. Soc. Rev. 35 (7), 583–592.

Science Direct (2023). https://www.sciencedirect.com/

Siripattanakul-Ratpukdi, S., & Fürhacker, M. (2014). Review: Issues of Silver Nanoparticles in Engineered Environmental Treatment Systems. Water, Air, & Soil Pollution, 225(4), 1939. https://doi.org/10.1007/s11270-014-1939-4.

Tiede, K., Westerhoff, P., Hansen, S. F., Fern, G. J., Hankin, S. M., Aitken, R. J., Chaudhry, Q., & Boxall, A. B. A. (2012). Review of the Risks Posed to Drinking Water by Man-Made Nanoparticels. FERA, UK. http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/DWI70_2_246.pdf

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella, M. F., Jr., Rejeski, D. and Hull, M. S. (2015) Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. Beilstein *Journal of Nanotechnology*, 6, 1769-1780. http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.6.181

Capítulo 3: Nanopartículas de Plata (AgNPs)

Las nanopartículas de plata (AgNPs), que pertenecen al grupo de nanopartículas de metales, presentan un uso extendido en varios tipos de bienes de consumo, principalmente por sus propiedades biocidas relacionadas con el ión plata (Ag^{+}) pero también como conductor eléctrico, moneda, ornamental, por dar algunos ejemplos (Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker, 2014). Estas AgNPs han sido ampliamente utilizadas en distintos tipos de productos. En la Tabla 3.1 se listan algunas de estas aplicaciones y/o tipos de productos domésticos o de uso especializado.

Tabla 3.1 - Aplicaciones de nanopartículas de plata en distintos productos.

Productos de uso cotidiano	**Referencias**
Productos médicos domésticos (ej.: vendas)	Benn y Westerhoff (2008); Blaser et al. (2008); Chandhry et al. (2008); Kokuna et al. (2010); Reidy et al. (2013)
Vestimenta	
Cosméticos	
Plásticos (ej.: contenedores de alimento)	
Pinturas	
Productos médicos	
Textiles (ej.: apósitos para quemaduras infectadas, cicatrización)	Arvizo et al. (2012); Atiyeh et al. (2000); Tian et al. (2007); Chen y Schlumesener (2008); Rai et al. (2009); Chaloupka et al. (2010); Reidy et al. (2013).
Esterilización de artefactos	
Esterilización de equipamiento médico	
Terapia tumoral	
Implantes cardiovasculares	
Aplicaciones Industriales	
Sensores	Rai et al. (2009); Abou El Nour et al. (2010); Arvizo et al. (2012).
Componentes en biosensores	Mc Farland et al. (2003); Zheng et al. (2008); Ren et al. (2005).
Aplicaciones en tratamiento de aguas y efluentes	
Remoción de pesticidas y bacterias	Lv et al. (2009); Wu et al. (2010); Dankovich & Gray (2011); Manimegalai et al. (2011).

Actualmente la nanoplata es el nanomaterial más utilizado en una amplia gama de productos de consumo masivo (Vance *et al.*, 2015). Está disponible un número cada vez mayor de productos que contienen nanoplata, incluidos cosméticos y productos de cuidado personal, alimentos, pinturas y revestimientos antimicrobianos, superficies y materiales de embalaje higiénicos, aplicaciones médicas, etc. La plata se ha promocionado como antimicrobiano altamente efectivo, como un desodorante de confianza y un suplemento de salud

promocionado, superando a todos los demás nanomateriales actualmente utilizado en una gran variedad de sectores de consumo (Tiede *et al*., 2012).

En general el tipo de nanopartículas (NPs) de metales y óxidos metálicos tienen una configuración que involucra sólo al material en sí o una estructura de núcleo-recubrimiento (core-shell). Las AgNPs no son la excepción y están formadas generalmente por un núcleo de Ag metálica (Ag^0) de tamaños y formas diversas (vara, esfera, cubo, plana triangular, etc.) y un recubrimiento orgánico de peso molecular y grupos funcionales variados (Levard *et al*., 2012), tal como se muestra en la Figura 3.1.

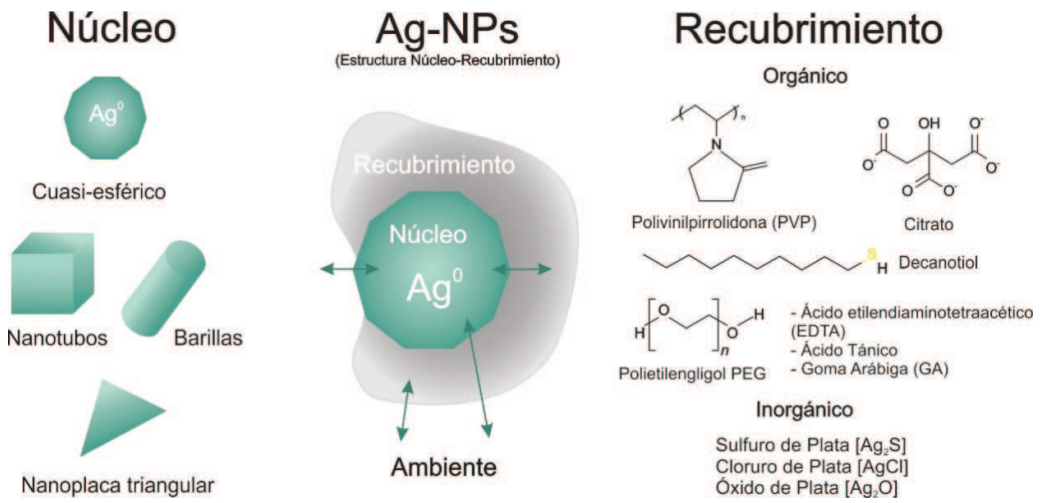


Figura 3.1 - Estructura de AgNPs típica. Las flechas dobles en el gráfico representan las reacciones que podrían ocurrir entre el núcleo o el recubrimiento con el ambiente y también en la interface entre el núcleo y el recubrimiento. Adaptado de Levard *et al*. (2012).

El recubrimiento puede ser un compuesto inorgánico sintetizado o un compuesto orgánico, como en la mayoría de las NPs sintéticas. En el caso de los recubrimientos de compuestos orgánicos, estos pueden ser surfactantes o poliméricos, que proveen estabilización electrostática o estérica, impidiendo la agregación (Phenrat *et al*., 2008), o también pueden ofrecer una funcionalidad o propiedades afines para adosarse a un blanco específico (Farokhzad *et al*., 2004).

Es importante destacar que cuando se habla de NPs en suspensión (coloidal), o dispersión de NPs, y se hace mención al diámetro de partícula, no se trata de un tamaño de partícula homogéneo, sino que consiste en una distribución de tamaño de partículas, donde el diámetro reportado es el de mayor probabilidad de localizar. En la Figura 3.2 se pueden observar las distribuciones de tamaño de partículas, realizadas por distintos autores, para las dispersiones acuosas utilizadas en sus experimentos. En las Figuras 3.2.a, 3.2.b, 3.2.c y 3.2.d, se puede observar imágenes TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), mientras que en las Figuras 3.2.e, 3.2.f, 3.2.g y 3.2.h, se muestra la distribución de tamaño de partículas por

dispersión de luz dinámica, DLS (Dynamic Light Scattering, en inglés). Por su parte, en las Figuras 3.2.i, 3.2.j, 3.2.k y 3.2.l, se observa el espectro de absorción en UV-vis de una dispersión de AgNPs en agua destilada, patrón de difracción de rayos-X y distribución de tamaño de partículas en términos del porcentaje en volumen. (Liu & Hurt, 2010; Zhang *et al.*, 2011).

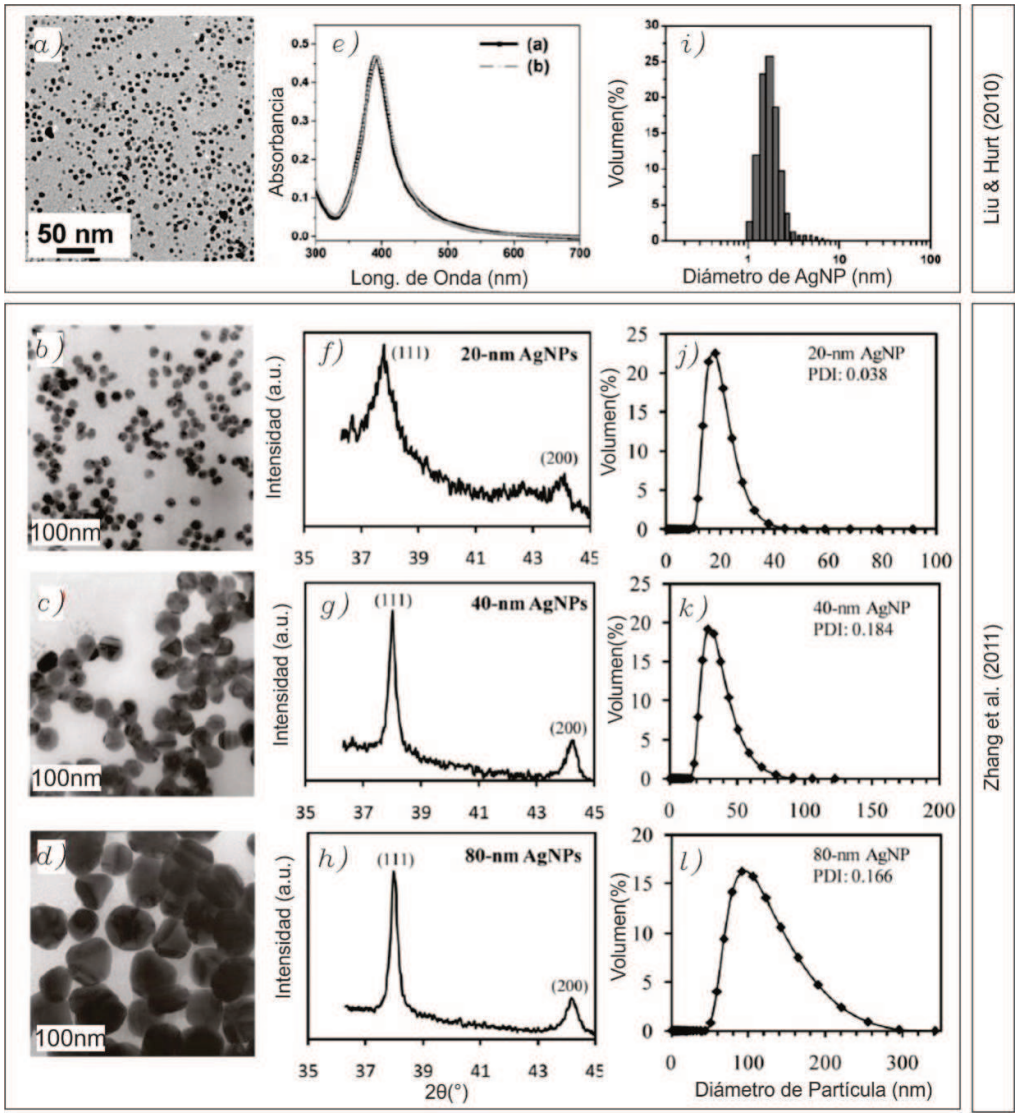


Figura 3.2 - Morfología, distribución de tamaños de AgNPs, espectros de absorción de UV-vis y patrón de difracción de rayos-X. Adaptado de Liu & Hurt (2010) y Zhang *et al.* (2011). a), b), c), d) imágenes TEM de AgNPs de 2, 20, 40 y 80 nm, respectivamente; (e) absorción de espectro UV-vis de AgNPs suspendidas en agua destilada e)(a) recién realizada la suspensión, e)(b) luego de 5 meses de almacenada a 4°C, el pico de absorbancia a 390 nm permanece invariable, indicando la estabilidad del tamaño y la forma de las AgNPs en la suspensión. f), g), h), patrón de difracción de rayos X; i), j), k), l) distribución de tamaño in situ por DLS.

3.1 Toxicidad de las AgNPs

En general, se cree que la plata es de baja toxicidad para los humanos, aunque se han informado varios casos de argiria (pigmentación irreversible de la piel) y/o argirosis (pigmentación irreversible de los ojos). Por otro lado, diversos autores (Chang *et al*., 2006; Mirsattari *et al*., 2004) informaron una muerte que probablemente involucró neurotoxicidad después de la ingestión crónica de plata coloidal. También se ha reportado que la plata es altamente tóxica para algunos organismos acuáticos (Navarro *et al*., 2008) y que como biocida también puede dañar o alterar las comunidades microbianas beneficiosas en el medio ambiente (Panyala *et al*., 2008; Fabrega *et al*., 2009). Además, se sabe que la plata se bioacumula en el fitoplancton y algunos invertebrados marinos (Fisher *et al*., 1984; Ratte, 1999), y se ha demostrado que es tóxica para los embriones de pez cebra en concentraciones tan bajas como 10 ng/L (Yeo & Kang, 2008). Gran parte de los datos sobre la ecotoxicidad de la plata provienen de investigaciones anteriores a la era de la nanofabricación (Fisher *et al.*, 1984; Morgan *et al*., 1997; Gould & Maclnnes, 1977). Estos estudios se enfocaron en Ag^{+} y sus complejos en lugar de abordar las nanopartículas de plata (AgNPs).

Diversos trabajos han estudiado la toxicidad de las AgNPs en células microbianas, plantas o animales (Lok *et al*., 2006; Choi *et al*., 2008; Damm *et al*., 2008; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Guzmán *et al*., 2012; Lapresta-Fernández *et al*., 2012). Las AgNPs pueden dañar las células por sí mismas o a través de Ag^{+} y/o especies reactivas de oxígeno (ROS) como resultado de la oxidación de AgNP (Choi *et al*., 2008; Asharani *et al*., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

Las nanopartículas de plata (AgNPs) pueden adherirse a la membrana celular, penetrar y dañar las células. Esta acción varía según la especie microbiana. En su mayoría, las bacterias Gram-positivas presentan una mayor resistencia a las AgNPs en comparación con las bacterias Gram-negativas (Jung *et al*., 2008; Guzmán *et al*., 2012). Los resultados previos sugirieron que las bacterias Gram-positivas poseían una capa de peptidoglicano mucho más gruesa en la superficie celular que las bacterias Gram-negativas, lo que resultaba en una alta tolerancia a la toxicidad de las AgNPs (Jung *et al*., 2008; Guzmán *et al*., 2012). La plata (AgNPs y Ag^{+}) tiende a unirse/adherirse a proteínas que contienen azufre en la superficie celular (Morones *et al*., 2005; Hwang *et al*., 2008). Otra explicación se relaciona con la fuerza electrostática atractiva (Raffi *et al*., 2008; Dasari & Hwang 2010). Las partículas cargadas positivamente pueden adherirse fácilmente a las células microbianas que normalmente están cargadas negativamente. Luego, las partículas interactúan con la membrana celular y causan rupturas en las paredes y membranas. Posteriormente, una porción del contenido celular desaparece (Smetana *et al*., 2008).

Los iones de plata también pueden interactuar con enzimas involucradas en la respiración de las células microbianas (Marambio-Jones & Hoek, 2010; Lapresta-Fernández *et al*., 2012). La plata tiene una alta afinidad por reaccionar con grupos tiol (-SH) de proteínas respiratorias

ubicadas en la membrana celular (Durán *et al*., 2010a, b; Marambio-Jones & Hoek, 2010). Los iones de plata también pueden inhibir la síntesis de ATP, la captación de fosfato y aumentar la mutación del ADN. Los ROS pueden inducir estrés oxidativo intracelular (Yang *et al*., 2013). Además, los radicales libres pueden dañar los lípidos de la membrana, lo que resulta en la ruptura de la membrana, el mal funcionamiento de las proteínas y el daño del ADN (Mendis *et al*., 2005; Nel *et al*., 2006; Choi *et al*., 2008; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

Aunque las AgNPs tienen la tendencia de disolverse en soluciones acuosas, la proporción de Ag^+ disuelto varía de un 0,1 % a más del 90 % de la disolución (Lok *et al.*, 2007; Choi *et al.*, 2008; Liu y Hurt, 2010; Sotiriou & Pratsinis, 2010; Hou *et al.*, 2012; Dobias & Bernier-Latmani, 2013). La tasa de disolución de la plata depende de varios factores, incluyendo el tamaño de las partículas, la superficie de las partículas y las condiciones ambientales como el pH o la concentración de sales. Algunos trabajos reportaron una baja disolución de Ag (0,1 % a 4,0 % del total de Ag) y encontraron que la toxicidad de las AgNPs era mayor que la del Ag^+ (Lok *et al.*, 2007; Choi *et al.*, 2008; Liu & Hurt, 2010; Hou *et al.*, 2012). La comparación de la toxicidad de las AgNPs con el Ag^+ fue inconsistente. Por ejemplo, Lok *et al.* (2007) encontró que la toxicidad de las AgNPs en *Escherichia coli* (*E. coli*) era aproximadamente 1000 veces mayor que la del Ag^+, mientras que Choi *et al.* (2008) informó que la toxicidad de las AgNPs en microorganismos nitrificantes era el doble que la del Ag^+. Sin embargo, esta información claramente indicó que las AgNPs en sí también eran tóxicas para los microorganismos.

Contrariamente, otros estudios han presentado que la toxicidad de las AgNPs se debía únicamente al Ag^+ (Navarro *et al*., 2008; Sotiriou & Pratsinis, 2010; Levard *et al*., 2012; Yang *et al*., 2013). Dado que las AgNPs podrían afectar la superficie celular y sus componentes, el Ag^+ también puede reaccionar dentro de las células. La diferencia en los resultados podría deberse a una alta disolución de Ag (hasta un 90 %) que tuvo lugar en estos últimos casos, lo que resultó en una toxicidad insignificante de las AgNPs. Hasta el momento, se ha demostrado mediante imágenes microscópicas que el mecanismo de toxicidad directa de las AgNPs proviene del daño a la superficie celular. No se han propuesto mecanismos exactos de acción en los genes funcionales (o proteínas) involucrados en la toxicidad directa de las AgNPs ni en los mecanismos de resistencia. Aún deben realizarse trabajos continuos sobre estos mecanismos en los microorganismos. Algunos microorganismos (como *Salmonella sp.* y *Chromobacterium violaceum*) pueden tolerar naturalmente algunas sustancias tóxicas como las AgNPs y el Ag^+ (Durán *et al*., 2010a, b; Marambio-Jones & Hoek, 2010). La mayoría de los trabajos que involucraban cultivos resistentes a las AgNPs (como *Fusarium*, *Enterobacteria*, *Pseudomonas*, *Cyanobacteria*, *Bacillus*, *Aspergillus* y *Geobacter*) se centraron en el uso de cepas para la biosíntesis de las AgNPs (Parikh *et al*., 2008; Suresh *et al*., 2010; Saravanan *et al*., 2011). La mayoría de los trabajos que enfatizaban en el mecanismo de resistencia a la plata se centraban en el ión plata Ag^+ (Gupta *et al*., 2001;

Silver, 2003). La resistencia al Ag^+ estaba codificada tanto en genes cromosómicos como plasmídicos, como las series de genes sil y agr en *Salmonella sp.* y *E. coli*, respectivamente. Estos microorganismos expulsaban el Ag^+ al bombear H^+ hacia las células, lo que confería propiedades resistentes al Ag^+. Este mecanismo presentado debería aplicarse a la disolución del Ag^+ a partir de las AgNPs. Se han publicados algunos artículos que se centran en las AgNPs (en forma de partículas) y el mecanismo de resistencia celular (Khan *et al*., 2011; Giao *et al*., 2012; Miller *et al*., 2013). Estos trabajos encontraron que los microorganismos podrían tolerar las AgNPs probablemente debido a la protección física de las sustancias exopoliméricas (EPS) provenientes de las células. En términos del mecanismo biológico molecular, no se encontró un impacto sustancial de las AgNPs en los genes de resistencia a los antibióticos en un digestor anaeróbico en California, EE. UU. (Miller *et al*., 2013). Sin embargo, numerosos factores podrían influir en este mecanismo; aún se debe continuar trabajando en este punto para mejorar el conocimiento sobre la toxicidad de la plata (Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker, 2014).

Algunos de los mecanismos (estrés oxidativo e interacción de los iones Ag^+), se relacionan con subproductos derivados de las transformaciones que pueden sufrir las AgNPs en medios acuosos con oxígeno presente. De aquí que conocer las vías de transformaciones de las AgNPs y sus derivados, es fundamental para predecir su toxicidad e impacto en los compartimentos donde se encuentren (agua, suelos, aire) e incluso en las plantas de tratamiento de efluentes.

La formación de especies reactivas de oxígeno (ROS por su sigla en inglés), como por ejemplo superóxido de oxígeno (O_2^-) puede formarse potencialmente en la superficie de las AgNPs. Los iones Ag^+ son el resultado de la disolución de las AgNPs, y estos pueden interactuar con grupos tioles de enzimas y proteínas vitales que afectan la respiración celular y el transporte de iones a través de las membranas, dando como resultado último la lisis celular (Levard *et al.*, 2012).

3.1.1 Factores que afectan la toxicidad

Los factores que influyen en la toxicidad pueden ser divididos en dos grupos principales: propiedades de las AgNPs y condiciones ambientales. Se muestra un resumen de los mismos en la Tabla 3.2 y se explican en detalle a continuación.

Tabla 3.2 - Principales factores que afectan la toxicidad de las AgNPs.

Propiedades de las AgNPs
Tamaño, forma, superficie, carga, recubrimiento superficial, composición elemental, solubilidad, forma cristalina.
Condiciones Ambientales
pH, luz, fuerza iónica, salinidad, presencia de materia orgánica (MO), oxígeno disuelto (OD), pH cercano al punto isoeléctrico MO y EPS estimulan la agregación

OD y luz promueven ROS y Ag^+ Condiciones de disolución y reprecipitación relacionadas con ionicidad y salinidad Cationes divalentes influyen en toxicidad (por ejemplo, Ca^{2+})

***Propiedades de las AgNPs*:** Las propiedades de las AgNPs incluyen propiedades físicas (tamaño, forma, forma cristalina y carga superficial) y propiedades químicas (recubrimiento superficial, composición elemental y solubilidad), relacionadas con la toxicidad in vitro. En términos de propiedades físicas, las AgNPs sintetizadas en diferentes formas (como triangulares truncadas, esféricas y en forma de varilla) presentaron diferentes facetas activas (Pal *et al.*, 2007; Carlson *et al.*, 2008; Choi & Hu, 2008; Somasundaran *et al*., 2010; El Badawy *et al*., 2011). Por ejemplo, las AgNPs con un plano de red cristalina {111} (índice de Miller) como plano basal (por ejemplo, la forma triangular truncada) mostraron la propiedad biocida más alta en comparación con otras. Se informó que *E. coli* fue completamente inhibida por las AgNPs triangulares truncadas con un contenido de Ag de 10 µg/L, mientras que las AgNPs esféricas de 500 a 1000 µg/L causaron una inhibición del 100 % para el mismo cultivo (Pal *et al*., 2007). En cuanto al tamaño, es evidente que las partículas de menor tamaño tienen un área superficial más grande, lo que resulta en actividades biocidas más altas. Desde la perspectiva de la propiedad química (recubrimiento superficial, composición elemental y estabilidad), entre los diversos métodos de síntesis de AgNPs, se aplicaron varios agentes reductores y de recubrimiento, así como técnicas de síntesis, lo que resultó en diferentes propiedades superficiales de las partículas (Kvitek *et al.*, 2008; El Badawy *et al.*, 2011; Suresh *et al*., 2012). Estas propiedades afectaron significativamente la superficie celular microbiana y la membrana, causando la muerte o el mal funcionamiento celular. Además, se observó que estos factores también influyeron en la estabilidad de las AgNPs; una mayor estabilidad de las partículas (menor agregación) condujo a una mayor toxicidad (Suresh *et al*., 2012; Whitley *et al*., 2013).

***Condiciones ambientales*:** Las condiciones ambientales como el pH, la luz, la fuerza iónica, la salinidad, la materia orgánica (MO) y el oxígeno disuelto (OD), afectan la toxicidad de las AgNPs (Lok *et al*., 2007; Choi y Hu, 2008; Choi *et al*., 2009; Gao *et al*., 2009; Nel *et al*., 2009; Dasari & Hwang, 2010; Lushchak, 2011). Un pH cercano al punto isoeléctrico y la materia orgánica (incluyendo MO natural y EPS liberadas durante la lisis celular) podrían estimular la agregación de las AgNPs, lo que a su vez podría reducir la toxicidad. En relación al valor de OD y la exposición a la luz, estos parámetros promovieron la generación de ROS, lo cual contribuyó a aumentar la toxicidad de las AgNPs. Además, la concentración de OD también aumentó la disolución de las AgNPs en iones de plata (Ag^+), lo que resultó en una mayor toxicidad de la plata (Yang *et al*., 2013). Se demostró además, que en un sistema de digestión anaeróbica (OD menor a 0,5 mg/L), concentraciones de AgNPs de hasta 40 mg/L no inhibieron el sistema de tratamiento, ya que no se liberó Ag^+ disuelto oxidativo (Yang *et al*.,

2012). Las sustancias químicas naturales relacionadas con la fuerza iónica y la salinidad (como los ligandos de cisteína y el cloruro) influyen en la disolución y reprecipitación de las AgNPs. Estos factores pueden tanto promover como disminuir la toxicidad de las AgNPs. En presencia de cationes divalentes relacionados con la dureza y la alcalinidad (como el carbonato de calcio), la toxicidad de las AgNPs aparentemente disminuyó (Zhang *et al*., 2012).

Si bien se hace referencia a estos factores como influyentes en la toxicidad, el efecto de su influencia, si aumenta o disminuye, no es definitiva. Según Siripattanakul-Ratpukdi y Fürhacker (2014) la citotoxicidad causada por estos factores ha sido presentada de manera inconsistente. En este contexto, se podría afirmar que el mecanismo de toxicidad y los factores que influyen en la toxicidad podrían describirse de manera general como se mencionó anteriormente, pero la predicción exacta debe estimarse caso por caso. Por ejemplo, Choi & Hu (2008) informaron que los tamaños de las AgNPs (9-21 nm) afectaron significativamente el nivel de toxicidad de los microorganismos nitrificantes. Otro estudio realizado por Suresh *et al*. (2012) encontró que los tamaños no influyeron en la toxicidad de las AgNPs, pero en la superficie de las partículas, un recubrimiento superficial de péptidos y un recubrimiento superficial de oleato, desempeñaron un papel importante en la citotoxicidad. Los resultados inconsistentes se debieron a las diferentes AgNPs probadas y a las condiciones ambientales realizadas por cada grupo de investigación (Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker, 2014).

3.2 Transformaciones de AgNPs en el ambiente

Muchos de los procesos que se conocen de la plata metálica, provienen de investigaciones llevadas a cabo en el tratamiento de efluentes enriquecidos con plata, como ser el caso de los efluentes provenientes del fotoprocesamiento y de los lixiviados de minas de plata. De acuerdo con los posibles destinos de las nanopartículas de plata (AgNPs) en el medio ambiente, los sistemas diseñados para el tratamiento de esas corrientes que contienen las nanopartículas, como el procesamiento de aguas residuales y la recuperación de áreas contaminadas, podrían experimentar influencias por parte de las mismas. Estas partículas pueden ingresar en sistemas de tratamiento de aguas residuales a través de flujos de aguas industriales y municipales. Además, es posible que las AgNPs lleguen a zonas contaminadas mediante la aplicación de barros provenientes de sistemas de tratamiento de aguas residuales para tareas de remediación, como por ejemplo en sitios que siguen procesos de bioestimulación. Se ha reportado que en Alemania se utiliza aproximadamente un 30 % de barros de plantas de tratamiento de aguas residuales como fertilizante (Schlich *et al*., 2013). Asimismo, se ha documentado la presencia de AgNPs en suelos contaminados a una concentración de 0,0015 mg/kg de suelo seco, después de la aplicación de barros. Estos sistemas de tratamiento típicamente engloban procesos físicos, químicos y biológicos para lograr sus objetivos. A continuación, se detallan cada uno de ellos.

Procesos Físicos: estos son comúnmente empleados en las etapas preliminares y primarias de tratamiento para eliminar desechos, arena y partículas de mayor tamaño. Estos métodos incluyen cribado, sedimentación, floculación y filtración. Dado que los procesos físicos son esencialmente mecanismos de separación basados en la gravedad y/o el tamaño, es evidente que los procesos físicos no deberían verse significativamente afectados por las AgNPs (de tamaño pequeño y peso ligero). Sin embargo, existe la posibilidad de que estos procesos eliminen parte de las AgNPs que se hayan agregado a las partículas más grandes (Brar *et al*., 2010).

Es factible que partículas individuales o agregados de partículas se adhieran a partículas presentes en las aguas residuales. No obstante, la probabilidad de agregación y unión depende de las propiedades específicas de las aguas residuales, como la alcalinidad, la cantidad de materia orgánica natural (NOM) y la concentración de sólidos (Huang & Wang, 2001; Li *et al*., 2010). Huang & Wang (2001) resaltaron la importancia de la concentración de sólidos en la eliminación de metales, ya que estos se eliminan de manera simultánea en el clarificador primario. Por otro lado, Li *et al*. (2010) identificaron que una concentración de 4,5 mg/L de ácido fúlvico favoreció la agregación de AgNPs. Por su parte, Levard *et al*. (2012) indicaron que la naturaleza de la superficie de las AgNPs (recubiertas o no recubiertas) desempeñó un papel crucial en su agregación, aunque con influencias diferentes. Aquellas partículas recubiertas con polivinilpirrolidona (PVP) y citrato demostraron una mayor estabilidad (menos agregación) en comparación con las no recubiertas (Kvitek *et al*., 2008; Huynh & Chen, 2011). Con relación a este proceso específico de tratamiento, se informó una eficiencia mínima (aproximadamente del 10%) en la eliminación de AgNPs mediante procesos físicos (clarificador primario simulado mediante pruebas de jarras) (Hou *et al*., 2012).

Los procesos de agregación, desagregación y la adsorción a macromoléculas son los procesos físicos que afectan a las AgNPs. El tamaño pequeño de las NPs hace que su transporte se vea fuertemente influenciado por el movimiento Browniano (energía térmica), además que les da una relación grande superficie/volumen. Estas dos condiciones hacen que sean susceptibles a colisionar y agregarse a otras superficies. La colisión puede ser con partículas del mismo tipo, lo que se denomina homoagregación, o con partículas distintas (biomasa, arcillas, etc.), denominado heteroagregación. Si bien algunas condiciones o recubrimientos pueden llevar a la presencia individual de las NPs, la mayoría existen en algún grado como agregados (Louie *et al*., 2014).

En el medio ambiente o en las plantas de tratamiento de efluentes la gran concentración de partículas (diferentes a las AgNPs) comparado a la concentración de AgNPs, hace que la heteroagregación se vea favorecida. Esto puede afectar la reactividad y comportamiento, por ejemplo, la agregación aumenta el tamaño de las NPs y en consecuencia afecta su transporte, su sedimentación, su reactividad, la posibilidad de ser incorporadas a los microorganismos y su toxicidad. La homoagregación cobra relevancia en medios donde la concentración de NPs

es elevada, por ejemplo, en una suspensión preparada para llevar adelante algún experimento (Louie *et al*., 2014).

Procesos Químicos: son aquellos que involucran reacciones químicas, tales como adsorción, coagulación, intercambio iónico y precipitación, tienen como objetivo la reducción de partículas pequeñas o sólidos disueltos. La plata puede competir con otras partículas (con carga superficial similar) en los procesos químicos, lo que resulta en una menor eficiencia del tratamiento. Pueden tener lugar reacciones que incluyen disolución/oxidación, precipitación, sulfuración, formación de complejos, agregación, fijación/adsorción y sedimentación (proceso físico). Para las AgNPs, con un núcleo de Ag^0 la oxidación del metal (generalmente a estado +I) es necesaria para que se produzca la disolución. Junto con la oxidación, se pueden crear especies reactivas del oxígeno (ROS). Esta disolución y oxidación son procesos importantes que normalmente ocurren en todas las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) (Lok *et al*. 2007; Choi *et al*. 2008; Liu & Hurt 2010; Hou *et al*. 2012). La reacción de disolución puede disminuir la cantidad de agentes oxidantes (como O_2 o H_2O_2) en los sistemas.

La precipitación y sulfuración (precipitación por sulfuración) forman especies de muy baja solubilidad, como Ag_2S (Levard *et al*., 2012). Se informó que las AgNP que precipitaron directa e indirectamente como Ag_2S, son menos tóxicas y más estables (altamente insolubles) en comparación con las AgNPs (Kim *et al*., 2010; Liu *et al*., 2011). Estas reacciones dependen de las características de las aguas residuales, como el pH, el OD, la concentración de NOM y la fuerza iónica. Esta es una reacción importante para la reducción e inmovilización de la toxicidad de AgNP. La sedimentación de plata podría estar asociada con la agregación de las nanopartículas de plata y otras especies de plata a sólidos, como detritos y biosólidos (Kiser *et al*. 2010). Estas reacciones son procesos importantes para eliminar Ag y AgNPs de las aguas residuales; sin embargo, la plata asociada a los biosólidos podría ser tóxica para los microorganismos como se mencionó anteriormente (los detalles sobre el efecto en los biosólidos en las PTARs se presentan en la sección siguiente). En la práctica, es probable que las AgNPs contaminen el medio ambiente en bajas concentraciones. Por otro lado, los procesos químicos podrían reducir o desintoxicar las aguas residuales contaminadas con AgNP mediante la sulfuración, la complejación y la sorción.

En ocasiones se utiliza la fotólisis (irradiación ultravioleta) para desinfección (aproximadamente menos de 100 mJ/cm^2) o degradación orgánica (aproximadamente 1000 mJ/cm^2). Se sabe que una de las técnicas para la síntesis de AgNPs consisten en la aplicación de radiación UV a una solución con iones plata (Cuba *et al*., 2010; Gorham *et al*., 2012). La técnica reduce Ag+ a la forma metálica Ag. Así, en presencia de radiación UV, la fotólisis podría promover la agregación de AgNP (Cheng *et al*., 2011). Además, como se mencionó anteriormente, una parte de AgNP podría disolverse y dar como resultado Ag^+; en el proceso de fotólisis, estos iones podrían reducirse a partículas de Ag. Por lo tanto, es probable que el

proceso de fotólisis pueda ayudar a controlar las AgNPs, mientras que, por otro lado, las AgNPs en alta concentración en las PTARs podrían absorber la luz ultravioleta y reducir el rendimiento del sistema.

La fuerte capacidad de los iones divalentes, como el calcio (Ca^{2+}), para causar agregación es ampliamente reconocida en la ciencia de coloides y se ha observado en otros sistemas de nanopartículas, como los fullerenos. Además, la presencia de iones de cloruro (Cl^{-}), o de especies de azufre, parecen fomentar la formación de puentes entre las nanopartículas, como lo demuestra el uso de microscopía electrónica de transmisión (TEM), lo que sugiere que estos puentes podrían ser precipitados de AgCl y de Ag_2S. (Levard *et al*., 2012; Liu & Hurt, 2010; Zhang *et al*., 2018).

Como se describió anteriormente, la mayoría de las AgNPs, poseen una estructura tipo núcleo-recubrimiento, es decir un núcleo de Ag metálica (Ag^0) de tamaños y formas diversas y un recubrimiento orgánico de peso molecular y grupos funcionales variados. El recubrimiento generalmente se trata de una capa que presenta discontinuidades y permite la interacción del núcleo con el ambiente circundante. La discontinuidad tiene origen en las fuerzas estéricas y electrostáticas entre las macromoléculas adheridas a la superficie, es decir, el recubrimiento. Los citratos (sales de ácido cítrico) son los más ampliamente utilizados como recubrimiento (y agente reductor, para reducir el ion Ag+ a Ag0), otros ácidos carboxílicos con cadenas alquílicas (ej. ácido oleico) también son utilizados. Muchos tipos de polímeros han sido utilizados como recubrimiento, estos incluyen el polivinilpirrolidona (PVP), poliacrilato, poli(vinilalcohol), poliacrilamida, oligonucleótidos tiol-modificados. Los polisacáridos también son recubrimientos comunes, como la goma arábiga (GA), soforolípidos y otros azúcares. Macromoléculas biológicas como Albumina de Suero Bovino (BSA, por su sigla en inglés) y ácidos grasos también se utilizan como recubrimiento para evitar la agregación de las AgNPs (Levard et al., 2012). El tipo de recubrimiento pueden afectar la estabilidad de las AgNPs y también su reactividad antes los diferentes procesos que se dan en las PTARs.

Procesos biológicos: Se utilizan para eliminar compuestos orgánicos y nutrientes por medio del empleo de microorganismos para el tratamiento secundario o avanzado de aguas residuales. Se informó que las AgNP en las aguas residuales contaminadas después de pasar por un primer clarificador simulado (proceso físico) se eliminaron solo en un 10 % (Hou *et al*., 2012). Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker (2014) reportaron distintas influencias de las AgNPs en los procesos biológicos, pudiendo inhibir o desinhibir totalmente los mismos. Por lo tanto, los microorganismos en los procesos biológicos podrían verse notablemente influenciados por las AgNP, lo que conduciría a un menor rendimiento de los sistemas de tratamiento. Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker (2014) observaron que los estudios aplicaron principalmente a AgNPs con forma esférica, de un tamaño promedio de 5 a 30 nm, refiriendo a que es probable que las partículas con esta forma y tamaño se utilicen en

productos comerciales, pero en el caso de las AgNPs con otras morfologías, como la forma triangular, la toxicidad y la influencia deberían ser mayores que las de las AgNP esféricas (ej. forma triangulares planas discutido en la toxicidad de las AgNPs). Los resultados de esos estudios fueron variados. En los procesos biológicos aeróbicos, los quimiolitótrofos (capaces de utilizar compuestos inorgánicos reductores como fuente de energía) son responsables de la nitrificación mientras que los heterótrofos son oxidantes de carbono orgánico. Entre los estudios, las AgNPs afectaron a los quimiolitótrofos y a las actividades de nitrificación, más que a los heterótrofos. La nitrificación se conoce como un proceso sensible. Esto se debe a que los microorganismos nitrificantes crecen lentamente y son sensibles al estrés ambiental, como la temperatura, el OD, el pH y las sustancias tóxicas. La inhibición de la nitrificación podría deberse al daño de la superficie celular y las proteínas por AgNPs, Ag^{+} y ROS. La mono oxigenasa de amoníaco y la hidroxilamina oxidorreductasa, son enzimas que rigen la oxidación del amoníaco y se encuentran en la membrana celular y el periplasma (Chain *et al*., 2003; Choi *et al*., 2008; Giao *et al*., 2012); por lo tanto, las AgNPs y el Ag^{+} no sólo dañarían la viabilidad celular sino también el desempeño del proceso de nitrificación.

En el proceso heterótrofo aeróbico, la acción de toxicidad de AgNP sobre los heterótrofos aeróbicos fue similar a la de los quimiolitótrofos mencionados anteriormente. Se encontraron efectos sustanciales o leves por AgNPs (Choi *et al*., 2008; Liang *et al*., 2010; García *et al*., 2012). Estos resultados contradictorios podrían tener las siguientes dos razones:

1) *La diferencia en las condiciones ambientales y cultivos probados*: Por ejemplo, Choi *et al*. (2008) encontraron una inhibición del proceso heterótrofo del 55 % a partir de la prueba con un agua residual sintética que contenía AgNPs de 1mg/L mientras que García *et al*. (2012) reportaron una ligera inhibición de la prueba con AgNPs de 0,17 mg/L. Las concentraciones probadas fueron muy diferentes (aproximadamente seis veces). Además, la prueba con la baja concentración de AgNP puede no afectar significativamente los cultivos microbianos, lo que conduce a un rendimiento estable del tratamiento de aguas residuales.
2) *Las diferentes interacciones de AgNPs en PTARs*: Numerosos estudios informaron la diferencia de las magnitudes de disolución o aglomeración de AgNPs. Por ejemplo, Wang *et al*. (2012) encontraron una agregación de AgNPs del 88 % (las concentraciones iniciales de AgNPs oscilaron entre 0,5 y 1,5 mg/L) en barros biológicos, mientras que Kiser *et al*. (2010) reportaron una sorción de AgNP del 97 % a las concentraciones iniciales de AgNPs de 0,5 a 0,6 mg/L. Esto podría resultar en diferentes desempeños biológicos. Más sorción puede causar más toxicidad para las células microbianas y menos distribución de AgNPs en el PTARs. Además, a largo plazo, esto puede causar la acumulación de AgNPs en los barros de retorno, lo que resulta en una menor eficiencia del tratamiento de aguas residuales a partir de ese momento.

En el proceso heterótrofo anaeróbico, teóricamente, la acción de toxicidad de AgNPs debería ser similar a la de los quimiolitótrofos y heterótrofos aeróbicos como se indicó anteriormente. Sin embargo, se reportaron efectos moderados a nulo de parte de las AgNP en las biocenosis anaeróbicas (García *et al*. 2012; Yang *et al*. 2012). Esto puede deberse a la aparición de sulfuración de AgNPs que da como resultado una menor biodisponibilidad de AgNPs. Por otro lado, es importante destacar que existe evidencia que demuestra que algunas bacterias tienen o pueden desarrollar resistencia al efecto biocida de las AgNPs, o Ag^{+} (Reidy *et al*., 2013).

En la Figura 3.3 se muestra un diagrama con algunas de las transformaciones que pueden sufrir las AgNPs en un medio acuoso. Esta figura representa una forma de resumen gráfico de todos los procesos comentados hasta el momento, y que son de interés para entender el destino de las AgNPs en el medio ambiente, como así también en las PTARs.

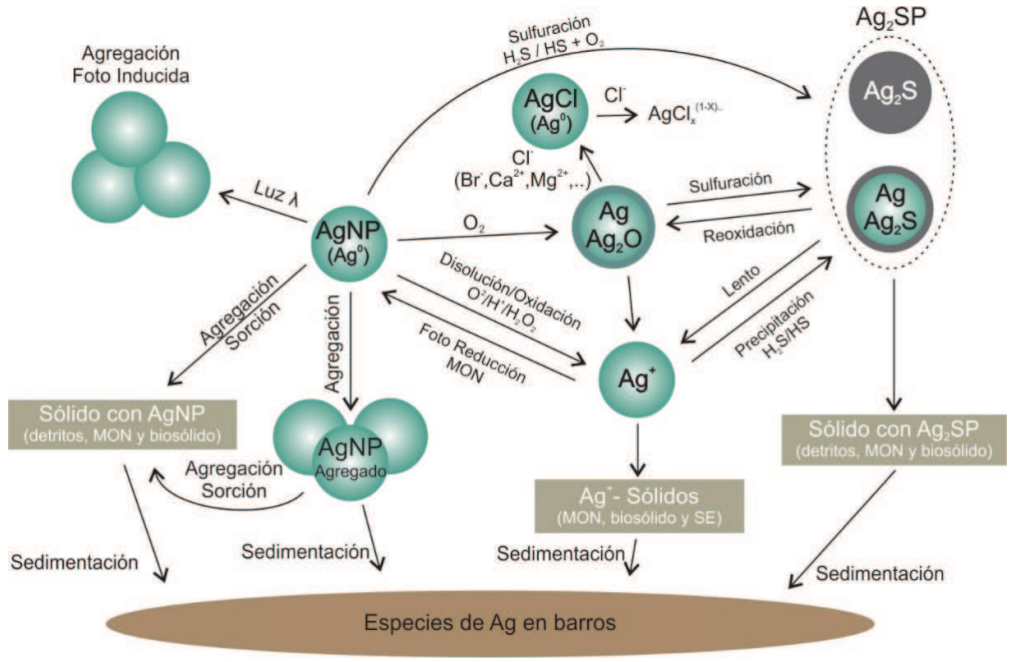


Figura 3.3 - Potenciales reacciones relacionadas a las AgNPs. Adaptado de Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker (2014) y Louie *et al*. (2014).

Si se consideran los procesos que pueden suceder en el ambiente terrestre, por ejemplo en un suelo con adición de barros de PTARs como abono, o en sitios de remediación o tratamiento de barros (SR, sistemas de remediación) por métodos biológico, resulta interesante saber cómo la AgNPs o las formas derivadas afectan al ambiente terrestre. En este la plata puede estar presente en varias formas. Esta tiene cuatro estados de oxidación (0, +1, +2 y +3) y puede existir en forma de óxido de plata, nitrato de plata, haluros de plata (fluoruro, cloruro, ioduro, bromuro), sulfato de plata, complejos de tiosulfato de plata y también sulfuro de plata; pero normalmente se encuentran Ag^{0} y Ag^{+} en el medio ambiente (Purcell & Peters, 1998).

Todas las reacciones que podrían ocurrir en las PTARs también pueden tener lugar en los sistemas de remediación. Las especies de Ag que se distribuyen en estos sistemas dependen de las especies en el barro. Según el estudio de Coutris *et al.* (2012), las especies de Ag pueden absorberse en el suelo (conocido como fijación de Ag) pero esto varía según el contenido orgánico del suelo y la superficie de AgNP (Coutris *et al*. 2012). Además, se descubrió que las AgNPs se retenían bien en suelo rico en materia orgánica (14 % de contenido orgánico) mediante el proceso de adsorción. Pero las AgNP cubiertas con citrato (20 % extraídas) eran bastante móviles en el suelo en comparación con las AgNP no recubiertas (1 a 3 % extraídas) (Coutris *et al*. 2012). Se supone que el Ag_2S se absorbe principalmente por sorción física. Los iones de plata se pueden absorber más rápido y en un mayor grado que las AgNP. En un estudio de Hou *et al*. (2005) se informó que el 88 % del Ag^+ (a 3 mg/kg de suelo) se absorbió en la parte superior del suelo (0 -2 cm). Es probable que el Ag absorbido se encuentre en una forma inactiva (fija). Por lo tanto, entre Ag^+, AgNP y Ag_2S, es posible que las AgNPs (con la sorción más baja) causen la mayor influencia en el proceso químico como se sugiere en el trabajo de Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker (2014).

Respecto a los barros provenientes de PTARs, el proceso de sulfuración de la plata (Ag) es un fenómeno relevante en el tratamiento de aguas residuales y lodos, ya que conduce a una transformación casi completa de las nanopartículas de plata (AgNP) en especies de AgS. Sin embargo, se observa que estas AgNP transformadas tienden a ser al menos parcialmente amorfas, lo que resulta en especies de AgS con propiedades distintas, como la solubilidad, en comparación con la forma cristalina de Ag_2S. La mayor liberación de iones de plata (Ag) a partir de estas especies amorfas de AgS puede explicar los impactos observados en la oxidación de amonio después de 90 y 140 días. Curiosamente, el tratamiento de lodos en un digestor anaeróbico y un exceso de sulfato no redujo la toxicidad de las AgNP transformadas. Esto sugiere que el tratamiento en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), con una digestión anaeróbica no necesariamente produce sustancias no tóxicas. Además, no se pueden descartar posibles efectos adversos a largo plazo en la microflora del suelo debido a la liberación continua de iones Ag^+. Este estudio destaca la necesidad de comprender en detalle la estructura de las especies de Ag transformadas presentes en los biosólidos para evaluar adecuadamente los riesgos asociados con el aumento del uso de AgNP. Por lo tanto, los experimentos a corto plazo y los realizados en condiciones artificiales pueden subestimar la toxicidad de las AgNP sulfuradas que se transformaron en condiciones ambientalmente relevantes. Se requieren investigaciones adicionales para aclarar si la liberación de iones es un fenómeno exclusivo de las AgNP sulfuradas a través de las PTARs o si también ocurre con las AgNP químicamente sulfuradas (Kraas *et al*., 2017).

3.3 Evidencia del comportamiento de AgNPs en PTARs

Los modelos predictivos sobre la carga de AgNPs en el medioambiente sugieren que la mayor parte de las nanopartículas liberadas de fuentes domésticas e industriales, entrarán a los sistemas de recolección de efluentes y eventualmente llegan a las PTARs. Se han llevado a cabo investigaciones acerca del comportamiento de las AgNPs en plantas de tratamiento de efluentes municipales, e incluso ha habido algunos avances en cuanto al modelado de las reacciones o procesos que hacen a su transformación y remoción del efluente (vertido) final, como también de los barros resultantes (Li *et al*., 2013; Barton *et al*., 2015 Vilela *et al*., 2018).

Se han propuesto múltiples mecanismos, responsables de la remoción del NPs de metales y óxidos de metales (CuNPs, ZnONPs, TiO_2NPs, CuONPs y CeONPs), incluyendo también a las AgNPs de los efluentes cloacales, los cuales incluyen: entrampamiento de las NPs en los flóculos, captación celular activa (endocitosis) y la unión con sustancias poliméricas extracelulares (EPS, por su sigla en inglés) o superficies bacterianas. Independientemente del mecanismo, la mayoría de las NPs pueden ser removidas de suspensión junto con los sólidos primarios o secundarios (Zhou *et al*., 2015; Wang *et al*., 2017). En este sentido, los sistemas de barros activados tienen el potencial de remover las AgNPs, a través de la interacción con la biomasa. Los mecanismos de estas interacciones parecen ser las atracciones electrostáticas y ser dependientes del tamaño (Wang *et al*., 2012). Además, muestran evidencia de que ante una mayor concentración de SST, se produce una mayor remoción de NPs (Kiser *et al*., 2010; Li *et al*., 2013).

Generalmente, las AgNP se estabilizan contra la homoagregación mediante un recubrimiento orgánico, siendo el citrato o la PVP (polivinil pirrolidona) los más utilizados. Sin embargo, una alta estabilidad de las AgNPs en suspensiones de laboratorio, no se traduce necesariamente en una alta movilidad en el medio ambiente. Por el contrario, la baja estabilidad de las NPs (que indica una alta eficiencia de deposición) no implica por sí misma una baja movilidad, ya que las NPs pueden depositarse en coloides más grandes, de forma análoga al transporte coloidal facilitado (por partículas más grandes) (Kaegi *et al*., 2013)

La acumulación de AgNPs en los biosólidos fue corroborada por varios autores (Kiser *et al*., 2010; Li *et al*., 2013). Wang *et al.* (2012) confirmaron la presencia de AgNPs por medio de análisis con TEM-EDX y SEM-EDX (Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Rastreo, respectivamente), en los cuales observaron nanopartículas individuales de plata de entre 1 y 20 nm que tenían una forma, tamaño, morfología y estructura cristalina similar a las AgNPs aplicadas, sugiriendo que la mayor parte era sorbida en los biosólidos, sin sufrir transformación alguna. Además, demostraron que concentraciones de plata mayores en el efluente a la entrada del tratamiento, producían concentraciones mayores en estado estacionario en los biosólidos. Sin embargo, los resultados sugieren que la operación de los reactores tipo batch, durante el estudio, por cortos periodos de tiempo (2 a 3

veces los tiempos de retención usuales en plantas de barros activados), pueden no representar con exactitud la acumulación de NPs en los biosólidos en una planta de tratamiento real.

Ha habido un debate en cuanto a los enfoques teóricos y prácticos para modelar el comportamiento de las NPs en sistemas naturales, principalmente su discusión ha sido entorno al modelado de la remoción de NPs de las aguas naturales (Praetorius *et al*., 2012; Cornelis, 2015; Dale *et al*., 2015; Quik *et al*., 2014), pero esta discusión también se considera válida para las condiciones de las plantas de tratamiento de efluentes.

Uno de los enfoques se basa en el balance de masa, actualmente empleado para compuestos (contaminantes) moleculares, como la mayoría de los contaminantes emergentes. En estos se tiene en cuenta las concentraciones de partición en el equilibrio entre las fases sólida y líquida. La interacción de las nanopartículas con los sólidos suspendidos presentes en los efluentes y las plantas de tratamiento afectan su comportamiento y destino (Zhou *et al*., 2015; Wang *et al*., 2017), por lo cual es necesario describir esta interacción en los modelos que pretendan simular su comportamiento y destino. En el caso de compuestos moleculares, estas interacciones se describen como un proceso de partición, mediante un coeficiente de partición entre dos fases (líquido/sólido) en el equilibrio, K_{OW}, pero en el caso de las NPs no se puede asumir que estén presentes en un estado de equilibrio termodinámico entre las fases líquida y sólida (Lowry *et al*., 2012). Las NPs no forman una solución verdadera de sustancias de bajo peso molecular en un solvente, sino que forman suspensiones termodinámicamente inestables de partículas con alta energía en superficie (Praetorius *et al*., 2012). Su interacción con sólidos suspendidos puede ser explicada de mejor manera como un proceso de heteroagregación, en el que las NPs colisionan con las partículas de sólidos suspendidos, en función de sus velocidades respectivas de difusión y se quedan adheridas a las partículas suspendidas dependiendo de las propiedades superficiales de cada una.

Según autores como Praetorius *et al*. (2012), Cornelis (2015), Dale *et al*. (2015) y Quik *et al*. (2014), el enfoque de balance de masa como compuestos moleculares no sería el adecuado para las NPs, ya que los mecanismos de sorción/desorción de las AgNPs con la biomasa no representan de manera fehaciente el verdadero comportamiento de las mismas. Estos autores proponen que el comportamiento de las NPs se asemeja más al comportamiento de coloides, y su comportamiento puede ser explicado de acuerdo a la teoría coloidal. Así el enfoque alternativo, se basa en el balance de partículas y en la teoría de la floculación. Este enfoque afecta principalmente al modelado del proceso de agregación de las AgNPs con el material particulado circundante en el medio acuoso de los efluentes municipales dentro de las PTARs.

3.3.1 Concentraciones de AgNPs en PTARs

Las concentraciones de AgNPs que puede llegar a las PTARs son variadas. En algunos casos estas concentraciones se cuantifican como plata total y se corrobora su presencia por imágenes de microscopía, mientras que en otros casos se obtienen a través de estimaciones realizadas, con el fin de realizar análisis de riesgo relacionados con la presencia de AgNPs en el medio ambiente.

Tiede *et al*. (2012) estimaron concentraciones en aguas residuales y en plantas de tratamiento de agua potable para distintas NPs sintéticas, determinando que las AgNPs (25 nm de diámetro) tendrían una concentración de 1,07. 10^2 µgAg/L en influentes de PTARs. Cervantes-Avilés *et al*. (2019) midieron las concentraciones de AgNPs y Ag+ en distintos puntos del proceso de tratamiento de las aguas residuales municipales de la localidad de El Estero, California (EEUU), donde determinaron una media de ~13 ngAg/L para AgNPs y ~67 ngAg/L para Ag+ en los efluentes de ingreso a la PTAR, con desviaciones estándar menores al 5%. Por su parte Li *et al*. (2013), midieron concentraciones de AgNPs en nueve PTARs en Alemania, con valores medios de 1,50 ± 0,05 a 0,06 ± 0,01 µgAg/L de AgNPs, y de 3,05 ± 0,13 a 0,32 ± 0,02 µgAg/L de plata total.

Li *et al*. (2016) realizaron mediciones en dos PTARs, una con un caudal de 5300 m^3/d (población servida ~26000 habitantes) y otra de 160000 m^3/d (población servida ~850000 habitantes). Las muestras las obtuvieron en distintos puntos de las PTARs, pero a los fines de esta Tesis se reportan los valores que obtuvieron de las mediciones, previo al ingreso a los clarificadores primarios, y posterior al paso por un cribado y trampa de arena, según la descripción realizada por los autores. Las concentraciones reportadas varían entre ~62 a ~279 ngAg/L, para la planta más pequeña, y entre ~10 a ~357 ng/L, para la planta más grande.

Las estimaciones y mediciones muestran un rango amplio de concentraciones que se podrían esperar ingresen con las aguas residuales a las plantas de tratamiento, rondando el orden de 10^{-5} a 10^{-1} mg/L. Además, se espera que la producción mundial de AgNPs tenga un crecimiento exponencial proyectado en los próximos años (ECHA, 2022), con lo cual se podría pensar en que las concentraciones lleguen a rondar los mg/L

3.3.2 Remociones registradas de AgNPs en PTARs

La eficiencia de eliminación de las nanopartículas de plata por las PTARs ha sido encontrada en un rango del 39 al 99,9%, bajo diversas condiciones, relacionadas con el recubrimiento superficial de las NPs y la concentración de sólidos suspendidos totales (SST) (Kiser *et al*., 2010; Gottschalk *et al*., 2009; Mueller & Nowack, 2008). Sin embargo, cargas pico de AgNPs en las PTARs pueden llevar a que una gran fracción de las AgNPs termine en el efluente debido a limitaciones en las cinéticas de sorción (término utilizado por Kirkegaard *et al*.,

2015) y la capacidad de los biosólidos a los que las AgNPs podrían unirse/absorberse. En general se considera que el barro activado (por ejemplo, a través de la heteroagregación) es probablemente que sea el principal factor en la retención de las AgNPs. También se ha reportado, como se mencionó en la sección anterior, un potencial efecto inhibidor en la comunidad microbiana en las PTARs, al menos a corto plazo hasta que los microorganismos se adaptan a los nuevos compuestos (Wang *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2013; Eduok *et al.*, 2013; Siripattanakul-Ratpukdi & Fürhacker, 2014). En la Tabla 3.3 se pueden observar las eficiencias de remoción de AgNPS en PTARs, reportadas para distintas escalas de trabajo, campo, laboratorio y simulaciones. La eficiencia en todos los casos se reportó como la diferencia de concentraciones de AgNPs entre la entrada y salida del sistema, expresado en porcentaje.

Kiser *et al*. (2010) registraron mayor remoción en sus ensayos con nanopartículas de plata sin recubrimiento (sin funcionalizar) que con recubrimiento (funcionalizadas), ensayando con distintas concentraciones de SST (50 y 400 mg/L), con valores de entre 96,22 - 97,38 %, para las AgNPS sin funcionalizar y 14,83 - 39,24 % para las funcionalizadas. Los mayores porcentajes de remoción correspondieron, en ambos casos, a la mayor concentración de SST. Por su parte Liu *et al*. (2013) determinaron que en promedio en las PTARs que relevaron en Alemania, el tratamiento mecánico primario removía alrededor del 35 %, mientras que el biológico seguido de un sedimentador primario, removían alrededor del 72% de las AgNPs. Por su parte Kaegi *et al*. (2013), realizaron ensayos tanto en una planta piloto en condiciones aireadas como no aireadas y en experimentos en reactores batch en laboratorio, evidenciando que en condiciones no aireadas, la plata se encontraba en su mayoría (56-99%) en forma de sulfuro de plata (Ag_2S). Los valores más bajos de Ag_2S se registraron para los ensayos batch con alta proporción de AgNPs/SST.

Tabla 3.3 - Eficiencias de remoción de AgNPs registradas en bibliografía.

Eficiencia de remoción AgNPs (%)	**Tipo de Estudio**	**Referencia**
56 - 99,9	Laboratorio + Campo	Kaegi et al. (2013)
70 - 90	Laboratorio	Jeong et al. (2012)
72,3 - 99,3	Campo	Li et al. (2013)
14,8 - 59	Laboratorio	Kiser et al. (2010)
84 - 92	Laboratorio	Wang et al. (2012)
81 - 92	Simulación	Mueller y Nowack (2008)
76	Simulación	Gottschalk et al. (2009)
97 - 100	Campo	Kirkegaard et al. (2015)

Sintetizando, el rango de remoción de nanopartículas registrado varía entre 14,83 a 100 %, dependiendo del tipo de AgNPs y de la concentración de SST. Las concentraciones de AgNPs, pH, concentraciones de SST, tiempos de contacto, agitación, edad del barro, entre

otras condiciones fueron muy variadas en todos los trabajos de campo y laboratorio reportados, por lo cual su comparación directa no es posible, aunque sí se logra tener un panorama general de cuáles podrían ser las condiciones que influyen en mayor medida en la eficiencia de remoción de AgNPs de los efluentes municipales.

3.3.3 Concentración de sulfuros

Con el propósito de llevar a cabo el modelado, se recopilaron datos sobre las concentraciones de sulfuros en sus formas H_2S, HS^- y S^{2-}, tal como han sido documentadas en la literatura. En el contexto de la red de drenaje de aguas residuales municipales (que comprenden aguas negras y grises), Liu *et al*. (2011) informaron valores de sulfuros que oscilan entre 0,1 y 10 $mgHS^-/L$, con un tiempo de residencia hidráulico en los sistemas de drenaje que varía de 10 minutos a 1,5 días. Asimismo, Levard *et al*. (2012) comunicaron un valor promedio de 6 $mgHS^-/L$ de sulfuros. En lo concerniente a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), Liu *et al*. (2011) reportaron concentraciones desde partes por billón (ppb) hasta 10 $mgHS^-/L$, con un tiempo de residencia hidráulico que va desde 6 horas hasta 14 días, mientras que Ma *et al*. (2013) mencionaron un rango de variación que abarca desde algunos pocos microgramos (µg) a 10 $mgHS^-/L$. Según Kaegi *et al*. (2011), la concentración medida de sulfuros disponible para la formación de Ag_2S en los reactores no aireados de barros activados fue de 0,43 mgS/L. Por su parte, Li *et al*. (2013) llevaron a cabo mediciones de la concentración de sulfuros en el efluente de ingreso y en el líquido semi-tratado en nueve PTARs en Alemania, obteniendo valores que oscilan entre 1,5 y 18,5 $mgHS^-/L$ para el efluente, y entre 1,8 y 14,3 $mgHS^-/L$ en el semi-tratado. Con el propósito de realizar el modelado y ante la amplia gama de valores encontrados en la bibliografía, se optó por seleccionar un valor de 1 $mgHS^-/L$ para los efluentes de ingreso a la planta, el cual fue posteriormente variado para asegurar que la selección inicial no impusiera una restricción en la reacción de sulfuración.

En el contexto de la digestión anaeróbica, Flores-Alsina *et al*. (2016) sugirieron una relación S:DQO de 0,0025 kgS/kgDQO para los lodos que ingresan al digestor anaeróbico, lo que se traduce, para los propósitos de este estudio, en 110 gS/m^3 (o 110 mgS/L). Adicionalmente, señalaron que aproximadamente el 11% de estos sulfuros se encuentra en forma de disolución en el medio acuoso, lo que conduce a una concentración de alrededor de 25 gHS^-/m^3. Esta última concentración es la que se toma como referencia de la digestión anaeróbica al momento de seleccionar una concentración para el modelado.

3.4 Principales procesos de las AgNPs en PTARs

En la literatura previa, se dispone de información sobre los mecanismos y las cinéticas de los procesos más importantes, tal como han sido registrados hasta el momento por diversos

autores. En el caso de las AgNPs, su destino puede cambiar significativamente dependiendo de las condiciones ambientales predominantes (pH, materia orgánica, temperatura, presencia de oxígeno, etc.), así como de sus propias características específicas (como su recubrimiento y tamaño). Por ejemplo, el núcleo de plata metálico (Ag^0) sufre transformaciones en diversas formas, como Ag iónica (Ag^+), óxido de plata (Ag_2O) y sulfuro de plata (Ag_2S). La disolución oxidativa de AgNPs de distintos tamaños y recubrimientos o agentes estabilizantes, en suspensiones acuosas, se ha explorado en múltiples estudios de investigación (Zhang *et al*., 2011; Kittler *et al*., 2010; Liu & Hurt, 2010). El aumento de la solubilidad de las AgNP con un tamaño de partícula decreciente se ha explicado mediante modificaciones a la ecuación de Kelvin (Ma *et al*., 2012). La sulfuración de AgNP en condiciones controladas de laboratorio ha sido el foco de varias investigaciones (Reinsch *et al*., 2012; Levard *et al*., 2012; Liu *et al*., 2011; Zhang *et al*., 2018), revelando que la sulfuración o la corrosión de las AgNP recubiertas con sustancias como polivinilpirrolidona (PVP) o citrato no se ve impedida por el recubrimiento en sí. Sin embargo, se ha demostrado que la creación de una capa superficial protectora podría ralentizar el ritmo del proceso de corrosión. Exámenes microscópicos exhaustivos han identificado la presencia de Ag_2S en los barros de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) a gran escala (Kim *et al*., 2010; Li *et al*., 2013), mientras que Kaegi *et al*. (2011) demostraron que la sulfuración de AgNP puede tener lugar durante las fases anaeróbicas del proceso de tratamiento de aguas residuales.

Debido a la pequeña proporción en la que se encuentran las AgNPs en aguas residuales o barros activados, la probabilidad de que una AgNP colisione con otro tipo de partícula (por ejemplo, sólidos suspendidos totales en aguas residuales o barros activados) es mucho mayor a que colisione con otra AgNP, por esto el destino y el transporte de las AgNPs dentro de los sistemas de aguas residuales urbanas están determinados principalmente por procesos como la heteroagregación y la sedimentación, además de la sulfuración y la disolución oxidativa.

Dentro de todas las transformaciones y procesos descritos en los antecedentes, se seleccionaron aquellos que se consideraron más importantes para definir el destino e influencia de las AgNPs dentro de las PTARs. Las mismas son:

- Disolución oxidativa de Ag, liberación de Ag+.
- Sulfuración directa
- Sulfuración indirecta
- Inhibición de crecimiento autótrofo.
- Heteroagregación con la biomasa.

A continuación, se realiza una descripción más pormenorizada de cada uno de estos procesos y las adaptaciones y/o expresiones cinéticas adoptadas para esta Tesis con el fin de incorporarlas dentro de los modelos de plantas de tratamiento consideradas (BSM1 y BMS2 modificados), que se presentan en el Capítulo 4.

3.4.1 Disolución de plata – liberación de iones Ag^+

La plata metálica (Ag^0) es insoluble en medio acuoso sin presencia de oxígeno (condiciones anaerobias). Al remover el oxígeno disuelto en el medio, la liberación de iones Ag^+ se suprime (Liu & Hurt, 2010). La oxidación de AgNPs y la posterior disolución para formar iones Ag^+, juegan un rol importante en la toxicidad de las AgNPs en diferentes organismos. La presencia de oxígeno en el medio es esencial para que se produzca la oxidación de la Ag^0, pasando a formarse una pequeña película superficial del óxido (Ag_2O) en el núcleo de la nanopartícula (ver Figura 3.3). Posteriormente, se produce la liberación de Ag^+. Las condiciones circundantes del medio acuoso como pH, condiciones redox, fuerza iónica de la solución, presencia de ligandos, iones específicos y materia orgánica deben ser considerados para evaluar los posibles destinos de las AgNPs en las PTARs (Levard *et al.*, 2012).

Liu & Hurt (2010), demostraron que la liberación de iones plata (Ag^+) a partir de las AgNPs es una oxidación cooperativa que involucra protones y oxígeno disuelto. Así, en una solución simple en ausencia de otras especies oxidantes o reductoras, la reacción estequiométrica para la oxidisolución estaría dada por la ecuación 3.1:

$$2Ag_{(s)} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+_{(aq)} \leftrightarrow 2Ag^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (3.1)$$

con una energía libre de formación ΔG_0rxn de -91.3 kJ/mol a 298 K (20 °C). También determinaron que el aumento del pH, por medición directa, era consistente con esta estequiometría. Además, realizaron un análisis de las concentraciones de plata metálica/ión plata, en el equilibrio termodinámico en función del pH para distintas concentraciones de oxígeno. Llegaron a la conclusión que comparando la relación de concentraciones Ag/Ag+, en el equilibrio, con la de distintas concentraciones típicas de fluidos ambientalmente relevantes (efluentes de minas, aguas superficiales, efluente de industrias fotográficas, salidas de PTAR), en todos los casos se encontraban lejos de las concentraciones de equilibrio, indicando que la plata metálica (Ag^0) no era una especie del equilibrio bajo ninguna de esas condiciones. La Ag^0 no persiste en compartimentos acuosos que contengan una cantidad de oxígeno y pH que se pueda encontrar en el medio ambiente. Por lo que la predicción de las concentraciones de Ag^+ en una solución coloidal de AgNPs, es fundamentalmente una cuestión cinética. Si bien ese análisis fue realizado con datos de energía libre para la plata metálica se considera que es también válido para AgNPs (Liu & Hurt, 2010).

Por otro lado, Liu & Hurt (2010) pudieron corroborar que la oxidación de Ag^0 a Ag^+, ocurre a través de intermediarios peróxidos y no a través de un proceso de transferencia de cuatro electrones por el que el oxígeno O_2 se reduce directamente a H_2O. Y propusieron que esencialmente la vía para la oxidación está dada por la ecuación 3.2:

$$O_2 + H^+ \xrightarrow[Ag^0,lento]{} Ag^+ + intermediarios\ peróxidos \xrightarrow[Ag^0,rápido]{} Ag^+ + H_2O \qquad (3.2)$$

Asimismo, Liu & Hurt (2010) llevaron a cabo experimentos para distintas condiciones, observando que las velocidades de liberación de iones aumentan con la concentración inicial de AgNPs y la temperatura, y disminuyen con el aumento del pH o la adición de ácidos húmicos o fúlvicos.

En medios con sales marinas se observa una agregación de las partículas inducida por la presencia de las primeras. Los análisis de dispersión dinámica de la luz (DLS), arrojaron un cambio del diámetro medio de 1,9 a 220 nm, presumiblemente por la desestabilización electrostática por una alta fuerza iónica. Sin embargo, esta agregación inducida por las sales marinas tiene un efecto mínimo en la liberación de plata disuelta, lo cual resulta consistente con la idea de que la agregación de las NPs incrementa sus tamaños, pero preservan la mayor parte de su área superficial disponible para la reacción heterogénea con el dioxígeno (dioxygen). Por su parte Ma *et al*. (2012) mostraron la dependencia de la cinética de dilución de la Ag^+ con el tamaño de las NPs, a menor tamaño de partículas, la dilución se acrecienta. Esto fue corroborado por otros autores (Zhang *et al*., 2011; Peretyazkho *et al*., 2014).

Diferentes autores propusieron una cinética de primer orden, ecuación 3.3, para la disolución de la plata (o liberación de Ag+). La ley empírica presentada por Liu & Hurt (2010) propone un coeficiente cinético *a* que es una constante para un conjunto de condiciones de temperatura, pH y concentración de materia orgánica determinadas.

$$\frac{dC}{dt} = -a \cdot C \qquad (3.3)$$

Zhang *et al*. (2011) postularon que las AgNPs, por su pequeño tamaño, pueden actuar como reactivos solubles por lo que la reacción de oxidación puede ser descrita por una cinética de primer orden, y parten de la ecuación de Arrenhius, haciendo una serie de deducciones, por las cuales la ecuación de cinética propuesta puede incrementarse con el aumento de las concentraciones molares de [Ag] en lugar de [AgNPs], $[O_2]$, o $[H^+]$ y es inversamente proporcional al radio de la partícula. Además, el aumento de la temperatura puede aumentar significativamente la velocidad de reacción. El modelo cinético asume que todas las partículas tienen un tamaño homogéneo y uniforme a través de todo el proceso de oxidación. De todas formas, Zhang *et al*. (2011), que estudiaron AgNPs de 20, 40 y 80 nm, mostraron cómo el tamaño primario (u original) de la dispersión de AgNPs tiene un rol decisivo en la cinética de liberación de los iones Ag^+, más allá de que las AgNPs se agreguen. Esto lo explican atribuyendo que, a pesar de la agregación de las partículas y el incremento del radio hidrodinámico, los agregados preservan la mayor parte de su superficie disponible para la reacción heterogénea con el oxígeno. Es decir, se puede trabajar con el diámetro nominal de las AgNPs para modelar la cinética de disolución/liberación de iones plata.

Por su parte, Peretyazhko *et al*. (2014) estudiaron partículas de diámetros 6, 9, 13 y 70 nm, y concluyeron que la cinética dependía del tamaño de las AgNPs y que las velocidades de reacción aumentaban en un medio ácido, al igual que Liu & Hurt (2010). Además,

encontraron que se alcanzaba una meseta a los 2 días para los diámetros de 6 y 9 nm, y a los 3 días para AgNPs de 13 nm de diámetro, e hipotetizaron que, el aumento de tamaño de las partículas, al transcurrir el tiempo del ensayo se debía a que la disolución oxidativa de las AgNPs catalizaría la producción de H_2O_2, lo que reduciría los iones Ag+ a Ag0, depositándose en la superficie de las AgNPs, y así incrementarían su tamaño (Peretyazkho *et al*., 2014).

En la Figuras 3.4, se muestran los experimentos llevados a cabo por los autores antes mencionados, donde se puede observar la amplitud de concentraciones de AgNPs, diámetros, tiempos ensayados y condiciones en las que se llevaron a cabo. Como se puede observar la forma de las curvas son similares y coinciden con los modelos de primer orden propuestos.

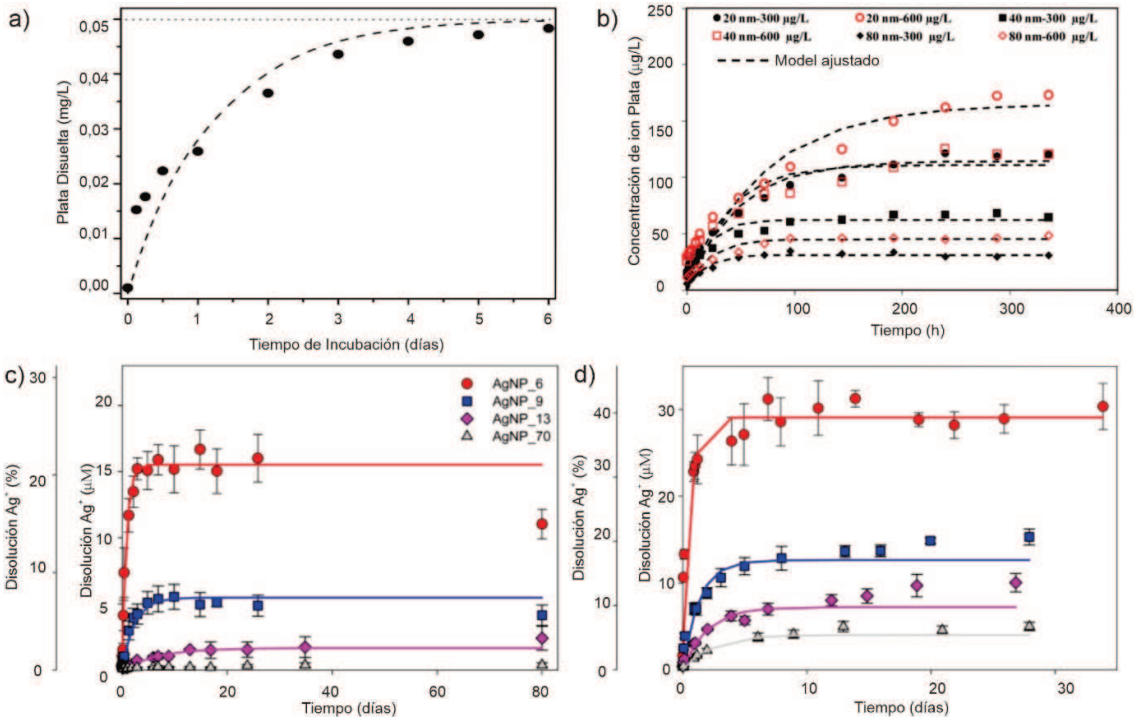


Figura 3.4 - Cinética de disolución de AgNPs o liberación de iones Ag+. a) Liu & Hurt (2010), ajuste de cinética empírica para disolución de plata, suspensión de 0,05 mg/L de AgNPs (9,1 mg/L de O_2 disuelto, agua destilada a 20°C, sin luz); b) Zhang *et al*. (2011), ajuste de cinética de liberación de Ag+ en un medio Hoagland a un cuarto de concentración; c) y d) Peretyazhko *et al*. (2014), Ag+ disuelto en µM y % ([Ag+]/[Ag]total × 100%.), para una suspensión de 74 µM de AgNPs, en c) agua, d) ácido acético 0,05 M.

En general las expresiones cinéticas propuestas encontradas en la bibliografía corresponden a la concentración del ión plata, Ag^+, e incluso algunas de ellas están en función de la concentración final de Ag^+ (Kittler *et al*., 2010), por lo que para los fines de esta Tesis se

propone ajustar los modelos de cinética de primer orden en función de la concentración inicial de AgNPs. En base a los datos de Liu & Hurt (2010) quienes llevaron a cabo experimentos de disolución de plata a Ag^+ durante un período de tiempo más prolongado en comparación con otros autores (125 días frente a 80 días de Peretyazhko *et al*., 2014; 30-115 días de Kittler *et al*., 2010; 15 días de Zhang *et al*., 2011), se realizaron ajustes a la función de la concentración de AgNPs respecto al tiempo, siguiendo una cinética de primer orden, como se muestra en la ecuación 3.4.

$$C_{AgNPs}(t) = C_{AgNPs,0} \cdot e^{-b \cdot t} \qquad (3.4)$$

Se partió del gráfico en la Figura 3.5, obtenida del trabajo de Liu & Hurt (2011), que muestra la concentración de plata iónica Ag^+ para distintas concentraciones iniciales, respecto del tiempo, a presión y temperatura ambiente. El diámetro nominal de las AgNPs involucradas fue de 2 nm. Asumiendo que la única fuente de Ag^+ son las AgNPs agregadas al sistema, se calculó la concentración residual de AgNPs originales, restando a la concentración inicial de AgNPs en mgAg/L la concentración de Ag^+ también en mgAg/L. Así se obtuvieron las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, para 2, 0,2 y 0,05 mg Ag/L de AgNPs, respectivamente.

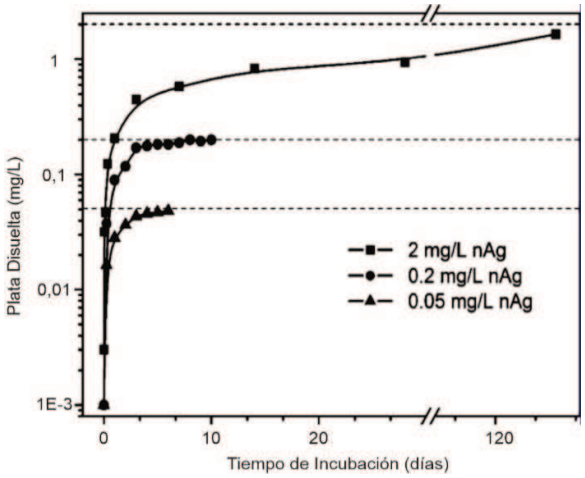


Figura 3.5 - Gráfico de disolución de plata como ión plata en el largo plazo, para distintas concentraciones iniciales de AgNPs (2; 0,2 y 0,05 mg/L) de 2 nm de diámetro a temperatura ambiente, en ausencia de luz (Liu & Hurt, 2010).

Tabla 3.4 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 2 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010).

Tiempo (días)	**Ag^+ (mg Ag/L)**	**AgNPs (mgAg/L)**
0	0,001	1,999
0,039	0,003	1,997
0,071	0,032	1,968
0,146	0,047	1,953

0,335	0,123	1,876
0,987	0,208	1,792
3,020	0,450	1,550
7	0,587	1,413
14,028	0,835	1,165
28,069	0,950	1,050
…	…	…
125	1,674	0,326

Tabla 3.5 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 0,2 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010).

Tiempo (días)	**Ag^+ (mg Ag/L)**	**AgNPs (mgAg/L)**
0	0,001	0,199
0,205	0,037	0,163
0,984	0,088	0,111
1,967	0,118	0,082
2,951	0,172	0,028
4,016	0,176	0,024
4,959	0,181	0,019
5,984	0,182	0,018
7	0,187	0,013
8,033	0,199	0,00008
9,016	0,193	0,007
10,082	0,197	0,003

Tabla 3.6 - Concentraciones de AgNPs y Ag+ respecto al tiempo para una concentración inicial de AgNPs de 0,05 mgAg/L. Obtenido de Liu & Hurt (2010).

Tiempo (días)	**Ag^+ (mg Ag/L)**	**AgNPs (mgAg/L)**
0	0,001	0,049
0,205	0,016	0,034
0,984	0,028	0,022
1,967	0,037	0,013
3,033	0,044	0,006
4,016	0,046	0,004
5	0,048	0,002
5,984	0,049	0,001

A partir de los datos de las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6, se graficó en la Figura 3.6, la concentración remanente de AgNPs durante la disolución y liberación de ión plata, Ag^{+}. Luego se obtuvo el ajuste para la función de disolución de AgNPs de acuerdo a las ecuaciones 3.5 y 3.6.

$$C_{AgNPs}(t) = C_{AgNPs,0} \cdot e^{-b \cdot t} \qquad (3.5)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = -b \cdot C_{AgNPs} \qquad (3.6)$$

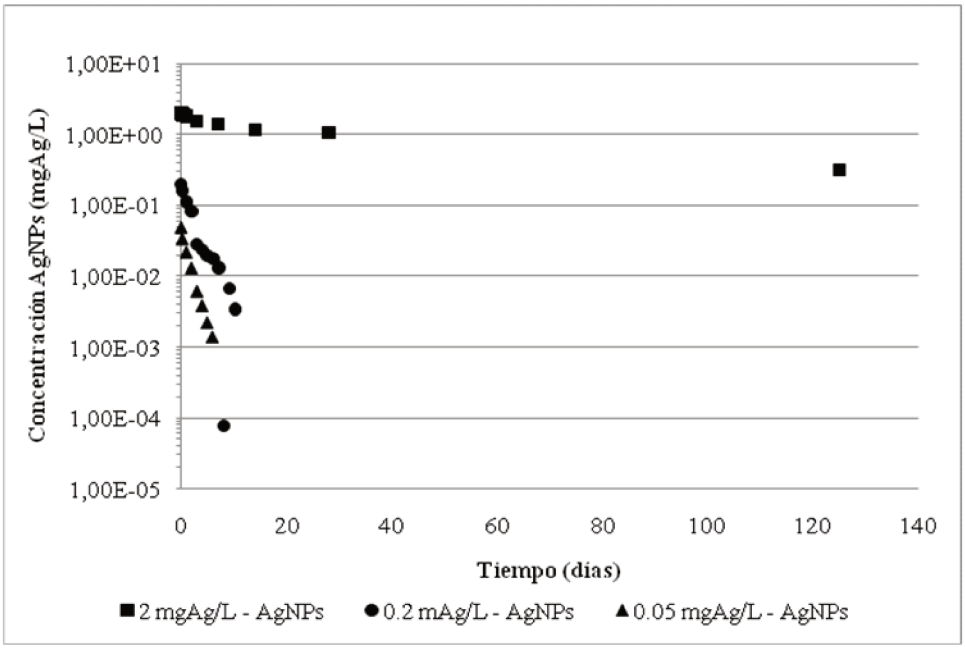


Figura 3.6 - Gráfico de la concentración de AgNPs remanente durante la disolución y liberación de iones plata, para diferentes concentraciones iniciales de AgNPs (2; 0,2; 0,05 mg Ag/L).

A través de la aplicación *Curve Fitting* de MATLAB® (Version 2021b) se obtuvieron los ajustes de la ecuación 3.5 para cada una de las concentraciones iniciales. Los valores del coeficiente cinético *b* (d^{-1}) para cada concentración inicial, y sus parámetros de ajuste, se pueden observar en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 - Resultados del ajuste de la ecuación 3.5 de disolución de AgNPs para diferentes concentraciones iniciales.

Concentración Inicial de AgNPs (mgAg/L)	Modelo ajustado	Coeficiente b (d^{-1}) (95% confianza)	Bondad de ajuste		
			SSE	R2	RMSE
2	f(x) = 2*exp(-b*x)	0,0309 (0,0194; 0,0425)	0,2892	0,8974	0,1701
0,2	f(x) = 0.2*exp(-b*x)	0,5343 (0,4585; 0,6101)	0,0009	0,9827	0,0089
0,05	f(x) = 0.05*exp(-b*x)	0,792 (0,5543; 1,03)	9,20E-05	0,9561	0,0036

x: variable tiempo en días.

Dado que la concentración inicial en cada compartimento reactivo de las PTARs puede variar en función de la concentración inicial de AgNPs en la planta y del balance de masa de los reciclos, se decidió realizar un ajuste a los puntos de concentración en función de los valores del coeficiente *b* utilizando la herramienta de ajuste de curvas en MATLAB® (Version 2021b), como se muestra en la Figura 3.7. De esta manera se obtuvo la expresión del coeficiente *b* en función de las concentraciones iniciales, lo que permitió calcular *b* para concentraciones diferentes a las evaluadas por Liu & Hurt (2010). Se puede observar el resultado de este ajuste en la Tabla 3.8. La función seleccionada tiene la forma de la ecuación 3.7 y su expresión final se presenta en la ecuación 3.8.

$$b\left(C_{AgNPs,0}\right) = a \cdot e^{b \cdot C_{AgNPs,0}} \qquad (3.7)$$

$$b\left(C_{AgNPs,0}\right) = -0.898 \cdot e^{-2.565 \cdot C_{AgNPs,0}} \qquad (3.8)$$

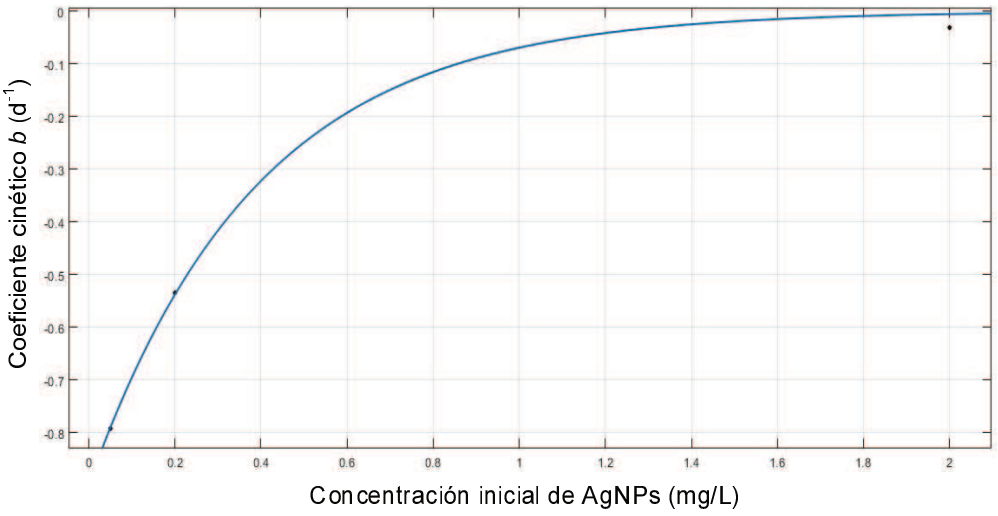


Figura 3.7 - Gráfico del ajuste del coeficiente de disolución de AgNPs en función de la concentración inicial de AgNPs.

Tabla 3.8 - Ajuste de la expresión del coeficiente de disolución de AgNPs, respecto a la concentración inicial de AgNPs.

Modelo ajustado	Coeficientes (95% confianza)	Bondad de ajuste		
		SSE	R^2	RMSE
f(x) = a*exp(b*x)	a = -0,898 (-1,426; -0,3698) b = -2,565 (-7,451; 2,32)	0,0006722	0,9978	0,02593

Si bien se seleccionaron estos datos de partida en función del tiempo empleado por Liu & Hurt (2010), además del medio y las concentraciones iniciales de AgNPs, la misma metodología podría aplicarse a otro conjunto de datos iniciales.

3.4.2 Sulfuración de las AgNPs

Existen dos vías reconocidas por las cuales se puede generar Sulfuro de Plata, Ag_2S (sólido oscuro, de baja solubilidad en agua $K_{ps} = 5{,}92.10^{-51}$, Levard *et al*., 2012). Una de ellas en la vía indirecta y otra llamada directa. La diferencia entre ambas tendría que ver, según Liu *et al*. (2011) con la concentración de sulfuro presente. Así para concentraciones altas como en un reactor de digestión anaeróbico es de esperar que la vía ser la directa, mientras que en compartimentos con menores concentraciones de sulfuro, se espera que la vía de sulfuración sea la indirecta.

Para que se lleve a cabo la reacción química que da como resultado la sulfuración de AgNPs es necesario que exista un medio anaeróbico incompleto con ligeras concentraciones de oxígeno. En un entorno aeróbico, el azufre normalmente se encuentra en forma de sulfato y sulfito (principalmente sulfato) y se demostró que estas especies no reaccionan con las AgNPs (Liu *et al*. 2011). Se observó que se necesitaba algo de oxígeno para la sulfuración de AgNP. Durante la sulfuración indirecta de AgNP, Liu *et al*. (2011) utilizaron oxígeno para oxidar AgNP a Ag^+ y luego el ión plata precipitó mediante reacciones con H_2S o HS^- a Ag_2S. Para la sulfuración indirecta de AgNPs, estos autores demostraron que la reacción fue una reacción heterogénea sólido-líquido, es decir la conversión de partículas AgNP a partículas Ag_2S a través de la oxisulfuración. Es probable que en las PTARs, una parte de las AgNPs se disuelva continuamente junto con el tren de tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, podrían tener lugar tanto la sulfuración directa como la indirecta.

La reacción global $2\ Ag^0 + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$ no tiene carga equilibrada sin un oxidante, y si bien el oxígeno disuelto es el oxidante más probable, las concentraciones de sulfuro son más altas en los compartimentos anaeróbicos del medio ambiente. Los mecanismos propuestos de sulfuración de AgNP, directa e indirecta se pueden ver en la Figura 3.8, que dependen de las concentraciones de sulfuro (Liu *et al*., 2011; Zhang *et al*., 2018). En el mecanismo directo, las AgNPs forman partículas de Ag_2SNPs, lo que normalmente ocurre con altas concentraciones de sulfuro (ambientes anaeróbicos).

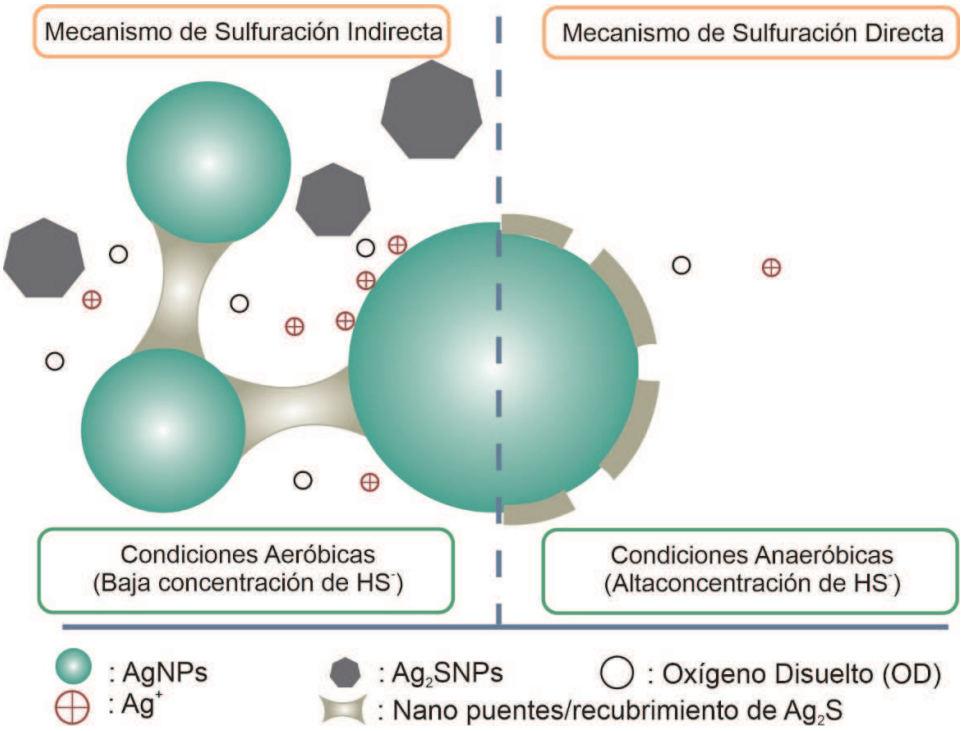


Figura 3.8 – Mecanismos de sulfuración indirecta y directa para las AgNPs. Condiciones, especies involucradas y formas en las que se puede encontrar el Ag2S formado. Adaptado de Zhang *et al*. (2018).

Teóricamente, una alta concentración de sulfuro y de oxígeno disuelto no puede coexistir, lo que implica que el oxígeno disuelto no debería ser un aceptor de electrones favorable. Sin embargo, se necesita oxígeno disuelto en el mecanismo de sulfuración directa (Liu *et al*., 2011), aunque sin un proceso de disolución oxidativa, como se muestra en las ecuaciones 3.9 y 3.10 (Liu *et al*., 2011). De hecho, la buena estabilidad de las NPs de Ag_2S con OD en la luz o en la oscuridad podría respaldar parcialmente este hecho (Li *et al*., 2016).

$$4\,Ag + O_2 + 2\,H_2S \rightarrow 2\,Ag_2S + 2\,H_2O \qquad (3.9)$$

$$4\,Ag + O_2 + 2\,HS^- \rightarrow 2\,Ag_2S + 2\,OH^- \qquad (3.10)$$

Por el contrario, el mecanismo de sulfuración indirecta ocurre a bajas concentraciones de sulfuro, donde el ión plata, Ag^+, inicialmente se disuelve de las AgNP y luego precipita con sulfuro (HS^-, H_2S). Dado que la disolución oxidativa es el primer paso y el proceso de precipitación es bastante rápido, el OD es esencial en el mecanismo de sulfuración indirecta, y el Ag+ liberado sería el paso determinante de la velocidad, tal como se muestra en las ecuaciones 3.11 y 3.12 (Zhang *et al*., 2018).

$$4\,Ag + O_2 + 2\,H_2S \xrightarrow[lento\ y\ determinante\ de\ la\ velocidad]{} 4\,Ag^+ + 4\,OH^- \qquad (3.11)$$

$$2\,Ag^+ + HS^- + OH^- \xrightarrow[rápido]{} Ag_2S + H_2O \qquad (3.12)$$

Diversos resultados de la sulfuración de AgNP han sido observados en entornos naturales y experimentos de laboratorio. En el entorno natural, los sulfuros existen en concentraciones más bajas (en el rango de pM a mM) (Kaegi *et al*., 2013) que en los experimentos de laboratorio (1^{-10} mM) (Reinsch *et al*., 2012; Baalousha *et al*., 2015). Esto sugiere la posibilidad de un predominio del mecanismo de sulfuración indirecta, aunque se ha observado sulfuración directa en una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) (Kent *et al*., 2014), incluso bajo una baja relación S/Ag (Baalousha *et al*., 2015), sin procesos de disolución y reprecipitación. La velocidad de sulfuración de las AgNP fue más lenta en entornos naturales con diferentes fuentes de sulfuro, como H_2S o HS^-, en comparación con el laboratorio, donde se utilizó Na_2S. Las tasas de sulfuración en el laboratorio oscilaron entre minutos y días (Choi *et al*., 2009; Thalmann *et al*., 2014, 2016). Teóricamente, la sulfuración de AgNP debería ocurrir exclusivamente en ambientes anaeróbicos, donde la fuente de sulfuro es abundante, como en zonas anaeróbicas de PTARs (Kim *et al*., 2010; Kaegi *et al*., 2013; Kent *et al*., 2013; Kent *et al*., 2014). Sin embargo, la sulfuración de AgNP se observó en condiciones óxicas, en presencia de sulfuros metálicos como ZnS y CuS (Thalmann *et al*., 2014). Esto sugiere que la sulfuración en condiciones óxicas requiere tanto una fuente de sulfuro como un agente oxidante. La disolución es un paso clave en este proceso, y la liberación de Ag+ (que sigue una cinética de pseudo primer orden) es lenta y determinante para la velocidad de la sulfuración en aguas con oxígeno disuelto. Por lo tanto, los estudios de laboratorio son significativos, pero no pueden replicar completamente los patrones del entorno natural (Zhang *et al*., 2018).

Varios factores influyen en la velocidad y el grado de sulfuración de las AgNPs, entre ellos el tamaño, la presencia de materia orgánica disuelta (MOD) y la relación HS^-/Ag. Investigaciones previas han observado que la sulfuración tiende a ser más rápida en AgNPs de menor tamaño (Liu *et al*., 2011; Kaegi *et al*., 2013; Thalmann *et al*., 2014, 2016; Collin *et al*., 2016). Por ejemplo, se encontró que las AgNPs de 20 y 40 nm se sulfuraban por completo en un corto período de tiempo, mientras que las de 100 y 200 nm alcanzaban un grado de sulfuración del 70% y 80%, respectivamente (Thalmann *et al*., 2016). Este fenómeno se explica por la mayor superficie específica de las AgNPs más pequeñas, lo que facilita la sulfuración. Además, la relación HS^-/Ag también desempeña un papel crucial, ya que un aumento en esta relación conduce a una mayor formación de NPs de Ag_2S (Levard *et al*., 2011; Liu *et al*., 2011; Reinsch *et al*., 2012; Thalmann *et al*., 2014). También se ha observado que otros factores como el pH, la estructura de las partículas, el tipo de sulfuro y las condiciones de oxígeno pueden influir en el proceso de sulfuración (Liu *et al*., 2011; Lowry *et al*., 2012; Reinsch *et al*., 2012; Thalmann *et al*., 2014; Zhang *et al*. (2018).

Respecto a la forma en que se encuentra el sulfuro de plata, el análisis de las imágenes TEM de acuerdo con Levard *et al*. (2012), sugiere que la plata metálica que se oxida mediante la reacción con azufre, se disuelve en parte y reprecipita como nanopuentes de Ag_2S entre nanopartículas (ver Figura 3.8). Esta morfología es diferente de la observada anteriormente

para nanopartículas y nanocables (*nanowires*) de plata, expuestos a aire con H_2S en laboratorio, que produjo una nanoestructura núcleo-recubrimiento de Ag-Ag_2S. En nuestro caso, el agua parece jugar un papel importante en la determinación de la morfología final de las AgNPs sulfuradas, quizás actuando como medio de transporte para especies disueltas. En el caso de la corrosión del aire, con un transporte más limitado de especies de Ag oxidadas/disueltas, la precipitación de Ag_2S ocurre en la superficie de las AgNPs, formando una estructura núcleo-recubrimiento de Ag-Ag_2S. Además de los nanopuentes de Ag_2S, en las imágenes TEM también se observan estructuras de núcleo de Ag-Ag_2S para algunas de las nanopartículas en función de las diferencias de contraste entre Ag0 y Ag_2S, especialmente en sistemas con mayor proporción S/Ag. Dale *et al*. (2015) señalaron que las AgNPs sulfuradas persisten tanto en ambientes oxigenados como anóxicos, y Liu *et al*. (2018) indicaron que la medida de formación de Ag_2S era inversamente proporcional al recubrimiento superficial de las AgNPs iniciales.

3.4.2.1 Sulfuración Indirecta

La sulfuración indirecta se reconoce como una reacción en dos pasos, de acuerdo a lo visto anteriormente. El primero requiere la oxidación de la Ag^0 a Ag^+ y su posterior liberación al medio como ión plata, aunque también hay evidencia que este proceso puede pasar en la superficie del núcleo de las AgNPs (Liu *et al*., 2011; Zhang *et al*. 2018). Es decir, el primer paso consiste en el proceso de disolución oxidativa desarrollado en la sección 3.4.1, considerado el limitante de la velocidad de reacción. El segundo paso, sucede de manera rápida, e involucra la precipitación del ión plata, Ag^+, con especies de sulfuro (HS^-, H_2S).

La cinética para este segundo paso no está descrita en la bibliografía consultada, por lo cual teniendo en cuenta que sucede con una velocidad mayor que la primera, se emplea una estrategia que consiste en suponer una cinética de la forma de la ecuación 3.13, con un coeficiente de reacción, k_{sd}, con un valor alto que no limite la velocidad de sulfuración indirecta global.

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = k_{sd}[Ag^+][HS^-] \qquad (3.13)$$

Donde:

$[Ag_2S]$: concentración molar de Ag_2S.

k_{sd}: coeficiente cinético de la reacción rápida de sulfuración indirecta, 100 /(M.día)

$[Ag^+]$: concentración molar de Ag^+.

$[HS^-]$: concentración molar de HS^-.

Considerando la relación entre las concentraciones molares y las concentraciones másicas a través de los pesos molares (PM_{HS^-}= 33,07 g/mol HS^-; PM_{Ag^+}= 107,87 g/mol Ag), se puede reescribir la ecuación 3.13, en término de las concentraciones másicas del ión plata y los sulfuros, ecuación 3.14.

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = k_{sd}\left(\frac{C_{Ag^+}}{107{,}87\frac{g}{mol}Ag}\right)\left(\frac{C_{Sul}}{33{,}07\frac{g}{mol}Ag}\right) \qquad (3.14)$$

Por cada mol de Ag_2S formado se consumen dos moles de Ag+ y 1 mol de Sul, por lo que las cinéticas para Ag+ y los sulfuros están dadas por las ecuaciones 3.15 y 3.16. Y pasando las expresiones cinéticas a concentraciones másicas, se tienen las ecuaciones 3.17, 3.18 y 3.19.

$$\frac{d[Ag^+]}{dt} = -2\frac{d[Ag_2S]}{dt} \qquad (3.15)$$

$$\frac{d[Sul]}{dt} = -\frac{d[Ag_2S]}{dt} \qquad (3.16)$$

$$\frac{dC_{Ag2S}}{dt} = \frac{d[Ag_2S]}{dt}\cdot PM_{2Ag} \qquad (3.17)$$

$$\frac{dC_{Ag^+}}{dt} = \frac{d[Ag^+]}{dt}\cdot PM_{Ag^+} = -2\frac{d[Ag_2S]}{dt}\cdot PM_{Ag^+} \qquad (3.18)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = \frac{d[Sul]}{dt}\cdot PM_{Sul} = -\frac{d[Ag_2S]}{dt}\cdot PM_{Sul} \qquad (3.19)$$

Cabe aclarar que la concentración másica de Ag_2S, C_{Ag2S}, se adopta en su equivalente de masa de Ag a los fines de esta Tesis (mgAg/L), así para la conversión de concentración molar a concentración másica del sulfuro de plata, se toma el valor de PM_{2Ag} (205,74 gAg/mol A_2S).

3.4.2.2 Sulfuración Directa

Solo ante grandes concentraciones de sulfuros, como la digestión anaeróbica, sucede la sulfuración directa de la Ag^0 en las AgNPs (Liu *et al*., 2011; Zhang *et al*., 2018). La cinética propuesta por Liu *et al*. (2011), está dada por la ecuación 3.20, y representa la velocidad de consumo de sulfuro durante la sulfuración directa de la Ag^0 de las AgNPs. Así la velocidad de formación de sulfuro de plata, Ag_2S, quedaría dada por la ecuación 3.21. La Ec. 3.21 es válida cuando las concentraciones de Sulfuro y Ag son similares. Cuando la concentración de Sulfuro es mucho más grande comparado con el metal en solución se puede suponer que la concentración de S no varía, es decir se podría considerar como constante.

$$-\frac{d[Sul]}{dt} = (k_a \cdot [AgNPs]_0) \cdot [Sul] \qquad (3.20)$$

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = -\frac{d[Sul]}{dt} \qquad (3.21)$$

Si se asume que la molaridad de AgNPs está dada en moles de Ag/L entonces, es válido mantener la relación molar dada por las ecuaciones 3.9 y 3.10, y se explicita en la ecuación 3.22.

$$\frac{d[AgNPs]}{dt} = -2\frac{d[Ag_2S]}{dt} = 2\frac{d[Sul]}{dt} \qquad (3.22)$$

Donde

$[Sul]$: Concentracion molar de sulfuros como mol de HS^-/L

$[AgNPs]_0$: Concentración molar inicial de nanopartículas de plata, como mol de Ag/L.

k_a: Coeficiente de 0,018 1/ (mM. min), recomendado para fines de modelado, y específico para AgNPs de 30 nm, en un medio simple a pH7 (Liu *et al*., 2011)

Teniendo en cuenta la conversión de concentración molar a concentración másica, a través del peso molar de cada especie (ecuaciones a 3.23, 3.24 y 3.25), se tienen las ecuaciones 3.26 a 3.29.

$$[Sul] \cdot PM_{Sul} = C_{Sul} \qquad (3.23)$$

$$[Sul] = \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}} \qquad (3.24)$$

$$[AgNPs] = \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \qquad (3.25)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = \frac{d[Sul]}{dt} \cdot PM_{Sul} = \left[-\left(k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}}\right) \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot PM_{Sul} \qquad (3.26)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = -\left(k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}}\right) \cdot C_{Sul} \qquad (3.27)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = \frac{d[AgNPs]}{dt} \cdot PM_{AgNPs} = 2 \cdot \left[-\left(k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}}\right) \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot PM_{AgNPs} \qquad (3.28)$$

$$\frac{dC_{Ag2S}}{dt} = -2 \cdot \left[-\left(k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}}\right) \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot PM_{Ag2S} \qquad (3.29)$$

3.4.3 Heteroagregación

La agregación y la deposición son procesos análogos que involucran las interacciones partícula-partícula y partícula-superficie, que suceden en pasos secuenciales de transporte y

unión. Los procesos fisicoquímicos que controlan la agregación o la afinidad de las NPs por superficies abióticas, bióticas, como bacterias, algas, arcillas o tejidos de organismos superiores, desempeñan un papel clave a la hora de determinar si las NPs se asocian con partículas más grandes, que eventualmente se acumulan en los sedimentos. Por lo tanto, es probable que tales procesos de heteroagregación y deposición afecten el transporte, la biodisponibilidad y la bioabsorción de las AgNPs. Por lo tanto, la medición de la afinidad superficial puede proporcionar un medio para predecir el comportamiento ambiental de las NP (Lin *et al*., 2011).

Barton *et al*. (2014) consideraron que los productos de la heteroagregación, antes de que ocurra la sedimentación en sus ensayos, representan un estado de equilibrio. Este equilibrio se establece entre la reacción directa de la heteroagregación y una reacción de ruptura inversa, que devuelve las partículas que se han agregado previamente, a un estado de suspensión libre debido a erosión o fractura. Barton *et al*. (2014) realizaron ajustes a la ecuación de Smoluchowski (una expresión matemática que describe la cinética de coagulación de soluciones coloidales; propuesta por Von Smoluchowski, 1917) dando como resultado la ecuación 3.30. Esta reacción representa una reacción directa descrita mediante el producto de la constante de velocidad de colisión de segundo orden, β, la concentración de NPs no heteroagregadas (como número de concentración, n°/L), n, la concentración de partículas de fondo (en número de concentración), B (que permanece constante), y el coeficiente de afinidad entre nanopartículas y partículas de fondo, α. Se puede suponer que la reacción inversa (desintegración de agregados más grandes en tamaños de partículas primarias) es proporcional (dada por la constante de velocidad k_B, constante de ruptura) al número de NPs que se han heteroagregado (n_0 - n).

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha\beta(n, B)Bn + k_B(n_0 - n) \qquad (3.30)$$

La constante de velocidad de colisión, $\beta(n, B)$, es la suma de las interacciones de transporte inducidas por el movimiento browniano, la sedimentación diferencial y los esfuerzos de corte. Esta constante varía en función de los diámetros de las NPs y de las partículas de "fondo" (que son partículas en suspensión preexistentes en el medio líquido, como pueden ser los sólidos suspendidos totales (SST) en las PTARs), las condiciones de mezcla, la temperatura, la viscosidad del fluido y las densidades de partículas. Si las reacciones directa e inversa llegan a un estado estacionario y todas las partículas de fondo (incluidos los productos de heteroagregación) se eliminan de la suspensión sin alterar las NPs restantes no agregadas, se esperaría que la relación de las constantes de velocidad de reacción directa e inversa lleguen a un valor dado por la ecuación 3.31, que representa un pseudo coeficiente de partición.

$$\gamma_{EE} \approx \frac{\alpha\beta}{k_B M_B} \qquad (3.31)$$

El valor de γ_{EE} se obtiene a través de la metodología propuesta y ensayada por Barton *et al*. (2014). Las estimaciones del coeficiente de afinidad de heteroagregación, denotado como α, para estas combinaciones de AgNPs y SST, se calcularon al dividir el valor medido experimentalmente de αβB, por βB, que obtuvieron a partir de las mediciones realizadas en el barro activado, B, y el cálculo teórico de β.

Barton *et al*. (2014) calcularon que el diámetro promedio numérico de las partículas en el fondo era de 2,3 µm, el cual obtuvieron mediante mediciones de dispersión de luz estática. La masa y las concentraciones de los sólidos de los barros lo determinaron utilizando mediciones de la concentración de sólidos en suspensión y la distribución del tamaño de partículas del barro activado, resultando ser de 3,81 g/L, con una densidad de 1050 kg/m^3 para el barro activado.

La frecuencia de colisión, β, describe las colisiones de partículas resultantes del movimiento browniano, la sedimentación diferencial y los gradientes de velocidad y en el trabajo de Barton *et al*. (2014) se calculó utilizando la teoría que describe estas interacciones entre agregados porosos (propuestos por Veerapaneni & Wiesner, 1994 y Thill *et al*., 2001).

Si se tiene en cuenta que cuando se trata de nanopartículas se habla de una distribución de tamaños de partículas, y siendo que α y β dependen en cierto grado del tamaño de las mismas, es de esperar que sus valores vayan cambiando conforme evoluciona el proceso. En ese sentido Barton *et al*. (2014), realizaron una verificación computacional, asumiendo distintas clases de tamaños para las NPs y para los agregados, llegando a la conclusión que era válido el uso de la cinética que propusieron sin realizar una discriminación por tamaño. Para la modelación de la heteroagregación de las AgNPs, los valores de αβB se obtuvieron de los ensayos realizados por estos mismos autores para AgNPs recubiertas con PVP (polivinil pirrolidona), con un diámetro de 40 nm. Y los valores del término de ruptura, k_B, se despejan a partir de la aproximación para estado estacionario, tomando los valores del coeficiente γ para el mayor tiempo ensayado (3600s - 1h), para el cual suponemos el sistema se encuentra en estado estacionario.

De acuerdo con la ecuación 3.30 de heteroagregación y ruptura, y la relación entre el número de concentración (n°/L) y la concentración másica (mg/L) de las nanopartículas en el medio, se tienen las ecuaciones 3.32 y 3.33 para las AgNPs y para partículas de fondo, respectivamente. En función de las mismas se puede reescribir la ecuación 3.31, en términos de la concentración másica de B, obteniendo la ecuación 3.34, a partir de la cual se puede despejar k_B, ecuación 3.35. Los valores obtenidos para las PVP-AgNP, 40 nm, son $\alpha\beta B$: 100,2241/d y k_B: 5,5 1/d.

$$n = \frac{C_n}{m_n} = \frac{C_n}{vol_n \rho_n} \qquad (3.32)$$

Donde:

n: número de concentración de AgNPs (unidades/L)

C_n: concentración másica de AgNPs (mg/L)

m_n: masa de una unidad individual de AgNP (mg/unidad)

vol_n: volumen de una particula de AgNP (m^3)

ρ_n: densidad de la partícula de AgNPs, en este caso igual al de la plata metálica, 10500 kg/m^3.

$$B = \frac{C_B}{m_B} = \frac{C_B}{vol_B \rho_B} \quad (3.33)$$

Donde:

B: número de concentración de partículas de fondo, SST (unidades/L)

C_B: concentración másica de SST (mg/L)

m_B: masa de una unidad individual de SST (promedio 2,3 μm) (mg/unidad)

vol_B: volumen de una particula promedio de SST (m^3)

ρ_B: densidad de la partícula de SST promedio, 1050 kg/m^3.

$$\gamma_{EE} \approx \frac{\alpha\beta B}{k_B C_B} \quad (3.34)$$

$$k_B = \frac{\alpha\beta B}{\gamma_{EE} C_B} \quad (3.35)$$

Para el modelado se precisan las expresiones cinéticas en función de las concentraciones másicas de las especies, para lo cual se retoman las ecuaciones 3.30, 3.32 y 3.33, resultando en la ecuación 3.36. Luego, teniendo en cuenta que *n* corresponde a la las AgNPs y B a los SST, se tienen las ecuaciones 3.37 y 3.38 que expresan la relación entre el número de concentración y la concentración másica para las AgNPs heteroagregadas y las libres, respectivamente, que combinadas con la anterior arrojan la expresión final tomada para el modelado de la heteroagregación de las AgNPs con los SST, ecuación 3.39.

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha\beta B\left(\frac{C_{AgNPs}}{m_{AgNPs}}\right) + k_B\left(\frac{C_{AgTSS}}{m_B}\right) \quad (3.36)$$

$$\frac{dC_{AgTSS}}{dt} = -\frac{dn}{dt} \cdot m_{AgTSS} \quad (3.37)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = \frac{dn}{dt} \cdot m_{AgNPs} \quad (3.38)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = -\alpha\beta B C_{AgNPs} + k_B C_{AgTSS}\left(\frac{m_{AgNPs}}{m_B}\right) \quad (3.39)$$

Donde:

C_{AgNPs}: concentración másica de las AgNPs (mgAg/L)

C_{AgTSS}: concentración másica de las AgNPs heteroagregadas con los SST (mgAg/L)

$m_{AgTSS} \approx m_B$: masa de una unidad individual de SST, promedio 2,3 μm (mg/unidad). Se toma el valor de la masa de los SST despreciando la adición de la masa de AgNPs adheridas, es decir, que se considera como una buena aproximación asumir que la masa de las AgNPs heteroagregadas a una partícula de SST, es igual a la masa de una partícula de SST.

3.4.4 Inhibición del crecimiento autótrofo

Un estudio llevado a cabo en lodo activado durante el proceso de nitrificación en presencia de AgNPs demostró de manera evidente el daño en el envoltorio celular y la consecuente liberación de contenido celular (Giao *et al*., 2012). Las bacterias nitrificantes ayudan en el proceso de nitrificación que ocurre en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales mediante la oxidación de iones de amonio a nitritos y nitratos. Choi & Hu (2008) y Radniecki *et al*. (2011) estudiaron la relación entre las AgNPs con la toxicidad que presentan para las bacterias nitrificantes, mostrando que las AgNPs más pequeñas presentaron mayor efecto de inhibición. Los efectos antimicrobianos de las AgNPs se consideran como la unión a la superficie de la membrana celular, la penetración a la membrana celular, la alteración del gradiente electroquímico de protones y la interacción negativa entre las AgNP y las proteínas que contienen tioles en la membrana celular (Arnaout & Gunsch, 2012). Vilela *et al*. (2018) utilizaron una expresión para la inhibición no competitiva que se supone que siguen las AgNP, la cual se describe a través de la velocidad de reacción en la ecuación 3.40.

$$r = \frac{r_{max} S}{K_M \left(1 + \frac{I}{K_i}\right) + S} \qquad (3.40)$$

Donde:

r: velocidad de reacción de inhibición de la nitrificación.

r_{max}: velocidad de reacción máxima

S: sustrato

K_M: concentración a la mitad de la velocidad de reacción máxima (constante de Michaelis-Menten).

I: concentración del inhibidor

K_i: afinidad del inhibidor

Teniendo en cuenta que las evidencias de toxicidad se atribuyen tanto a las AgNPs como a los iones plata, Ag+, se incorporan dos términos de inhibición a la ecuación que describe el proceso de crecimiento de la biomasa autótrofa (ver Capítulo 4), como se muestra en la ecuación 3.41.

$$\mu_A\left(\frac{K_{idag}}{K_{idag}+S_{ag}}\right)\left(\frac{K_{iag}}{K_{iag}+X_{ag}\left(\frac{X_{BA}}{X_{BH}+X_{BA}}\right)}\right)\left(\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{O,A}+S_O}\right)X_{BA} \qquad (3.41)$$

Donde:

μ_A: coeficiente de tasa de crecimiento máximo de X_{BA}, 1/d.

X_{BA}: biomasa autótrofa, mg DQO/L.

X_{BH}: biomasa heterótrofa, mg DQO/L.

S_{NH}: es la concentración de amoníaco, mg N/L.

S_O: concentración de oxígeno disuelto, mg DQO/L.

K_{NH}: coeficiente de mitad de saturación para S_{NH}, mg S_{NH}/L

S_{NH}: concentración de amoníaco, mg N/L.

$K_{O,A}$: coeficiente de mitad de saturación de S_O para autótrofos, mg S_O/L

K_{idag}: coeficiente de inhibición de Ag^+, 0,229 mg Ag/L.

K_{iag}: coeficiente de inhibición de AgNPs heteroagregadas, 0,693 mg Ag/L.

En el caso de Vilela *et al*. (2018) consideraron la heteroagregación de las AgNPs sólo con la biomasa heterótrofa y autótrofa, por lo cual el término de inhibición correspondiente a las AgNPs agregadas a la biomasa autótrofa, solo considera la proporción $\frac{X_{BA}}{X_{BH}+X_{BA}}$, es decir, la relación entre biomasa activa autótrofa y biomasa activa total.

En el caso de esta Tesis, la heteroagregación de AgNPs con las partículas de fondo se modela en función de la concentración de los sólidos suspendidos totales (SST), de acuerdo a la metodología de Barton *et al*. (2014). Así, el término referido a la proporción de biomasa autótrofa activa se considera $\frac{X_{BA}}{TSS}$, y la expresión para la inhibición de crecimiento de biomasa autótrofa queda expresada en la ecuación 3.42.

$$\mu_A\left(\frac{K_{idag}}{K_{idag}+S_{ag}}\right)\left(\frac{K_{iag}}{K_{iag}+X_{ag}\left(\frac{X_{BA}}{TSS}\right)}\right)\left(\frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}}\right)\left(\frac{S_O}{K_{O,A}+S_O}\right)X_{BA} \qquad (3.42)$$

Referencias

Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry, 3,135–140.

Arvizo, R. R., Bhattacharyya, S., Kudgus, R. A., Giri, K., Bhattacharyaa, R., & Mukherjee, P. (2012). Intrinsic thera- peutic applications ofnoble metal nanoparticles: past, present and future. Chemical Society Reviews, 41,2943–2970.

Asharani, P. V., Mun, G. L. K., Hande, M. P., & Valiyaveettil, S. (2009). Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. ACS Nano, 3,279–290.

Atiyeh, B. S., Costagliola, M., Hayek, S. N., &Dibo, S. A. (2007). Effect ofsilver on burn wound infection control and healing: review of the literature. Burns, 33,139–148.

Arnaout CL, Gunsch CK. (2012). Impacts of silver nanoparticle coating on the nitrification potential of Nitrosomonas europaea. Environ Sci Technol. May 15;46(10):5387-95. doi: 10.1021/es204540z. Epub 2012 May 4. PMID: 22533675.

Baalousha, M., Arkill, K.P., Romer, I., Palmer, R.E., Lead, J.R., 2015. Transformations of citrate and Tween coated silver nanoparticles reacted with Na2S. Sci. Total Environ. 502, 344e353.

Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Pavlostathis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H. and Vavilin V. A. (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IWA Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, London, UK.

Barton, L. E., Therezien, M., Auffan, M., Bottero, J.-Y. Y., & Wiesner, M. R. (2014). Theory and Methodology for Determining Nanoparticle Affinity for Heteroaggregation in Environmental Matrices Using Batch Measurements. *Environmental Engineering Science*, *31*(7), 421–427. https://doi.org/10.1089/ees.2013.0472

Benn, T. M.; Westerhoff, P. (2008). Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42 (11), 4133–4139.

Blaser, S. A., Scheringer, M., MacLeod, M., & Hungerbühler, K. (2008). Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nanofunctionalized plastics and textiles. Science of the Total Environment, 390,396–409

Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge—evidence and impacts. Waste Management, 30, 504–520.

Chang, A. L. S.; Khosravi, V.; Egbert, B. (2006). A case of argyria after colloidal silver ingestion. *J. Cutaneous Pathol.* 2006, 33 (12), 809–811.

Carlson, C., Hussein, S. M., Schrand, A. M., Braydich-Stolle, L. K., Hess, K. L., Jones, R. L., et al. (2008). Unique cellular interaction ofsilver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species. The Journal of Physical Chemistry. B, 112, 13608–13619.

Cervantes-Avilés, P.; Huang, Y.; Keller, A. (2019). *Incidence and persistence of silver nanoparticles throughout the wastewater treatment process*. *156*, 188–198. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.031

Chaloupka, K., Malam, Y., & Seifalian, A. M. (2010). Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applica- tions. Trends in Biotechnology, 28,580–588.

Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., et al. (2008). Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Additives & Contaminants: Part A, 25,241–258.

Chen, X., & Schluesener, H. J. (2008). Nanosilver: a nanoproduct in medical application. Toxicology Letters, 176,1–12.

Cheng, Y.W., Yin, L.Y., Lin, S.H., Wiesner, M., Bernhardt, E., Liu, J., 2011. Toxicity reduction of polymer-stabilized silver nanoparticles by sunlight. J. Phys. Chem. C 115, 4425–4432.

Cornelis, G. (2015). Fate descriptors for engineered nanoparticles: the good, the bad, and the ugly. *Environ. Sci.: Nano*, *2*(1), 19–26. https://doi.org/10.1039/C4EN00122B

Choi, O., Hu, Z.Q., 2008. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. Environ. Sci. Technol. 42, 4583–4588.

Choi, O., Deng, K. K., Kim, N. J., Ross, L., Surampalli, R. Y., & Hu, Z. (2008). The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. Water Research, 42,3066–3074.

Choi, O., Cleuenger, T., Deng, B., Surampalli, R., Ross, L., & Hu, Z. (2009). Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity. Water Research, 43,1879–1886.

Collin, B., Tsyusko, O.V., Starnes, D.L., Unrine, J.M., 2016. Effect of natural organic matter on dissolution and toxicity of sulfidized silver nanoparticles to Caenorhabditis elegans. Environ. Sci. Nano 3, 728e736.

Colman, B. P., Arnaout, C. L., Anciaux, S., Gunsch, C. K., Hochella, M. F., Kim, B., Lowry, G. V, McGill, B. M., Reinsch, B. C., Richardson, C. J., Unrine, J. M., Wright, J. P., Yin, L., & Bernhardt, E. S. (2013). Low concentrations of silver nanoparticles in biosolids cause adverse ecosystem responses under realistic field scenario. *PloS One*, *8*(2), e57189. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0057189.

Coutris, C., Joner, E. J., & Oughton, D. H. (2012). Aging and soil organicmatter content affect the fate ofsilver nanoparticles in soil. Science ofthe Total Environment, 420,327–333.

Dale, Amy L.; Lowry, Gregory V.; Casman, Elizabeth A. (2015). Stream Dynamics and Chemical Transformations Control the Environmental Fate of Silver and Zinc Oxide Nanoparticles in a Watershed-Scale Model. *Environmental Science & Technology, 49*(12),7285–7293.doi:10.1021/acs.est.5b01205

Damm, C., Munstedt, H., & Rosch, A. (2008). The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. Materials Chemistry and Physics, 108,61–66.

Dankovich, T. A., & Gray, D. G. (2011). Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment. Environmental Science andTechnology, 45, 1992– 1998

Dasari, T. P., & Hwang, H.-M. (2010). The effect of humic acids on the cytotoxicity ofsilver nanoparticles to a natural aquatic bacterial assemblage. Science ofthe Total Environment, 408, 5817–5823.

Dobias, J., & Bernier-Latmani, R. (2013). Silver release from silver nanoparticles in natural waters. Environmental Science and Technology, 47,4140–4146.

Durán, N., Marcato, P. D., Alves, O. L., Da Silva, J. P. S., De Souza, G. I. H., Rodrigues, F. A., et al. (2010a). Ecosystem protection by effluent bioremediation: silver nanoparticles impregnation in a textile fabrics process. Journal of Nanoparticle Research, 12,285–292.

Durán, N., Marcato, P. D., De Conti, R., Alves, O. L., Costa, F. T. M., & Brocchi, M. (2010b). Potential use of silver nanopar- ticles on pathogenic bacteria, their toxicity and possible mechanisms of action. Journal of the Brazilian Chemical Society, 21,949–959.

ECHA- European Chemical Agency (2022). Study of the EU market for nanomaterials, including substances, uses, volumes and key operators. ISBN: 978-92-9468-177-5. doi: 10.2823/680824.

El Badawy, A. M., Silva, R. G., Morris, B., Scheckel, K. G., Suidan, M. T., & Tolaymat, T. M. (2011). Surface charge- dependent toxicity of silver nanoparticles. Environmental Science and Technology, 45,283–287.

Fabrega, J.; Fawcett, S. R.; Renshaw, J. C.; Lead, J. R. (2009). Silver nanoparticle impact on bacterial growth: Effect of pH, con- centration, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43 (19), 7285–7290.

Farokhzad, O.C., Jon, S.Y., Khademhosseini, A., Tran, T.N.T., LaVan, D.A., Langer, R., 2004.Nanopartide–aptamer bioconjugates: a new approach for targeting prostate cancer cells. Cancer Res. 64, 7668–7672.

Fisher, N. S.; Bohe´, M.; Teyssie´, J. L. (1984). Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag, and Hg in four marine phytoplankters. *Mar. Ecol.: Prog. Ser.* 1984, 18 (3), 201–213.

Flores-Alsina, X., Solon, K., Kazadi Mbamba, C., Tait, S., Gernaey, K. V., Jeppsson, U., & Batstone, D. J. (2016). Modelling phosphorus (P), sulfur (S) and iron (Fe) interactions for dynamic simulations of anaerobic digestion processes. *Water Research*, *95*, 370–382. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.012

Gao, J., Youn, S., Hovsepyan, A., Llaneza, V. L., Wang, Y., Bitton, G., et al. (2009). Dispersion and toxicity of selected manufactured nanomaterials in natural river water samples: effects of water chemical composition. Environmental Science and Technology, 43,3322–3328.

García, A., Delgado, L.,Torà, J. A.,Casals, E.,González, E., Puntes, V., et al. (2012). Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in waste- water treatment. Journal of Hazardous Materials, 199– 200,64–72.

Giao, N. T., Limpiyakorn, T., & Siripattanakul-Ratpukdi, S. (2012). Inhibition kinetics of ammonia oxidation influenced by silver nanoparticles. Water, Air, and Soil Pollution, 223, 5197–5203.

Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R. W. & Nowack B.(2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO2, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 9216–9222.

Gould, E. & Maclnnes, J. R. (1977). Short-term effects of two silver salts on tissue respiration and enzyme activity in the cunner (Tautogolabrus adspersus). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*1977, 18 (4), 401–408.

Gupta, A., Phung, L. T., Taylor, D. E., & Silver, S. (2001). Diversity of silver resistance genes in IncH incompatibility group plasmids. Microbiology, 147,3393–3402.

Guzman, M., Dille, J., & Godet, S. (2012). Synthesis and antibac- terial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-nega ti ve bacteria. Nanomedicin e : Nanotechnology, Biology and Medicine, 8,37–45.

Hou, L., Li, K., Ding, Y., Li, Y., Chen, J., Wu, X. (2012). Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH4 reduction. *Chemosphere*, 87,248–252.

Huang, C. P., & Wang, J. M. (2001). Factors affecting the distri- bution of heavy metals in wastewater treatment processes: role of sludge particulate. Water Science and Technology, 44, 47–52.

Huynh, K. A., & Chen, K. L. (2011). Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. Environmental Science and Technology, 45,5564–5571.

Hwang, E., Lee, J., Chae, Y., Kim, Y., Kim, B., Sang, B., et al. (2008). Analysis of the toxic mode of action of silver nano- particles using stress-specific bioluminescent bacteria. Small, 4,746–750.

Jeong E., Chae S. R., Kang S., and Shin H. S. (2012). Water Sci. Technol., 65, 1298–1303.

Jung,W.K., Koo, H. C.,Kim,K.W., Shin,S., Kim, S. H.,&Park,Y. H. (2008). Antibacterial activity and mechanism ofaction ofthe silver ion in Staphylococcus aureus and Escherichia coli. Applied and Environmental Microbiology, 74,2171–2178.

Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M., et al. (2011). Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant. Environmental Science and Technology, 45,3902–3908.

Kent, R.D., Oser, J.G., Vikesland, P.J., 2014. Controlled evaluation of silver nano- particle sulfidation in a full-scale wastewater treatment plant. Environ. Sci. Technol. 48, 8564e8572.

Kent, R.D., Vikesland, P.J., 2012. Controlled evaluation of silver nanoparticle disso- lution using atomic force microscopy. Environ. Sci. Technol. 46, 6977e6984.

Khan, S.S., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N., 2011. Studies on interaction of colloidal silver nanoparticles (SNPs) with five different bacterial species. Col- loids Surfaces B Biointerfaces 87, 129e138.

Kim, B., Park, C.-S., Murayama, M., Hochella, M.F., 2010. Discovery and character- ization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. Environ. Sci. Technol. 44, 7509e7514.

Kirkegaard, P., Hansen, S. F., Rygaard, M. (2015). Potential exposure and treatment efficiency of nanoparticles in water supplies based on wastewater reclamation. *Environ. Sci.: Nano*, *2*(2), 191–202. https://doi.org/10.1039/C4EN00192C

Kittler, S., Greulich, C., Diendorf, J., K€oller, M., Epple, M., 2010. Toxicity of silver nanoparticles increases during storage because of slow dissolution under release of silver ions. Chem. Mater. 22, 4548e4554.

Kokura, S., Handa, O., Takagi, T., Ishikawa, T., Naito, Y., & Yoshikawa, T. (2010). Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 6,570–574.

Kraas, M., Schlich, K., Knopf, B., Wege, F., Kägi, R., Terytze, K., & Hund-Rinke, K. (2017). Long-term effects of sulfidized silver nanoparticles in sewage sludge on soil microflora. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *36*(12), 3305–3313. https://doi.org/10.1002/etc.3904

Kvítek, L., Pan?a?cek, A., Soukupov?a, J., Kol?a?r, M., Ve?ce?rov?a, R., Prucek, R., Holecov?a, M., Zbo?ril, R., 2008. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activityactivity of silver nanoparticles (NPs). J. Phys. Chem. C 112, 5825e5834.

Lapresta-Fernández, A., Fernández, A., & Blasco, J. (2012). Nanoecotoxicity effects of engineered silver and gold nano- particles in aquatic organisms. Trends in Analytical Chemistry, 32,40–59.

Levard, C., Hotze, E. M., Lowry, G. V., & Brown, G. E. (2012). Environmental transformations of silver nanoparticles: Impact on stability and toxicity. *Environmental Science and Technology*, *46*, 6900–6914. https://doi.org/10.1021/es2037405

Li, L., Stoiber, M., Wimmer, A., Xu, Z., Lindenblatt, C., & Schuster, M. (2016a). To what extent can full-scale wastewater treatment plant effluent influence the occurrence of Silver-Based Nanoparticles in Surface Waters? *Environmental Science and Technology,* 50(12), 6327-6333. DOI: 10.1021/acs.est.6b00694

Li L., Q. Zhou, F. Geng, Y. Wang, & G. Jiang (2016b). Formation of Nanosilver from Silver Sulfide Nanoparticles in Natural Waters by Photoinduced Fe (II, III) Redox Cycling. *Environmental Science & Technology* 2016 *50* (24), 13342-13350. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04042

Li, X., Lenhart, J. J., &Walker, H.W. (2010). Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles. Langmuir, 26, 16690–16698.

Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany. Environmental Science and Technology, 47,7317–7323.

Liang, Z., Das, A., & Hu, Z. (2010). Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system. Water Research, 44,5432–5438.

Lin, S., Cheng, Y., Bobcombe, Y., Jones, K.L., Liu, J., and Wiesner, M.R. (2011). Deposition of silver nanoparticles in geochemically heterogeneous porous media: Predicting affinity from surface composition analysis. Environ. Sci. Technol. 45, 5209

Liu, J., & Hurt, R. H. (2010). Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids. *Environmental Science and Technology*, *44*(6), 2169–2175. https://doi.org/10.1021/es9035557

Liu, J., Pennell, K. G., & Hurt, R. H. (2011). Kinetics and mechanisms of nano silver oxysulfidation. *Environmental Science and Technology*, *45*(17), 7345–7353. https://doi.org/10.1021/es201539s

Liu, J.; Zhang, F.; Allen, A. J.; Johnston-Peck, A. C.; Pettibone, J. M. (2018). Comparing sulfidation kinetics of silver nanoparticles in simulated media using direct and indirect measurement methods. *Nanoscale, 10(47), 22270–22279.* doi:10.1039/c8nr0666

Lok, C.-N., Ho, C.-M., Chen, R., He, Q.-Y., Yu, W.-Y., Sun, H., et al. (2006). Proteomic analysis of the mode ofantibacterial action ofsilver nanoparticles. JournalofProteome Research, 5,916–924.

Lok, C., Ho, C., Chen, R., He, Q., Yu, W., Sun, H., et al. (2007). Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. Journal of Biological Inorganic Chemistry, 12,527–534.

Louie, S.M.; Ma, R.; Lowry G. V. (2014). Transformation of Nanomaterials in the Environment. Chapter 2. *Frontiers of Nanoscience*. Vol. 7. 55-87. Elsevier. https://doi.org/10.1021/es9035557.

Lowry, G.V., Espinasse, B.P., Badireddy, A.R., Richardson, C.J., Reinsch, B.C., Bryant, L.D.,et al., (2012). Long-term transformation and fate of manufactured Ag nanoparticles in asimulated large scale freshwater emergent wetland. Environ. Sci. Technol. 46, 7027–7036.

Lushchak, V. I. (2011). Environmentally induced oxidative stress in aquatic animals. Aquatic Toxicology, 101,13–30.

Lv, Y., Liu, H., Wang, Z., Liu, S., Hao, L., Sang, Y., et al. (2009). Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. Journal of Membrane Science, 331,50– 56

Luoma, S. N. (2008) Silver nanotechnologies and the environment: old problems or new challenges? Woodrow Wilson International Center for Scholars: Washington, DC, 2008.

Ma, R., Levard, C., Marinakos, S. M., Cheng, Y., Liu, J., Michel, F. M., Brown, G. E., &Lowry, G. V. (2012). Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles. *Environmental Science and Technology*, *46*(2), 752–759. https://doi.org/10.1021/es201686j

Ma, R., Levard, C., Michel, F.M., Brown, G.E., Lowry, G.V., 2013. Sulfidation mechanism for zinc oxide nanoparticles and the effect of sulfidation on their solubility. Environ. Sci. Technol. 47, 2527–2534.

Manimegalai, G., Shantha Kumar, S., & Sharma, C. (2011). Pesticide mineralization in water using silver nanoparticles. International Journal ofChemical Sciences, 9,1463–1471.

Marambio-Jones, C., & Hoek, E. M. V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. Journal ofNanoparticle Research, 12,1531–1551.

McFarland, A. D., & Van Duyne, R. P. (2003). Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity. Nano Letters, 3,1057–1062.

Mendis, E., Rajapakse, N., Byun, H., & Kim, S. (2005). Investigation of jumbo squid (Dosidicus gigas)skingelatin peptides for their in vitro antioxidant effects. Life Sciences, 77, 2166–2178.

Miller, J. H., Novak, J. T., Knocke, W. R., Young, K., Hong, Y., Vikesland, P. J., et al. (2013). Effect of silver nanoparticles and antibiotics on antibiotic resistance genes in anaerobic digestion. Water Environment Research, 85,411–421.

Mirsattari, S. M.; Hammond, R. R.; Sharp, M. D.; Leung, F. Y.; Young, G. B. (2004). Myoclonic status epilepticus following repeated oral ingestion of colloidal silver. *Neurology*. 2004, 62 (8), 1408– 1410.

Morgan, I. J.; Henry, R. P.; Wood, C. M. (1997). The mechanism of acute silver nitrate toxicity in freshwater rainbow trout (Oncorhynchusmy kiss) is inhibition of gill Na+ andCl- transport. *Aquat. Toxicol*. 1997, 38 (1-3), 145–163.

Morones, J., Elechiguerra, J., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J., Ramirez, J., et al. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. Nanotechnology, 16,2346–2353.

Mueller, N. C. & Nowack, B. (2008). Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol*., 42 (12), 4447–4453.

Navarro, E.; Piccapietra, F.; Wagner, B.; Marconi, F.; Kaegi, R.; Odzak, N.; Sigg, L.; Behra, R. (2008). Toxicity of silver nanoparticles to Chlamydomonasreinhardtii. *Environ. Sci. Technol*. 2008, 42 (23), 8959–8964.

Nel, A., Xia, T., Madler, L., & Li, N. (2006). Toxic potential of materials at the nanolevel. Science, 311,622–627.

Nel, A. E., Madler, L., Velegol, D., Xia, T., Hoek, E. M. V., Somasundaran, P., et al. (2009). Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. Nature Materials, 8,543–557.

Nopens, I., Batstone, D.J., Copp, J.B., Jeppsson, U., Volcke, E., Alex, J. & Vanrolleghem, P.A. (2009). An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation. Water Research, 43(7), 1913-1923.

Nowack, B. & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150(1), 5–22.https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006.

Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. Applied and Environmental Microbiology, 73, 1712–1720.

Panyala, N. R.; Pena-Mendez, E. M.; Havel, J. (2008). Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to the environment and human health. *J. Appl. Biomed*. 2008, 6, 117–129.

Parikh,R.Y., Singh, S.,Prasad, B. L. V.,Patole, M. S.,Sastry, M.,& Schouche, Y. S. (2008). Extracellular synthesis of crystalline silver nanoparticles and molecular evidence of silver resistance from Morganella sp.: towards understanding biochemical syn- thesis mechanism. ChemBioChem, 9, 1415–1422.

Peretyazhko, T. S., Zhang, Q., & Colvin, V. L. (2014). Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: Kinetics and size changes. *Environmental Science and Technology*, *48*(20), 11954–11961. https://doi.org/10.1021/es5023202

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.J., Tilton, R.D., Lowry, G.V., 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zero valent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. J. Nanopart. Res. 10, 795–814.

Praetorius, A., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2012). Development of environmental fate models for engineered nanoparticles--a case study of TiO2 nanoparticles in the Rhine River. *Environmental Science & Technology*, *46*(12), 6705–6713. https://doi.org/10.1021/es204530n

Prot, T., Korving, L., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2022). Ionic strength of the liquid phase of different sludge streams in a wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, *85*(6), 1920–1935. https://doi.org/10.2166/wst.2022.057

Quik, J. T. K., Stuart, M. C., Wouterse, M., Peijnenburg, W., Hendriks, A. J., & van de Meent, D. (2012). Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *31*(5), 1019–1022. https://doi.org/10.1002/etc.1783

Radniecki T. S., Stankus D. P., Neigh A., Nason J. A., and Semprini L., "Influence of liberated silver from silver nanoparticles on nitrification inhibition of Nitrosomonas europaea," Chemosphere, vol. 85, no. 1, pp. 43–49, 2011.

Raffi, M., Hussain, F., Bhatti, T., Akhter, J., Hameed, A., &Hasan, M. (2008). Antibacterial characterization of silver nanoparti- cles against E. coli ATCC-15224. Journal of Materials Science and Technology, 24,192–196.

Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances, 27,76–83.

Ratte, H. T. (1999). Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, 18 (1), 89–108.

Reidy, B., Haase, A., Luch, A., Dawson, K. A., & Lynch, I. (2013). Mechanisms of silver nanoparticle release, transfor- mation and toxicity: a critical review of current knowledge and recommendations for future studies and applications. Materials, 6,2295–2350.

Reinsch, B.C., Levard, C., Li, Z., Ma, R., Wise, A., Gregory, K.B., et al., 2012. Sulfidation of silver nanoparticles decreases Escherichia coli growth inhibition. Environ. Sci. Technol. 46, 6992–7000.

Ren, X., Meng, X., Chen, D., Tang, F., & Jiao, J. (2005). Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. Biosensors and Bioelectronics, 21,433–437.

Rosen, C., Vrecko, D., Gernaey, K.V., Pons, M.-N. & Jeppsson, U. (2006). Implementing ADM1 for plant- wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. Water Science & Technology, 54(4), 11-19.

Saravanan, M., Vemu, A. K., & Barik, S. K. (2011). Rapid bio- synthesis of silver nanoparticles from Bacillus megaterium (NCIM 2326) and their antibacterial activity on multi drug resistant clinical pathogens. Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces, 88,325–331.

Schlich, K., Klawonn, T., Terytze, K., & Hund-Rinke, K. (2013). Hazard assessment ofa silver nanoparticle in soil applied via sewage sludge. Environmental Sciences Europe, 25,17.

Silver, S. (2003). Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. FEMS Microbiology Reviews, 27,341–353.

Siripattanakul-Ratpukdi, S., & Fürhacker, M. (2014). Review: Issues of Silver Nanoparticles in Engineered Environmental Treatment Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, *225*(4), 1939. https://doi.org/10.1007/s11270-014-1939-4

Smetana, A., Klabunde, K., Marchin, G., & Sorensen, C. (2008). Biocidal activity ofnanocrystalline silver powders and parti- cles. Langmuir, 24,7457–7464.

Somasundaran, P., Fang, X., Ponnurangam, S., & Li, B. (2010). Nanoparticles: characteristics, mechanisms and modulation of biotoxicity. KONA Powder and Particle Journal, 28,38– 49.

Sotiriou, G. A., & Pratsinis, S. E. (2010). Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. Environmental Science and Technology, 44,5649–5654.

Suresh, A. K., Pelletier, D. A., Wang, W., Moon, J.-W., Gu, B., Mortensen, N. P., et al. (2010). Silver nanocrystallites: biofabrication using Shewanella oneidensis, and an evalua- tion of their comparative toxicity on gram-negative and gram-positive bacteria. Environmental Science and Technology, 44,5210–5215.

Suresh, A. K., Pelletier, D. A., Wang, W., Morrell-Falvey, J. L., Gu, B., & Doktycz, M. J. (2012). Cytotoxicity induced by engineered silver nanocrystallites is dependent on surface coatings and cell types. Langmuir, 28,2727–2735.

Thalmann, B., Voegelin, A., Sinnet, B., Morgenroth, E., Kaegi, R., 2014. Sulfidation kinetics of silver nanoparticles reacted with metal sulfides. Environ. Sci. Tech- nol. 48, 4885e4892.

Thalmann, B., Voegelin, A., Morgenroth, E., Kaegi, R., 2016. Effect of humic acid on the kinetics of silver nanoparticle sulfidation. Environ. Sci. Nano 3.

Thill, A., Moustier, S., Aziz, J., Wiesner, M.R., and Bottero, J.Y. (2001). Flocs restructuring during aggregation: Experi- mental evidence and numerical simulation. J. Colloid Inter- face Sci. 243, 171.

Tian, J., Wong, K. K. Y., Ho, C., Lok, C., Yu, W., Che, C., et al. (2007). Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing. ChemMedChem, 2,129–136.

Tiede K., Westerhoff P. K., Foss Hansen S., Fern G., Aitken R. J., Chaudhry Q., A. Boxall A. B. (2012). Review of the risks posed to drinking water by man-made nanoparticles.

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., Mc Ginnis, S. P., Hochella, M. F., & Hull, D. R. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *6*(1), 1769–1780. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181

Veerapaneni, S., and Wiesner, M.R. (1994). Particle deposition on an infinitely permeable surface: Dependence of deposit morphology on particle size. J. Colloid Interface Sci. 162, 110.

Vilela, P., Liu, H., Lee, S. C., Hwangbo, S., Nam, K. J., &Yoo, C. K. (2018). A systematic approach of removal mechanisms, control and optimization of silver nanoparticle in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, *633*, 989–998. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.247

von Smoluchowski, M. (1917). Versuch eine mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Losungen [Attempt at a mathematical theory of the coagulation kinetics of colloidal solutions]. Z. Physik. Chem. 92, 129. (In German.

Wang, Y., Westerhoff, P., & Hristovski, K. D. (2012). Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of Hazardous Materials*, *201–202*, 16–22. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.086

Wang, S., Liu, Z., Wang, W., & You, H. (2017). Fate and transformation of nanoparticles (NPs) in municipal wastewater treatment systems and effects of NPs on the biological treatment of wastewater: a review. *RSC Adv.*, *7*(59), 37065–37075. https://doi.org/10.1039/C7RA05690G

Whitley, A. R., Levard, C., Oostveen, E., Bertsch, P. M., Matocha, C. J., Kammer, F. V. D., et al. (2013). Behavior of Ag nanoparticles in soil: effects ofparticle surface coating, aging and sewage sludge amendment. Environmental Pollution, 182,141–149.

Wu, Z., Zhang, Y., Tao, T., Zhang, L., & Fong, H. (2010). Silver nanoparticles on amidoxime fibers for photo-catalytic degra- dation of organic dyes in wastewater. Applied Surface Science, 257,1092–1097.

Yang, Y., Chen, Q., Wall, J. D., & Hu, Z. (2012). Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. Water Research, 46, 1176–1184.

Yang, Y., Zhang, C., &Hu, Z. (2013). Impact ofmetallic andmetal oxide nanoparticles on wastewater treatment and anaerobic digestion. Environmental Science: Processes and Impacts, 15,39–48.

Yeo, M. K.; Kang, M. (2008). Effects of nanometer sized silver materials on biological toxicity during zebrafish embryogenesis. *Bull. Korean Chem. Soc*. 2008, 29 (6), 1179–1184.

Zhang, W., Yao, Y., Sullivan, N., & Chen, Y. (2011). Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics. *Environmental Science and Technology*, *45*(10), 4422–4428. https://doi.org/10.1021/es104205a

Zhang, H., Smith, J. A., &Oyanedel-Craver, V. (2012). The effect ofnatural water conditions on the anti-bacterial performance and stability of silver nanoparticles capped with different polymers. Water Research, 46,691–699.

Zhang, C., Hu, Z., Deng, B. (2015). Silver nanoparticles in aquatic environments: Physicochemical behavior and antimicrobial mechanisms, *Water Research*, doi: 10.1016/j.watres.2015.10.025.

Zhang, W., Xiao, B., & Fang, T. (2018). Chemical transformation of silver nanoparticles in aquatic environments: Mechanism, morphology and toxicity. In *Chemosphere* (Vol. 191, pp. 324–334). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.016

Zheng, X., Guo, D., Shao, Y., Jia, S., Xu, S., Zhao, B., et al. (2008). Photochemical modification of an optical fiber tip with a silver nanoparticle film: a SERS chemical sensor. Langmuir, 24,4394–4398.

Zhou, X., Huang, B., Zhou, T., Liu, Y., & Shi, H. (2015). Aggregation behavior of engineered nanoparticles and their impact on activated sludge in wastewater treatment. *Chemosphere*, *119*, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.037

Capítulo 4: Modelado de AgNPs en PTARs

En este Capítulo, se proporciona una visión general de los modelos adoptados, conocidos como BSM1 y BSM2,y las modificaciones realizadas para el modelado de AgNPs en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs). Los “Benchmark Simulation Models” (BSM) son modelos de simulación que se utilizan como puntos de referencia en términos de rendimiento, tal como se ha señalado previamente (Alex *et al.*, 2009a, 2009b; Gernaey *et al*., 2014; GitHub-wwtpmodels; GitHub-tesis). Estos modelos fueron desarrollados y están disponibles para su consulta en el sitio web de la “International Water Association” (IWA, 2022).

En la literatura se han propuesto muchas estrategias de control y monitoreo para las PTARs, pero compararlas es un desafío debido a varios factores que influyen y la falta de criterios de evaluación estandarizados. Estos factores incluyen diferencias en la disposición de los reactores, el impacto de las estrategias de control bajo diversas perturbaciones y requisitos de vuelco de efluentes específicos de cada ubicación. Para abordar estos desafíos, se desarrolló un protocolo de simulación estandarizado, conocido como “Benchmark Simulation Models” que traducido se podría nombrar como "punto de referencia de simulación". Este protocolo permite la evaluación imparcial de estrategias de control y monitoreo a través de simulaciones dinámicas por computadora, utilizando modelos aceptados de barros activados y digestión anaeróbica. Inicialmente diseñado para la evaluación de la estrategia de control, el BSM se amplió posteriormente para incluir la evaluación de la estrategia de seguimiento. El monitoreo de procesos implica analizar los datos recopilados para detectar desviaciones, errores y fallas, y este protocolo proporciona un medio para evaluar el desempeño de los métodos de monitoreo en plantas de tratamiento de aguas residuales, llenando un vacío crítico en la literatura (Gernaey *et al*., 2014). El modelo BSM1 sólo incluye un sistema de barros activados y un clarificador secundario, restringiendo la evaluación a estrategias de control locales. Tanto la comunidad científica como la industria de las aguas residuales han reconocido cada vez más las ventajas de los enfoques de control integrados y a nivel de toda la planta. Una planta de tratamiento de aguas residuales debe verse como un sistema unificado, donde varios componentes como unidades de clarificación primaria/secundaria, reactores de barros activados, digestores anaeróbicos, espesadores y sistemas de deshidratación están interconectados. Deben ser operados y controlados no sólo a nivel de proceso local sino también a través de sistemas de supervisión que consideren las interacciones entre estos procesos. No hacerlo da como resultado un rendimiento subóptimo, lo que conduce a una disminución de la calidad del efluente y a un aumento de los costos operativos (Gernaey *et al*., 2014). Para abordar estos problemas, es que el grupo de trabajo de IWA desarrolló el modelo BSM2 ampliando el BSM1 para incluir el pretratamiento de aguas residuales con un

clarificador primario y un tren de barros con digestión anaeróbica que incluyen espesador, digestor anaeróbico y deshidratador.

Los modelos BSM proponen un entorno de simulación que define el diseño de una planta, un modelo de simulación, cargas de entrada (características de los efluentes), procedimientos de prueba y criterios de evaluación. Para cada uno de esos puntos, el grupo de trabajo del IWA, buscaron combinar sencillez con realismo y estándares aceptados. Una vez validado el código de simulación, se puede aplicar cualquier estrategia de control y se puede evaluar el rendimiento según un conjunto definido de criterios. Los BSM no están vinculados a una plataforma de simulación en particular: se puede utilizar codificación directa (C/C++, Fortran), así como paquetes de software de simulación de PTARs comerciales (como Simba®, WEST®, GPS-X®). Por esta razón, el conjunto completo de ecuaciones y todos los valores de los parámetros están disponibles en el documento que acompaña a cada uno de los modelos BSM (Alex *et al*., 2009a, 2009b).

En el presente trabajo se optó por utilizar una versión desarrollada en MATLAB/Simulink, por Jeppsson, et al. (2011) y que se encuentra disponible en GitHub-wwtmodels. Todas las posteriores modificaciones que realizaron los autores de la versión original, se encuentran también disponibles en ese mismo entorno. En este trabajo se utilizó la versión (2021.b de MATLAB), pero los archivos se guardaron en una versión anterior (2017.b) para evitar incompatibilidades.

Existen antecedentes acerca del uso del modelo BSM1 (Alex *et al.,* 2009a) para simular y analizar el comportamiento de AgNPs en plantas de tratamiento de aguas residuales. Ejemplo de esto son el trabajo de Barton *et al.* (2015), con una simulación Monte Carlo sobre la remoción de AgNPs en una PTARs, y el trabajo de Vilela *et al*. (2018), en el que proponen un enfoque sistemático para evaluar mecanismos, estrategias de control y optimización para la remoción de AgNPs en PTARs. En cambio, no se encontraron trabajos que utilizaran el modelo BSM2 (Alex *et al*., 2009b).

Por lo tanto, el objetivo de este Capítulo es modelar el comportamiento de las AgNPs en PTARs implementando los Modelos BSM1 y BSM2 (Alex *et al.,* 2009a, 2009b). Las implementaciones empleadas en esta Tesis corresponden a simulaciones sin controles activos (*open loop*) y en estado estacionario (*steadystate*) para efluentes de caudales y cargas constantes con los archivos de efluente: *constinfluent* para BSM1 (Alex *et al*., 2009a) y *constinfluent_bsm2* para BSM2 (Alex *et al*., 2009b). La extensión de los archivos depende de la plataforma o código empleado para la implementación, y en este caso se detallan en las secciones siguientes. Se conservó la nomenclatura adoptada por Alex *et al.* (2009a, 2009b), para facilitar el entendimiento y el uso futuro de estos modelos modificados.

Los detalles de configuración y manejo específicos del Software MATLAB/Simulink no forman parte del objetivo de este Capítulo ni de este trabajo, por lo cual, se nombran las partes

utilizadas, pero no se hace referencia a la forma de utilizarlo en MATLAB/Simulink, para ello se puede dirigir a la documentación original en GitHub-wwtmodels.

4.1. Modelo BSM1

La planta del Benchmark Simulation Model N° 1, BSM1, tiene un diseño simple que consta de una serie de reactores de barros activados, dos anóxicos y tres aeróbicos y un clarificador secundario. De esta manera, la planta combina la nitrificación con la predesnitrificación en una configuración que se usa comúnmente para lograr la eliminación biológica de nitrógeno en plantas a gran escala, como se muestra esquemáticamente en la Figura 4.1. Para la configuración de circuito abierto (*open loop*), tanto los caudales de líquido como la intensidad de la aireación son fijos (ver documentación complementaria, Alex *et al.*, 2009a; Git-Hub-wwtmodels).

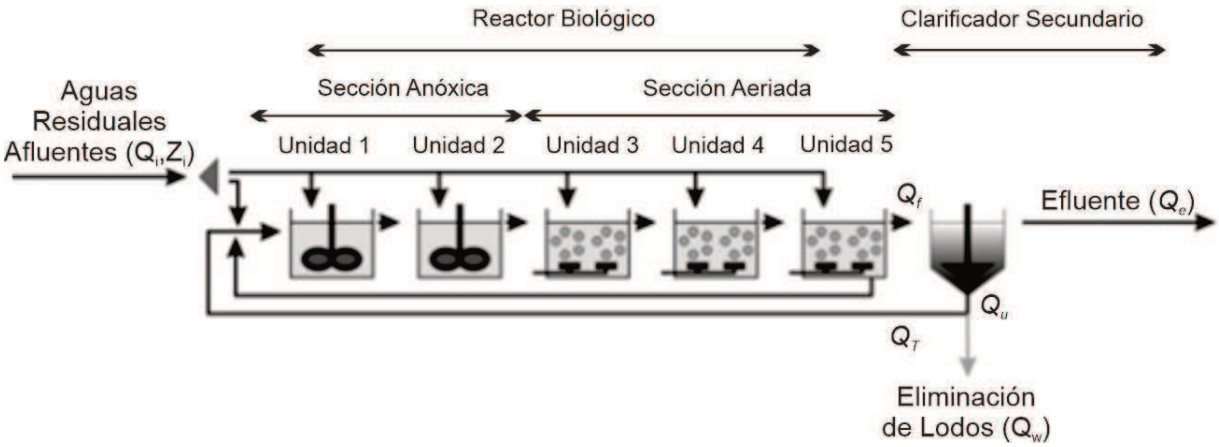


Figura 4.1 - Representación esquemática de la planta para el modelo BSM1. Adaptado de Gernaey *et al*. (2014) y Alex *et al*. (2009a). Consiste en un tratamiento biológico que incluye dos reactores anóxicos (Unidades 1 y 2) y tres aeróbicos (Unidades 3, 4 y 5), seguidos por un sedimentador secundario.

Los atributos físicos del diseño del BSM1 de circuito abierto se definen de la siguiente manera (Gernaey *et al.,* 2014):

- La temperatura del afluente y del licor de mezcla es constante a 15°C
- El caudal promedio del efluente (Qin), en clima seco (*dryweather* para Alex *et al.*, 2009a) a la planta es de 18446 m^3/d.
    - Es posible la alimentación escalonada del efluente, pero la configuración de circuito abierto tiene todo el caudal dirigido al primer tanque no aireado.

- El sistema de barros activados consta de cinco tanques en serie, con un volumen biológico total de 5999 m^3:
    - Los tanques 1 y 2 tienen 1000 m^3 cada uno, los tanques 3, 4 y 5 tienen 1333 m^3 cada uno.
    - Los tanques 1 y 2 no están aireados en circuito abierto, pero están completamente mezclados.
    - Los tanques 3, 4 y 5 están aireados.
    - Para el caso de circuito abierto, los coeficientes de transferencia de oxígeno (KLa) son fijos.
    - Para los tanques 3 y 4 el coeficiente K_La se establece en 240 1/d (10 1/h).
    - Para el tanque 5 el coeficiente K_La se establece en 84 1/d (3,5 1/h).
    - La concentración de saturación de OD en los tanques 3, 4 y 5 se establece en 8 gO_2/m^3.
- El clarificador secundario tiene un volumen de 6000 m^3.
    - Tiene un área de 1500 m^2 y una profundidad de 4 m.
    - El punto de alimentación al sedimentador está a 2,2 m del fondo.
    - El barro activado residual (WAS por su sigla en inglés) se bombea continuamente desde el flujo inferior del sedimentador secundario a un caudal predeterminado de 385 m^3/d, Qw.
- Hay dos reciclos:
    - Un caudal de reciclo interno del reactor 5 al reactor 1 de 55338 m^3/d, Qintr.
    - Un reciclo de barros activados (RAS por su sigla en inglés) desde la salida inferior del sedimentador secundario al reactor 1, de 18446 m^3/d, Qr.
- El tiempo de retención hidráulico total es de 15,6 horas.
- La composición del efluente se describe en la Tabla 4.1.

Para el modelado del proceso de barros activado, BSM1 emplea el modelo ASM1 (Activated Sludge Model N° 1), Modelo de Barros Activados N°1, propuesto originalmente por Henze *et al.* (1987). Las variables de estado utilizadas en el modelo BSM1 son las mismas que las de ASM1, con notación propia en los códigos para esta implementación (Jeppsson, 2011). Esta notación es la misma que se emplea en esta Tesis. Para cada reactor (k= 1 a 5) se definen:

- Caudal: $Q_{k.}$
- Concentraciones: $Z_{as,k.}$
- Volumen: $V_{as,1}= V_{as,2} = 1{,}000$ m^3 y $V_{as,3} = V_{as,4} = V_{as,5} = 1{,}333$ m^3.
- Procesos: ρ_j con j = 1 a 8.
- Velocidades de reacción: r_i con i correspondiente a las 13 variables de estado.
- Balance de masa para cada variable de estado.

Tabla 4.1 - Variables de entrada para el modelo BSM1 *openloop, steadystate* (*constinfluent.mat*). (Alex *et al.,* 2009).

Variable	Descripción	Unidades	Valor
t	Tiempo	d	0 a 1000
S_I	Materia orgánica inerte soluble	g DQO/m^3	30,00
S_S	Sustratofacilmente biodegradable	g DQO/m^3	69,50
X_I	Materia orgánica inerteparticulada	g DQO/m^3	51,20
X_S	Sustrato lentamente biodegradable	g DQO/m^3	202,32
X_{BH}	Biomasaheterótrofaactiva	g DQO/m^3	28,17
X_{BA}	Biomasaautótrofaactiva	g DQO/m^3	0,00
X_P	Material particulado por el decaimiento de biomasa	g DQO/m^3	0,00
S_O	Oxígeno	g -DQO/m^3	0,00
S_{NO}	Nitrógeno en forma de nitrato y nitrito	g N/m^3	0,00
S_{NH}	Nitrógeno en forma de NH4+ y NH3	g N/m^3	31,56
S_{ND}	Nitrógenoorgánico biodegradable soluble	g N/m^3	6,95
X_{ND}	Nitrógenoorgánico biodegradable particulado	g N/m^3	10,59
S_{ALK}	Alcalinidad	mol HCO_3^-/m^3	7,00
TSS	SólidosSuspendidosTotales	g/m^3	211,27
Q	Caudal	m^3/d	18446,00

Las variables de estado corresponden al modelo ASM1 (Henze *et al.* 1987). En la Tabla 4.1 se encuentran detalladas las 15 variables del efluente de entrada dado en *constinfluent.mat* (Jeppson, 2011), las variables de estado del modelo ASM1 son las mismas. Para mayor detalle de las ecuaciones que comprenden los procesos involucrados, las velocidades de reacción, coeficientes y parámetros estequiométricos y cinéticos, referirse a las publicaciones de Alex *et al.* (2009) y Gernaey *et al.* (2014).

En la Figura 4.2 se muestra una captura de pantalla de la visualización del diagrama de la planta BSM1 en el entorno MATLAB/Simulink ® (Versión 2021b). El modelo BSM1 viene con cuatro archivos de efluentes de ingreso y uno de ruido. Los nombres de los archivos son *constinfluent.ascii* (constante), *dryweather.ascii*, *rainweather.ascii* y *stormweather.ascii* (clima seco, lluvioso y de tormenta para simulaciones dinámicas, respectivamente). El único con valores constantes, a pesar de ser un modelo dinámico, es *constinfluent.ascii*. Por lo que se trabajó con este archivo en el estado estacionario a lo largo de todo el período de simulación. Los restantes archivos cuentan con caudales y cargas variables, para evaluar la performance de la planta en situación dinámica.

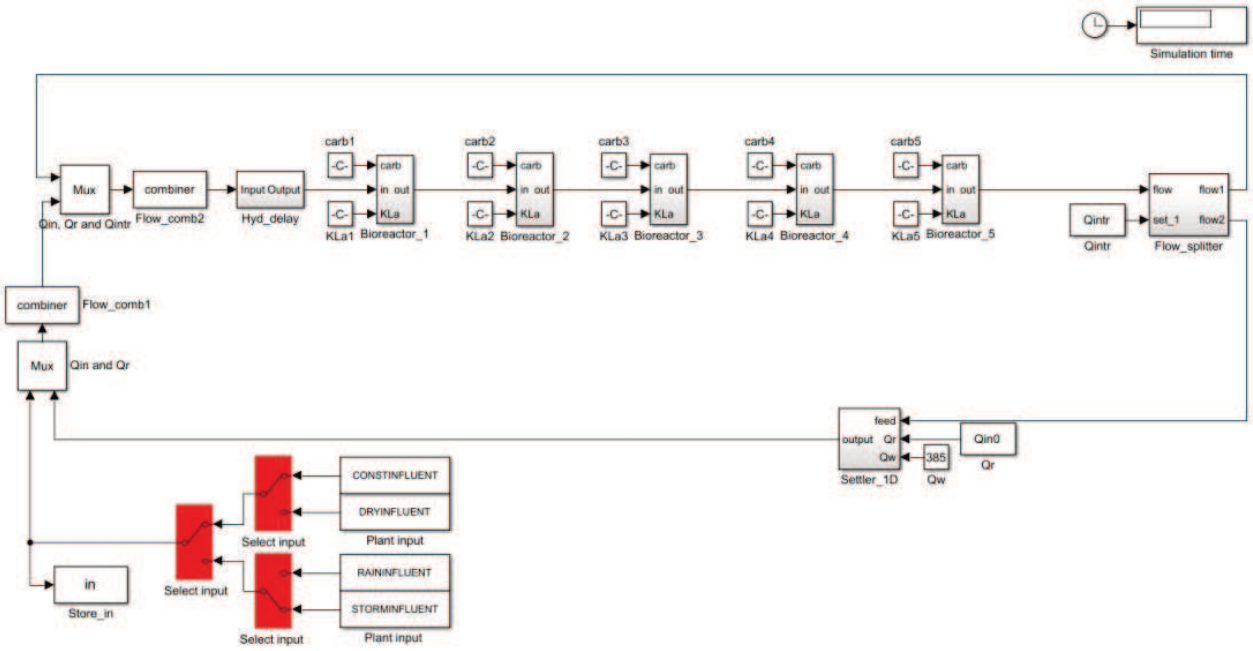


Figura 4.2 - Captura de pantalla del modelo *openlooop.mdl* para BSM1 en MATLAB/Simulink® (Jeppson, 2011).

Todos los datos de efluentes de ingreso a la planta consisten en 15 variables dadas en el orden en el que se muestran en la Tabla 4.1 (propuesto por Vanhooren & Nguyen, 1996). Para cualquier efluente de ingreso se cumple que:

- S_O: 0 gDQO/m^3,
- X_{BA}: 0 gDQO/m^3,
- S_{NO}: 0 gDQO/m^3,
- X_P:0 gDQO/m^3,
- S_{ALK}: 7 mol HCO_3^-/m^3.

La implementación en el entorno MATLAB/Simulink® de Jeppsson (2011) incluye distintos modelos de acuerdo con la implementación de controles o no, como se mencionó anteriormente, la implementación utilizada en esta Tesis es la de circuito abierto y estado estacionario. Para su funcionamiento la implementación de Jeppson (2011) incluye cinco (5) archivos *.c*:

- *asm1.c:* implementación del modelo ADM1 basada en Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE por su sigla en inglés). Solver ode45.
- *combiner.c*: combinador de caudales de distintas corrientes en una sola, basándose en las cargas de cada una, da como resultado un vector de 15 variables.
- *carboncombiner.c:* adiciona la fuente de carbono externa.
- *hyddelayv3.c:* una función de delay especial para evitar loops algebraicos (filtro exponencial de primer orden).

- *settler1dv4.c:* modelo unidimensional para el sedimentador de 10 capas.

Los archivos *.c*, deben compilarse localmente antes de poder utilizar el modelo. En principio, todos los parámetros y variables se definen en diferentes archivos *.m*. Dentro de Simulink® solo se definen parámetros relacionados con el solucionador numérico, el almacenamiento de datos y la selección del archivo de datos de entrada que se debe utilizar. Los archivos *.m* de inicialización tienen nombres asociados con el modelo en el que influyen: *olasm1init.m* (ASM1), *olsettler1dinit.m* (sedimentador secundario).Todos los archivos "*init*" se llaman desde el script principal de inicialización de BSM1, *openloopinit.m*, con el que también se cargan los archivos de efluente de entrada.

La implementación de Jeppsson (2011) incluye algunos archivos para la evaluación posterior de los resultados, que tienen que ver con la performance de la planta. En este trabajo se utilizaron *perf_plant.m* y *perf_risk.m* que evalúan la performance, *statevaluesol.m*, que imprime la lista de las variables de estado y sus valores en el último registro guardado en la simulación y *statesetol.m* que guarda los estados para inicializar el sistema desde allí.

Para alcanzar el estado estacionario del modelo BSM1 se debe realizar una corrida de 100 días (se estima en un tiempo equivalente a 10 veces la edad del barro en el sistema) con el efluente de ingreso constante, *constinfluent*, previamente convertido con una extensión *.mat*, con el modelo de Simulink® denominado *openloop.mdl*. Las cargas promedio en el efluente de ingreso del archivo para inicializar el modelo son las que se muestran en la Tabla 4.1.

4.2 Modelo BSM2

El principal impulsor para el desarrollo de BSM2 fue extender el concepto de BSM a un contexto a largo plazo y de una planta completa. La falta de manejo de los barros en BSM1 podría limitar y sesgar la comparación de diferentes estrategias de control, a pesar de que aspectos como la producción de barros se estaban considerando en los criterios de evaluación. El BSM2 (Figura 4.3) se basa en el modelo BSM1 para el tratamiento biológico, pero además incluye un clarificador primario, un espesador para los barros descartados del sedimentador secundario, un digestor anaeróbico para el tratamiento de barros secundarios espesados y los sólidos desechados del clarificador primario, y una unidad de deshidratación de los barros digeridos. Las corrientes líquidas efluentes de las etapas de espesamiento y deshidratación se reciclan de regreso a la entrada del clarificador primario.

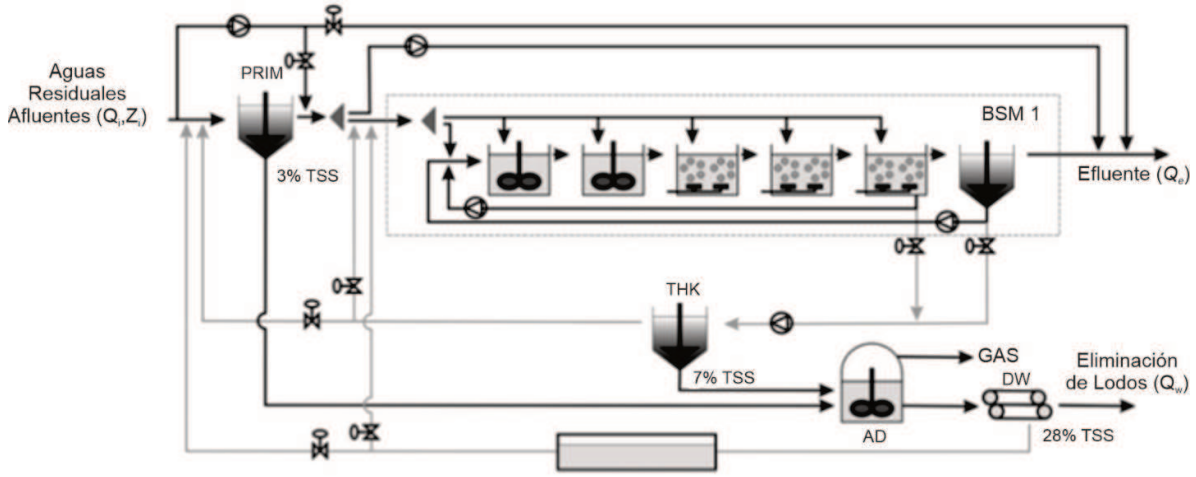


Figura 4.3 - Esquema de la planta para el modelo BSM2. Adaptado de Alex *et al.*(2009b). Además de la unidad de procesos del BSM1, incluye un clarificador primario (PRIM), espesador (THK), Digestor Anaeróbico (AD), deshidratador (DW) y un tanque de almacenamiento (ST) para el agua de rechazo del deshidratador (opcional).

Los detalles de la planta de circuito abierto (*openloop*) son los siguientes:

- Considera variaciones en temperatura de los efluentes de entrada o del licor de mezcla.
- El caudal promedio del efluente de ingreso para el período de evaluación es 20648 m^3/d.
- El caudal representa una población equivalente (PE) de 100000, de los cuales 80000 provienen de efluentes domiciliarios y 20000 de la industria.
- El clarificador primario tiene un volumen de 900 m^3, área de 300 m^2 y profundidad de 3 m.
    - El caudal inferior, predeterminado, del clarificador primario es 147,6 m^3/d.
- El tanque de barros activados está configurado como cinco (5) tanques en serie con un volumen total de 12000 m^3.
    - Los dos primeros tanques no aireados tienen un volumen de 1500 m^3 cada uno.
    - Los tres tanques aeróbicos tienen un volumen de 3000 m^3 cada uno, con coeficientes K_La 120 1/d (5 1/h) para los tanques 3 y 4 y K_La 60 1/d (2,5 1/h) para el tanque 5.
- Hay dos reciclos:
    - Un caudal de reciclo interno del reactor 5 al reactor 1 de 61944 m^3/d, Qintr.
    - Un reciclo de barros activados (RAS por su sigla en inglés) desde la salida inferior del sedimentador secundario al reactor 1, de 20648m^3/d, Qr.
- Se dosifica una fuente de carbono suplementario al primer tanque anóxico, a un caudal predeterminado de 2 m^3/d y una concentración de 400 kg DQO/m^3.

- El clarificador secundario tiene un volumen de 6000 m^3, área de 1500 m^2 y una profundidad de 4 m.
    - El punto de alimentación al sedimentador está a 2,2 m del fondo.
- El digestor anaeróbico tiene un volumen de líquido de 3400 m^3y un volumen de gas (espacio superior) de 300 m^3.
- El barro activado residual (WAS por su sigla en inglés) se bombea continuamente desde el flujo inferior del sedimentador secundario, hacia el espesador, a un caudal predeterminado de 300 m^3/d, Qw.
- El espesador y las unidades de deshidratación no tienen volumen.
    - Estas unidades se consideran separadores puntuales ideales que, en estado estacionario, producen flujos de barros concentrados de 7% y 28% TSS, respectivamente.
    - El caudal inferior del espesador es 30,9 m^3/d.
    - La deshidratación genera 9,6 m^3/d de barros concentrados y 168,9 m^3/d de agua rechazada.
- El tanque de almacenamiento de agua de rechazo tiene un volumen de 160 m^3.
    - En el caso de circuito abierto (*openloop*), el tanque de almacenamiento no se utiliza, es decir, el agua rechazada se combina directamente con el efluente antes de la entrada del clarificador primario.
- El tiempo de retención hidráulico es de 22 horas y se basa en un caudal constante (20648 m^3/d) y un volumen total de tanques de 18900 m^3, compuesto por el clarificador primario (900 m^3), los reactores biológicos (12000 m^3) y el sedimentador secundario (6000 m^3).

En la Tabla 4.2 se encuentran detalladas las 22 variables del efluente de entrada dado en *constinfluent_bsm2.mat* (Jeppson, 2011), las variables de estado del modelo ASM1 (Henze *et al*., 1987) son las mismas, a excepción de T y las denominadas "*dummies*". El modelo BSM2 incorpora la parte de barros activados del BSM1 que utiliza el modelo ASM1 (Henze *et al.*, 1987). La descripción realizada para el ASM1 en BSM1es válida para la parte del diseño que corresponde a los reactores de barros activados, salvo que en BSM2la temperatura puede variar.

Una parte importante del desarrollo de BSM2 fue la implementación del modelo ADM1 para el digestor anaeróbico, lo que implicó unos ligeros cambios respecto a la versión original de ADM1 (Batstone *et al.*, 2002), así como el desarrollo de procedimientos de cálculo para tener un tiempo de cálculo razonable para toda la planta BSM2 (Rosen *et al*., 2006). Además, se implementaron interfaces para transformar las variables ASM1 en variables ADM1, y viceversa (Nopens *et al.*, 2009). Una descripción sintética de las interfaces se puede hallar en

Gernaey *et al*. (2014). Es posible hallar más detalles sobre el desarrollo del modelo en Alex *et al.* (2009b) y Gernaey *et al.* (2014).

Tabla 4.2 - Variables de entrada para el modelo BSM2 *openloop, steadystate* (*constinfluent_bsm2*). (Alex *et al*. 2009b).

Variable	Descripción	Unidades	Valor
t	Tiempo	d	0 a 1000
S_I	Materia organic inerte soluble	g DQO/m^3	27,21
S_S	Sustrato facilmente biodegradable	g DQO/m^3	58,15
X_I	Materia organic inerte particulada	g DQO/m^3	92,46
X_S	Sustrato lentamente biodegradable	g DQO/m^3	363,77
X_{BH}	Biomasa heterótrofa activa	g DQO/m^3	50,66
X_{BA}	Biomasa autótrofa activa	g DQO/m^3	0,00
X_P	Material particulado por el decaimiento de biomasa	g DQO/m^3	0,00
S_O	Oxígeno	g -DQO/m^3	0,00
S_{NO}	Nitrógeno en forma de nitrato y nitrito	g N/m^3	0,00
S_{NH}	Nitrógeno en forma de NH4+ y NH3	g N/m^3	23,56
S_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable soluble	g N/m^3	5,64
X_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable particulado	g N/m^3	16,12
S_{ALK}	Alcalinidad	mol HCO_3^-/m^3	7,00
TSS	Sólidos Suspendidos Totales	g/m^3	308,17
Q	Caudal	m^3/d	20648,00
T	Temperatura	°C	14,86
dummy 1	variable soluble 1		0,00
dummy 2	variable soluble 2		0,00
dummy 3	variable soluble 3		0,00
dummy 4	variable particulada 4		0,00
dummy 5	variable particulada 5		0,00

Todos los datos de efluentes de ingreso a la planta consisten en 22 variables dadas en el orden en que se presentan en la Tabla 4.2. Como se puede observar en dicha Tabla, el modelo BSM2 trae incorporadas cinco (5) variables a las que les llama “dummies”, tres de ellas solubles y dos particuladas; y son para añadir variables de estado de interés que se quieran evaluar, sin necesidad de reescribir los códigos en C (como en el caso del BSM1). Estas variables se pueden activar o desactivar al inicializar el sistema. En la Figura 4.4 se muestra una captura de pantalla de la visualización del diagrama de la planta BSM2 en el entorno MATLAB/Simulink® (Versión 2021b).

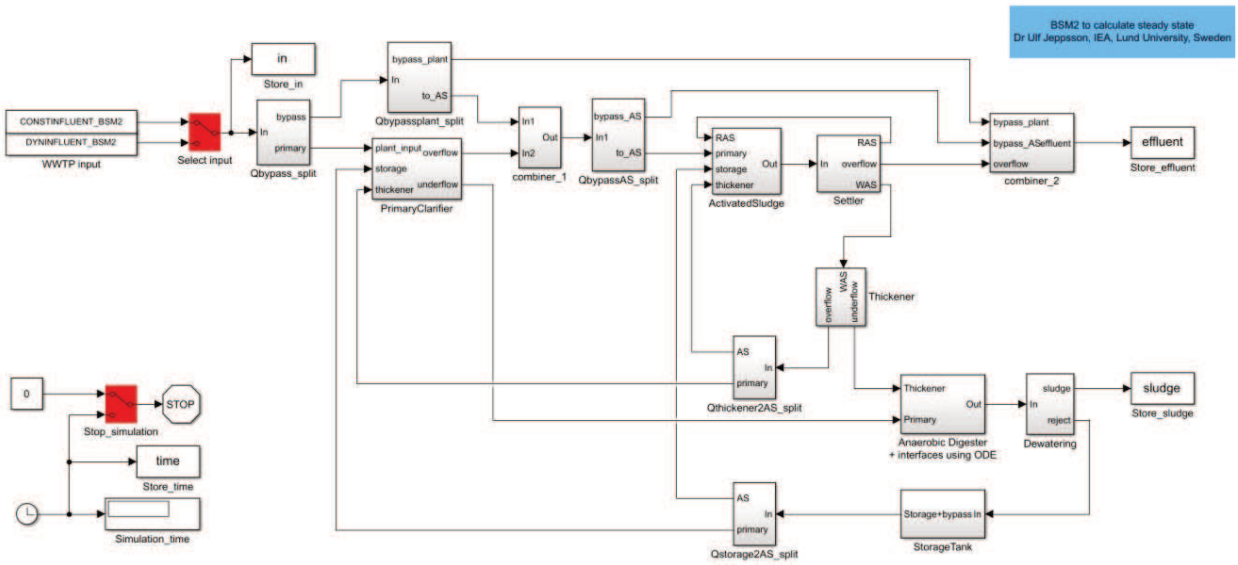


Figura 4.4 - Captura de pantalla del modelo *bsm2_ss.mdl* para BSM2 en MATLAB/Simulink® (Jeppson, 2011).

Dentro del paquete de BSM2 proporcionado por Jeppson (2011), se encuentran disponibles cinco (5) modelos de Simulink, en particular para esta Tesis se empleó el modelo *bsm2_ss.mdl* que simula la planta sin control activo, es decir, en circuito abierto (*open loop*), utilizando datos de entrada constantes (*constinfluent_bsm2.mat*) y los parámetros de simulación preestablecidos para cálculos de estado estacionario. Además, el modelo ADM1 utilizado en la implementación de estado estacionario se basa en la implementación de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE).Para su funcionamiento la implementación de Jeppson (2011) incluye veinticinco (25) archivos *.c*, de los cuales para esta Tesis se utilizaron dieciséis (16):

- *adm1_ODE_bsm2.c*: implementación de ADM1 basada en Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE por su sigla en inglés). En principio se utiliza la versión ODE para los cálculos en estado estacionario (solverode15s).
- *adm2asm_v3_bsm2.c*y *asm2adm_v3_bsm2.c:* los modelos de interface que permiten la conexión de la implementación del modelo ADM1con el resto de la plata de BSM2, que se encuentra basada en las variables del modelo ASM1 como se indicó anteriormente.
- *asm1_bsm2.c:* archivo en C que contiene la implementación del modelo ASM1.
- *combiner_bsm2.c*, *combiner3_bsm2*.c, *combiner4_bsm2.c*: combinadores de caudales de distintas corrientes, suman dos, tres o cuatro corrientes separadas en una sola, basándose en las cargas de cada una, da como resultado un vector de 21 variables.
- *combiner_adm1_bsm2.c:* combinador de corrientes con variables de ADM1.
- *flowsplitter_bsm2.c:* divisor de una corriente en dos.

- *carboncombiner_bsm2.c:* adiciona la fuente de carbono externa.
- *dewatering_bsm2.c:* el modelo ideal de deshidratador.
- *hyddelayv3_bsm2.c:* una función de retardo (*delay function* en inglés) especial para evitar bucles (*loops*) algebraicos (filtro exponencial de primer orden).
- *pHdelay_bsm2.c:* modelo de retardo (*delay*) en el cálculo de pH utilizado en la implementación del ADM1, cuando el valor de pH del ADM1 es devuelto a la interface de ADM a ASM (ADM2AS) en cada paso de integración.
- *primclar_bsm2.c:* modelo tipo Otterpohl-Freund del clarificador primario.
- *settler1dv5_bsm2.c:* modelo unidimensional para el sedimentador de 10 capas.
- *thickener_bsm2.c:* modelo ideal del proceso de espesado.

Los archivos *.c*, deben compilarse localmente antes de poder utilizar el modelo. En principio, todos los parámetros y variables se definen en diferentes archivos *.m*. Dentro de Simulink sólo se definen parámetros relacionados con el solucionador numérico, el almacenamiento de datos y la selección del archivo de datos de entrada que se debe utilizar. Los archivos *.m* de inicialización tienen nombres asociados con el modelo en el que influyen: *adm1init_bsm2.m* (ADM1), *asm1init_bsm2.m* (ASM1), *dewateringinit_bsm2.m* (deshidratador), *hyddelayinit_bsm2.m* (retardo hidráulico), *primclarinit_bsm2.m* (clarificador primario), *settler1dinit_bsm2.m* (sedimentador secundario), *thickenerinit_bsm2.m* (espesador).

Todos los archivos "*init*" se llaman desde el script principal de inicialización de BSM2, *init_bsm2.m*, con el que también se cargan los archivos de efluente de entrada, aquí también se puede establecer el modelo de propagación de temperatura utilizado, y si se activan o no las variables de estado denominadas "*dummies*". El modelo de temperatura por defecto está seteado en TEMPMODEL = [1], que utiliza el balance de masa en las corrientes de efluentes para establecer la temperatura de trabajo en los reactores. Aquí también se encuentra la función ACTIVATE = [0], que para incluir las nuevas variables debe estar en [1].

Además de los archivos necesarios para el funcionamiento del modelo BSM2, la implementación de Jeppson (2011) incluye algunos para la evaluación posterior de los resultados, que tienen que ver con la performance de la planta. En este trabajo solo se utilizó *perf_plant_bsm2.m*. Y también otros que se utilizan para imprimir en pantalla los resultados de la simulación, estos son *statevalues_bsm2.m*, que imprime la lista de las variables de estado y sus valores en el último registro guardado en la simulación, que también llama a otro script llamado *printadmresults.m*, para el modelo ADM1.

Para alcanzar el estado estacionario del modelo BSM2 se debe realizar una corrida de 200 días (se estima en un tiempo equivalente a 10 veces la edad del barro en el sistema) con el efluente de ingreso constante, *constinfluent_bsm2.mat*, con el modelo de Simulink

denominado *bsm2_ss.mdl*. Las cargas promedio en el efluente de ingreso del archivo para inicializar el modelo son las que se muestran en la Tabla 4.2.

4.3 Modificación de los modelos BSM

De acuerdo con el análisis de los procesos más relevantes efectuado en el Capítulo 3 se consideraron para la modelación del comportamiento de AgNPs en PTARs, las siguientes reacciones y procesos:

- Disolución oxidativa de AgNPs.
- Sulfuración indirecta a través de la sulfuración de ión plata con sulfuros.
- Sulfuración directa antes la presencia de altas concentraciones de sulfuros, a partir de las AgNPs originales.
- Heteroagregación de AgNPs con los sólidos suspendidos totales y ruptura de estos agregados.
- Inhibición al crecimiento de biomasa autótrofa por la presencia de iones plata y la heteroagregación de AgNPs a la biomasa autótrofa.

Algunos procesos que no fueron contemplados en esta modelación y que han sido reportados en la bibliografía son los siguientes:

- Complejación del ión plata con sólidos (biosólidos, NOMs, EPS): no se encontraron datos sobre la cinética de este proceso.
- Homoagregación: puede despreciarse frente a la diferencia de concentraciones entre AgNPs y TSS. La diferencia entre los órdenes de magnitud de las concentraciones de cada uno hace que sea más probable que una AgNP colisione con una partícula de sólido suspendido que con otra AgNP (Barton *et al.*, 2014).
- Inhibición en el tratamiento de digestión anaeróbica:se reportaron efectos moderados a nulos, de acuerdo con Yang *et al.* (2012).
- Adsorción de AgNPs directa con sólidos (debris, NOM, biosólidos): se considera que de acuerdo a las discusiones dadas en el Capítulo 3, la heteroagregación y ruptura de agregados es un término más adecuado para representar lo que ocurre entre AgNPs y sólidos suspendidos.
- Adsorción de Ag_2S (p) con sólidos: no se encontraron datos cinéticos para representar en PTARs este proceso.
- Formación de nuevas nanopartículas a partir de ión plata y otras especies de Ag, por ocurrencia de fotoreacciones: las condiciones para que ocurra esta reacción no están tan claras dentro de una PTARs y de la configuración de los modelos BSM empleados. Por lo cual se desestimó la formación de nuevas AgNPs.

En la Tabla 4.3 se presentan las variables de estado agregadas en los modelos BSM. Los archivos modificados para esta Tesis se pueden encontrar en GitHub-tesis (2023). En ambos modelos modificados (BSM1 y BSM2) la denominación es la misma, cambia el orden de estas dentro de los archivos de efluente y en los vectores de cálculo y salidas, lo cual es indicado oportunamente más adelante.

Tabla 4.3 - Variables de estado agregadas en los modelos BSM1 y BSM2 modificados para el modelado de las AgNPs en PTARs.

Variable	ID códigos	Descripción	Unidades
AgNPs	X_Ag	Nanopartículas de plata en suspensión	mg Ag/L
Ag^+	S_AgI	Ión plata	mg Ag/L
Sul	Sul	Sulfuros	mg HS^-/L
AgTSS	X_AgTSS	Nanopartículas de plata heteroagregadas con sólidos suspendidos	mg Ag/L
Ag_2S	X_Ag2S	Sulfuro de plata	mg Ag/L

Además de los supuestos propios de los modelos BSM (Alex *et al.*, 2009 y 2009b), en este trabajo se asumieron los siguientes puntos:

- Se tomaron las AgNPs como especie en suspensión que no siguen el mismo comportamiento del material particulado considerado dentro de las TSS.
- Si bien se nombra a las AgNPs como X_Ag en el código (X es el símbolo para especies particuladas tomados por BSM) su tratamiento es como una especie disuelta más, excepto para aquellas AgNPs que se hayan heteroagregado a los TSS y que puedan sedimentar como cualquier otro TSS.
- Las especies particuladas agregadas como variables de estado X_AgTSS (AgNPs) y X_Ag2S (Ag2S) no se las suma dentro de los sólidos suspendidos totales. En el sedimentador sólo se consideran los TSS definidas para los modelos BSM. Las salidas de los particulados agregados van asociados a la proporción de TSS correspondiente a cada corriente.
- Sólo se consideran reacciones dentro de los reactores de barros activados y de digestión anaeróbica, por lo tanto, no se consideran reacciones que puedan ocurrir en el sistema de recolección de los efluentes municipales, en el clarificador, sedimentador, espesador, deshidratador, ni en los tanques de almacenamiento.
- Si bien el sulfuro aparece como una variable de estado, solo se consideró su consumo por parte de la sulfuración del ión plata y no se consideraron todas las reacciones posibles dentro de las PTARs, por lo que su concentración no es indicativa de la concentración real de sulfuros dentro de las plantas ni a la salida.

En términos generales se procedió de la misma forma con ambos modelos. Dentro de cada uno se incorporaron las nuevas variables de estado de la Tabla 4.3 y los parámetros necesarios para el cálculo de los nuevos procesos incorporados. Además, se modificaron los archivos que

representan el efluente de entrada y aquellos archivos necesarios para el funcionamiento de la planta.

Las incorporaciones de procesos y reacciones se realizaron en los archivos que corresponden a los modelos de barros activados (implementaciones del modelo ASM1) tanto para BSM1 como BSM2 modificados, y también en el archivo correspondiente al modelo de digestión anaeróbica (implementación del modelo ADM1) en el caso de BSM2 modificado (ver GitHub-tesis, 2023).

4.3.1 BSM1 modificado

El BSM1 se modificó para incorporar las variables de estado necesarias para representar los procesos y reacciones detallados en la Tabla 4.4.En el caso de la implementación BSM1 hubo que modificar dieciocho (18) archivos en total: cinco (5) archivos *.c*, once (11) archivos *.m*, un (1) archivo *.mat* y un (1) archivo *.mdl*.

Tabla 4.4 - Reacciones y procesos considerados en el modelo BSM1 modificado, discriminados por compartimentos.

Reactores de Barros Activados
Heteroagregación de AgNPs con sólidos suspendidos.
Liberación de Ag+ a través de la disolución oxidativa.
Sulfuración indirecta (sólo en reactores anóxicos. En ambientes con altas concentraciones de oxígeno, el sulfuro se oxida).
inhibición de crecimiento de autótrofas
Sedimentador Secundario
Sin reacciones ni procesos

En el modelo BSM1 sólo se considera un tren de reactores de barros activados y un sedimentador. Al no tener previsto variables sin uso para nuevas modificaciones hubo que reescribir parte de todos los archivos necesarios para el funcionamiento y corroborar dentro del diagrama de bloques de MATLAB/Simulink® que se llamaran, restaran o tomaran las variables en las posiciones correctas.

Para el modelo BSM1 modificado, se empleó además un modelo de Simulink diferente, llamado *openloopag.mdl* (GitHub-tesis, 2023), ver Figura 4.5, en el que se incorporaron los nuevos archivos y se dejó un solo archivo de efluente de entrada (a diferencia del archivo *openloop.mdl* original). La nueva disposición de las variables en el archivo de efluente de entrada, se listan en orden en la Tabla 4.5. Excepto por el tiempo que no se tiene en cuenta como variable dentro de las funciones de MATLAB/Simulink, el resto de las variables siguen la misma lógica/orden para el resto de los compartimentos y archivos de la planta BSM1 modificada.

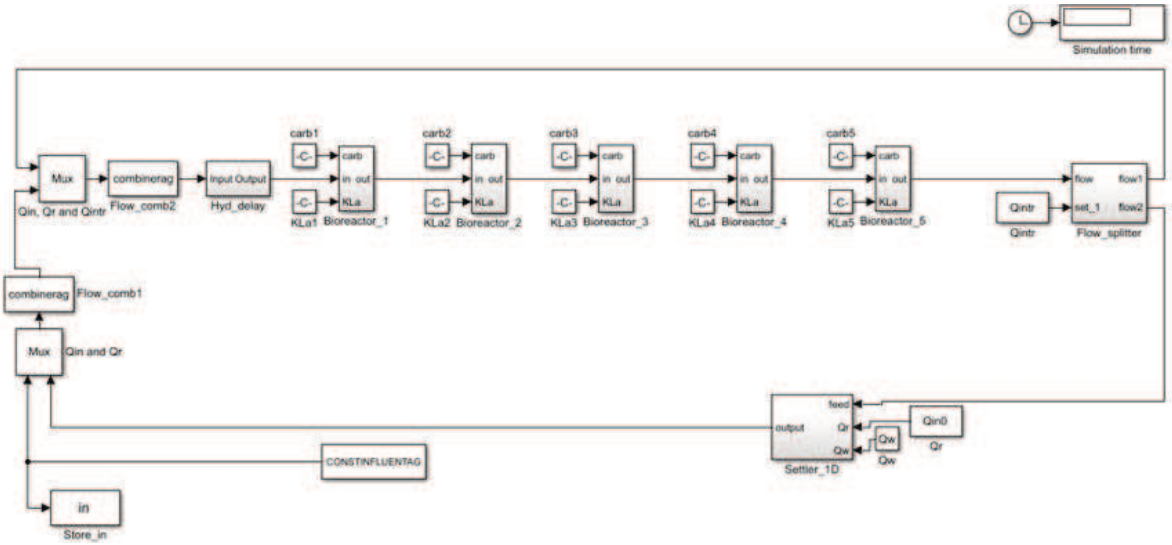


Figura 4.5 - Vista de captura de pantalla del modelo BSM1 modificado en MATLAB/Simulink®, archivo *openloopag.mdl*.

Tabla 4.5 - Variables del efluente de entrada en el modelo BSM1 modificado.

Variable	Descripción	Unidades	Valor
t	Tiempo	d	0 a 1000
S_I	Materia orgánica inherte soluble	g DQO/m^3	27,21
S_S	Sustrato facilmente biodegradable	g DQO/m^3	58,15
X_I	Materia organic inherte particulada	g DQO/m^3	92,46
X_S	Sustrato lentamente biodegradable	g DQO/m^3	363,77
X_{BH}	Biomasa heterótrofa activa	g DQO/m^3	50,66
X_{BA}	Biomasa autótrofa activa	g DQO/m^3	0,00
X_P	Material particulado por el decaimiento de biomasa	g DQO/m^3	0,00
S_O	Oxígeno	g -DQO/m^3	0,00
S_{NO}	Nitrógeno en forma de nitrato y nitrito	g N/m^3	0,00
S_{NH}	Nitrógeno en forma de NH4+ y NH3	g N/m^3	23,56
S_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable soluble	g N/m^3	5,64
X_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable particulado	g N/m^3	16,12
S_{ALK}	Alcalinidad	mol HCO_3^-/m^3	7,00
TSS	Sólidos Suspendidos Totales	g/m^3	308,17
AgNPs	Nanopartículas de plata	mg Ag/L	0,01 a 1,00$^{(*)}$
Ag^+	Ión plata	mg Ag/L	0,00
AgTSS	Nanopartículas de plata heteroagregadas a los TSS	mg Ag/L	0,00
Ag_2S	Sulfuro de plata	mg Ag/L	0,00
Sul	Sulfuros	mg HS^-/L	1,00
Q	Caudal	m^3/d	18446,00

$^{(*)}$ el valor varió en ese rango para distintas corridas del modelo.

Los procesos incorporados a los reactores de barros activados se detallan a continuación. Se especifican las ecuaciones, nomenclatura, parámetros y coeficientes necesarios, teniendo en cuenta cómo afectan a cada variable de estado involucrada.

***Disolución Oxidativa*:** es el proceso por el cual, a partir de la oxidación de la plata metálica, ocurre la liberación de iones plata, Ag^+. Su secuencia, según lo detallado en el capítulo 3, se da en dos pasos (oxidación de Ag^0 y posterior liberación de Ag^+). La cinética de esta reacción se puede representar con un modelo de primer orden, ecuación 4.1, y su relación con Ag^+ (ec. 4.2). En el modelo de barros activados, se denomina como "proceso 9" (ec. 4.3).

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = -b_d \cdot C_{AgNPs} \quad (4.1)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = -\frac{dC_{Ag^+}}{dt} \quad (4.2)$$

$$proc9 = -b_d \cdot C_{AgNPs} \quad (4.3)$$

Donde:

C_{AgNPs}: concentración de nanopartículas de plata (mg Ag/L).

C_{Ag^+}: concentración de ion plata (mgAg/L).

b_d: coeficiente de disolución oxidativa deAgNPs (1/d). Su valor depende de la concentración inicial de AgNPs, según la siguiente función: $b\left(C_{AgNPs,0}\right) = -0.898 \cdot e^{-2.565 \cdot C_{AgNPs,0}}$

$proc9$: proceso de disolución oxidativa. Se incorpora siguiendo la lógica de los scripts del modelo BSM1 original.

***Sulfuración Indirecta*:** A continuación, se presenta la ecuación 4.4,que describe la cinética adoptada para representar la sulfuración indirecta de la plata, posterior a su oxidación a Ag^+, tal como se indicara en el Capítulo 3.

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = k_{sd}[Ag^+][Sul] \quad (4.4)$$

La ecuación 4.4 se encuentra en términos de concentraciones molares, así teniendo en cuenta las relaciones siguientes con la concentración másica, y considerando que la concentración de Ag_2S se expresa en términos de masa de plata, se tienen las ecuaciones 4.5 a 4.7, que despejando el termino de concentración molar y reemplazando en la ecuación 4.4, se obtienen las ecuaciones 4.8 y 4.9

$$[Sul] \cdot PM_{Sul} = C_{Sul} \quad (4.5)$$

$$[Ag^+] \cdot PM_{Ag^+} = C_{Ag^+} \quad (4.6)$$

$$[Ag_2S] \cdot 2 \cdot PM_{\mathrm{Ag}} = C_{Ag2S} \quad (4.7)$$

Donde:

$[Ag_2S]$: concentración molar de sulfuro de plata (mol Ag/L).

k_{sd}: coeficiente cinético de sulfuración indirecta (1/(M.d)

$[Ag^+]$: concentración molar de ión plata (mol Ag/L).

$[Sul]$: concentración molar de sulfuro de (mol HS-/L).

C_{Sul}: concentración de sulfuros (mgHS-/L).

C_{Ag^+}: concentración de ión plata (mgHS-/L).

C_{Ag2S}: concentración de sulfuro de plata (mgHS-/L).

PM_{Sul}: 33,07 g/mol HS^-

PM_{Ag^+}: 107,87 g/mol Ag

$2 \cdot PM_{\mathrm{Ag}}$: 215,74 g/mol Ag

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = k_{sd}\left(\frac{C_{Ag^+}}{107.87\frac{g}{mol}Ag}\right)\left(\frac{C_{Sul}}{33.07\frac{g}{mol}Ag}\right) \qquad (4.8)$$

$$proc\ 10 = k_{sd}\left(\frac{C_{Ag^+}}{107.87\frac{g}{mol}Ag}\right)\left(\frac{C_{Sul}}{33.07\frac{g}{mol}Ag}\right) \qquad (4.9)$$

Por cada mol de Ag_2S formado se consumen dos moles de Ag^+ y 1 mol de Sul, por lo cual la cinética para estas especies queda definida por las ecuaciones 4.10 y 4.11.

$$\frac{d[Ag^+]}{dt} = -2\frac{d[Ag_2S]}{dt} \qquad (4.10)$$

$$\frac{d[Sul]}{dt} = -\frac{d[Ag_2S]}{dt} \qquad (4.11)$$

Entonces, teniendo en cuenta las ecuaciones 4.10 y 4.11 y retomando las relaciones dadas por las ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7, se tiene la cinética en concentración másica, dada por las ecuaciones 4.12 a 4.14.

$$\frac{dC_{Ag2S}}{dt} = \frac{d[Ag_2S]}{dt} \cdot 2 \cdot PM_{Ag} \qquad (4.12)$$

$$\frac{dC_{Ag^+}}{dt} = \frac{d[Ag^+]}{dt} \cdot PM_{Ag^+} = -2\frac{d[Ag_2S]}{dt} \cdot PM_{Ag^+} \qquad (4.13)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = \frac{d[Sul]}{dt} \cdot PM_{Sul} = -\frac{d[Ag_2S]}{dt} \cdot PM_{Sul} \qquad (4.14)$$

Inhibición de crecimiento de autótrofas: A la cinética conocida para la inhibición del crecimiento de microorganismos autótrofos, se agregan dos términos más que involucran la influencia de los iones plata y la influencia de las AgNPs agregadas a la biomasa activa autótrofa (Vilela *et al*., 2018). Los términos a agregar se describen a continuación en las ecuaciones 4.15 y 4.16.

$$\left(\frac{K_{iAg+}}{K_{iAg} + C_{Ag+}}\right) \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{K_{iAgTSS}}{K_{iAgTSS} + C_{AgTSS} \cdot \left[\frac{C_{X,BA} \cdot f_{TSS/DQO}}{TSS}\right]}\right) \quad (4.16)$$

Así la expresión final para el proceso de inhibición (*proc 3*) queda sintetizada en la ec. 4.17 de la siguiente forma:

$proc\ 3 =$

$$\mu_A \left(\frac{K_{iAg+}}{K_{iAg+} + C_{Ag+}}\right)\left(\frac{K_{iAgTSS}}{K_{iAgTSS} + C_{AgTSS} \cdot \left[\frac{C_{X,BA} \cdot f_{TSS/DQO}}{TSS}\right]}\right)\left(\frac{C_{S,NH}}{K_{NH} + C_{S,NH}}\right)\left(\frac{C_{SO}}{K_{O,A} + C_{SO}}\right) C_{X,BA} \quad (4.17)$$

Donde:

μ_A: coeficiente de tasa de crecimiento máximo de X_{BA}, 1/d.

C_{Ag+}: concentración de ión plata, mgAg/L.

$C_{X,BA}$: biomasa autótrofa, mg DQO/L.

C_{SO}: concentración de oxígeno disuelto, mg DQO/L.

$C_{S,NH}$: concentración de amoníaco, mg N/L.

$f_{TSS/DQO}$: relación TSS/DQO, en mgTSS/mgDQO.

TSS: concentración de sólidos suspendidos totales, mg/L.

K_{NH}: coeficiente de mitad de saturación para S_{NH}, mg S_{NH}/L

$K_{O,A}$: coeficiente de mitad de saturación de S_O para autótrofos, mg S_O/L

K_{iAg+}: coeficiente de inhibición de Ag^+, 0,229 mg Ag/L.

K_{iAgTSS}: coeficiente de inhibición de AgNPs heteroagregadas, 0,693 mg Ag/L.

Heteroagregación: de acuerdo a lo descrito en el Capítulo 3, la heteroagregación de las AgNPs con los sólidos suspendidos totales, y su posterior ruptura, se modelan de acuerdo al desarrollo efectuado por Barton *et al*. (2014), dado por la ecuación 4.18. En la ecuación 4.19 se muestra la relación con la cinética de formación de agregados, todo en términos de las concentraciones másicas. Por último se muestra, en la ecuación 4.20, que este proceso se incorpora al modelado como proceso n° 11, siguiendo con la nomenclatura propuesta por Alex et al. (2009a y b) y la implementación de Jeppsson (2011).

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = -\alpha\beta BC_{AgNPs} + k_B \cdot C_{AgTSS} \qquad (4.18)$$

$$\frac{dC_{AgTSS}}{dt} = -\frac{dC_{AgNPs}}{dt} \qquad (4.19)$$

$$proc\ 11 = -\alpha\beta BC_{AgNPs} + k_B \cdot C_{AgTSS} \qquad (4.20)$$

Donde:

C_{AgNPs}: concentración de nanopartículas de plata (mg Ag/L).

$C_{AgNPs,0}$: concentración de nanopartículas de plata a la entrada del compartimento (mgAg/L).

C_{AgTSS}: concentración de nanopartículas de plata heteroagregadas a los sólidos suspendidos (mgAg/L).

α: coeficiente de afinidad entre nanopartículas y particulas de fondo (adimensional).

β: constante de velocidad de colisión de segundo orden (volumen/tiempo*unidad).

B: número de concentración de partículas de fondo, TSS, (unidades/L)

k_B: constante de ruptura de los agregados (1/d).

De acuerdo con los procesos y las ecuaciones anteriores se pueden definir los términos de reacción correspondientes a cada variable afectada (ecuaciones 4.21 a 4.25). En el caso de la biomasa autótrofa activa (XBA) no se muestra la reacción porque la expresión del término reactivo no sufre modificaciones respecto a la implementación de Jeppson (2011) en el modelo BSM1. El cambio en su crecimiento queda implícito en el proceso 3 modificado, según la ecuación 4.17.

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = proc\ 9 + proc\ 11 \qquad (4.21)$$

$$\frac{dC_{Ag^+}}{dt} = -proc\ 9 - 2 \cdot proc\ 10 \cdot PM_{Ag^+} \qquad (4.22)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = -proc\ 10 \cdot PM_{Sul} \qquad (4.23)$$

$$\frac{dC_{AgTSS}}{dt} = -proc\ 11 \qquad (4.24)$$

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = proc\ 10 \cdot 2 \cdot PM_{\mathrm{Ag}} \qquad (4.25)$$

4.3.2 BSM2 modificado

El modelo BSM2 (Alex *et al.*, 2009b) se modificó para incorporar las variables de estado necesarias para describir el comportamiento de las AgNPs en las plantas de tratamiento de efluentes municipales, de acuerdo con los procesos descritos anteriormente y en el Capítulo 3. Los mismos se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 - Reacciones y procesos considerados en el modelo BSM2 modificado, discriminados por compartimentos.

Clarificador primario
Sin reacciones ni procesos
Reactores de Barros Activados
Heteroagregación de AgNPs con sólidos suspendidos.
Liberación de Ag+ a través de la disolución oxidativa.
Sulfuración Indirecta (sólo en reactores anóxicos. En ambientes con altas concentraciones de oxígeno el sulfuro se oxida).
inhibición de crecimiento de autótrofas
Sedimentador Secundario
Sin reacciones ni procesos
Espesador y Deshidratador
Sin reacciones ni procesos
Digestor Anaeróbico
Heteroagregación
Sulfuración Directa (por mayor concentración de Sulfuros)

El modelo BSM2 cuenta con un diagrama más complejo que el modelo BSM1, sumando un sedimentador primario, un digestor anaeróbico, un espesador y un deshidratador. En particular la implementación de Jeppson (2011) ya prevé en su programación y archivos de efluentes la incorporación de cinco (5) variables de estado denominadas “dummies”. Como las tres primeras variables “dummy” son para especies solubles y las restantes dos para especies particuladas, se incorporaron en el siguiente orden:

- Dummy 1 - X_AgNPs: nanopartículas de plata en su forma “original” o prístina (mg Ag/L).
- Dummy 2 - S_AgI: iones plata Ag^{+} (mg Ag/L).
- Dummy 3 - Sul: especies de HS^{-} o H_2S (mg HS^{-}/L).
- Dummy 4 - X_AgTSS: nanopartículas heteroagregadas a los TSS (mg TSS/L o g/m3).
- Dummy 5 - X_Ag2S: precipitado de sulfuro de plata (mg Ag/L o g Ag/ m3).

Para activarlas se alteró el archivo *init_bsm2.m*, donde ACTIVATE = [1].La disposición de las variables en el archivo de efluente de entrada, se listan en orden en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 - Variables del efluente de entrada en el modelo BSM2 modificado.

Variable	Descripción	Unidades	Valor
t	Tiempo	d	0 a 1000
S_I	Materia orgánica inherte soluble	g DQO/m^3	27,21
S_S	Sustrato facilmente biodegradable	g DQO/m^3	58,15
X_I	Materia orgánica inherte particulada	g DQO/m^3	92,46
X_S	Sustrato lentamente biodegradable	g DQO/m^3	363,77
X_{BH}	Biomasa heterótrofa activa	g DQO/m^3	50,66
X_{BA}	Biomasa autótrofa activa	g DQO/m^3	0,00
X_P	Material particulado por el decaimiento de biomasa	g DQO/m^3	0,00
S_O	Oxígeno	g -DQO/m^3	0,00
S_{NO}	Nitrógeno en forma de nitrato y nitrito	g N/m^3	0,00
S_{NH}	Nitrógeno en forma de NH4+ y NH3	g N/m^3	23,56
S_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable soluble	g N/m^3	5,64
X_{ND}	Nitrógeno orgánico biodegradable particulado	g N/m^3	16,12
S_{ALK}	Alcalinidad	mol HCO_3^-/m^3	7,00
TSS	Sólidos Suspendidos Totales	g/m^3	308,17
Q	Caudal	m^3/d	18446,00
T	Temperatura	°C	14,86
AgNPs	S_D1, Nanopartículas de plata	mg Ag/L	0,01 a 1,00
Ag^+	S_D2, Ión plata	mg Ag/L	0,00
Sul	S_D3, Sulfuros	mg S/L	1,00
AgTSS	X_D4, Nanopartículas de plata heteroagregadas a los TSS	mg Ag/L	0,00
Ag_2S	X_D5, Sulfuro de plata	mg Ag/L	0,00

Excepto por el tiempo que es el mismo dentro de las funciones de MATLAB/Simulink®, el resto de las variables siguen la misma lógica/orden para el resto de los compartimentos y archivos de la planta BSM2 modificada. En la Figura 4.6 se muestra el diagrama resultante del BSM2 modificado. Se deja únicamente el archivo de efluente de entrada constante para el análisis en estado estacionario. El archivo se nombró *bsm2_ss_ag.mdl* (GitHub-tesis, 2023).

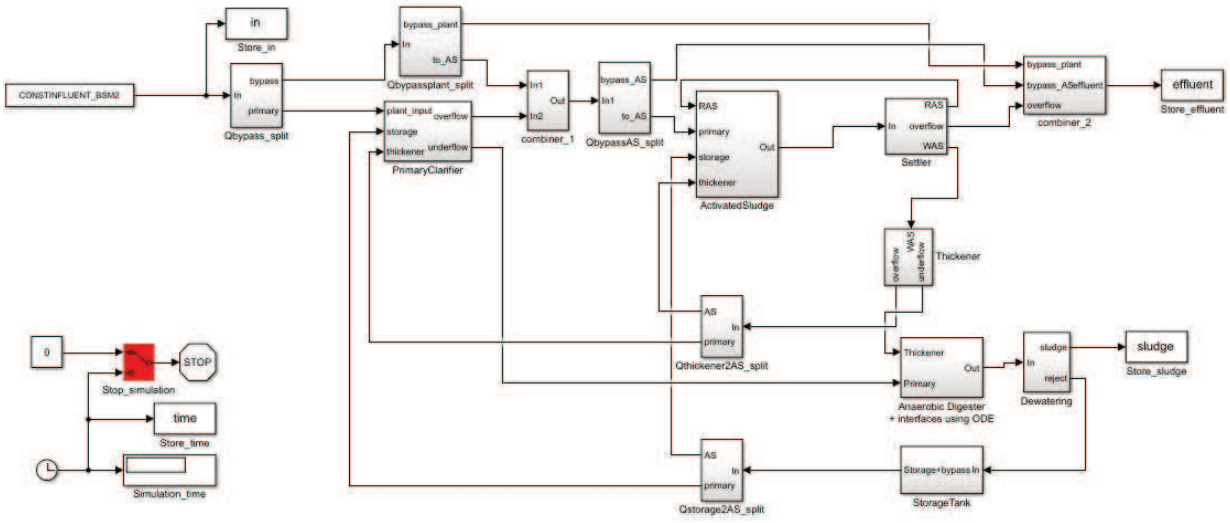


Figura 4.6 - Vista de captura de pantalla del modelo BSM2 modificado en MATLAB/Simulink®.

En el caso del modelo BSM2 modificado, los procesos que describen el comportamiento de las AgNPs se incorporan tanto en el modelo de barros activados como en el de digestión anaeróbica. A continuación, se detallan los procesos incorporados, especificando ecuaciones, nomenclatura, parámetros y coeficientes necesarios, teniendo en cuenta cómo afectan a cada variable de estado involucrada. Para el caso de la incorporación de los nuevos procesos en el modelo de barros activados, a continuación, se detallan los mismos:

Disolución Oxidativa: ídem a lo detallado para BSM1 modificado (ecuaciones 4.1 a 4.3).

Sulfuración Indirecta: ídem a lo detallado para BSM1 modificado (ecuaciones 4.4 a 4.14).

Inhibición de crecimiento de autótrofas: ídem a lo descrito para BSM1 modificado (ecuaciones 4.15 a 4.17).

Heteroagregación: ídem a lo detallado para BSM1 modificado (ecuaciones 4.18 a 4.20).

Los términos de reacción correspondientes a cada variable nueva afectada son similares a los presentados para el modelo BSM1, en lo que respecta la porción de la planta correspondiente a barros activados. La incorporación de los procesos que describen el comportamiento de las AgNPs en el modelo de digestión anaeróbica se detalla a continuación.

Sulfuración Directa: a altas concentraciones de sulfuro, la sulfuración de la plata puede suceder directamente a partir de las AgNPs, (Liu *et al.*, 2011), ver ecuación 4.26. La expresión cinética para la formación de sulfuro de plata está dada por la ecuación 4.27. La concentración de sulfuros disueltos en el medio acuoso del digestor anaeróbico se considera constante para el cálculo, basándose en las consideraciones realizadas por Flores-Alsina *et al.* (2016), tomando un valor de 25 mg/L.

$$-\frac{d[Sul]}{dt} = k_a \cdot [AgNPs]_0 \cdot [Sul] \qquad (4.26)$$

$$\frac{d[Ag_2S]}{dt} = -2\frac{d[Sul]}{dt} \qquad (4.27)$$

Si se asume que la molaridad de AgNPs está dada en moles de Ag/L entonces, es válido mantener la relación molar dada por la ec. 4.28:

$$\frac{d[AgNPs]}{dt} = -\frac{d[Ag_2S]}{dt} = 2\frac{d[Sul]}{dt} \qquad (4.28)$$

Donde:

$[Sul]$: concentración molar de sulfuros como mol de HS^-/L.

$[AgNPs]_0$: concentración molar inicial de nanopartículas de plata, como mol de Ag/L.

$[Ag_2S]$: concentración molar del sulfuro de plata como mol de Ag_2S/L.

k_a: coeficiente, 0,018 1/(mM. min) recomendado para modelado y es específico para un tamaño de NPs de 30nm, en un medio simple a un pH de 7. Liu *et al.* (2011).

Teniendo en cuenta la relación entre las concentraciones molares y másicas, dadas por las ecuaciones 4.29 y 4.30:

$$[Sul] = \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}} \qquad (4.29)$$

$$[AgNPs] = \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \qquad (4.30)$$

Se reescribe la ecuación 4.26 en término de las concentraciones másicas, ecuaciones 4.31 a 4.34. En el caso de la sulfuración directa la denominación es proceso 20 (ec. 4.35), de acuerdo a la secuencia de procesos del script modificado *adm1_ODE_bsm2.c*.

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = \frac{d[Sul]}{dt} \cdot PM_{Sul} = \left[-k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot PM_{Sul} \qquad (4.31)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = -k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \cdot C_{Sul} \qquad (ec.\ 4.32)$$

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = \frac{d[AgNPs]}{dt} \cdot PM_{AgNPs} = 2 \cdot \left[-k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot PM_{AgNPs} \qquad (4.33)$$

$$\frac{dC_{Ag2S}}{dt} = -2 \cdot \left[-k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}}\right] \cdot \left(2 \cdot PM_{Ag}\right) \qquad (4.34)$$

$$proc\ 20 = -k_a \cdot \frac{C_{AgNPs}}{PM_{Ag}} \cdot \frac{C_{Sul}}{PM_{Sul}} \qquad (4.35)$$

Heteroagregación: ídem a lo detallado para las ecuaciones 4.18 a 4.20 para barros activados, solo que cambia el número de proceso dentro del script modificado *adm1_ODE_bsm2.c*, por lo que queda en términos de la ecuación 4.36:

$$proc\ 21 = -\alpha\beta B C_{AgNPs} + k_B \cdot C_{AgTSS} \qquad (4.36)$$

Los términos de reacción correspondientes a cada variable nueva afectada en el digestor anaeróbico quedan definidos de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{AgNPs}}{dt} = proc\ 20 \cdot PM_{Ag} + proc\ 21 \qquad (4.37)$$

$$\frac{dC_{Ag^+}}{dt} = 0 \qquad (4.38)$$

$$\frac{dC_{Sul}}{dt} = 0 \qquad (4.39)$$

$$\frac{dC_{AgTSS}}{dt} = -proc\ 21 \qquad (4.40)$$

$$\frac{dC_{Ag2S}}{dt} = -proc\ 20 \cdot \left(2 \cdot PM_{Ag}\right) \qquad (4.41)$$

En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros cinéticos incorporados en los modelos BSM1 y BSM2 modificados.

Tabla 4.8 - Parámetros incorporados a los modelos BSM1 y BSM2 modificados.

Parámetro	ID código	Descripción	Valor	Unidades
K_{iAgTSS}	K_AgH	Término de inhibición por AgNPs heteroagregadas	0,693	[(a)]g X_AgTSS/m^3
K_{iAg+}	K_AgI	Término de inhibición por ión plata	0,229	[(a)]g S_AgI/m^3
b_d	b_d	Coeficiente de disolución oxidativa	[(*)]	mg Ag/L
k_{sd}	k_sd	Coeficiente de Sulfuración Indirecta	100	[(b)]1/(d.(mg/L)^2)
k_a	k_as	Coeficiente de Sulfuración Directa	0,24	[(b)]1/(d.(mg/L))
$\alpha\beta B$	alfabetaB	Términos de formación de agregados	100,224	1/d
k_B	k_b	Coeficiente de ruptura de agregados	5,5	1/d

[(a)] equivalente a mg/L; [(b)] equivalente a g/m^3; [(*)] valor en función de la concentración inicial en el reactor $b\left(C_{AgNPs,0}\right) = -0.898 \cdot e^{-2.565 \cdot C_{AgNPs,0}}$.

La diferencia entre ambos modelos, BSM1 y BSM2 modificados es que el último además de los procesos incorporados en la parte de barros activados incorpora la sulfuración directa y la heteroagregación en la digestión anaeróbica. Además, la recirculación de los caudales dentro de las platas es diferente debido a la incorporación de otras operaciones unitarias (clarificador primario, espesador, digestor anaeróbico y deshidratador). Por otro lado, en el modelo BSM2 el barro resultante no sale del sedimentador secundario, sino que es producto de la deshidratación de los barros del digestor anaeróbico.

Referencias

Alex J., Benedetti L., Copp J., Gernaey K.V., Jeppsson U.,Nopens I., Pons M.N., Steyer J.P. and Vanrolleghem P. (2009a). Benchmark Simulation Model no.1.Matlab/Simulink Benchmark Simulation Model No 1 (BSM1) byDr Ulf Jeppsson, IEA, Lund University, Sweden(version: September 2011).

Alex J., Benedetti L., Copp J., Gernaey K.V., Jeppsson U.,Nopens I., Pons M.N., Rosen C., Steyer J.P. and Vanrolleghem P. (2009b). Benchmark Simulation Model no. 2 (BSM2). Matlab/Simulink Benchmark Simulation Model No 2 (BSM2) byDr Ulf Jeppsson, IEA, Lund University, Sweden(version: September 2011).

Barton, L. E., Therezien, M., Auffan, M., Bottero, J.-Y. Y., & Wiesner, M. R. (2014). Theory and Methodology for Determining Nanoparticle Affinity for Heteroaggregation in Environmental Matrices Using Batch Measurements. *Environmental Engineering Science*, *31*(7), 421–427. https://doi.org/10.1089/ees.2013.0472

Batstone D. J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi S. V., Pavlostathis S. G., Rozzi A., Sanders W. T. M., Siegrist H. and Vavilin V. A. (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IWA Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing, London, UK.

Flores-Alsina, X., Solon, K., Kazadi Mbamba, C., Tait, S., Gernaey, K. V., Jeppsson, U., & Batstone, D. J. (2016). Modelling phosphorus (P), sulfur (S) and iron (Fe) interactions for dynamic simulations of anaerobic digestion processes. *Water Research*, *95*, 370–382. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.012

Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Vanrolleghem, P. A., & Copp, J. B. (2014). Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants. IWA Task Group on Benchmarking of Control.Scientific and Technical Report No. 23.

GitHub-tesis (2023). Disponible en: https://github.com/silvanaluisacastro/tesis.

GitHub-wwtpmodels, BSM1 y BSM2: Jeppsson, U. (2011). Disponible en: https://github.com/wwtmodels/Benchmark-Simulation-Models.

Henze M., Grady Jr. C. P. L., Gujer W., Marais G. v. R. and Matsuo T. (1987). Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IWA Publishing, London, UK.

IWA (s.f.). International Water Association. http://iwa-mia.org/benchmarking/. Consultada el 31/10/2022.

Jeppson, U. (2011). Matlab/Simulink Benchmark Simulation Model implementation by Dr Ulf Jeppsson, IEA, Lund University, Sweden (version: September 2011).

Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J., Hagendorfer, H., Elumelu, M., & Mueller, E. (2013). Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research*, *47*(12), 3866–3877. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.060

Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., Schuster, M., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quanti fi cation of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Environmental Science & Technology*, *47*(13), 7317–7323. https://doi.org/10.1021/es3041658

Liu, J., Pennell, K. G., & Hurt, R. H. (2011). Kinetics and mechanisms of nanosilver oxysulfidation. *Environmental Science and Technology*, *45*(17), 7345–7353. https://doi.org/10.1021/es201539s

Nielsen, A. H., Vollertsen, J., Jensen, H. S., Madsen, H. I., &Hvitved-Jacobsen, T. (2008). Aerobic and Anaerobic Transformations of Sulfide in a Sewer System-Field Study and Model Simulations. *Water Environment Research*, *80*(1), 16–25. https://doi.org/10.2175/106143007x184537

Nopens, I., Batstone, D.J., Copp, J.B., Jeppsson, U., Volcke, E., Alex, J. & Vanrolleghem, P.A. (2009). An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation. Water Research, 43(7), 1913-1923.

Rosen, C., Vrecko, D., Gernaey, K.V., Pons, M.-N. & Jeppsson, U. (2006). Implementing ADM1 for plant- wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. Water Science & Technology, 54(4), 11-19.

Vanhooren H. & Nguyen K. (1996) Development of a simulation protocol for evaluation of respirometry-basedcontrol strategies. Report University of Gent and University of Ottawa.

Yang, Y., Chen, Q., Wall, J. D., & Hu, Z. (2012). Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. *WaterResearch*, *46*(4), 1176–1184. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.024

Capítulo 5: Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones para los modelos BSM1 y BSM2 modificados, en ese orden. En ambos casos primeros se realizó la verificación del correcto funcionamiento con una corrida de prueba de los modelos sin modificaciones y se comparó con los resultados disponibles junto con los archivos originales (Alex *et al*., 2009a; Alex *et al*., 2009b). Luego se realizó una simulación de los modelos modificados; es decir, todas las variables nuevas (AgNPs, Sulfuros, ión plata, sulfuro de plata y AgNPs heteroagregadas a los sólidos suspendidos) se setearon en cero, con sus respectivos valores de inicialización de los sistemas también en cero. De esta forma se corroboró que no hubiera interferencias no deseadas o errores. En segundo lugar, se muestran las simulaciones realizadas con los modelos modificados y las concentraciones de las variables de estado de la corriente de ingreso (en cada uno de los archivos correspondientes).

La concentración de AgNPs en el efluente de ingreso puede ser altamente variable y supone una gran incertidumbre. De acuerdo con los descrito en el Capítulo 3, los valores registrados presentan una gran variabilidad asociada a la diversidad de sitios donde se ha muestreado, las poblaciones servidas, las configuraciones de las PTARs, y el escenario actual (algunos datos son de hace más de 10 años). Además, las proyecciones realizadas por distintos autores (Vance *et al*., 2015; ECHA, 2022), suponen un incremento de las concentraciones de AgNPs que pueden llegar a las PTARs. Así, se plantearon cuatro posibles concentraciones de AgNPs, considerando también el aumento en las concentraciones que se puedan encontrar a futuro de AgNPs en aguas residuales municipales. El escenario 2 se evaluó especialmente para poder comparar los resultados con los obtenidos por Vilela *et al*. (2018), quienes realizaron la implementación de diversos procesos como sorción/desorción, disolución, precipitación de AgNPs con NaOH e inhibición del crecimiento de biomasa autótrofa, en el modelo BSM1, para una concentración constante de ingreso de AgNPs en la planta de 0,1 mg Ag/L.

- Escenario 1: AgNPs 0,01 mgAg/l
- Escenario 2: AgNPs 0,1 mgAg/l
- Escenario 3: AgNPs 0,505 mgAg/l
- Escenario 4: AgNPs 1 mgAg/l

Para cada corrida se obtuvieron los resultados de las variables de estado que se presentan en la Tablas 5.1. En ambos modelos se muestran los valores de estas variables (detallados en las secciones 5.1 y 5.2) para la entrada a la planta, salida del último reactor de B°A°, corriente de barros y efluente. Yse incluyeron las salidas del clarificador primario, del fondo del sedimentador secundario (RAS, reciclo de barros activados) y la salida del digestor anaeróbico en el modelo BSM2. Además, se consideraron otras salidas como el porcentaje de remoción de AgNPs (RemAg), consumo de energía (ConE), demanda química de oxígeno

(DQO) y nitrógeno total (NT) en el efluente. En el modelo BSM2 modificado, también se incluyó la generación de metano (GenCH4) (ver Tabla 5.2).

Tabla 5.1 - Variables de estado consideradas en el reporte y en el análisis de resultados para los modelos BSM1 y BSM2 modificados.

Símbolo	Descripción	Unidades	Modelo
S_I	Materia orgánica soluble inerte	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
S_S	Sustrato rápidamente biodegradable	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
X_I	Materia orgánica particulada inerte	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
X_S	Sustrato lentamente biodegradable	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
X_{BH}	Biomasa Heterótrofa activa	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
X_{BA}	Biomasa Autótrofa activa	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
X_P	Productos particulados por el decaimiento de biomasa	g DQO/m^3	BSM1/BSM2
S_O	Oxígeno	g -DQO/m^3	BSM1/BSM2
S_{NO}	Nitrógeno de nitrato y nitrito	g N/m^3	BSM1/BSM2
S_{NH}	Nitrógeno de NH4+ + NH3	g N/m^3	BSM1/BSM2
S_{ND}	Nitrogeno orgánico biodegradable soluble	g N/m^3	BSM1/BSM2
X_{ND}	Nitrogeno orgánico biodegradable particulado	g N/m^3	BSM1/BSM2
S_{ALK}	Alcalinidad	mol HCO_3^-/m^3	BSM1/BSM2
TSS	Sólidos Suspendidos totales	g/m^3	BSM1/BSM2
Q	Caudal	m^3/d	BSM1/BSM2
T	Temperatura	°C	BSM2
AgNPs	Nanopartículas de plata	mg Ag/L	BSM1/BSM2
Ag^+	Iones plata	mg Ag/L	BSM1/BSM2
Sul	Sulfuros	mg S/L	BSM1/BSM2
AgTSS	Nanopartículas heteroagregadas a biomasa	mg Ag/L	BSM1/BSM2
Ag_2S	Sulfuro de plata	mg Ag/L	BSM1/BSM2

Tabla 5.2 - Salidas del sistema, consideradas en el reporte y el análisis de resultados. BSM1 y BSM2 modificados.

RemAg	Remoción de AgNPs	%	Modelo
ConE	Consumo de energía	KWh/d	BSM1/BSM2
DQO	Demanda Química de Oxígeno efluente	mg DQO/L	BSM1/BSM2
NT	Nitrógeno Total efluente	mg N/L	BSM1/BSM2
$GenCH_4$	Generación de metano (sólo BSM2m)	Kg CH_4/d	BSM2

La concentración de sulfuros en el rango considerado (ver Capítulo 3), no influye en las concentraciones finales de AgNPs, esto se corroboró realizando simulaciones variando este parámetro, pero no se muestran los resultados.

5.1 BSM1 modificado

La corrida de prueba completa para el modelo sin modificaciones se realizó tal como indica el procedimiento en el reporte técnico de referencia del modelo BSM1 original (Alex *et al.*,

2009a),y se comparó con los resultados que figuran en el archivo *BSM1_ringtest_090519.xls*, correspondientes a *BSM1 STEADY STATE*, dada en la documentación original del modelo BSM1. (Alex *et al*., 2009a; GitHub-wwtmodels). Todos los resultados coincidieron con los publicados.

Las salidas analizadas para el modelo BSM1 modificado (GitHub-tesis) para condiciones sin AgNPs y sin sulfuros y los cuatro escenarios considerados, se encuentran en las Tablas 5.3 a 5.7. Se indicaron las variables de estado relacionadas a las transformaciones y destino de las AgNPs en las PTARs con un sombreado gris, y corresponden a aquellas incluidas en el modelo BSM1 modificado (ver Capítulo 4 para mayor detalle).

El procedimiento para obtener los resultados consistió en realizar una corrida de 100 días, con el archivo de efluente de entrada *CONSTINFLUENTAG* (GitHub-tesis) para que el sistema llegue a un estado estacionario (se estabilice). En el informe técnico que acompaña el modelo (Alex *et al*., 2009a) se recomienda que el tiempo de estabilización del sistema sea un período equivalente a 10 veces la edad del barro.

Además, en la Tabla 5.8 se muestran las demás salidas del sistema, las cuales se tomaron de los valores arrojados por la evaluación de la performance de la planta *perf_plantag.m* (GitHub-tesis; al cual se lo modificó como se indica en el Capítulo 4 para incorporar las nuevas variables) y el cálculo de porcentaje de remoción de AgNPs en el efluente.

Tabla 5.3 - Salidas modelo BSM1 modificado, sin AgNPs ni sulfuros.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Salida Reactor 5	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	30,00	30,00	30,00	30,00
S_S	g DQO/m^3	69,50	0,89	0,89	0,89
X_I	g DQO/m^3	51,20	1149,12	2247,03	4,39
X_S	g DQO/m^3	202,32	49,31	96,41	0,19
X_{BH}	g DQO/m^3	28,17	2559,34	5004,65	9,78
X_{BA}	g DQO/m^3	0	149,80	292,92	0,57
X_P	g DQO/m^3	0	452,20	884,26	1,73
S_O	g -DQO/m^3	0	0,49	0,49	0,49
S_{NO}	g N/m^3	0	10,42	10,42	10,42
S_{NH}	g N/m^3	31,56	1,73	1,73	1,73
S_{ND}	g N/m^3	6,95	0,69	0,69	0,69
X_{ND}	g N/m^3	10,59	3,53	6,90	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	4,13	4,13	4,13
TSS	g/m^3	211,27	3269,82	6393,95	12,50
Q	m^3/d	18446,00	92230,00	385,00	18061,00
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0	0	0	0
Ag^+	mg Ag/L	0	0	0	0
Sul	mg S/L	0	0	0	0
AgTSS	mg Ag/L	0	0	0	0
Ag_2S	mg Ag/L	0	0	0	0

Tabla 5.4 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 1.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Salida Reactor 5	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	30,00	30,00	30,00	30,00
S_S	g DQO/m^3	69,50	0,89	0,89	0,89
X_I	g DQO/m^3	51,20	1149,11	2247,02	4,39
X_S	g DQO/m^3	202,32	49,34	96,47	0,19
X_{BH}	g DQO/m^3	28,17	2559,28	5005	9,78
X_{BA}	g DQO/m^3	0	149,48	292	0,57
X_P	g DQO/m^3	0	452,18	884,22	1,73
S_O	g -DQO/m^3	0	0,49	0	0,49
S_{NO}	g N/m^3	0	10,34	10	10,34
S_{NH}	g N/m^3	31,56	1,81	1,81	1,81
S_{ND}	g N/m^3	6,95	0,69	0,69	0,69
X_{ND}	g N/m^3	10,59	3,53	6,90	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	4,14	4,14	4,14
TSS	g/m^3	211,27	3269,55	6393,42	12,50
Q	m^3/d	18446,00	92230,00	385,00	18061,00
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,010000	0,004976	0,004976	0,004976
Ag^+	mg Ag/L	0,000000	0,000652	0,000652	0,000652
Sul	mg S/L	1,000000	0,999952	0,999952	0,999952
AgTSS	mg Ag/L	0,000000	0,091136	0,178211	0,000348
Ag_2S	mg Ag/L	0,000000	0,006986	0,013660	0,000027

Tabla 5.5 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 2.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Salida Reactor 5	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	30,00	30,00	30,00	30,00
S_S	g DQO/m^3	69,50	0,89	0,89	0,89
X_I	g DQO/m^3	51,20	1149,06	2246,93	4,39
X_S	g DQO/m^3	202,32	49,62	97,02	0,19
X_{BH}	g DQO/m^3	28,17	2558,70	5003,39	9,78
X_{BA}	g DQO/m^3	0	146,10	285,68	0,56
X_P	g DQO/m^3	0	451,95	883,76	1,73
S_O	g -DQO/m^3	0	0,47	0,47	0,47
S_{NO}	g N/m^3	0	9,67	9,67	9,67
S_{NH}	g N/m^3	31,56	2,68	2,68	2,68
S_{ND}	g N/m^3	6,95	0,69	0,69	0,69
X_{ND}	g N/m^3	10,59	3,55	6,94	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	4,25	4,25	4,25
TSS	g/m^3	211,27	3266,57	6387,59	12,49
Q	m^3/d	18446,00	92230,00	385,00	18061,00
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,10000	0,05032	0,05032	0,05032
Ag^+	mg Ag/L	0,00000	0,00586	0,00586	0,00586
Sul	mg S/L	1,00000	0,99957	0,99957	0,99957
AgTSS	mg Ag/L	0,00000	0,92088	1,80073	0,00352
Ag_2S	mg Ag/L	0,00000	0,06268	0,12257	0,00024

Tabla 5.6 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 3.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Salida Reactor 5	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	30,00	30,00	30,00	30,00
S_S	g DQO/m^3	69,50	0,94	0,94	0,94
X_I	g DQO/m^3	51,20	1148,70	2246,20	4,41
X_S	g DQO/m^3	202,32	52,50	102,65	0,20
X_{BH}	g DQO/m^3	28,17	2554,20	4995	9,80
X_{BA}	g DQO/m^3	0	120,97	237	0,46
X_P	g DQO/m^3	0	450,11	880,15	1,73
S_O	g -DQO/m^3	0	0,61	1	0,61
S_{NO}	g N/m^3	0	6,34	6	6,34
S_{NH}	g N/m^3	31,56	9,09	9,09	9,09
S_{ND}	g N/m^3	6,95	0,72	0,72	0,72
X_{ND}	g N/m^3	10,59	3,74	7,30	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	4,94	4,94	4,94
TSS	g/m^3	211,27	3244,85	6345,07	12,45
Q	m^3/d	18446,00	92230,00	385,00	18061,00
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,50500	0,26418	0,26418	0,26418
Ag^+	mg Ag/L	0,00000	0,01756	0,01756	0,01756
Sul	mg S/L	1,00000	0,99872	0,99872	0,99872
AgTSS	mg Ag/L	0,00000	4,82121	9,42752	0,01850
Ag_2S	mg Ag/L	0,00000	0,18776	0,36716	0,00072

Tabla 5.7 - Salidas del modelo BSM1 modificado. Escenario 4.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Salida Reactor 5	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	30,00	30,00	30,00	30,00
S_S	g DQO/m^3	69,50	1,05	1,05	1,05
X_I	g DQO/m^3	51,20	1148,31	2245,43	4,43
X_S	g DQO/m^3	202,32	58,62	114,63	0,23
X_{BH}	g DQO/m^3	28,17	2548,05	4982,49	9,82
X_{BA}	g DQO/m^3	0	92,17	180,22	0,36
X_P	g DQO/m^3	0	447,69	875,43	1,73
S_O	g -DQO/m^3	0	0,91	0,91	0,91
S_{NO}	g N/m^3	0	4,30	4,30	4,30
S_{NH}	g N/m^3	31,56	16,42	16,42	16,42
S_{ND}	g N/m^3	6,95	0,79	0,79	0,79
X_{ND}	g N/m^3	10,59	4,14	8,09	0,02
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	5,61	5,61	5,61
TSS	g/m^3	211,27	3221,14	6298,66	12,41
Q	m^3/d	18446,00	92230,00	385,00	18061,00
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	1,00000	0,53757	0,53757	0,53757
Ag^+	mg Ag/L	0,00000	0,01751	0,01751	0,01751
Sul	mg S/L	1,00000	0,99872	0,99872	0,99872
AgTSS	mg Ag/L	0,00000	9,79154	19,14651	0,03773
Ag_2S	mg Ag/L	0,00000	0,18717	0,36599	0,00072

Tabla 5.8 - Salidas del modelo BSM1 modificado para los cuatro escenarios.

		E1- BSM1m	E2- BSM1m	E3- BSM1m	E4- BSM1m
RemAg	%	50,24228	49,68097	47,68647	46,24258
ConE	KWh/d	3969,55667	3969,55667	3969,55667	3969,55667
DQO	mg DQO/L	47,55194	47,54993	47,54927	47,59705
NT	mg N/L	14,05562	14,24561	17,35462	22,70117

En la Figura 5.1 se observa la evolución durante una simulación de 100 días continuos con una corriente de entrada constante (*CONSTINFLUENTAG,* GitHub-tesis), para tres salidas del sistema: a) remoción de AgNPs, b) DQO efluente y c) NT efluente; para los cuatro escenarios considerados. El consumo de energía se mantiene constante en cada escenario ya que no hay variación de los caudales durante la simulación. En las tres salidas se observa que, para todos los escenarios, las curvas siguen la misma forma, solo que los valores en los cuales se estabiliza el valor de las salidas son diferentes para los cuatro escenarios.

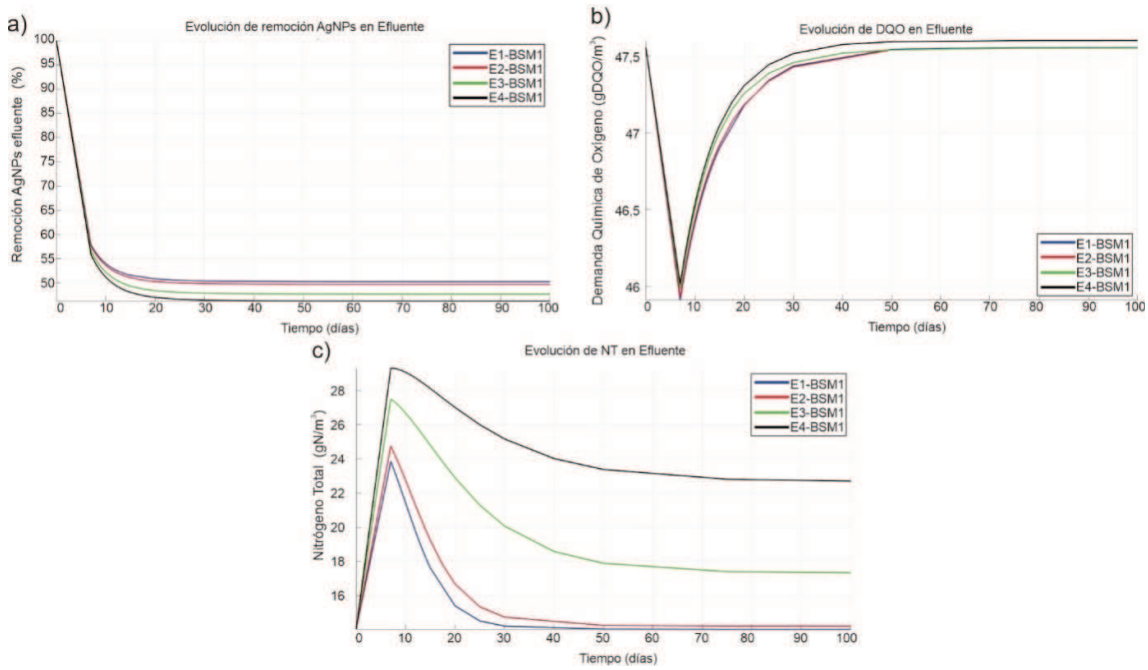


Figura 5.1 - Evolución en las salidas a) Remoción de AgNPs (%), b) DQO (mgDQO/L)y c) NT (mgN/L),durante los 100 días de simulación del modelo BSM1 modificado.

En los gráficos de barras de la Figura 5.2 se pueden ver los valores finales que toman las respuestas del sistema, 5.2.a, Remoción de AgNPs en el efluente, 5.2.b, Demanda química de Oxígeno en el efluente y, 5.2.c, Nitrógeno Total en el efluente. En el caso de la remoción de AgNPs, el valor final disminuye conforme aumenta la concentración de AgNPs de ingreso al

sistema. Mientras que para el NT los valores aumentan junto con el aumento de la concentración de AgNPs de entrada.

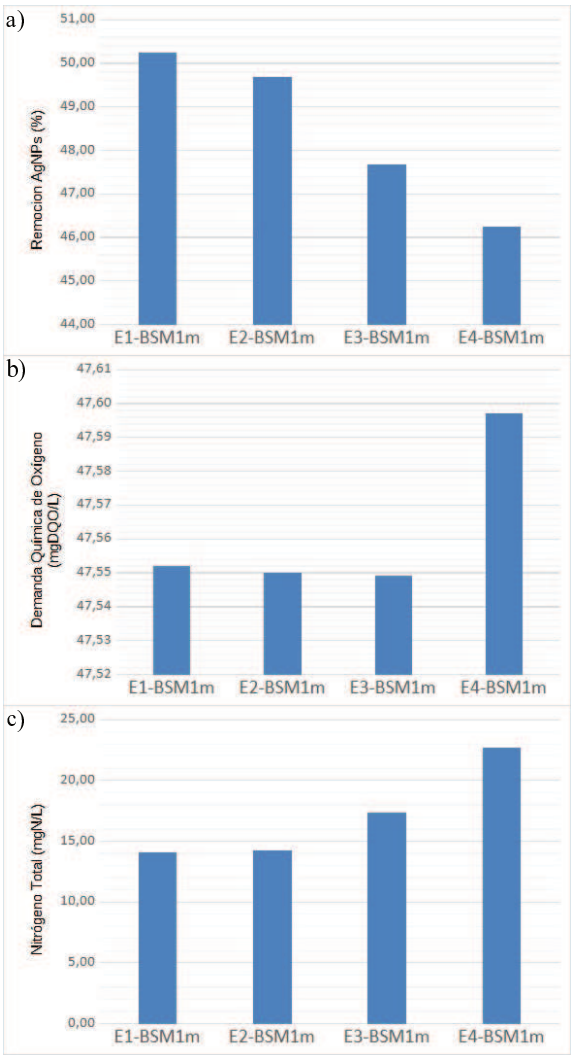


Figura 5.2 - Salidas del sistema para los cuatro escenarios en el modelo BSM1 modificado. a) Remoción de AgNPs (%), b) Nitrógeno Total (mgN/L), c) Demanda química de Oxígeno (mgDQO/L).

En el caso de la DQO su comportamiento no sigue la misma tendencia que las otras salidas. Esta se mantiene prácticamente invariable del escenario 1 al 3 pero aumenta para el escenario 4 a un valor incluso mayor que el escenario 1. Se cree que este fenómeno se origina cuando la concentración de AgNPs supera un umbral determinado, provocando una inhibición en el crecimiento de la biomasa que a su vez incide en la eficacia de la remoción de DQO. Sin embargo, es importante destacar que, a pesar de estas diferencias, el porcentaje de las mismas es pequeño, incluso comparando los escenarios con la situación sin AgNPs. En el caso del NT este, las diferencias se hacen más evidentes para los escenarios 3 y 4, con diferencias importantes de más del 23 y 61 %, respectivamente, en relación a la situación sin AgNPs. Tabla 5.9.

Tabla 5.9 - Comparación de DQO y NT de efluentes de los escenarios y la situación sinAgNPs, en el modelo BSM1 modificado.

		0-BSM1m	E1-BSM1m	E2-BSM1m	E3-BSM1m	E4-BSM1m
DQO	mg DQO/L	47,55206	47,55194	47,54993	47,54927	47,59705
% diferencia (valor absoluto)			*0,00024*	*0,00447*	*0,00587*	*0,09461*
NT	mg N/L	14,04586	14,05562	14,24561	17,35462	22,70117
% diferencia (valor absoluto)			*0,06949*	*1,42215*	*23,55684*	*61,62186*

Para comparar las concentraciones de las especies de plata, se optó por analizar los porcentajes de carga másica de las especies solubles y particuladas, en el efluente y los barros. Se consideran especies solubles a las AgNPs suspendidas y a los iones plata, Ag^{+}. Mientras que las especies particuladas, se refieren a las AgNPs heteroagregadas en los sólidos suspendidos totales y al sulfuro de plata, Ag_2S. Así, en la Figura 5.3, se puede observar cómo se distribuyen, en porcentaje de carga másica, las especies tanto en el efluente como en los barros para los cuatro escenarios.

En los cuatro escenarios se observa que la mayor proporción de carga másica en este sistema terminaría en forma de especies solubles en el efluente, entre 54-55%, en segundo lugar de importancia se encuentra el porcentaje de carga másica como especies particuladas en el barro, alrededor del 40%, luego se encontrarían especies particuladas en el efluente, aproximadamente un 3%, y por último, un 1%, en forma de especies solubles en el barro.

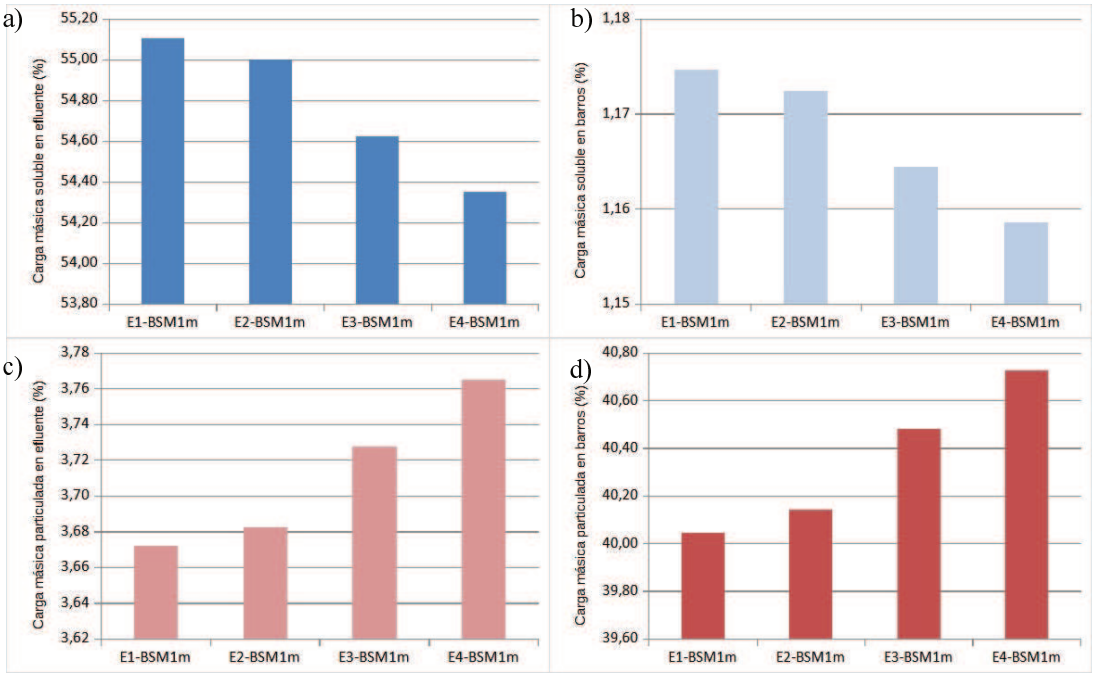


Figura 5.3 - Porcentaje de carga másica de especies de plata en efluente y barros para cuatros escenarios en el modelo BSM1 modificado. Porcentajes de especies solubles a) en efluente, b) en barros, y especies particuladas c) en efluentes y d) en barros.

5.2 BSM2 modificado

La corrida de prueba completa para el modelo sin modificaciones se realizó tal como indica el procedimiento en el reporte técnico de referencia del modelo BSM2 original (Alex *et al*., 2009b, GitHub-wwtmodels) y se comparó con los resultados que figuran en el archivo*Ringtest_BSM2full_110223.xls*, correspondientes a *BSM2_SS_modular*, dada en la documentación original con el modelo BSM2.

Las salidas analizadas para el modelo BSM2 modificado (GitHub-tesis) para condiciones sin AgNPs y sin sulfuros y los cuatro escenarios considerados, se encuentran en las Tablas 5.10 a 5.14. Se indicaron las variables de estado relacionadas a las transformaciones y destino de las AgNPs en las PTARs con un sombreado gris, y corresponden a aquellas incluidas en el modelo BSM2 modificado. Además, en la Tabla 5.15 se muestran las demás salidas del sistema, de los cuales se tomaron los valores arrojados por la evaluación de la performance de la planta *perf_plant_bsm2.m* (Jeppsson, 2011; GitHub-wwtpmodels) y el cálculo de porcentaje de remoción de AgNPs en el efluente.

Tabla 5.10 - Salidas modelo BSM2 modificado, sin AgNPs ni sulfuros.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Clarificador Primario sobrenadante	Salida Reactor 5	Sedimentador fondo (RAS)	Salida Digestor post interface	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	27,23	28,07	28,06	28,06	130,87	130,87	28,06
S_S	g DQO/m^3	58,18	59,05	0,67	0,67	258,58	258,58	0,67
X_I	g DQO/m^3	92,50	49,34	1532,26	3036,22	17216,23	314239,84	5,92
X_S	g DQO/m^3	363,94	186,58	31,91	63,24	2611,48	47666,21	0,12
X_{BH}	g DQO/m^3	50,68	26,61	2242,13	4442,84	0	0	8,66
X_{BA}	g DQO/m^3	0	0,05	167,85	332,60	0	0	0,65
X_P	g DQO/m^3	0	0,34	970,37	1922,81	626,07	11427,28	3,75
S_O	g -DQO/m^3	0	0,02	1,37	1,37	0	0	1,37
S_{NO}	g N/m^3	0	0,12	9,19	9,19	0	0	9,19
S_{NH}	g N/m^3	23,86	34,92	0,16	0,16	1442,79	1442,79	0,16
S_{ND}	g N/m^3	5,65	5,55	0,56	0,56	0,54	0,54	0,56
X_{ND}	g N/m^3	16,13	8,27	2,39	4,74	100,87	1841,08	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^- /m^3	7,00	7,70	4,56	4,56	97,85	97,85	4,56
TSS	g/m^3	380,34	197,19	3708,39	7348,27	15340,33	280000,00	14,33
Q	m^3/d	20648,36	20938,78	103532,78	20648,00	178,47	9,58	20640,78
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0	0	0	0	0	0	0
Ag^+	mg Ag/L	0	0	0	0	0	0	0
Sul	mg S/L	0	0	0	0	0	0	0
AgTSS	mg Ag/L	0	0	0	0	0	0	0
Ag_2S	mg Ag/L	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 5.11 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 1.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Clarificador Primario sobrenadante	Salida Reactor 5	Sedimentador fondo (RAS)	Salida Digestor post interface	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	27,23	28,07	28,06	28,06	130,87	130,87	28,06
S_S	g DQO/m^3	58,18	59,05	0,67	0,67	258,58	258,58	0,67
X_I	g DQO/m^3	92,50	49,34	1532,26	3036,22	17216,22	314239,90	5,92
X_S	g DQO/m^3	363,94	186,58	31,91	63,23	2611,48	47666,17	0,12
X_{BH}	g DQO/m^3	50,68	26,61	2242,12	4442,83	0	0	8,66
X_{BA}	g DQO/m^3	0	0,05	167,84	332,57	0	0	0,65
X_P	g DQO/m^3	0	0,34	970,37	1922,81	626,06	11427,27	3,75
S_O	g -DQO/m^3	0	0,02	1,36	1,36	0	0	1,36
S_{NO}	g N/m^3	0	0,12	9,21	9,21	0	0	9,21
S_{NH}	g N/m^3	23,86	34,92	0,16	0,16	1442,79	1442,79	0,16
S_{ND}	g N/m^3	5,65	5,55	0,56	0,56	0,54	0,54	0,56
X_{ND}	g N/m^3	16,13	8,27	2,39	4,74	100,87	1841,07	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	7,70	4,56	4,56	97,85	97,85	4,56
TSS	g/m^3	380,34	197,19	3708,37	7348,24	15340,32	280000,00	14,33
Q	m^3/d	20648,36	20938,78	103532,78	20648,00	178,47	9,58	20640,78
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,010000	0,009859	0,005008	0,005008	0,000404	0,000404	0,005008
Ag^+	mg Ag/L	0	0,000017	0,001200	0,001200	0,000222	0,000222	0,001200
Sul	mg S/L	1,000000	0,999997	0,999789	0,999789	0,999931	0,999931	0,999789
AgTSS	mg Ag/L	0	0,000028	0,091979	0,182259	0,010162	0,185489	0,000355
Ag_2S	mg Ag/L	0	0,000041	0,024081	0,047718	0,384774	7,023113	0,000093

Tabla 5.12 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 2.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Clarificador Primario sobrenadante	Salida Reactor 5	Sedimentador fondo (RAS)	Salida Digestor post interface	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	27,23	28,07	28,06	28,06	130,87	130,87	28,06
S_S	g DQO/m^3	58,18	59,05	0,67	0,67	258,57	258,57	0,67
X_I	g DQO/m^3	92,50	49,34	1532,25	3036,21	17216,10	314240,24	5,92
X_S	g DQO/m^3	363,94	186,58	31,88	63,17	2611,44	47665,89	0,12
X_{BH}	g DQO/m^3	50,68	26,61	2242,08	4442,75	0	0	8,66
X_{BA}	g DQO/m^3	0	0,05	167,71	332,31	0	0	0,65
X_P	g DQO/m^3	0	0,34	970,35	1922,78	626,06	11427,20	3,75
S_O	g -DQO/m^3	0	0,02	1,27	1,27	0	0	1,27
S_{NO}	g N/m^3	0	0,12	9,30	9,30	0	0	9,30
S_{NH}	g N/m^3	23,86	34,92	0,20	0,20	1442,77	1442,77	0,20
S_{ND}	g N/m^3	5,65	5,55	0,56	0,56	0,54	0,54	0,56
X_{ND}	g N/m^3	16,13	8,27	2,39	4,74	100,87	1841,06	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	7,70	4,56	4,56	97,84	97,84	4,56
TSS	g/m^3	380,34	197,19	3708,20	7347,91	15340,20	280000,00	14,33
Q	m^3/d	20648,36	20938,78	103532,78	20648,00	178,47	9,58	20640,78
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,100000	0,098610	0,051240	0,051240	0,004129	0,004129	0,051240
Ag^+	mg Ag/L	0	0,000155	0,010879	0,010879	0,002009	0,002009	0,010879
Sul	mg S/L	1,000000	0,999984	0,998868	0,998868	0,999761	0,999761	0,998868
AgTSS	mg Ag/L	0	0,000286	0,940174	1,862981	0,103834	1,895246	0,003632
Ag_2S	mg Ag/L	0	0,000405	0,219195	0,434341	3,841598	70,119524	0,000847

Tabla 5.13 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 3.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Clarificador Primario sobrenadante	Salida Reactor 5	Sedimentador fondo (RAS)	Salida Digestor post interface	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	27,23	28,07	28,06	28,06	130,87	130,87	28,06
S_S	g DQO/m^3	58,18	59,05	0,67	0,67	258,55	258,55	0,67
X_I	g DQO/m^3	92,50	49,34	1532,22	3036,14	17214,92	314239,71	5,92
X_S	g DQO/m^3	363,94	186,58	31,97	63,35	2611,29	47666,30	0,12
X_{BH}	g DQO/m^3	50,68	26,61	2241,81	4442,21	0	0	8,66
X_{BA}	g DQO/m^3	0	0,05	166,76	330,45	0	0	0,64
X_P	g DQO/m^3	0	0,34	970,18	1922,44	626,02	11427,32	3,75
S_O	g -DQO/m^3	0	0,01	0,89	0,89	0	0	0,89
S_{NO}	g N/m^3	0	0,12	9,28	9,28	0	0	9,28
S_{NH}	g N/m^3	23,86	34,92	0,45	0,45	1442,67	1442,67	0,45
S_{ND}	g N/m^3	5,65	5,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,55
X_{ND}	g N/m^3	16,13	8,27	2,40	4,75	100,86	1841,07	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	7,70	4,58	4,58	97,84	97,84	4,58
TSS	g/m^3	380,34	197,19	3707,21	7345,94	15339,17	280000,00	14,32
Q	m^3/d	20648,36	20938,78	103532,78	20648,00	178,46	9,58	20640,78
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	0,505000	0,498284	0,281553	0,281553	0,022570	0,022570	0,281553
Ag^+	mg Ag/L	0	0,000468	0,032864	0,032864	0,006069	0,006069	0,032864
Sul	mg S/L	1,000000	0,999954	0,996783	0,996783	0,999376	0,999376	0,996783
AgTSS	mg Ag/L	0	0,001568	5,149526	10,203925	0,567907	10,366527	0,019896
Ag_2S	mg Ag/L	0	0,001908	0,682324	1,352043	19,283986	352,008273	0,002636

Tabla 5.14 - Salidas del modelo BSM2 modificado. Escenario 4.

Variable	Unidades	Corriente Ingreso	Clarificador Primario sobrenadante	Salida Reactor 5	Sedimentador fondo (RAS)	Salida Digestor post interface	Barros	Efluente
S_I	g DQO/m^3	27,23	28,07	28,06	28,06	130,87	130,87	28,06
S_S	g DQO/m^3	58,18	59,05	0,68	0,68	258,51	258,51	0,68
X_I	g DQO/m^3	92,50	49,34	1532,15	3035,99	17211,98	314236,98	5,92
X_S	g DQO/m^3	363,94	186,58	32,31	64,01	2610,99	47668,48	0,12
X_{BH}	g DQO/m^3	50,68	26,61	2241,28	4441,15	0	0	8,66
X_{BA}	g DQO/m^3	0	0,05	164,50	325,96	0	0	0,64
X_P	g DQO/m^3	0	0,34	969,73	1921,55	625,95	11427,88	3,75
S_O	g -DQO/m^3	0	0,01	0,63	0,63	0	0	0,63
S_{NO}	g N/m^3	0	0,11	8,79	8,79	0	0	8,79
S_{NH}	g N/m^3	23,86	34,93	1,03	1,03	1442,48	1442,48	1,03
S_{ND}	g N/m^3	5,65	5,55	0,55	0,55	0,54	0,54	0,55
X_{ND}	g N/m^3	16,13	8,27	2,42	4,80	100,85	1841,13	0,01
S_{ALK}	mol HCO_3^-/m^3	7,00	7,70	4,66	4,66	97,82	97,82	4,66
TSS	g/m^3	380,34	197,19	3704,97	7341,50	15336,69	280000,00	14,32
Q	m^3/d	20648,36	20938,78	103532,78	20648,00	178,44	9,58	20640,78
T	°C	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86	14,86
AgNPs	mg Ag/L	1,000000	0,987172	0,592716	0,592716	0,047345	0,047345	0,592716
Ag^+	mg Ag/L	0	0,000441	0,030934	0,030934	0,005710	0,005710	0,030934
Sul	mg S/L	1,000000	0,999957	0,996966	0,996966	0,999408	0,999408	0,996966
AgTSS	mg Ag/L	0	0,003294	10,816971	21,434109	1,191778	21,758150	0,041807
Ag_2S	mg Ag/L	0	0,003570	0,697383	1,381883	38,014691	694,029438	0,002695

Tabla 5.15 - Salidas del modelo BSM2 modificado para los cuatro escenarios.

		E1- BSM2m	E2- BSM2m	E3- BSM2m	E4- BSM2m
RemAg	%	49,91603	48,75980	44,24691	40,72837
ConE	KWh/d	4505,14270	4505,19803	4505,40382	4505,79389
DQO	mg DQO/L	47,83824	47,83726	47,83663	47,83809
NT	mg N/L	11,26257	11,38534	11,61565	11,70884
GenCH_4	Kg CH_4/d	1065,35010	1065,33096	1065,24373	1065,06327

En la Figura 5.4se observa la evolución durante una simulación de 200 días continuos con una corriente de entrada constante (*CONSTINFLUENT_BSM2*, GitHub-tesis), de cuatro salidas del sistema, 5.4.a, remoción de AgNPs, 5.4.b, DQO efluente, 5.4.c, NT efluente y 5.4.d,generación de metano; para los cuatro escenarios considerados. El consumo de energía no se grafica porque es un valor constante a lo largo de toda la simulación, para cada uno de los escenarios. En las cuatro salidas de la Figura 5.4 se observa, al igual que en el modelo anterior, que para todos los escenarios las curvas siguen la misma forma, solo que los valores en los cuales se estabiliza el valor de las salidas son diferentes, para los cuatro escenarios. Aunque en los gráficos 5.4.d generación de metano y 5.4.b DQO efluente,no se alcanza a observar, hay pequeñas diferencias en los valores finales de estas respuestas/salidas, las cuales se visualizan mejor en la Figura 5.5.

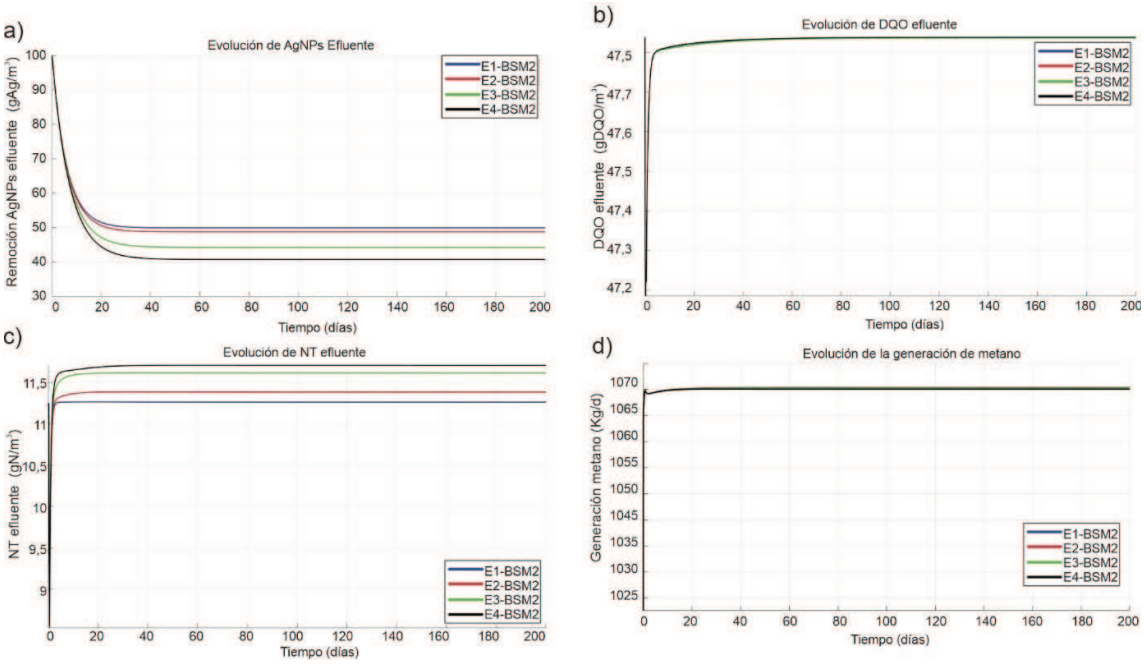


Figura 5.4 - Evolución en las salidas durante los 200 días de corrida del modelo BSM2 modificado de: a) Remoción de AgNPs, b) DQO efluente, c) NT efluente y d) Generación de metano.

En los gráficos de barras de la Figura 5.5 se pueden ver los valores finales que toman las respuestas del sistema, 5.5.a Remoción de AgNPs en el efluente, 5.5.b Consumo de Energía, 5.5.cDemanda química de Oxígeno en el efluente, 5.5.d Nitrógeno Total en el efluente y, 5.5.e Generación de metano. En el caso de la remoción de AgNPs, y la generación de metano, los valores finales disminuyen conforme aumenta la concentración de AgNPs de entrada al sistema. Mientras que para el NT y el consumo de energía los valores aumentan junto con el aumento de la concentración de AgNPs de entrada.

En el caso de la DQO se presenta una situación particular. Disminuye conforme se pasa del escenario 1 al 3 pero aumenta para el escenario 4 a un valor menor que el escenario 1 pero mayor que 2 y 3 (Figura 5.5.c). En el escenario 4 la disolución de AgNPs, que genera como resultado la liberación de iones Ag^{+}, se ve disminuida. Analizando la ecuación 3.6, de disolución de AgNPs donde el coeficiente cinético varía con la concentración de AgNPs, según la ecuación 3.8, para la concentración de AgNPs del cuarto escenario, el coeficiente de disolución es tan pequeño que disminuye el consumo de sulfuro y disminuye también la liberación de Ag^{+}. Por consiguiente, el término correspondiente a la inhibición del crecimiento de biomasa autótrofa que corresponde a los iones plata, también disminuye.

El Consumo de Energía, Figura 5.5.b, aumenta conforme aumenta la concentración inicial de AgNPs, y también se observa una disminución en la generación de metano, Figura 5.5.e. Sin embargo, el incremento en el consumo de energía no se alcanza a explicar sólo por la disminución de aporte energético por parte del metano, sino que se considera tiene que ver con la variación de los caudales de funcionamiento de la planta.

A pesar de las diferencias, encontradas para DQO el porcentaje de las mismas es insignificante, incluso comparando los escenarios con la situación sin AgNPS. En el caso del NT este, las diferencias se hacen más evidentes para los escenarios 3 y 4, con diferencias importantes de más del 3,2 y 4,1 %, respectivamente, en relación a la situación sin AgNPs (0-BSM2m), Tabla 5.16.

Tabla 5.16 - Comparación de DQO, NT, ConE y GenCH_4 de efluentes de los escenarios y la situación sin AgNPs, en el modelo BSM2 modificado.

		0-BSM2m	E1-BSM2m	E2-BSM2m	E3-BSM2m	E4-BSM2m
DQO	mg DQO/L	47,83838	47,83824	47,83726	47,83663	47,83808
% diferencia (valor absoluto)			*0,00028*	*0,00233*	*0,00365*	*0,00062*
NT	mg N/L	11,24678	11,26257	11,38534	11,61565	11,70884
% diferencia (valor absoluto)			*0,14043*	*1,23200*	*3,27974*	*4,10835*
ConE	KWh/d	4505,13604	4505,14270	4505,19803	4505,40382	4505,79389
% diferencia (valor absoluto)			*0,00015*	*0,00138*	*0,00594*	*0,01460*
GenCH_4	kgCH_4/d	1065,35230	1065,35010	1065,33096	1065,24373	1065,06327
% diferencia (valor absoluto)			*0,00021*	*0,00200*	*0,01019*	*0,02713*

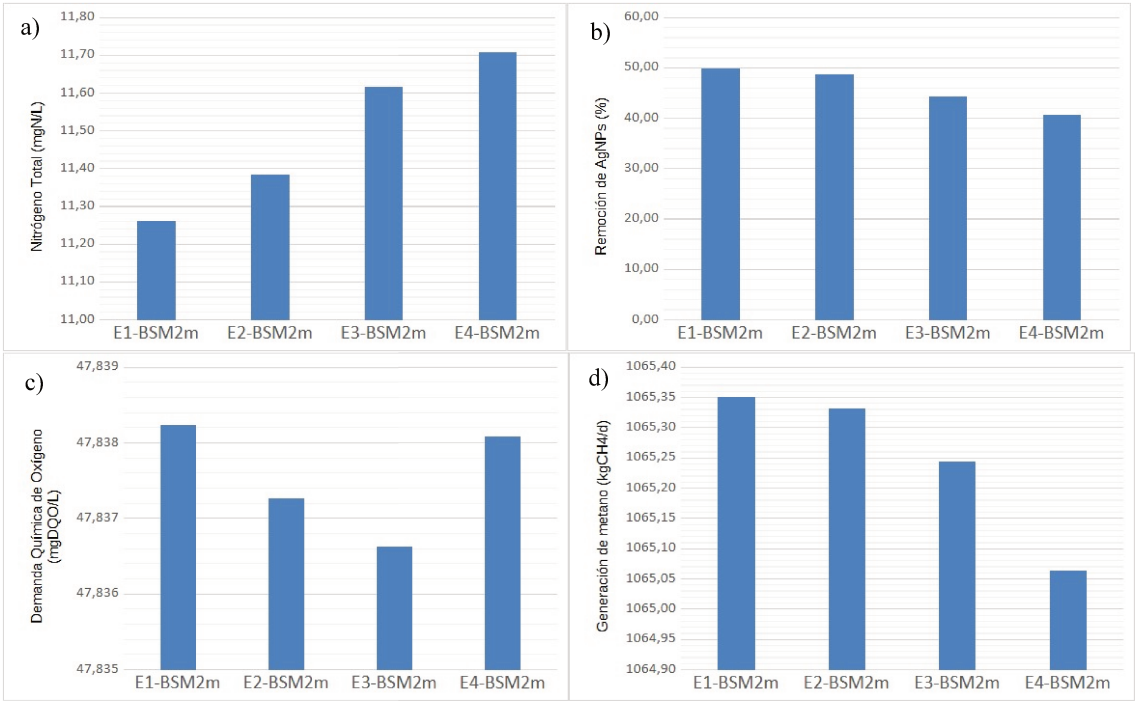


Figura 5.5 - Salidas del sistema para los cuatro escenarios planteados, 200 días para el modelo BSM2 modificado. a) Remoción de AgNPs, b) Nitrógeno Total, c) Demanda química de Oxígeno, d) Consumo de Energía y e) Generación de metano.

Al observar los caudales de salida, es decir del efluente y del barro (ver Figura 5.6) se ve que, si bien la suma de ambos es la misma, y cierra el balance de masa, las proporciones no lo son. El caudal del efluente se va incrementando a medida que aumenta la concentración de ingreso de AgNPs, mientras que con el caudal de barros sucede lo inverso. Esto se considera tiene que ver con que el caudal de barros que sale del deshidratador está determinado por la concentración de sólidos impuesta en el mismo. Al aumentar los SST, disminuye el caudal de barros, aumenta el de rechazo desde el deshidratador y por lo tanto aumenta el de recirculación a la punta de planta, estos leves incrementos en los caudales de funcionamiento del modelo BSM2 modificado, serían los responsables del aumento de consumo de energía, aunque su aporte sea pequeño.

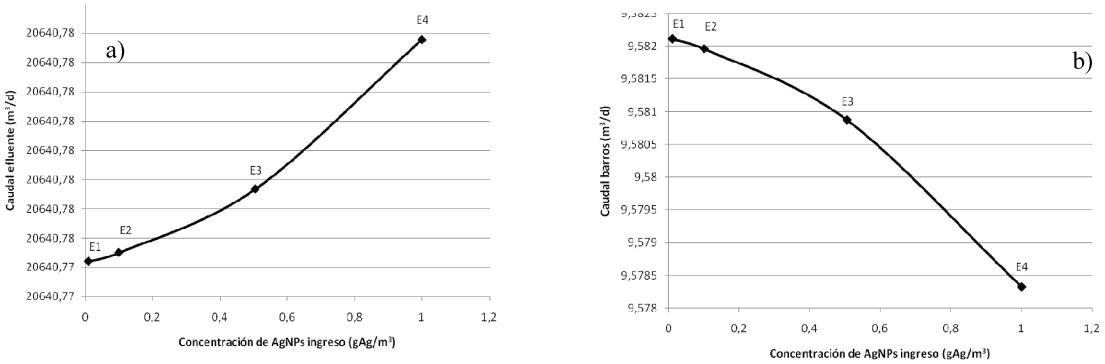


Figura 5.6 - Caudales de efluente y barros para los distintos escenarios - BSM2 modificado. a) Caudal de efluente (m^3/d), b) Caudal de barros (m^3/d).

Para comparar las concentraciones de las especies de Ag, se optó por analizar los porcentajes de carga másica de especies solubles y particuladas, en el efluente y los barros. Se consideran especies solubles a las AgNPs suspendidas y a los iones plata, Ag^{+}. Mientras que las especies particuladas, se refieren a las AgNPs heteroagregadas en los sólidos suspendidos totales y al sulfuro de plata, Ag_2S. Así se puede observar en la Figura 5.7, como se distribuye en porcentaje de carga másica las especies tanto en el efluente como en los barros para los cuatro escenarios.

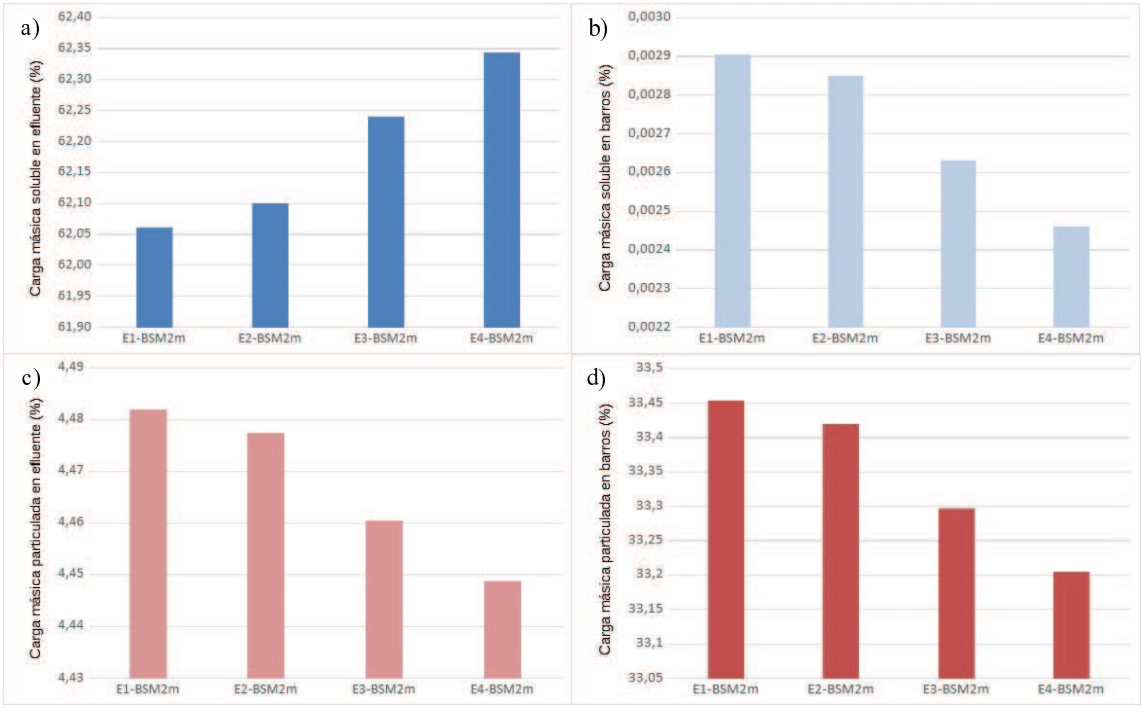


Figura 5.7 - Porcentaje de carga másica de especies de plata en efluente y barros para cuatros escenarios de concentración inicial de AgNPs para el modelo BSM2 modificado. a) porcentaje de especies solubles en efluente, b) porcentaje de especies solubles en barros, c) porcentaje de especies particuladas en efluentes, d) porcentaje de especies particuladas en barros.

En todos los casos la mayor porción de carga másica termina como especies solubles en el efluente encontrándose en ~ 62%, en segundo lugar de importancia se encuentra la carga másica de especies particuladas en los barros representando ~ 33%, seguidos por las especies particuladas en el efluente que representan ~ 4,5% y por último, la prácticamente despreciable proporción de especies solubles en la porción liquida de los barros es menor al 0,003%. La mayor remoción del efluente se logró para la concentración más baja de AgNPs en el ingreso, es decir, para el Escenario 1.

5.3 Comentarios generales

Tanto en el modelo BSM1 como el BSM2 modificados, la mayor remoción de AgNPs se logró para la menor concentración de AgNPs en el ingreso (Escenario 1), y a su vez fueron mayores para BSM1 modificado que para BSM2 modificado.

Si se comparan los valores de porcentaje de remoción del Escenario 2 (AgNPs: 0,1 mg Ag/L) con la remoción reportada por Vilela *et al*. (2018) es evidente que son mucho menores para ambos modelos (BSM1 y BSM2 modificados). En la Tabla 5.17. se pueden observar los valores de remoción. Cabe aclarar que si bien el modelo propuesto por Vilela *et al*. (2018) toma de base el BSM1 original, los procesos y reacciones considerados no son los mismos. En ese trabajo no se consideró la sulfuración directa ni indirecta, la heteroagregación de AgNPs a los sólidos suspendidos se modeló como un proceso de adsorción/desorción y se implementó una precipitación química de AgNPs e ión plata con hidróxido de sodio. Sin considerar la precipitación química, los autores reportan una remoción de AgNPs de más del 73%, y una remoción de Ag^{+} de 82%. Con la precipitación con NaOH, reportan remociones de más del 76% y 82% para AgNPs y Ag^{+}, respectivamente.

Tabla 5.17 - Comparación de remociones de AgNPs.

		Vilela *et al.* (2018)	E2- BSM1m	E2- BSM2m
RemAg	%	73,94	49,68	48,76

La validación de este modelo, al igual que el propuesto por Vilela *et al*. (2018) están limitados por la escasa información y datos reales de remoción y procesos que sufren las AgNPs enPTARs. Los modelos implementados en esta tesis se encuentran parcialmente validados con los modelos propuestos por diversos autores para los procesos considerados, pero para una validación completa de ambos modelos se necesitan datos reales de plantas. En este caso se trabajó con los parámetros de funcionamiento de referencia dados en los modelos BSM1 y BSM2 (Alex *et al*. 2009a y 2009b). La información de remociones o destinos de las AgNPs en las PTARs relevadas por autores como Li *et al*. (2013, 2016) no se encuentran descritas a un nivel de detalle que permitieran realizar simulaciones con las características propias de las plantas, por lo cual la comparación con las remociones registradas y publicadas para plantas reales no sería adecuado.

Al hablar de ambos modelos también es preciso hacer unas consideraciones respecto al Consumo de Energía, ya que en el caso del BSM1 modificado, este valor fue igual para los 4 escenarios e incluso para el caso sin AgNPs. Sin embargo, no ocurre lo mismo con BSM2 modificado, donde en el análisis específico se mostró como aumentaba el consumo conforme aumentaban las concentraciones de ingreso de AgNPs. Esto se atribuyó, en parte a una menor generación de metano en la Digestión Anaeróbica y, en parte, a que los caudales variaban para los distintos escenarios. En el caso del BSM1 modificado, los caudales se mantienen constantes, es decir, son impuestos en la operación de la planta, además que no se genera biogás porque no cuenta con digestión anaeróbica, así es, que en el cálculo del consumo de energía ninguno de los parámetros que pueden modificarlo sufre algún tipo de variación.

En ambos modelos modificados se observa cómo el aumento de AgNPs en el caudal de ingreso afecta la remoción de Nitrógeno. Esta disminuye para mayores concentraciones de AgNPs, sin embargo, es mucho más evidente para el modelo BSM1 modificado que para el BSM2 modificado. Incluso en caso de un límite de vuelco más restrictivo como el propuesto por los autores de los modelos BSM1 y BSM2 (Alex *et al*. 2009a y 2009b), de 18 mgN/L, el BSM1 modificado en el escenario 4 se encontraría por fuera de la norma (aprox. 22 mgN/L).

En el caso de la Demanda Química de Oxígeno, DQO, se observa un comportamiento particular para ambos modelos. En el escenario 4, la DQO en el efluente es más elevada que en los demás escenarios. Dentro de los procesos que puede afectar este valor, se encuentra la inhibición al crecimiento de la biomasa autótrofa. Uno de los términos de inhibición se relaciona con la concentración de iones plata, si se realiza una comparación de los mismos en los cuatro escenarios (por ejemplo, en la salida del clarificador primario, que es lo que luego ingresa al tren de reactores de barros activados), se observa que la concentración de ión plata aumenta del escenario 1 al 3, pero en el 4 ésta disminuye. La explicación de esto se considera que deriva de la cinética de liberación de iones (disolución oxidativa) la cual se detalla en la ecuación 3.6 del Capítulo 3 ($C_{AgNPs}(t) = C_{AgNPs,0} \cdot e^{-b \cdot t}$). Utilizando dicha ecuación cinética, en la Figura 5.8se grafica la disolución de AgNPs versus el tiempo para las distintas concentraciones. Resulta evidente como se suaviza la pendiente en el gráfico logarítmico a altas concentración de ingreso de AgNPs. La función que sigue el coeficiente *b*, depende de la concentración de AgNPs presente (Figura 3.7).El valor del coeficiente *b* cambia para la concentración que existe en cada reactor de B°A°, los valores y las gráficas son indicativos de lo que sucede (observar la similitud con los valores de salida del clarificador primario que son los que ingresan al tren de B°A°).

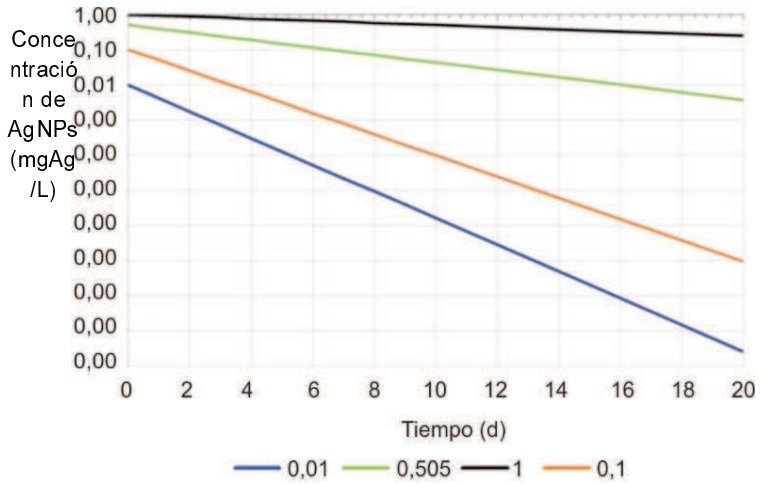


Figura 5.8 - Concentración de AgNPs en función del tiempo para las concentraciones de los cuatro escenarios (0,01; 0,1; 0,505; 1 mgAg/L de AgNPs). Eje vertical en escala logarítmica.

La concentración de iones plata en el escenario 4, es menor que en el escenario 3, aunque mayor que en el 1 y 2. Así, la inhibición al crecimiento de biomasa autótrofa, reflejada en el proceso 3 para ASM1 (Gernaey *et al*. 2014, ver Capítulo 4), que cuenta con uno de sus términos dependiente de la concentración de ión plata, se ve reducida. Si se observa la

relación Ag+/AgNPs en la entrada al primer reactor (salida del clarificador primario), esta disminuye conforme aumenta la concentración de AgNPs en el efluente de entrada, siendo de 0,17%para el escenario 1 y pasando a 0,04% para el escenario 4.

La variación en X_{BA} afecta directamente en los procesos 3 y 5, detallados en el Capítulo 4 (Alex *et al*. 2009a y 2009b, Gernaey *et al*., 2014), pero estos a su vez repercuten en las reacciones involucradas en el balance de masa de otras variables como ser: X_S, X_P, S_O, S_{ON}, S_{NH}, X_{NH}, $S_{AL}K$, y estas variables a su vez afectan a otros procesos, como ser: 1, 2, 4, 6, 7 y 8. Así la variación en el crecimiento de la biomasa autótrofa repercute en otras variables, con relaciones que no son necesariamente lineales ni directas.

Referencias

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P. (2009a). *Benchmark Simulation Model no. 1 (BSM1)*.

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J. B., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Rosen, C., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P. (2009b). *Benchmark Simulation Model no. 2 (BSM2)*.

ECHA- European Chemical Agency (2022). Study of the EU market for nanomaterials, including substances, uses, volumes and key operators. ISBN: 978-92-9468-177-5. doi: 10.2823/680824.

Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Vanrolleghem, P. A., & Copp, J. B. (2014). Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants IWA Task Group on Benchmarking of Control. Scientific and Technical Report No. 23.

GitHub-tesis. (2023). Disponible en: https://github.com/silvanaluisacastro/tesis.

GitHub-wwtmodels, BSM1 y BSM2: Jeppsson, U. Disponible en:https://github.com/wwtmodels/Benchmark-Simulation-Models.

Jeppson, U. (2011). Matlab/Simulink Benchmark Simulation Model implementation by Dr Ulf Jeppsson, IEA, Lund University, Sweden (version: September 2011).

Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., Schuster, M., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quanti fi cation of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany. *Environmental Science & Technology*, *47*(13), 7317–7323. https://doi.org/10.1021/es3041658

Li, L., Stoiber, M., Wimmer, A., Xu, Z., Lindenblatt, C., & Schuster, M. (2016). o What Extent Can Full-Scale Wastewater Treatment Plant Effluent Influence the Occurrence of Silver-Based Nanoparticles in Surface Waters?*Environmental Science & Technology*,*50 (12), 6327-633.*https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00694

Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., Mc Ginnis, S. P., Hochella, M. F., & Hull, D. R. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, *6*(1), 1769–1780. https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181

Vilela, P., Liu, H., Lee, S. C., Hwangbo, S., Nam, K. J., & Yoo, C. K. (2018). A systematic approach of removal mechanisms, control and optimization of silver nanoparticle in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, *633*, 989–998. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.247

Capítulo 6: Metodología de Superficie de Respuesta

En este capítulo se presentan la Metodología de Superficie de Respuesta para los modelos BSM1 y BSM2 modificados para la simulación de nanopartículas de plata en plantas de tratamiento de efluentes.La Metodología de Superficie de Respuesta (RSM, por su sigla en inglés) implica un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas empleadas para el modelado y análisis de situaciones en las que una respuesta de interés es influenciada por múltiples variables, con el objetivo de optimizar dicha respuesta (Myers *et al.*, 2009).

En la mayoría de los problemas asociados a la RSM, la relación entre la respuesta y las variables independientes es desconocida. Por lo tanto, el proceso inicial implica hallar una aproximación adecuada de la verdadera relación entre ellas. Si la respuesta puede ser modelada con una función lineal, el modelo de primer orden resulta en una función de aproximación dado por la ecuación 6.1.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \epsilon \qquad (6.1)$$

Si el sistema exhibe curvatura, se requiere un polinomio de mayor grado, como el modelo de segundo orden de la ecuación 6.2.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \qquad (6.2)$$

Generalmente en la RSM, uno o ambos de estos modelos de aproximación polinomial son utilizados. Aunque es poco probable que un modelo polinómico sea una representación precisa de la relación funcional en todo el espacio de variables independientes, suele funcionar bien en regiones específicas. Los mínimos cuadrados se emplean para estimar los parámetros de los modelos de aproximación polinomial. El análisis de la superficie de respuesta se basa en la superficie ajustada. Si esta última se aproxima de manera razonable a la función de respuesta, el análisis de la superficie ajustada es equivalente, en gran medida, al análisis del sistema real.

Este estudio emplea el software estadístico Stat-Ease360® para realizar el análisis de los modelos BSM1 y BSM2 modificados. El programa emplea un método de optimización desarrollado por Derringer y Suich, detallado por Myers *et al.* (2009). Dicho método, denominado deseabilidad, se basa en una función objetivo *D(x)*, conocida como función de deseabilidad. Esta función refleja los límites convenientes para cada respuesta (d_i), con límites que van de cero a uno (de menos a más deseable, respectivamente). La función objetivo simultánea se calcula, ecuación 6.3, como una media geométrica de todas las respuestas transformadas:

$$D = (d_1 \times d_2 \times \ldots \times d_n)^{1/n} = \left(\prod_{i=1}^{n} d_i\right)^{1/n} \qquad (6.3)$$

Si cualquiera de las respuestas o factores sale del rango de conveniencia, la función general se hace cero. Para una optimización simultánea, las respuestas deben tener asignados valores bajo y alto a cada objetivo. La optimización numérica busca un punto que maximice la función de deseabilidad. Esta optimización se reduce a un algoritmo general no lineal con restricciones.

Considerando un vector *X*, donde x_i para $i = 1$ a n, representa las variables de diseño en el espacio de optimización, un subconjunto del espacio de diseño. Así mismo, sean y_j ,U_j , L_j para $j = 1am$ las respuestas con límites superior (U) y/o inferior (L) que funcionan como restricciones. Sea *y(X)* la respuesta a optimizar. Luego, *f(X) = y(X)* para la minimización, *f(X) = -y(X)* para la maximización. Las restricciones son definidas como una serie de funciones discontinuas.

$$g_j(X) = y_j(X) - U_j para y_j > U_j \qquad (6.4)$$

$$g_j(X) = 0\ para L_j \leq y_j \leq U_j \qquad (6.5)$$

$$g_j(X) = L_j - y_j(X) para y_j < L_j \qquad (6.6)$$

Esto resulta en un conjunto de *m* restricciones que se pueden resolver como un problema sin restricciones utilizando una función de penalización:

$$Minimizar\left\{f(X) + p\sum g_j(X)\right\} \qquad (6.7)$$

Donde *p* es un parámetro de penalización mayor a 0 para $j = 1$ a *m*. El valor inicial de *p* es 1 y se incrementa en un factor de 100 con cada iteración. El número de iteraciones está limitado a 15, lo que establece un valor máximo de penalización de 1030.

El propósito último de la RSM es definir las condiciones de operación óptimas para el sistema o identificar una región en el espacio de los factores donde las especificaciones de operación sean cumplidas. No obstante, es importante considerar que en la RSM, la noción de "óptimo" se relaciona con la convergencia hacia un óptimo local.

6.1 Variables y respuestas

El objetivo de la simulación de los procesos que afectan las nanopartículas en las plantas de tratamientos de efluentes municipales es poder predecir su destino en las corrientes de salidas y si su presencia, y/o los procesos involucrados para su remoción, afectan otras respuestas del

sistema, como ser la remoción biológica de nutrientes, de la carga orgánica, el consumo total de energía y la generación de biogás.

6.1.1 Variables

En primer lugar, se realizó un análisis de sensibilidad individual de variables que a priori se consideraron relevantes evaluar en función de los procesos de remoción de nutrientes y de AgNPs en ambas plantas modificadas. La selección de las variables se realizó en función del análisis de los procesos involucrados, del diagrama de flujo de las plantas y de antecedentes en la bibliografía como el trabajo de Vilela *et al*. (2018). Lasvariables y parámetros evaluados individualmente fueron los siguientes:

- Concentración de entrada de AgNPs, AgNPs,in.
- Concentración de entrada de Sulfuros, Sul,in.
- Concentración de sulfuros en la Digestión Anaeróbica, Sul_DA.
- Volúmenes de los reactores de Barros Activados, VOL1, VOL2, VOL3, VOL4, VOL5.
- Volumen del Digestor Anaeróbico, VOL_liq_DA
- Coeficientes volumétricos de transferencia de masa convectiva de oxígenoen los reactores de B°A°;K_La1, K_La2, K_La3, K_La4 y K_La5.
- Caudal de entrada, Qin.
- Caudal de reciclo desde el sedimentador a B°A°, Qr.
- Caudal de reciclo interno de los reactores de B°A°., Qintr.
- Caudal de rechazo del sedimentador,Qw.
- Temperatura de funcionamiento del D°A°, Top.

La elección final de los factores que se evalúan en la RSM,se realizó en función de las variaciones individuales que arrojaron mayor diferencia en las respuestas de interés. A continuación, se listan los factores seleccionados con la codificación asignada en el análisis. La temperatura de operación (T_op) sólo aplica para el modelo BSM2 modificado.

- A: Concentración de entrada de AgNPs, AgNPs.
- B: Caudal de entrada, Qin.
- C: Caudal de reciclo interno de B°A°, Qintr.
- D: Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en el reactor 1 de B°A°, K_La1.
- E: Coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno en el reactor 1 de B°A°,K_La3.
- F: Caudal de reciclo desde el sedimentador, Qr.
- G: Caudal de rechazo del sedimentador secundario, Qw.
- H: Temperatura de operación del D°A°, Top.

El rango de valores evaluados se adoptó siguiendo diferentes criterios según el factor. Para la concentración de entrada de AgNPs, se tomó en cuenta el orden de magnitud de concentraciones encontradas en distintos efluentes, y el aumento esperado de la misma (ver Capítulo 3, sección 3.3.1). En el caso de los caudales (Qin, Qintr, Qr, Qw) y de K_La3, se tomó el valor de funcionamiento típico de cada uno de los modelos originales y se amplió el rango, tomando los valores $\pm 50\%$. Para K_La1 como su valor solo puede ser ≥ 0, se tomó el 0 como valor mínimo y un máximo de 40 1/d. La temperatura de operación del Digestor Anaeróbico sólo se evaluó para el modelo BSM2 modificado. El digestor del modelo BSM2, en su operación estándar, trabaja con una temperatura de 308,15 K (35°C) que corresponde a condiciones mesofílicas, además se evaluó la performance en condiciones pscicrofílicas de 288,15 K (15 °C) y termofílicas, que corresponden a una temperatura de 328,15 K (55°C).

Se verificó que los valores de los caudales se encuentren dentro de los rangos sugeridos en los reportes técnicos de los modelos BSM1 y BSM2 originales (Alex *et al*., 2009a, 2009b; Gernaey*et al*., 2014).

6.1.2 Respuestas

La elección de las respuestas de interés se realizó en función de evaluar la performance de las plantas BSM1 y BSM2 modificadas en función de la remoción de nutrientes, de AgNPs y el consumo energético de las mismas. Para lo cual se tuvieron en cuenta las siguientes respuestas del sistema:

- Remoción de AgNPs del efluente líquido final, en %.
- Consumo de Energía total de la planta, en kWh/d.
- DQO en el efluente líquido, en mgDQO/L.
- Nitrógeno Total en el efluente de salida, en mgN/L.
- Generación de CH_4, en $KgCH_4$/d (sólo para el modelo BSM2 modificado).

Como la generación de metano además de ser un indicador del funcionamiento del digestor anaeróbico, se puede utilizar para el aprovechamiento energético, se incorporó dentro de los cálculos de Consumo de Energía en el caso del modelo BSM2 modificado. Se puede encontrar mayor detalle del comportamiento de esta variable y su relación con el Consumo de Energía, en el Capítulo 5. Así, las respuestas evaluadas para ambos modelos fueron las mismas, teniendo en cuenta que el consumo de Energía difiere en su cálculo entre los modelos BSM1 y BSM2 modificados. Las respuestas evaluadas fueron las siguientes:

- R1: Remoción de AgNPs, RemAg(%),
- R2: Consumo de Energía, ConE (KWh/d),
- R3: DQO en el efluente, DQO,e (mgDQO/l) y

- R4: Nitrógeno Total en el efluente, NT,e (mgN/l).

Se incorporaron bloques dentro de los modelos BSM1 y BSM2 modificados para generar las respuestas de interés. A continuación, se detallan los cálculos involucrados para cada una de las respuestas.

Remoción de AgNPs

Esta respuesta se aplicó a los modelos BSM1 y BSM2 modificados. El porcentaje se definió como:

$$RemoAg = \frac{(C_{AgNPs,in} - C_{AgNPs,e})}{C_{AgNPs,in}} \cdot 100 \qquad (6.8)$$

Donde:

$RemoAg$: remoción de AgNPs del efluente líquido, en %.

$C_{AgNPs,in}$: concentración de AgNPs en la corriente de ingreso a la planta, en mgAg/L.

$C_{AgNPs,e}$: concentración de AgNPs en la corriente de efluente líquida de la planta, en mgAg/L.

Generación de gas metano

Esta respuesta sólo se aplica al modelo BSM2 modificado, y considera el gas metano generado durante la digestión anaeróbica. Su cálculo se realizó siguiendo la misma operatoria disponible en el archivo "*perf_plant_bsm2.m*" del modelo BSM2 original (Alex *et al.*, 2009b; Gernaey*et al.,* 2014), archivo con un módulo para evaluación de la performance de la planta, realizado y actualizo por UlfJeppsson (Universidad de Lund, Suecia; Jeppsson, 2011). Se utiliza la misma nomenclatura utilizada en el modelo BSM2 original (Alex *et al.,* 2009b).

$$GenCH_4 = \frac{p_gas_ch4}{P_gas} \cdot \frac{P_atm \cdot 16}{(R \cdot T_op)} \cdot Q_gas \qquad (6.9)$$

Donde:

$GenCH_4$: generación de gas metano por día, (Kg CH_4/d).

p_gas_ch4: presión parcial del gas metano en el espacio superior del D°A°.

P_gas: presión total en el espacio superior del D°A°, sumatoria de las presiones parciales de hidrógeno gaseoso (H_2), metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O).

P_atm: presión atmosférica, 1,013 (bar).

Q_gas: caudal de salida del gas, recalculado a presión atmosférica, (m^3/d).

R: constante de los gases ideales, 0,083145 (L.atm/(K.mol))

T_op: temperatura de operación del D°A° (K)

Consumo de Energía

Para el cálculo del consumo de energía de las plantas representadas en los modelos BSM1 y BSM2, se tuvieron en cuenta los cómputos aplicados en los archivos"*perf_plantag.m*" y "*perf_plant_bsm2.m*", de los modelos BSM1 y BSM2 originales, respectivamente (GitHub-wwtmodels,2023;Gernaey*et al.,*2014). El cálculo del consumo total de energía de cada planta comprende la energía de mezcla y de aireación de los reactores de barros activados, la energía de bombeo para toda la planta y en el caso del modelo BSM2 se consideró además la energía térmica necesaria para calefaccionar el digestor anaeróbico, así como la energía generada en dicho proceso. A continuación, se detalla el cálculo de los distintos consumos.

En el caso de los reactores de barros activados, la energía de mezcla depende de si estos son aireados para suplir con un coeficiente de transferencia de oxígeno (K_La) menor a 20 1/d. Es decir, en caso de queK_La sea mayor o igual a 20, se considera que el burbujeo generado por los difusores es suficiente para garantizar la mezcla dentro de los reactores, mientras que si son menores, necesitarán agitación adicional y es ahí donde se calcula la energía de mezcla necesaria.Así, para el cálculo de la Energía de Mezcla (ME, por su sigla en inglés) se generó un condicional para los reactores de barros activados, para las ecuaciones 6.10 y 6.11, mientras que la energía de mezcla en el digestor anaeróbico queda de la forma de la ecuación 6.12. Las ecuaciones finales de energía de mezcla para BSM1 y BSM2 modificados son 6.13 y 6.14, respectivamente.

Si KLa< 20

$$mixenergyreac(i) = 0{,}005\frac{KW}{m^3}\cdot VOL(i) \qquad (6.10)$$

$$mixenergyAS = \sum mixenergyreac(i) \qquad (6.11)$$

$$mixenergyAD = 0{,}005\frac{KW}{m^3}\cdot VOL_liq(AD) \qquad (6.12)$$

Para BSM1 modificado:

$$ME = mixenergyAS\cdot\frac{24\ h}{d} \qquad (6.13)$$

Para BSM2 modificado:

$$ME = (mixenergyAS + mixenergyAD)\cdot\frac{24\ h}{d} \qquad (6.14)$$

Donde:

$mixenergyreac(i)$: energía de mezcla del reactor "*i*" de B°A° (*i* = 1, 2, 3, 4, 5), kW.

$mixenergyAS$: energía de mezcla de los reactores de Barros Activados, kW.

$mixenergyAD$: energía de mezcla del Digestor Anaeróbico, kW.

ME: Energía de mezcla diaria, kWh/d

La energía de aireación corresponde al consumo de los sistemas de aireación para los reactores de barros activados de ambos modelos BSM1 y BSM2, como se describe en las ecuaciones 6.15 y 6.16.

$$AE = \sum \frac{KLa(i)air}{1{,}8 \cdot 1000} \qquad (6.15)$$

$$KLa(i)air = SOSATi \cdot VOLi \cdot KLai \qquad (6.16)$$

Donde:

AE: Energía de Aireación(kWh/d)

$KLa(i)air$: producto entre K_La, VOL y SOSAT para cada reactor de barros activados (*i*).

$SOSATi$: Concentración de saturación de oxígeno en el reactor *i* (*i* = 1, 2, 3, 4, 5)(mg/L)

$VOLi$: volumen del reactor *i* (*i* = 1, 2, 3, 4, 5)(m^3)

$KLai$: Coeficiente de transferencia de oxígeno para el reactor *i* (*i* = 1, 2, 3, 4, 5) (1/d)

La energía de bombeo para ambas plantas (BSM1 y BSM2)se calcula multiplicando los caudales correspondientes a cada uno por un factor de bombeo que depende del caudal en cuestión, es decir, el consumo por bombeo (PE), se define a partir de la ecuación 6.17.

$$PE = \sum PF_Q(i) \cdot Q(i) \qquad (6.17)$$

Donde:

PE: energía de bombeo por día (kWh/d).

$PF_Q(i)$: Factor de bombeo para el caudal *i* (*i*: reciclo interno, reciclo desde sedimentador, rechazo, sedimentador primario, espesador, deshidratador) (kWh/m^3)

$Q(i)$: caudal*i* (*i*: reciclo interno, reciclo desde sedimentador, rechazo, clarificador primario, espesador, deshidratador) (m^3/d)

Para el modelo BSM1 los factores considerados se resumen a continuación:

- PF_Qintr: factor de bombeo para el caudal de reciclo interno de los reactores de B°A°, $Qintr$, 0,004 kWh/m^3.
- PF_Qr: factor de bombeo para el caudal de reciclo desde el sedimentador secundario a la cabeza de planta, Qr, 0,008 kWh/m^3.

- PF_Qw: factor de bombeo para el caudal de rechazo desde el sedimentador secundario, Qw, 0,05 kWh/m^3.

Para el modelo BSM2, además de PF_Qintr, PF_Qr y PF_Qw, se agregan los siguientes factores:

- PF_Qpu: factor de bombeo para caudal desde el clarificador primario, Qpu, 0,075 kWh/m^3.
- PF_Qtu:factor de bombeo para caudal del espesador,Qtu, 0,06 kWh/m^3.
- PF_Qdo: factor de bombeo para el caudal del deshidratador (efluente),Qdo, 0,004 kWh/m^3.

La energía de calentamiento es la energía necesaria para llevar la corriente de ingreso del digestor anaeróbico (en el modelo BSM2) a la temperatura de operación, en el caso que haga falta. Para esto se realiza una media ponderada de las temperaturasde ingreso, ecuación 6.18, para luego calcular la energía necesaria para el calentamiento, con la ecuación 6.19.

$$Tdigesterin = \frac{primary(37) \cdot primary(36) + thick(16) \cdot thick(15)}{primary(36) + thick(15)} \cdot \frac{24\ h}{d} \qquad (6.18)$$

$$Heatpower = (T_op - Tdisgesterin) \cdot digesterin(27) \cdot \rho \cdot C_p \qquad (6.19)$$

Donde:

$digesterin(27)$: caudal de ingreso al D°A° (m^3/d).

$Tdigesterin$: temperatura de la corriente de ingreso al D°A° (°C), 15 °C.

$primary(36)$: caudal desde el fondo del clarificador primario, Qpu (m^3/d).

$primary(37)$: temperatura deQpu (°C).

$thick(15)$: caudal desde el espesador, Qtu (m^3/d).

$thick(16)$: temperatura de Qtu (°C), permanece en 15°C.

ρ: densidad del agua, considerada constante en el rango de operación, 1000 Kg/m^3.

C_p: calor específico del agua (Ws/(g°C)).

$Heatpower$: energía de calentamiento para la digestión anaeróbica (kWh/d).

Por su parte, la energía generada a partir del metano depende de su poder calorífico, ecuación 6.20.

$$ECH_4 = GenCH_4 \cdot PC_{CH4} \cdot \frac{1\ kWh}{3{,}6\ MJ} \qquad (6.20)$$

Donde:

ECH_4: energía del metano, kWh/d.

PC_{CH4}: poder calorífico del metano, 50,014 MJ/Kg.

Conocer la generación de metano es interesante para saber cuánta energía se puede aprovechar para el funcionamiento de la planta del modelo BSM2 modificado. En este caso se propuso un aprovechamiento eléctrico de esta energía, para lo cual se adoptó una eficiencia para la conversión del 33% (Cano *et al*., 2014). La generación de metano se incluyó en el cálculo de Consumo de Energía correspondiente para el modelo BSM2 modificado, sustrayendo la energía que se podría recuperar a partir de la producción de metano en el D°A°. Así, si bien se tiene en cuenta implícitamente, no se evaluó esta respuesta de manera individual, sino dentro del consumo total de energía de la planta. El Consumo de Energía para la planta del modelo BSM1, queda definida por la ecuación 6.21.

$$ConE = ME + AE + PE \quad (6.21)$$

Mientras que el Consumo de Energía para la planta del modelo BSM2, se define a partir de la ecuación de 6.22.

$$ConE = ME + AE + PE + Heatpower - (ECH_4 \cdot 0{,}33) \quad (6.22)$$

Demanda Química de Oxígeno en el efluente

La demanda química de oxígeno para ambos modelos se define en función de las definiciones realizadas para el modelo de barros activados, ASM1 (Henze *et al.,* 1987) como la suma de las contribuciones provenientes de la materia orgánica inerte soluble y particulada, los sustratos rápida y lentamente biodegradables, las biomasas activas (autótrofa y heterótrofa) y el producto del decaimiento (lisis) de esta biomasa, como se resume en la ecuación 6.23.

$$DQO = S_I + S_S + X_I + X_S + X_{BH} + X_{BA} + X_P \quad (6.23)$$

Donde:

DQO: demanda química de oxígeno (gDQO/m^3).

S_I: materia orgánica soluble inerte (gDQO/m^3).

S_S: sustrato fácilmente biodegradable (gDQO/m^3).

X_I: materia orgánica particulada inerte (gDQO/m^3).

X_S: sustrato lentamente biodegradable (gDQO/m^3).

X_{BH}: biomasa heterotrófica activa (gDQO/m^3).

X_{BA}:biomasa autótrofa activa (gDQO/m^3).

X_P:producto del decaimiento de la biomasa (gDQO/m^3).

Nitrógeno Total en el efluente

El valor de nitrógeno total, ecuación 6.24, está definido como la suma del nitrógeno soluble proveniente de nitratos y nitritos más lo que se denomina Nitrógeno Kjeldhal, ecuación 6.25, así:

$$NT = S_{NO} + TKN \qquad (6.24)$$

$$TKN = S_{NH} + S_{ND} + X_{ND} + i_{XB} \cdot (X_{BH} + X_{BA}) + i_{XP} \cdot (X_I + X_P) \qquad (6.25)$$

Donde:

NT: nitrógeno total (gN/m^3).

S_{NO}: nitrógenosoluble proveniente de nitratos y nitritos (gN/m^3).

i_XB : fracción de nitrógeno en la biomasa activa, 0,08 (gN/gDQO).

i_XP: fracción de nitrógeno en la materia particulada, 0,06 (gN/gDQO).

La conversión de g/m^3 a mg/L es equivalente, por lo cual, si bien en la sumatoria de las variables estas se encuentran en g/m^3, su valor final se reporta en mg/L, como se detalló al comienzo del Capítulo.

6.2 Diseño de experimento para RSM

Para la construcción de la matriz de puntos a evaluar para la RSM se utiliza la metodología de diseño de experimentos llamada Diseño Central Compuesto o CCD (Central Composite Desing), por su sigla en inglés (Myers *et al.,* 2009). Su construcción se realizó empleando el software estadístico Stat-Ease 360®. Los CCD se fundamentan en diseños factoriales de 2 niveles, pero se enriquecen con puntos centrales y axiales para acomodar modelos cuadráticos ver Figura 6.1. Los CCD estándar están compuestos por 5 niveles para cada factor. Este formato puede ser modificado optando por una distancia axial (α) de 1,0; lo que da como resultado un diseño compuesto central centrado en la cara que incorpora solamente 3 niveles por factor, este es el modelo adoptado en este caso. Los puntos centrales se replican para brindar una excelente capacidad de predicción en proximidad al centro del espacio de factores. En esencia, un diseño compuesto central representa una ampliación común del diseño factorial de dos niveles.

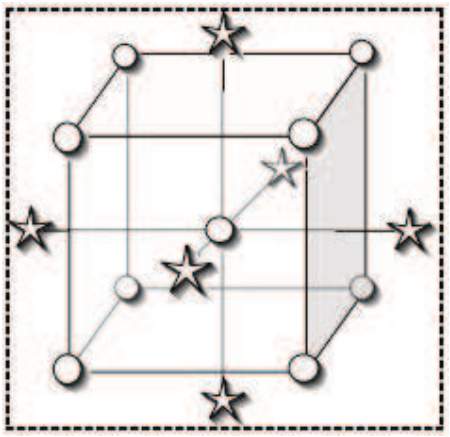


Figura 6.1 - Representación de un diseño compuesto central clásico para tres factores. Tomado de Stat-Ease 360 ® (2023). Estrella: representa el valor de α.

El procedimiento consistió en primer lugar, en definir la grilla para efectuar las corridas y luego se simularon con la ayuda de la herramienta de Análisis de Sensibilidad de MATLAB/Simulink®, incorporando el diseño de experimentos generado en Stat-Ease 360®. Para evaluar interacciones entre variables de entrada y sus efectos conjuntos con las variables de salida se realizó un análisis estadístico. Repitiendo el procedimiento para ambos modelos modificados.

El análisis estadístico llevado a cabo en StatEase 360®, implica un Análisis de Varianza (ANOVA) del Diseño de experimentos. Así, se identifican los efectos factoriales que tienen relevancia y se los distingue de aquellos que no son significativos, así como del error puro. Una vez que se han elegido los términos, es posible evaluar la importancia del modelo a través del análisis de varianza (ANOVA).

El gráfico Half-Normal es el método predeterminado y recomendado para seleccionar efectos para el modelo. El resumen del ajuste recopila las estadísticas importantes que se utilizan para seleccionar el punto de partida correcto para el modelo final. Los modelos sugeridos se seleccionan a través de la puntuación *Whitcomb* (un sistema de puntuación heurístico definido por State-Ease 360®). El modelo sugerido debe considerarse un buen punto de partida para el ajuste del modelo. Luego de inspeccionar las estadísticas resumidas del ajuste del modelo, se tiene la opción de escoger distintos modelos para un estudio más profundo.

Para seleccionar el modelo predeterminado, Stat-Ease 360® utiliza las tablas de resumen de ajustes para calcular la puntuación de *Whitcomb*. Esta puntuación consta de dos componentes:

- Puntuación1 = M × L × R-cuadradopredicho
- Puntuación2 = M × L × R-cuadrado ajustado

Donde:

M es la puntuación de la suma de cuadrados del modelo secuencial:

- M = 1 si el valor p es igual o menor a 0,05
- M = 0,05/valor p si el valor p es superior a 0,05
- M = 0 si el modelo tiene alias

L es la puntuación de falta de ajuste (LOF):

- L = 1 si el p-valor LOF es mayor o igual a 0,10
- L = p-valor/0,10 si el p-valor del LOF es menor a 0,10

Los valores de R^2predichoy R^2 ajustado provienen de la tabla Resumen de Ajustes.

Los modelos con las Puntuaciones 1 y 2 más elevadas son los seleccionados. Si un modelo tiene la Puntuación1 más alta y otro modelo tiene la Puntuación2 más alta, ambos modelos serán considerados "Sugeridos" y el usuario debe escoger entre ellos.En la mayoría de los casos, un mismo modelo tendrá las Puntuaciones 1 y 2 más altas, en cuyo caso se sugerirá un único modelo. El programa, por defecto, utilizará el modelo de orden superior en futuros análisis, aunque la elección del modelo por parte del usuario puede ser beneficiosa.

6.3 Análisis de resultados

6.3.1 BSM1 modificado

Los factores a considerar para la RSM en el modeloBSM1, se detallan en las Tablas 6.1, donde se muestran además los tres niveles evaluados.

Tabla 6.1 - Factores analizados para la RSM en el modelo BSM1 modificado.

Factor			Unidades	Valor mínimo -1	Valor Central 0	Valor máximo 1
A	Concentración de AgNPs de ingreso	AgNPs	mg Ag/L	0,01	0,505	1
B	Caudal de ingreso	Qin	m^3/d	9223	18446	27669
C	Caudal de reciclo interno B°A°	Qintr	m^3/d	27669	55338	83007
D	Caudal de reciclo desde Sedimentador	Qr	m^3/d	9223	18446	27669
E	Caudal de rechazo	Qw	m^3/d	192,5	385	577,5
F	Coeficiente de transferencia de oxígeno, Reactor 1 de B°A°	KLa1	1/d	0	20	40
G	Coeficiente de transferencia de oxígeno, Reactor 3 de B°A°	KLa3	1/d	120	240	360

En la Tabla 6.2 se muestra la matriz de diseño de experimentos, con los valores de los factores evaluados y las cuatro respuestas analizadas: R1: Remoción de AgNPs, RemAg (%), R2: Consumo de Energía, ConE (KWh/d), R3: DQO en el efluente, DQO,e (mgDQO/l) y R4: Nitrógeno Total en el efluente, NT,e (mgN/l).

Tabla 6.2 - Matriz de Diseño CCD para la RSM del Modelo BSM1 modificado.

	Factores							Respuestas			
	A: AgNPs	B: Qin	C: Qintr	D: Qr	E: Qw	F: KLa1	G: KLa3	R1: RemAg	R2: ConE	R3: DQO,e	R4: NT,e
N°	mgAg/l	m^3/d	m^3/d	m^3/d	m^3/d	1/d	1/d	%	Kwh/d	mgDQO/l	mgN/l
1	1	27669	83007	27669	192,5	40	120	35,33	3491,24	126,60	47,56
2	1	9223	27669	9223	577,5	40	120	69,98	3141,57	38,50	26,06
3	1	9223	83007	9223	192,5	0	360	46,12	4707,76	42,43	20,34
4	0,01	9223	83007	27669	192,5	0	120	48,31	3433,46	45,08	16,57
5	1	27669	27669	9223	577,5	40	120	61,75	3141,57	49,87	39,01
6	0,505	18446	55338	9223	385	20	240	56,76	3864,66	45,58	28,36
7	1	9223	27669	27669	192,5	40	360	38,00	4691,75	44,99	22,14
8	1	27669	83007	27669	577,5	0	360	46,52	4874,58	53,03	37,49
9	0,01	27669	27669	27669	577,5	40	120	50,91	3289,13	53,39	40,98
10	0,01	9223	27669	9223	192,5	0	120	54,21	3064,54	42,36	12,79
11	0,01	9223	83007	27669	577,5	40	120	66,33	3510,49	39,95	26,74
12	1	9223	83007	27669	577,5	0	120	61,35	3452,71	39,95	22,33
13	0,01	27669	27669	9223	577,5	40	360	63,78	4563,43	49,60	39,03
14	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
15	1	27669	27669	9223	192,5	0	360	48,63	4486,41	127,32	45,48
16	0,01	9223	83007	9223	192,5	0	120	54,18	3285,89	42,45	17,27
17	1	27669	27669	27669	577,5	40	360	46,85	4711,00	52,87	38,02
18	1	27669	27669	9223	577,5	0	120	61,60	3083,79	50,34	38,98
19	1	27669	27669	27669	192,5	0	360	35,37	4633,97	127,99	35,78
20	1	27669	83007	9223	192,5	40	120	48,78	3343,67	127,90	46,26
21	1	9223	83007	27669	577,5	40	360	61,88	4932,35	39,93	29,47
22	1	9223	83007	9223	192,5	40	360	46,85	4765,53	42,42	26,08
23	0,01	9223	27669	27669	577,5	40	360	66,42	4711,00	39,85	24,00
24	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
25	0,505	9223	55338	18446	385	20	240	57,86	3938,45	40,80	22,23
26	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
27	0,01	9223	27669	27669	192,5	40	360	50,68	4691,75	44,99	21,14
28	1	9223	83007	27669	192,5	0	360	37,19	4855,33	45,06	21,19
29	0,01	27669	83007	9223	192,5	0	360	51,73	4707,76	128,50	41,39
30	0,01	9223	27669	9223	577,5	0	120	71,88	3083,79	38,57	16,45
31	0,505	18446	83007	18446	385	20	240	48,37	4049,12	47,53	18,11
32	0,01	27669	27669	9223	192,5	0	120	51,88	3064,54	129,83	46,28
33	1	9223	27669	27669	192,5	40	120	38,00	3269,88	45,00	19,66
34	1	9223	27669	9223	577,5	40	360	69,98	4563,43	38,50	25,94
35	1	27669	83007	27669	192,5	0	360	35,34	4855,33	128,28	33,83
36	1	9223	27669	9223	192,5	0	120	46,15	3064,54	42,35	13,50
37	1	9223	27669	27669	577,5	0	120	61,41	3231,36	39,86	17,84
38	1	9223	83007	9223	577,5	40	120	69,95	3362,92	38,66	29,95
39	0,01	27669	83007	27669	577,5	40	360	50,76	4932,35	52,78	25,05
40	0,01	27669	83007	9223	577,5	0	360	63,06	4727,01	49,86	39,04

41	0,01	9223	83007	27669	577,5	0	360	65,22	4874,58	39,95	23,71
42	0,01	27669	83007	27669	192,5	0	120	40,32	3433,46	128,93	47,88
43	0,01	27669	27669	27669	192,5	0	120	40,41	3212,11	129,31	47,89
44	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
45	0,01	27669	83007	27669	577,5	0	360	49,87	4874,58	53,00	29,77
46	1	9223	83007	27669	577,5	0	360	61,34	4874,58	39,94	24,06
47	1	27669	27669	9223	577,5	40	360	61,75	4563,43	49,60	39,03
48	0,01	27669	83007	9223	577,5	40	360	63,59	4784,78	49,65	39,05
49	0,01	27669	27669	27669	577,5	40	360	50,90	4711,00	52,85	30,33
50	1	9223	83007	27669	577,5	40	120	61,88	3510,49	39,93	27,95
51	0,01	27669	83007	9223	192,5	40	360	52,65	4765,53	129,16	37,71
52	1	27669	27669	9223	192,5	40	360	48,81	4544,18	127,10	45,30
53	0,01	27669	27669	9223	192,5	40	360	52,70	4544,18	128,27	41,74
54	1	27669	83007	9223	577,5	0	360	61,43	4727,01	49,86	39,04
55	0,505	18446	55338	27669	385	20	240	44,71	4012,23	48,73	16,25
56	1	9223	83007	27669	192,5	40	360	38,02	4913,10	45,05	26,67
57	0,01	27669	27669	27669	577,5	0	120	49,98	3231,36	53,97	41,01
58	1	27669	83007	9223	577,5	0	120	61,43	3305,14	50,30	39,01
59	1	27669	27669	27669	192,5	0	120	35,32	3212,11	129,30	47,91
60	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
61	1	27669	83007	9223	577,5	40	120	61,61	3362,92	49,88	39,04
62	0,01	27669	27669	27669	192,5	40	120	41,51	3269,88	127,01	47,29
63	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
64	1	9223	27669	9223	577,5	0	120	69,64	3083,79	38,72	27,17
65	0,01	27669	83007	27669	577,5	40	120	50,78	3510,49	53,35	40,79
66	0,01	9223	27669	9223	577,5	40	120	72,67	3141,57	38,54	22,31
67	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
68	0,01	9223	83007	9223	192,5	40	360	56,04	4765,53	42,42	25,38
69	1	9223	27669	27669	577,5	40	120	61,91	3289,13	39,84	23,94
70	0,01	27669	83007	27669	192,5	40	360	42,03	4913,10	132,17	20,49
71	1	27669	83007	9223	192,5	0	360	48,53	4707,76	127,49	45,12
72	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
73	0,505	18446	55338	18446	385	40	240	48,39	4027,33	47,49	18,86
74	1	27669	83007	27669	192,5	40	360	35,66	4913,10	128,42	32,25
75	0,01	27669	83007	27669	192,5	40	120	41,41	3491,24	126,80	46,88
76	0,01	9223	27669	27669	192,5	0	120	48,34	3212,11	45,03	12,73
77	0,01	27669	27669	9223	192,5	40	120	52,64	3122,32	128,17	46,25
78	0,01	27669	27669	9223	192,5	0	360	51,79	4486,41	127,99	43,23
79	1	27669	27669	27669	577,5	0	120	46,62	3231,36	53,97	41,01
80	0,01	9223	27669	9223	577,5	0	360	71,88	4505,66	38,56	16,95
81	1	9223	83007	27669	192,5	40	120	38,02	3491,24	45,06	23,37
82	1	9223	83007	27669	192,5	0	120	37,19	3433,46	45,07	17,22
83	1	9223	27669	27669	577,5	40	360	61,91	4711,00	39,84	24,66
84	0,01	27669	27669	27669	192,5	0	360	40,80	4633,97	131,45	25,07
85	0,01	9223	83007	9223	577,5	0	120	71,81	3305,14	38,72	21,81

86	0,01	27669	27669	9223	577,5	0	120	63,22	3083,79	50,34	38,98
87	0,01	9223	83007	27669	577,5	0	120	65,22	3452,71	39,96	21,30
88	0,01	27669	83007	9223	577,5	40	120	63,59	3362,92	49,88	39,04
89	0,01	9223	83007	27669	577,5	40	360	66,33	4932,35	39,94	28,68
90	1	27669	83007	27669	577,5	0	120	46,52	3452,71	53,86	41,03
91	0,01	27669	83007	9223	192,5	40	120	52,48	3343,67	127,91	46,20
92	1	27669	27669	9223	192,5	40	120	48,88	3122,32	128,16	46,26
93	0,505	18446	55338	18446	385	20	120	48,40	3227,51	47,67	24,52
94	0,01	27669	83007	9223	192,5	0	120	51,73	3285,89	129,30	46,28
95	1	9223	27669	9223	192,5	40	360	46,81	4544,18	42,32	20,76
96	1	18446	55338	18446	385	20	240	46,60	3938,45	47,51	21,92
97	0,01	9223	27669	27669	577,5	0	360	65,28	4653,22	39,87	18,45
98	0,01	18446	55338	18446	385	20	240	52,21	3938,45	47,54	15,70
99	0,01	27669	83007	27669	192,5	0	360	40,77	4855,33	131,73	21,31
100	0,01	9223	83007	9223	192,5	0	360	54,18	4707,76	42,44	20,73
101	0,01	27669	27669	9223	577,5	40	120	63,78	3141,57	49,87	39,01
102	1	27669	83007	27669	192,5	0	120	35,23	3433,46	128,92	47,91
103	1	9223	27669	9223	577,5	0	360	69,64	4505,66	38,67	25,47
104	0,01	9223	27669	9223	577,5	40	360	72,67	4563,43	38,54	22,92
105	1	27669	83007	27669	577,5	40	360	46,77	4932,35	52,90	36,52
106	0,505	18446	27669	18446	385	20	240	48,40	3827,77	47,50	19,10
107	0,01	9223	83007	27669	192,5	40	360	50,63	4913,10	45,06	25,66
108	0,01	9223	27669	27669	577,5	0	120	65,28	3231,36	39,87	16,96
109	1	27669	27669	9223	192,5	0	120	48,81	3064,54	129,83	46,28
110	0,01	9223	27669	9223	192,5	40	360	56,10	4544,18	42,33	20,03
111	1	27669	27669	27669	577,5	40	120	46,85	3289,13	53,39	41,04
112	1	9223	83007	9223	577,5	40	360	69,95	4784,78	38,66	30,43
113	1	27669	27669	27669	192,5	40	360	35,66	4691,75	128,07	34,92
114	1	27669	27669	27669	192,5	40	120	35,39	3269,88	126,90	47,71
115	0,01	27669	27669	9223	577,5	0	360	63,23	4505,66	49,74	39,02
116	1	9223	27669	27669	192,5	0	360	37,21	4633,97	45,00	16,56
117	0,01	9223	27669	27669	192,5	40	120	50,68	3269,88	45,01	17,51
118	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
119	0,01	9223	27669	9223	192,5	0	360	54,21	4486,41	42,34	15,37
120	0,01	9223	27669	27669	192,5	0	360	48,34	4633,97	45,00	16,76
121	1	9223	27669	9223	192,5	0	360	46,15	4486,41	42,34	15,04
122	0,01	9223	83007	27669	192,5	0	360	48,31	4855,33	45,06	21,30
123	1	9223	83007	9223	577,5	0	120	69,56	3305,14	38,68	25,41
124	0,01	9223	83007	27669	192,5	40	120	50,63	3491,24	45,07	21,77
125	0,01	9223	83007	9223	577,5	40	360	72,57	4784,78	38,69	28,37
126	0,01	9223	27669	9223	192,5	40	120	56,10	3122,32	42,34	17,53
127	0,505	18446	55338	18446	385	20	360	48,39	4649,38	47,50	17,68
128	0,01	27669	83007	27669	577,5	0	120	49,88	3452,71	53,86	41,02
129	0,01	27669	27669	27669	577,5	0	360	49,98	4653,22	52,97	33,21
130	1	9223	83007	9223	577,5	0	360	69,56	4727,01	38,68	25,74

131	0,505	18446	55338	18446	577,5	20	240	56,98	3948,07	45,66	28,00
132	0,505	18446	55338	18446	385	0	240	47,68	3969,56	47,55	16,95
133	1	27669	83007	27669	577,5	40	120	46,77	3510,49	53,35	41,01
134	1	9223	27669	27669	192,5	0	120	37,21	3212,11	45,02	13,71
135	0,01	9223	83007	9223	577,5	40	120	72,57	3362,92	38,70	27,16
136	1	9223	83007	9223	192,5	0	120	46,12	3285,89	42,44	17,59
137	1	27669	27669	9223	577,5	0	360	61,61	4505,66	49,74	39,02
138	1	9223	27669	27669	577,5	0	360	61,41	4653,22	39,85	18,50
139	1	27669	83007	9223	192,5	40	360	48,75	4765,53	127,28	44,70
140	0,01	27669	83007	9223	577,5	0	120	63,06	3305,14	50,30	39,01
141	0,505	18446	55338	18446	385	20	240	48,39	3938,45	47,50	17,84
142	1	9223	83007	9223	192,5	40	120	46,85	3343,67	42,43	23,78
143	0,505	27669	55338	18446	385	20	240	43,92	3938,45	53,96	35,14
144	0,01	9223	27669	27669	577,5	40	120	66,42	3289,13	39,86	22,72
145	1	27669	27669	27669	577,5	0	360	46,63	4653,22	52,96	38,43
146	1	27669	83007	9223	192,5	0	120	48,65	3285,89	129,30	46,28
147	0,01	27669	27669	27669	192,5	40	360	42,10	4691,75	132,01	22,78
148	0,505	18446	55338	18446	192,5	20	240	35,87	3928,82	52,53	13,43
149	0,01	9223	83007	9223	192,5	40	120	56,04	3343,67	42,44	22,56
150	0,01	9223	83007	9223	577,5	0	360	71,81	4727,01	38,71	23,18
151	1	27669	83007	9223	577,5	40	360	61,61	4784,78	49,65	39,05
152	1	9223	27669	9223	192,5	40	120	46,81	3122,32	42,33	19,23

El software estadístico Stat-Ease360® ofrece diversas opciones de ajuste para el polinomio de respuesta, que incluyen ajustes lineales, interacciones entre dos factores (2FI), cuadráticos y cúbicos. Este software determina cuál de estos ajustes es la elección óptima para el análisis de la respuesta en cuestión. Asimismo, se empleó este mismo programa estadístico para generar tanto el análisis de varianza (ANOVA) como los gráficos de respuesta. La evaluación del p-valor del modelo se realiza utilizando un nivel de significancia α de 0,05, lo que permite considerar al modelo adecuado dentro del intervalo de confianza (1 - α).

De acuerdo con el análisis estadístico, el modelo estadísticamente significativo para las cuatro respuestas, R1, R2, R3 y R4, es el cuadrático. Se pueden observar en la Tabla 6.3 un resumen del análisis de varianza (ANOVA), con los valores de R^2, R^2-ajustado y R^2-predicho y Precisión Adecuada para cada una de las respuestas.

Tabla 6.3 - Resumen del Análisis de Varianza para el modelo cuadrático para las respuestas analizadas.

	R1: RemAg	**R2: ConE**	**R3: DQO,e**	**R4: NT,e**
R^2	0,9936	0,9999	0,9927	0,9276
R^2 - ajustado	0,9917	0,9999	0,9905	0,9058
R^2 - predicho	0,9849	0,9999	0,9750	0,8599
Precisión Adecuada	86,8906	N/A	64,7812	22,6732

En la Tabla 6.3, se puede observar que los valores de R^2, R^2-ajustado y R^2-predicho son muy cercanos a 1 en todos los casos, lo que indica que los modelos adoptados son adecuados. En la respuesta R2: ConE la precisión adecuada el software no la calcula porque redondea los coeficientes R^2 a 1.Además, en los cuatro casos el valor de R^2-predicho está en acuerdo razonable con el de R^2-ajustado, es decir difieren en menos de 0,2. La precisión adecuada lograda es mucho mayor a 4 lo que indica una buena discriminación del modelo, y este se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño. Para el análisis de los residuos, se seleccionaron los externamente estandarizados, ya que son más sensibles para detectar problemas que los estandarizados internamente (ver Figura 6.2).

Como se puede observar en la Figura 6.2, los residuos para las cuatro respuestas se distribuyen en torno a la diagonal de probabilidad normal, excepto para algunos valores que quedan más alejados. Esto indica que en general los modelos seleccionados son adecuados y se ajustan a los datos con una distribución normal de probabilidades.

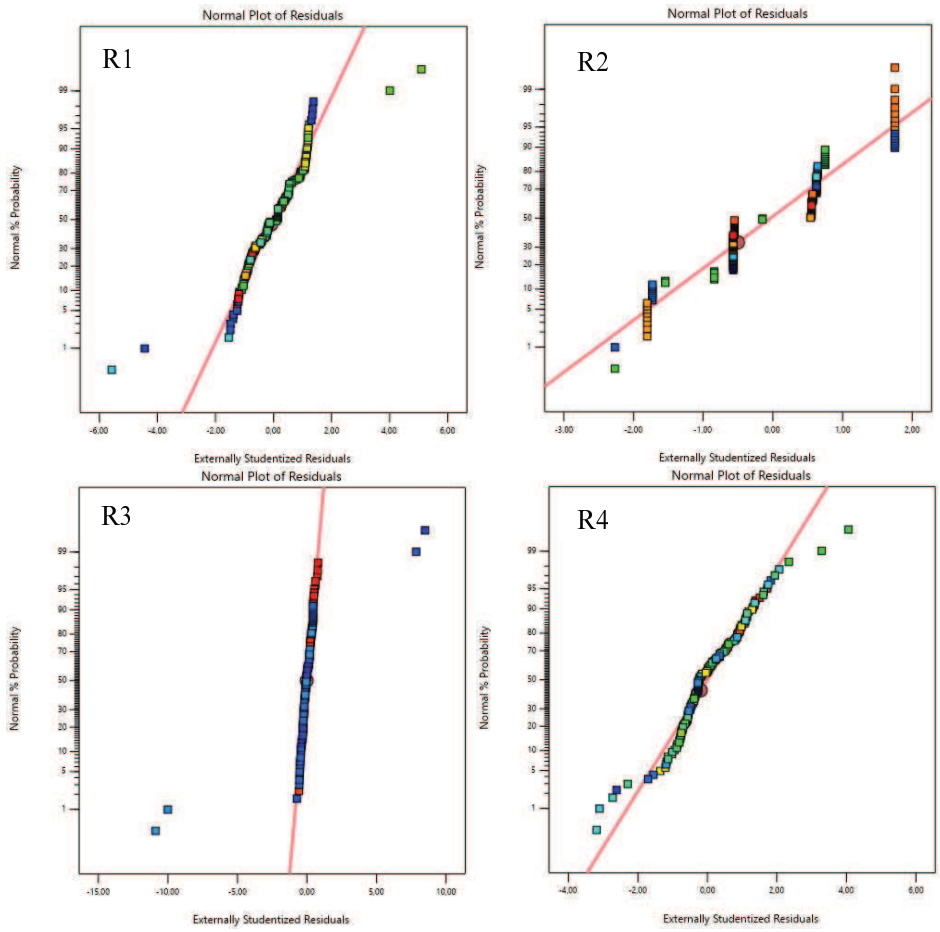


Figura 6.2 - Gráficos de residuos normales para las respuestas del modelo BSM1 modificado. R1: Remoción de AgNPs, R2: Consumo de Energía, R3: DQO efluente, R4: Nitrógeno Total efluente.

Los factores e interacciones más significativas para cada respuesta se pueden observar en la Tabla 6.4, donde se detalla el valor de cada coeficiente para el modelo de regresión cuadrático obtenido del análisis de varianza (ANOVA), en términos de los factores codificados y su correspondiente *p-valor* asociado.

Los *p-valores* menores de 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos. Éstos se resaltan en color azul en la Tabla 6.4. Para la respuesta 'R1: RemAgNPs', los términos A, B, D, E, F, AB, AD, AE, BD, BE, DE, A^2, B^2, D^2 y E^2son significativos. Para la respuesta 'R2:ConE' los términos C, D, E, F, G, CD, FG, A^2, B^2 yF^2son significativos. Para la respuesta 'R3: DQO,e' los términos B, D, E y BE son significativos. Y para la respuesta 'R4: NT,e' los términos A, B, C, D, F, G, AG, BC, BD, BE, BF, BG,DG, EG y B^2 son significativos.

Tabla 6.4 - Coeficientes de regresión del modelo cuadrático para las respuestas de interés, en términos de los factores codificados-BSM1 modificado.

Factor	R1	*p-valor*	R2	*p-valor*	R3	*p-valor*	R4	*p-valor*
A-AgNPs	-2,62	< 0.0001	0	10000	-0,1528	0,6042	1,22	< 0.0001
B-Qin	-3,71	< 0.0001	0	10000	24,05	< 0.0001	8,98	< 0.0001
C-Qintr	-0,0377	0,6469	110,68	< 0.0001	0,0232	0,9371	0,8362	0,0046
D-Qr	-5,1	< 0.0001	73,78	< 0.0001	1	0,0009	-1,27	< 0.0001
E-Qw	7,87	< 0.0001	9,62	< 0.0001	-20,12	< 0.0001	0,447	0,1254
F-KLa1	0,3966	< 0.0001	28,89	< 0.0001	-0,1502	0,6102	1,08	0,0003
G-KLa3	0,0194	0,8137	710,93	< 0.0001	-0,0035	0,9904	-1,41	< 0.0001
AB	0,7768	< 0.0001	0	10000	-0,1501	0,6134	0,3306	0,2595
AC	0,007	0,9332	0	10000	-0,0077	0,9792	-0,0239	0,9348
AD	-0,5702	< 0.0001	0	10000	-0,0784	0,7918	0,2786	0,3417
AE	1,1	< 0.0001	0	10000	0,1543	0,6034	-0,008	0,9783
AF	-0,2015	0,0164	0	10000	-0,0201	0,9461	0,0713	0,8075
AG	-0,014	0,866	0	10000	-0,1477	0,6189	0,6261	0,034
BC	-0,0166	0,8409	0	10000	-0,023	0,9381	-1,31	< 0.0001
BD	-1,45	< 0.0001	0	10000	0,0126	0,9662	-0,9134	0,0022
BE	-2,26	< 0.0001	0	10000	-18,16	< 0.0001	-1,92	< 0.0001
BF	-0,1335	0,1092	0	10000	-0,141	0,6349	-1,43	< 0.0001
BG	0,0199	0,8101	0	10000	0,0054	0,9855	-2,36	< 0.0001
CD	0,0073	0,9302	0,0013	< 0.0001	-0,0116	0,9687	-0,1052	0,7192
CE	-0,0126	0,8794	0	10000	0,0045	0,988	-0,0008	0,9979
CF	0,0023	0,9782	0	10000	0,0107	0,9712	0,0238	0,9353
CG	0,0035	0,9662	0	10000	0,0518	0,8615	-0,1114	0,7033
DE	-0,2273	0,007	0	10000	0,1695	0,5684	0,388	0,1863
DF	0,0598	0,4714	0	10000	-0,0177	0,9524	0,0159	0,9565
DG	0,0235	0,7767	0	10000	0,1646	0,5795	-1,33	< 0.0001

EF	-0,1076	0,196	0	10000	0,0627	0,8326	-0,0319	0,9132
EG	-0,0201	0,8086	0	10000	-0,1402	0,6368	0,6814	0,0213
FG	0,0101	0,9032	-0,0012	< 0.0001	0,1557	0,6001	-0,1597	0,5853
A^2	1,28	0,0399	0,0033	0,0426	2,66	0,2283	-0,6344	0,7699
B^2	2,76	< 0.0001	0,0033	0,0426	2,52	0,2545	9,24	< 0.0001
C^2	0,2551	0,6783	-0,0017	0,2883	2,65	0,23	-0,8394	0,6988
D^2	2,61	< 0.0001	-0,0017	0,2883	2,29	0,2992	2,86	0,1889
E^2	-1,7	0,0064	-0,0017	0,2883	4,23	0,0566	1,27	0,5583
F^2	-0,0949	0,8773	60	< 0.0001	2,66	0,2291	-1,54	0,4783
G^2	0,2651	0,6664	-0,0017	0,2883	2,72	0,218	1,66	0,4459

En las Figuras 6.3 a 6.10 se muestran los gráficos de perturbaciones y las interacciones más significativas para cada respuesta. El gráfico de perturbación permite comparar el impacto de todos los factores en un punto específico del espacio de diseño. En este gráfico, se representa la respuesta al variar un único factor dentro de su rango, mientras se mantienen constantes los demás factores. De manera predeterminada, Stat-Ease360® establece el punto de referencia en el punto medio (codificado como 0) de todos los factores. Si un factor muestra una línea relativamente plana sugiere que la respuesta es poco sensible a cambios en ese factor en particular. Por otro lado, una pendiente pronunciada o una curvatura marcada en el gráfico, indica que la respuesta es altamente influenciada por ese factor. Cuando se trabaja con más de dos factores, el gráfico de perturbación puede emplearse para identificar los factores que tienen un mayor impacto en la respuesta.

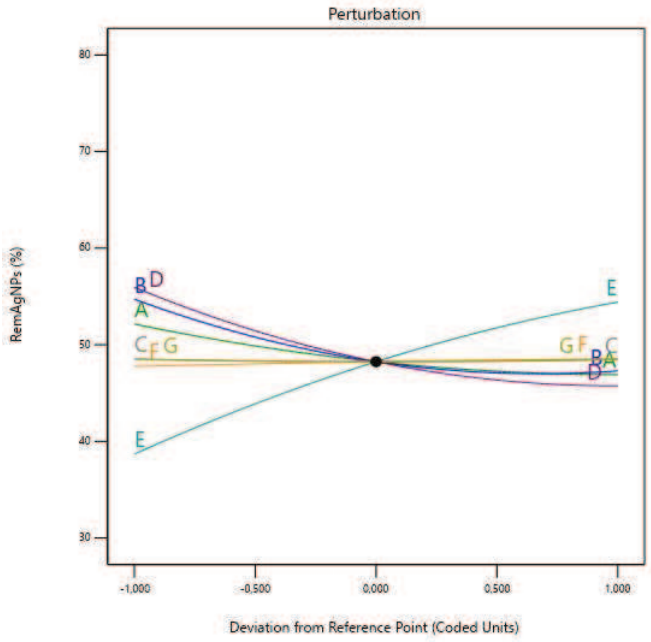


Figura 6.3 - Gráfico de perturbaciones para la respuesta 'R1: RemAg' en el modelo BSM1 modificado.

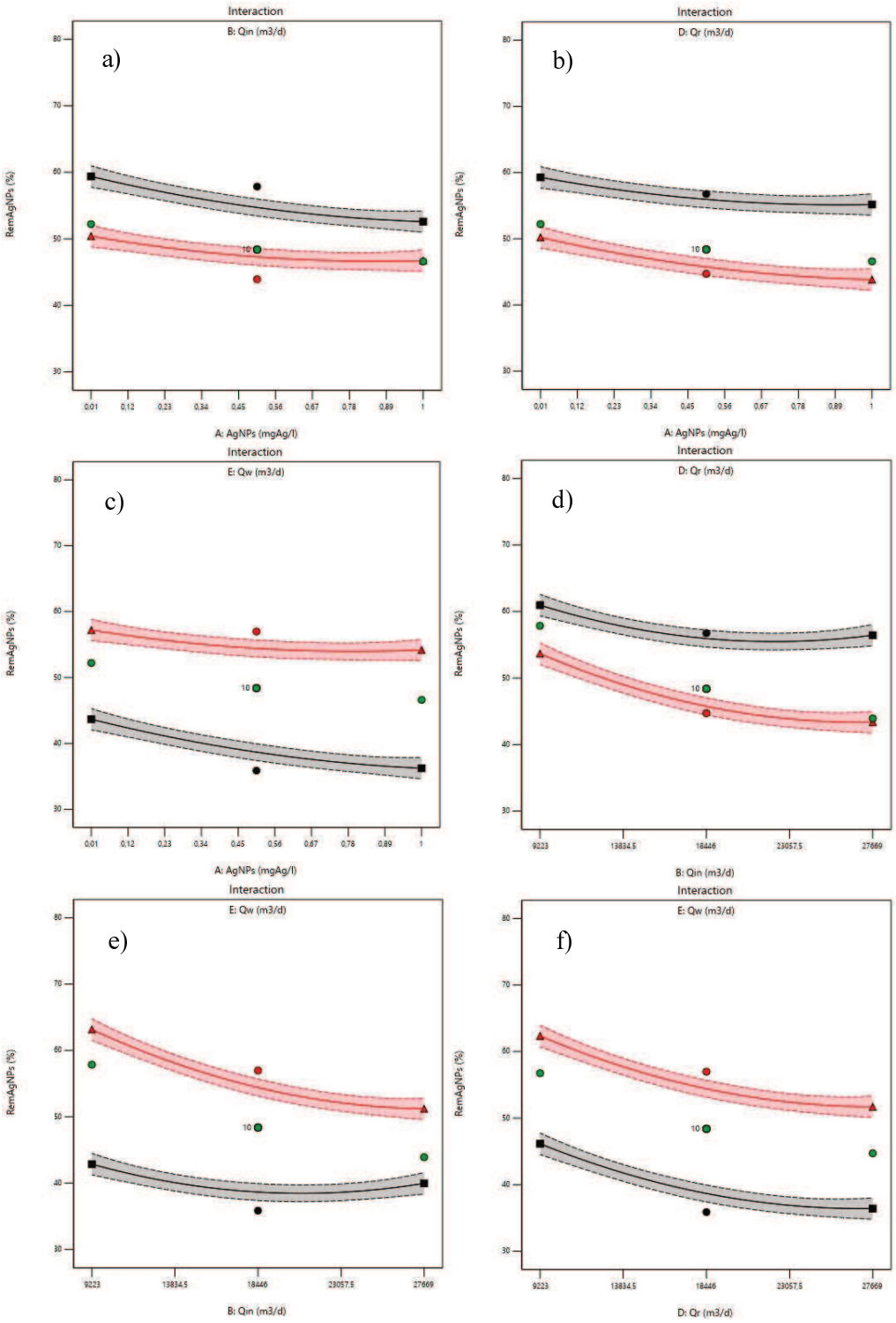


Figura 6.4 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) AD, c) AE, d) BD, e) BE y f) DE, para la respuesta 'R1: Remoción de AgNPs' en el modelo BSM1 modificado.

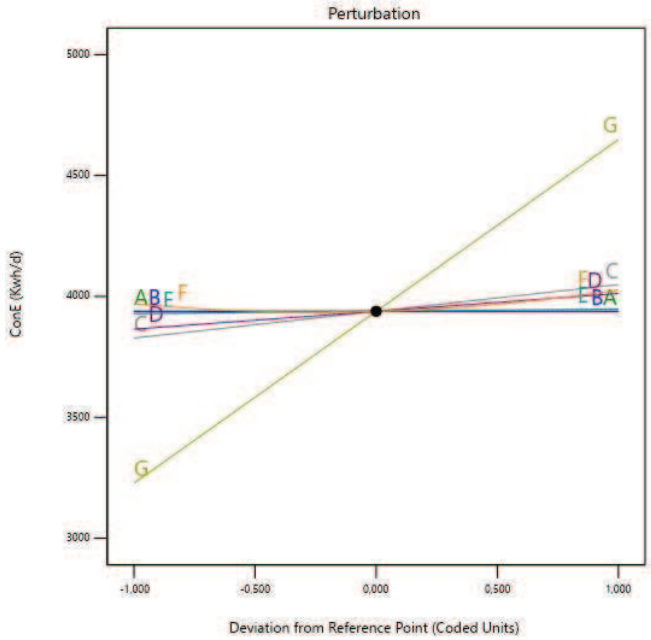


Figura 6.5 - Gráfico de perturbaciones para 'R2: ConE' en el modelo BSM1 modificado.

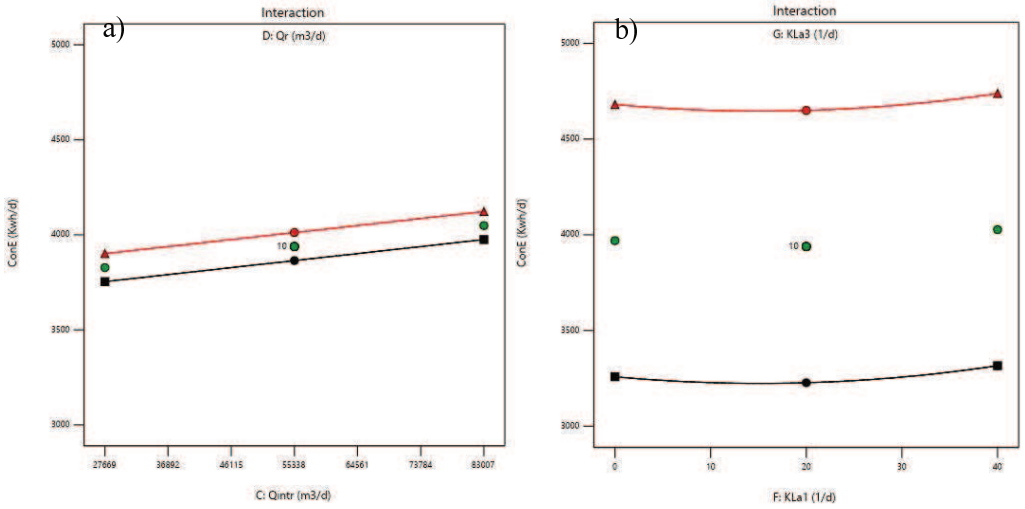


Figura 6.6 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) CD y b) FG, para la respuesta 'R2: ConE' en el modelo BSM1 modificado.

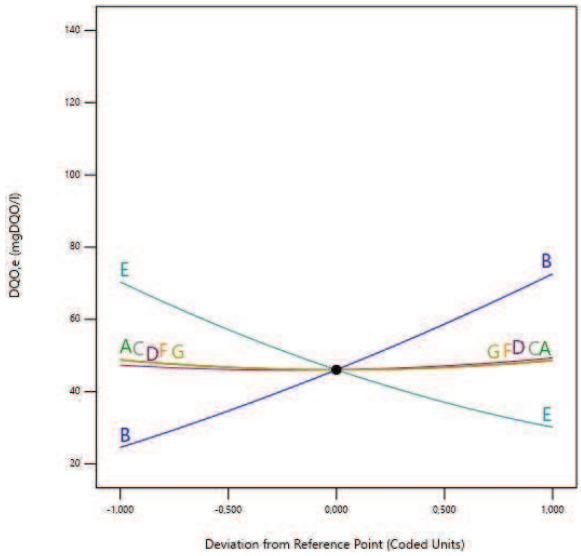


Figura 6.7- Gráfico de perturbaciones para 'R3: DQO,e' en el modelo BSM1 modificado.

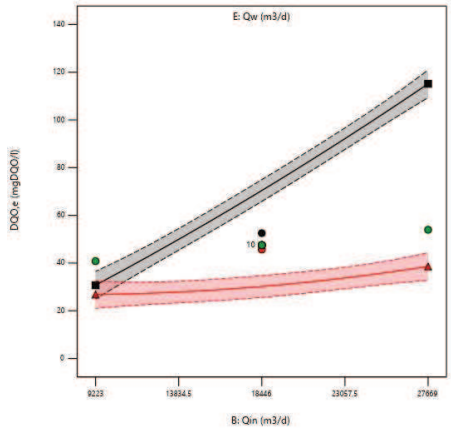


Figura 6.8 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores BE,para la respuesta 'R3: DQO,e' en el modelo BSM1 modificado.

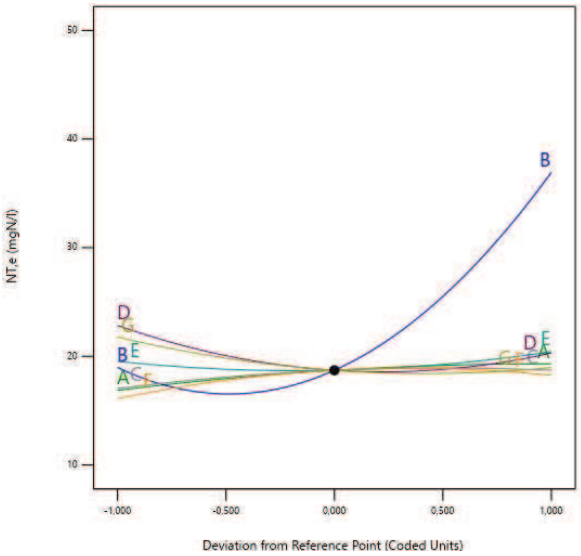


Figura 6.9- Gráfico de perturbaciones para la respuesta'R4: NT,e' en el modelo BSM1 modificado.

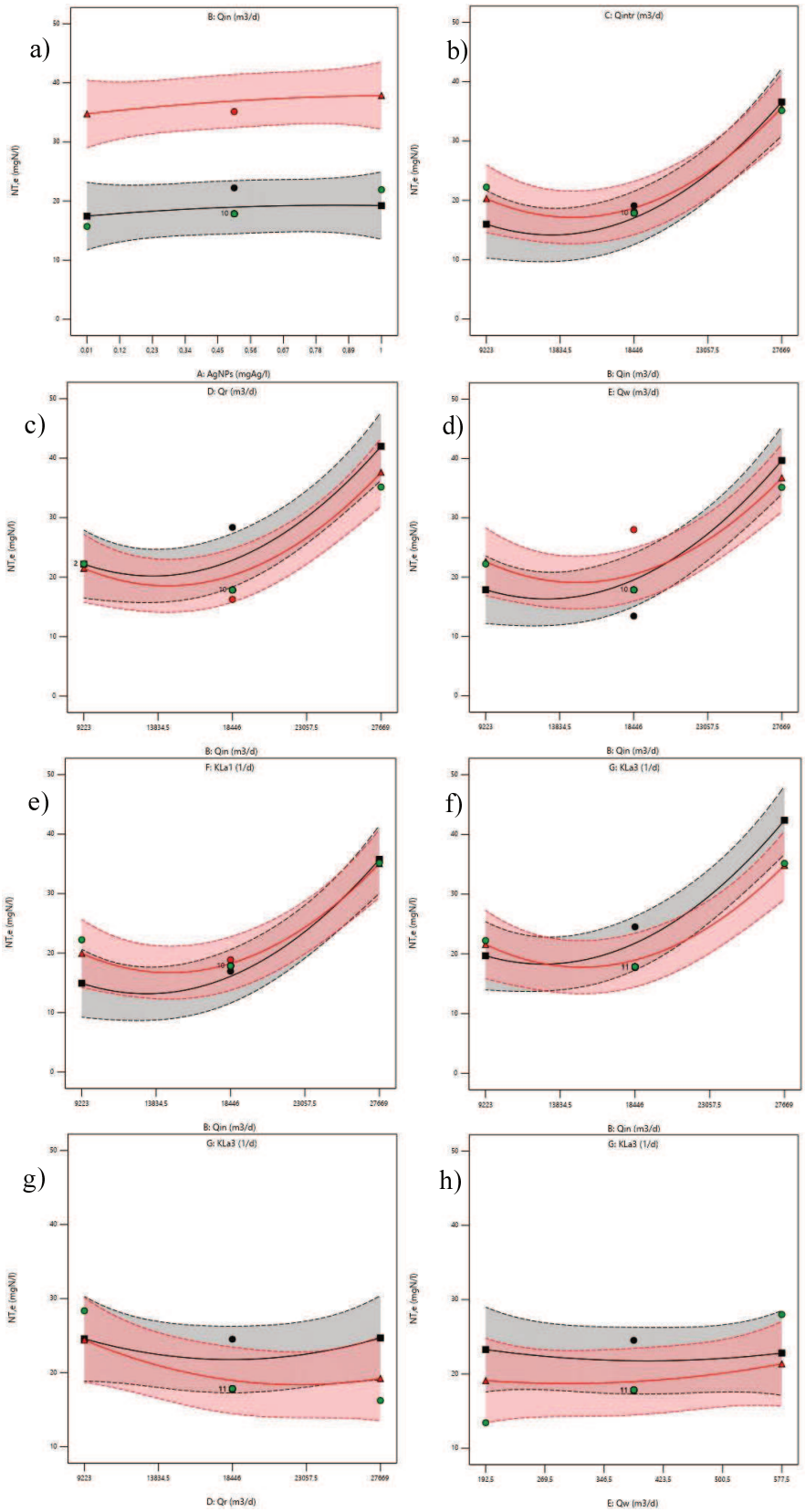


Figura 6.10 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores a) AB, b) BC,c) BD, d) BE, e) BF, f) BG, g) DG e h) EG, para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM1 modificado.

6.3.1.1 Optimización de las respuestas

Se aplicó una optimización numérica al conjunto de datos de la RSM para obtener el nivel de los factores que maximicen la función de deseabilidad. Esta función está conformada por las cuatro respuestas estudiadas y debe cumplir con las restricciones asignadas para cada una.

Como la concentración de entrada de AgNPs puede ser variable, se optimizaron tres escenarios, respecto al valor de este factor:

- Escenario 1: concentración de AgNPs de entrada de 0,01 mgAg/l
- Escenario 2: concentración de AgNPs de entrada de 0,1 mgAg/l
- Escenario 3: concentración de AgNPs de entrada de 0,505mgAg/l
- Escenario 4: concentración de AgNPs de entrada de 1,0 mgAg/l

Como restricciones para los cuatro escenarios se estableció que la Remoción de AgNPs se maximizara y que el Consumo de Energía se minimizara dentro de sus rangos explorados (3064,54 a 4932,35 kWh/d). La concentración de DQO en el efluente se limitó como máximoa75 mg/l, que es el límite de vertido en cuerpo de agua superficial más restrictivo en la República Argentina (Res. 778/96 de la Provincia de Mendoza, Rodríguez Bormioli *et al.,* 2018). Por otra parte, la concentración de Nitrógeno Total en el efluente se limitó en30 mg/l, que también es el límite de vertido en cuerpo de agua superficial principal más restrictivo encontrado en la República Argentina, (Dec. 2107/06 de la Provincia de San Juan, Rodríguez-Bormioli *et al.,* 2018).

En esta sección se muestra tanto la optimización numérica como gráfica para el Escenario 2, que corresponde con el valor de 0,1 mg Ag/l utilizado para las simulaciones del modelo BSM1 modificado, detallado en el Capítulo 5. Los resultados de las optimizaciones numéricas y gráficas para los Escenarios 1, 3 y 4 se pueden encontrar en el Anexo.

Se realizaron dos optimizaciones numéricas por escenario, una con el caudal de ingreso que podía variar dentro del rango estudiado (9223 a 27669 m^3/d), denominada A (ver Figura 6.11); y otra en la cual se fijó el caudal de entrada en el indicado para el funcionamiento estándar del modelo BSM1, 18446 m^3/d (Alex *et al.,* 2009a), denominada B (ver Figura 6.12), para evaluar las respuestas con condiciones estándares de funcionamiento del modelo. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3).Es necesario verificar que la predicción de las respuestas concuerde con la simulación del modelo BSM1 modificado llevada a cabo en MATLAB/Simulink®.

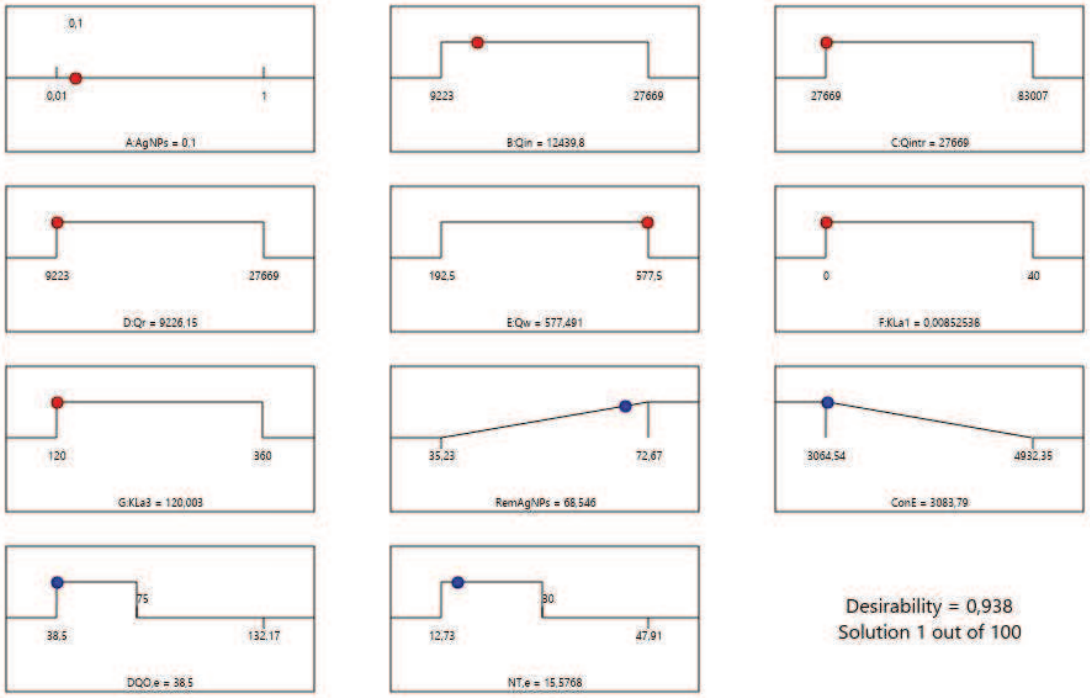


Figura 6.11 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 2-A, BSM1 modificado. AgNPS: 0,1 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,938.

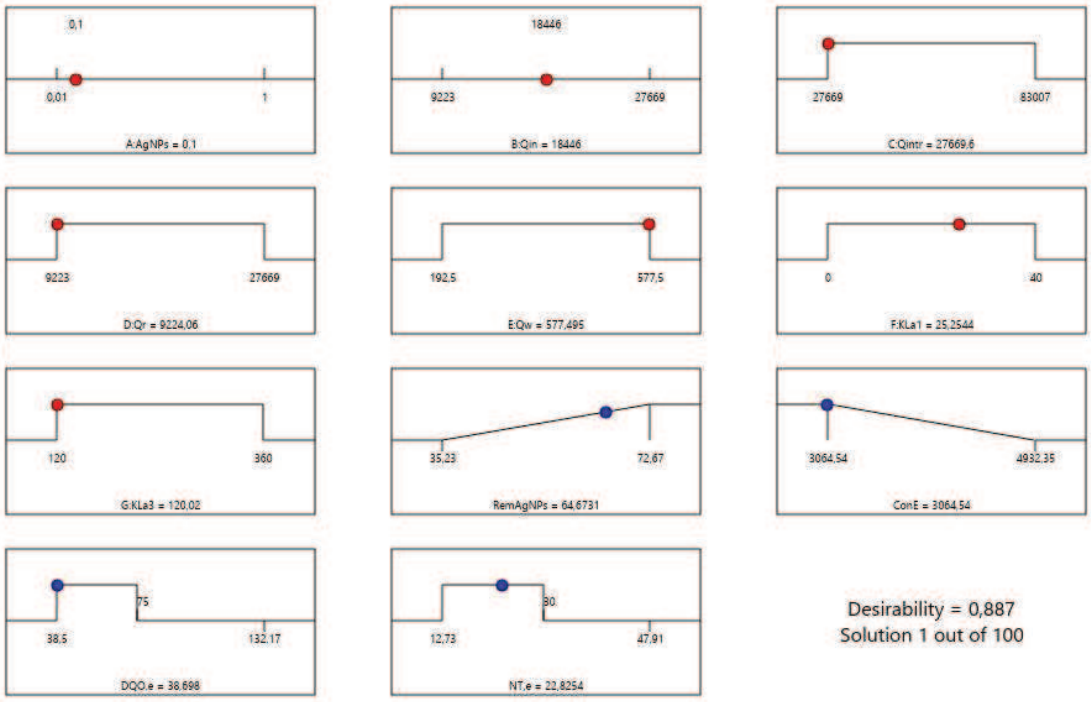


Figura 6.12 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 2-B, BSM1modificado. AgNPS: 0,1 mgAg/L, Qin: 18446 m^3/d. Deseabilidad: 0,887.

Los resultados de las respuestas obtenidas mediante la metodología RSM y los valores derivados de la simulación, se presentan en la Tabla6.5 Se destaca que la predicción es sumamente precisa para el consumo de energía, seguido por la remoción de AgNPs, lo cual se refuerza por los bajos niveles de desviación registrados para cada respuesta. No sucede los mismo con la DQO, en el que se registran desviaciones de entre el ~5 y 15 %, y tampoco con el NT para el cual las predicciones del modelo subestiman el valor alcanzado entre un ~20-30%. Sin embargo, estas desviaciones se encuentran en un rango aceptable.

Tabla 6.5 - Comparación de los resultados de la optimización numérica, respecto a la simulación del modelo BSM1 modificado.

Factores	**E2-A**			**E2-B**		
A: AgNPs	0,1			0,1		
B: Qin	12439,8			18446		
C: Qintr	27669			27669,6		
D: Qr	9226,15			9224,06		
E: Qw	577,491			577,495		
F: KLa1	0,0085			25,2544		
G: KLa3	120,003			120,02		
Respuestas	**RSM**	**BSM1m**	**%**	**RSM**	**BSM1m**	**%**
R1:RemAg	68,546	69,7266	1,7223	64,6731	66,0314	2,1003
R2: ConE	3083,79	3083,8686	0,0025	3064,54	3076,1592	0,3791
R3: DQO	38,5	40,2624	4,5777	38,698	44,4277	14,8062
R4: NT	15,5768	19,12	22,74	22,8254	29,7801	30,4691

En la Figura 6.13 se observan las zonas óptimas para los factores C: Qintr y E: Qw. Con los factores A: AgNPsin = 0,1 mg Ag/l, B: 18446 m^3/d y G: K_La3 = 120 1/d en el óptimo. En las Figura 6.13.a y 6.13.bse dejó fijo F: K_La1 = 0 1/d variando el caudal de reciclo desde el sedimentador de 9223 m^3/d a 13000 m^3/d, respectivamente. Éste último valor(13000 m^3/d) representa el valor más alto para el cual aún se observa a simple vista un área óptima. Al aumentar F: K_La1 = 40 1/d en las Figura 6.13.c y 6.13.d, manteniendo los mismos Qr que para las Figura 6.13.a y 6.13.b, respectivamente, se amplía la zona óptima. El máximo valor del caudal de reciclo desde el sedimentador es de alrededor de 14000 m^3/d, a partir de este valor ya no se observan áreas que cumplan con las restricciones impuestas (ver Figura 6.13.e).

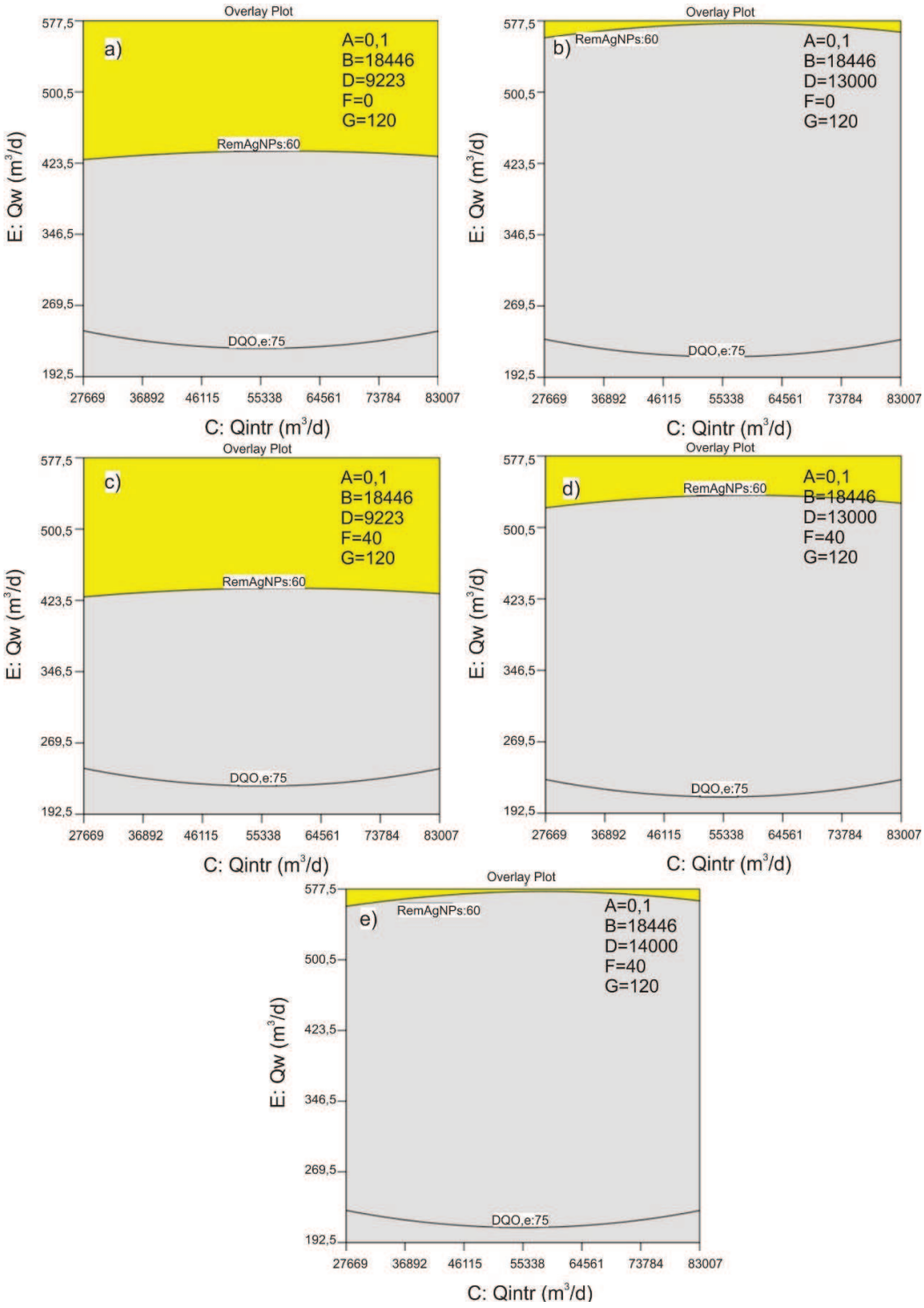


Figura 6.13 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: caudal de reciclo interno (m^3/d), E: Caudal de rechazo (m^3/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m^3/d y F: 0 1/d, b) D: 13000 m^3/d y F: 0 1/d, c) D: 9223 m^3/d y F: 40 1/d, d) D: 13000 m^3/d y F: 40 1/d, e) D: 14000 m^3/d y F: 40 1/d.

En la Figura 6.14,se muestran los factores D: Qry E: Qw, y se fijan los valores de A: AgNPs = 0,1 y B: Qin = 18446 m^3/d. En esta Figura se observa que al disminuir el caudal de reciclo interno C: Qintr de55338 m^3/d (Figura 6.14.a) a 27669 m^3/d (Figura 6.14.b), y manteniendo F: K_La1 = 0 y G: K_La3 = 240 fijos, se amplía apenas la zona óptima. Mientras que manteniendo C: Qintr = 27669 m/d, y aumentando F: KLa1 = 40 1/d (Figura 6.14.c), se amplía un poco más el área y aún un poco más al llevar al máximo G: KLa3 = 360 1/d (Figura 6.14.d).

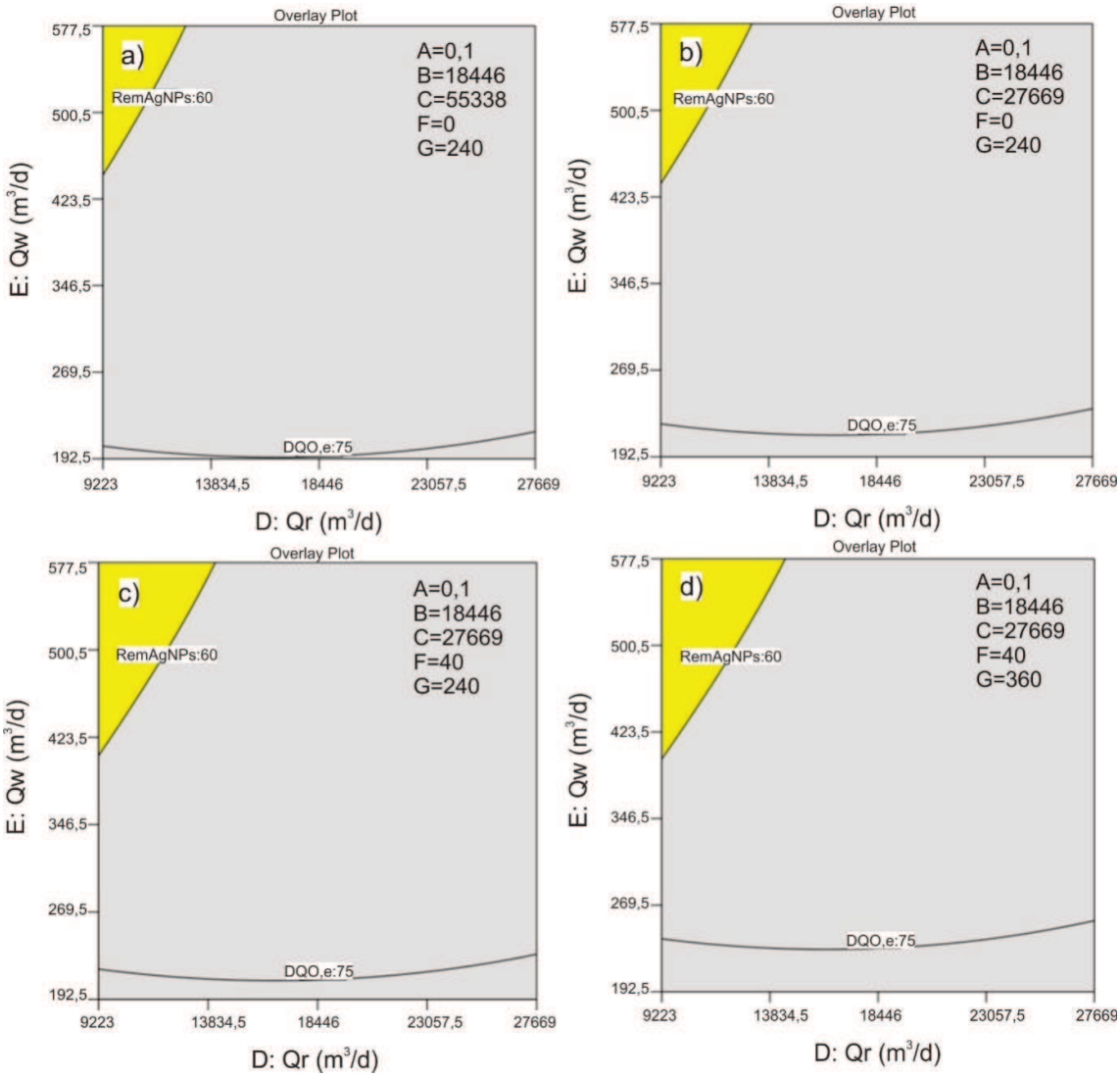


Figura 6.14 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: caudal de reciclo (m^3/d), E: Caudal de rechazo (m^3/d).A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d. En a) C: 55338 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G:360 1/d.

En la Figura 6.15, se grafican los factores C: Qintr y D: Qr, manteniendo fijos los factores A: AgNPs = 0,1 mgAg/l, B: Qin = 18446 m3/d y G: KLa3 = 120 1/d. En la Figura

6.15.adefiniendo el factor E: Qw = 415 m^3/d y F: KLa1 = 40 1/d se visualiza una pequeña área que cumple con las restricciones, sólo para valores de Qr cercanos al mínimo de 9223 m^3/d. Mientras que esta área de amplia en la Figura 6.15.b cuando se varía Qw, llevándolo a su máximo posible de 577,5 m^3/d. Además, si se trabajara sin aireación en el primer reactor de barros activados, F: KLa1 = 0, y el resto de las condiciones idénticas a la Figura 6.15.b, se observa una leve disminución del área óptima, limitando aún más el rango de D: Qr en el cual se puede operar (ver Figura 6.15.c).

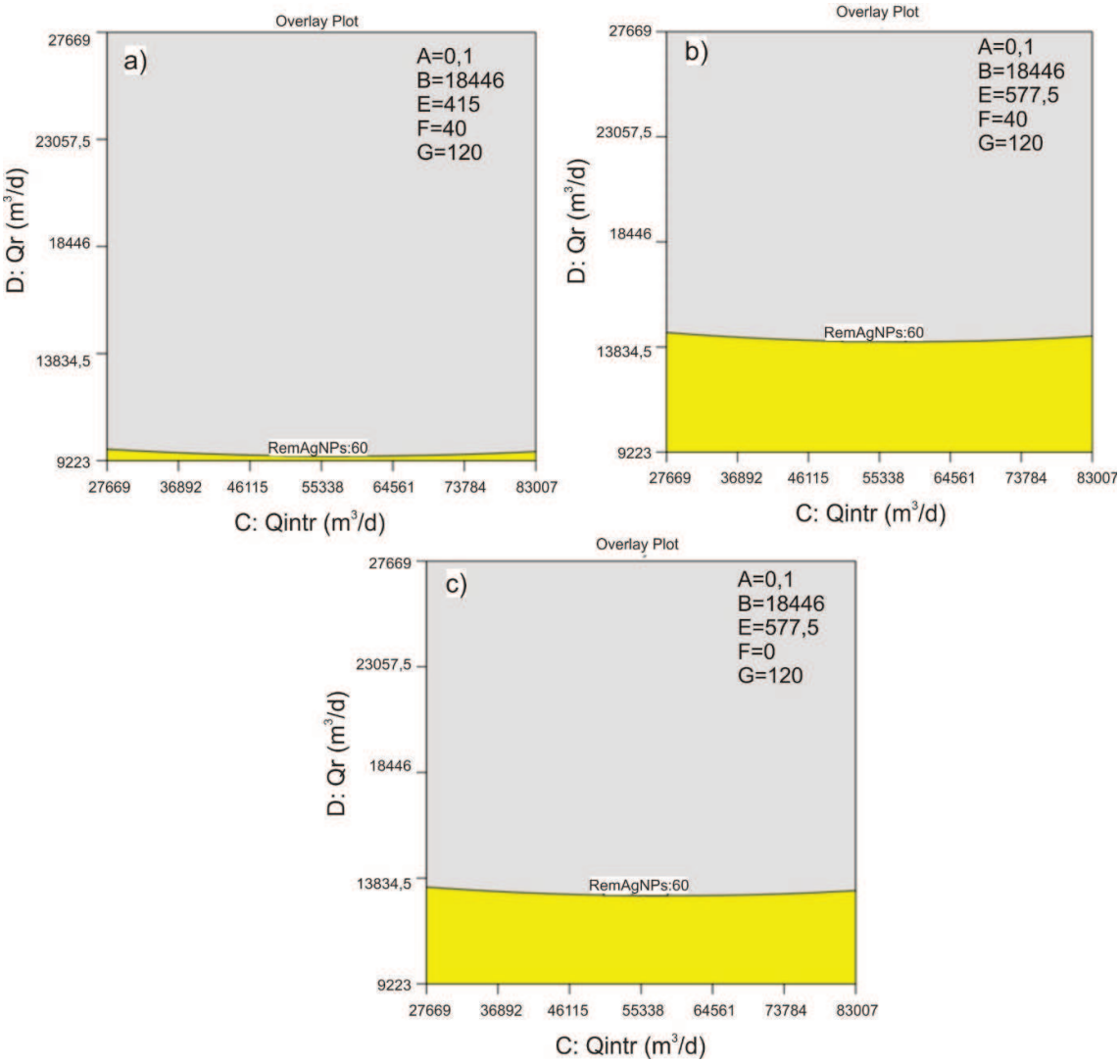


Figura 6.15 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: caudal de reciclo interno (m^3/d), D: Caudal de reciclo (m^3/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) E: 415 m^3/d, F: 40 1/d, b) E: 577,5 m^3/d, F: 40 1/d, c) E: 577,5 m^3/d, F: 0 1/d.

En la Figura 6.16se pueden observar las zonas óptimas para los Factores F: KLa1 y G: KLa3, fijando los valores de los factores A: AgNPs = 0,1, B: Qin = 18446 m^3/d, C: Qintr = 27669 m^3/d. En la Figura 6.16.a se observa que a partir de un valor del caudal de rechazo Qw = 400

m^3/d, comienza a visualizarse una pequeña zona óptima (esquina superior derecha), que corresponde a KLa1 de 40 1/d y KLa3 de 360 1/d aproximadamente. Al aumentar sólo un poco más el caudal de rechazo a 430 m^3/d, se ve como se amplía la zona optima que cumple con las restricciones (Figura 6.16.b), y para el caudal de rechazo máximo considerado de 577,5 m^3/d, el área óptima es completa (Figura 6.16.c), pudiendo trabajar con cualquier combinación de K_La1 y K_La3. En las Figura 6.16.a, Figura 6.16.b y Figura 6.16.cse mantiene el factor D: Qr en su valor mínimo de 9223 m^3/d, mientras que en Figura 6.16.d y Figura 6.16.ese aumenta el mismo a 13900 y 14400 m^3/d, respectivamente, siendo en este último valor en el cual se observandos zonas que cumplen con las restricciones impuestas.

En todos los gráficos de las (Figuras 6.13 a 6.16) la curva que limita las zonas óptimas corresponde a la restricción para la respuesta R1: Remoción de nanopartículas del efluente, en un mínimo de 60%.

Además de los escenarios propuestos, se analizó la variación de las zonas óptimas para el rango de AgNPs y caudales de entrada considerados. Aquí se evaluaron las mismas restricciones anterior, excepto que se consideraron dos porcentajes mínimos de remoción de AgNPs, del 60 y del 70 %. En líneas generales al imponer un mínimo más elevado para la remoción de las AgNPs en el efluente, naturalmente las áreas óptimas disminuyeron. De todas formas, resulta interesante observar cómo en los gráficos de los factores A: AgNPs y B: Qin, la ausencia de zonas que cumplen con las restricciones para caudales altos.

En la Figuras 6.17.a y 6.17.b se puede ver como varía la zona operable respecto al cambio del caudal de rechazo desde el sedimentador, E: Qw de 385 m^3/d (valor estándar) a 577,5 m^3/d (valor óptimo), dejando el resto de los factores en sus valores óptimos, según optimización numérica. Las curvas que limitan las zonas óptimas son diferentes, en la Figura 6.17.a la curva corresponde a la remoción de 60% de AgNPs, mientras que en la Figura 6.17.b la curva que delimita la zona óptima es el NT de 30 mgN/L. En la Figura 6.17.c para un Qw intermedio de 500 m^3/d, se observa el corrimiento que va teniendo la curva de 60% de remoción. Al variar C: Qintr de 27669 a 55338 m^3/d de la Figura 6.17.b a la Figura 6.17.d, no se evidencias un cambio marcado en la zona operable, sólo un leve corrimiento de la curva de NT 30 mgN/l a caudales apenas más bajos.

Al variar D: Qr, caudal de reciclo desde el sedimentador, de 9223 m^3/d, en la Figura 6.17.b, a 18446 m^3/d, en la Figura 6.17.e, se observa un corrimiento similar al observado cuando disminuía E: Qw, la curva que presenta la limitante para la zona operable resulta pasar de ser NT 30 mgN/L a ser la remoción de 60% de AgNPs.

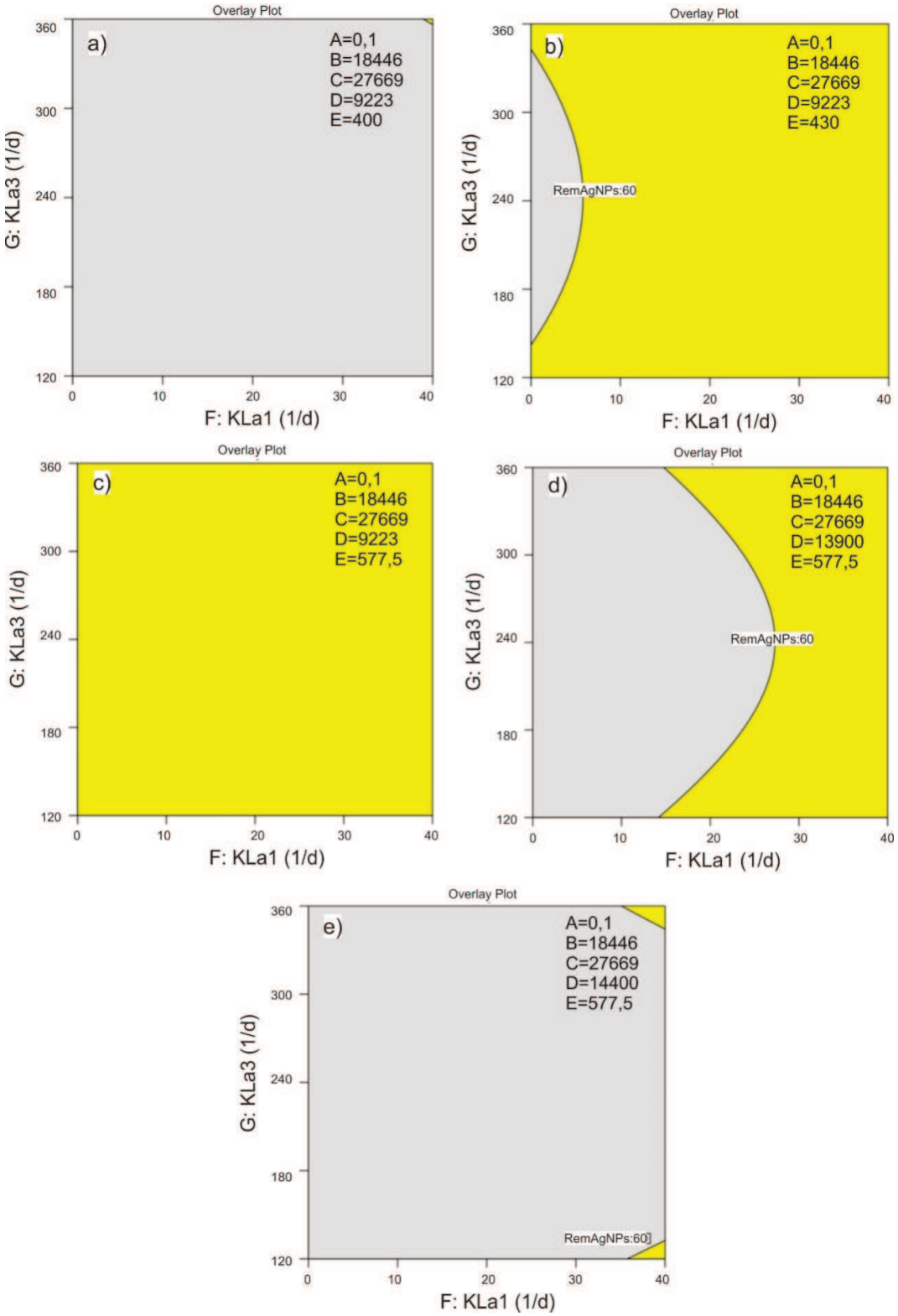


Figura 6.16 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: K_La1 (1/d), G:K_La3 (1/d). A: 0,1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, C: 27669 m^3/d. En a) D: 9223 m^3/d, E: 400 m^3/d, b) D: 9223 m^3/d, E: 430 m^3/d, c) D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, d) D: 13900 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, e) D: 14400 m^3/d, E: 577,5 m^3/d.

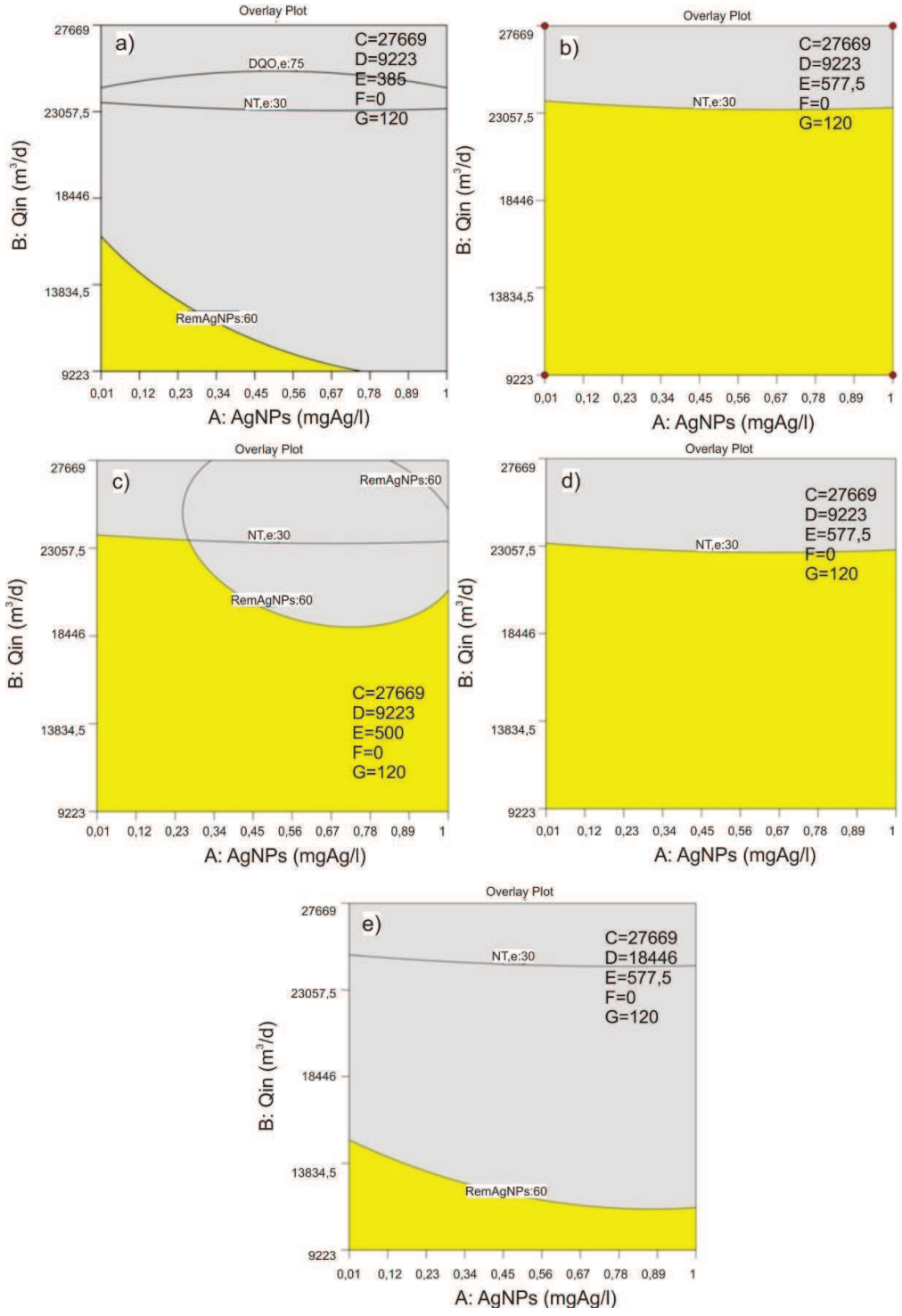


Figura 6.17 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin. F: 0 1/d, G: 120 1/d. En a) C: 27669 m^3/d, D: 9223 m^3/d, E: 385 m^3/d, b) C: 27669 m^3/d, D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, c) C: 27669 m^3/d, D: 9223 m^3/d, E: 500 m^3/d, d) C: 55338 m^3/d, D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, e) C: 27669 m^3/d, D: 18446 m^3/d, E: 577,5 m^3/d.

Al variar tanto F: K_La1 como G: K_LA3, en los gráficos de los factores AB para remoción de 60% de AgNPs, no se evidenciaron cambios importantes en el área óptima, por eso no se muestran estos gráficos.

Para valores extremos de C: Qintr de 83007 m^3/d, F: K_La1 de 40 1/d, G: K_La3 de 360 1/d y E: Qw de 577,5 m^3/d, se observa que D: Qr es un factor sensible al área óptima. Como se puede observar en las Figuras 6.18.a y 6.18.b. Las curvas que limitan el área de la Figura6.18.a son el consumo máximo de energía evaluado, el NT de 30 mg/L y la remoción del 60% de AgNPs, mientras que en la Figura6.18.b el límite sólo se da por NT de 30 mgN/l tanto para caudales altos como muy bajos. Al variar F: K_La1 de 40 en la Figura6.18.b a 0 en la Figura6.18.c se observa que la curva inferior de NT 30 mgN/l desaparece, ampliando el área operable para caudales de entrada más bajos. No sucede lo mismo al variar G: K_La3, sino que el área tiene sólo un leve cambio tal como se mostró en otros casos anteriormente, por lo cual no se muestra esa gráfica.

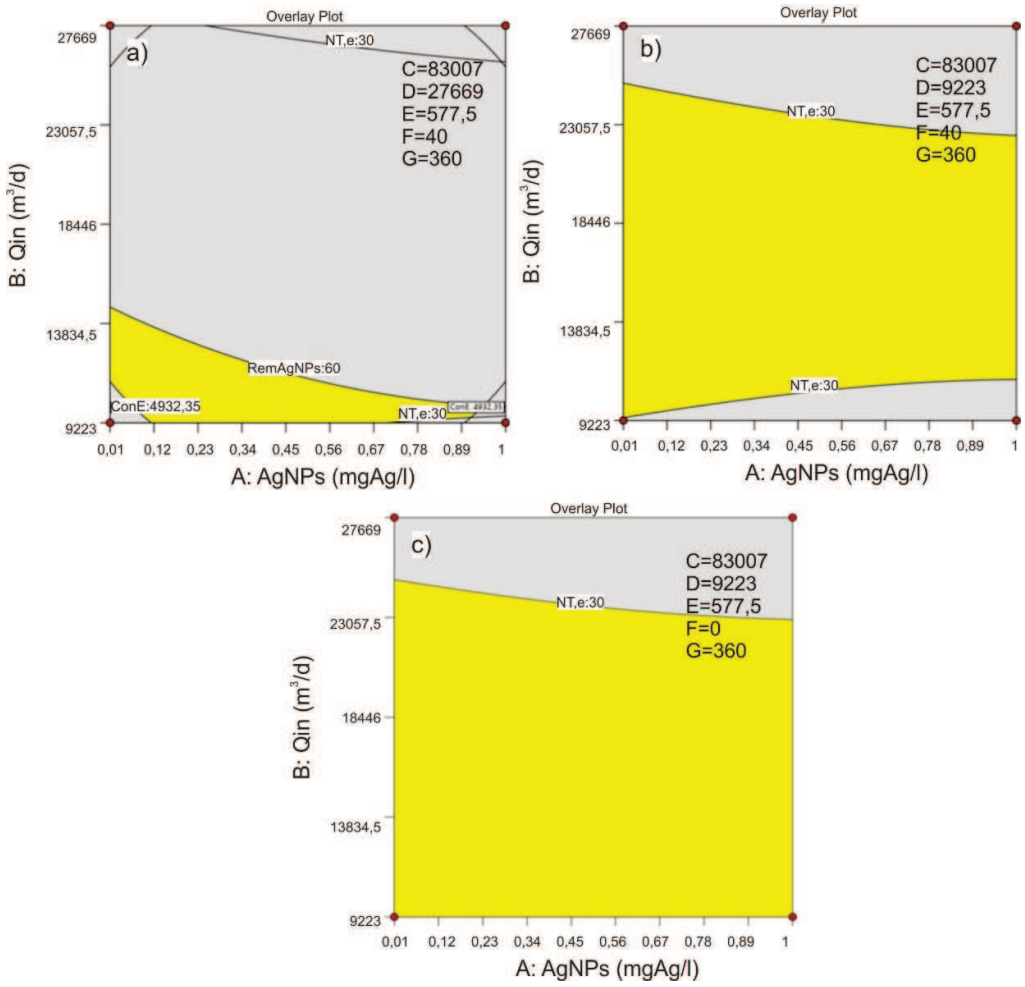


Figura 6.18 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 83007 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, G: 360 1/d. En a) D: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, b) D: 9223 m^3/d, F: 40 1/d, c) D: 9223 m^3/d, F: 0 1/d.

Al trabajar con valores mayores del caudal de reciclo interno, se restringe el área de operación posible. Los rangos en los que pueden varias tanto Qr como Qw disminuyen, requiriendo un control más estricto en la planta para que no se salgan de rango y asegurar las características del efluente deseadas.

En el caso de imponer una restricción de remoción de AgNPsdel 70%, se observa en general una disminución de las zonas óptimas que cumplen con todas las restricciones, esto es más evidente porque como se pudo observar en los casos anteriores, en la mayoría de los gráficos la curva de remoción de AgNPs era la limitante.

En la Figura 6.19.a no se encuentra zona que cumpla con todas las restricciones, siendo que se repiten las condiciones óptimas, como en la Figura 6.18.a. Al variar E: Qw de rechazo, llevándolo a su máximo evaluado, se logra visualizar un área factible de operación que corresponde a concentraciones de AgNPs, A, menores a 0,45 mgAg/l y caudales menores a 12000 m^3/d. Si se cambian las condiciones de aireación en el primer reactor de B°A°, con K_La1 en 40 1/d, se logra ampliar sólo un poco el área operable, sobre todo aumentando el límite de A, con el cual se pueden obtener remociones del 70%.

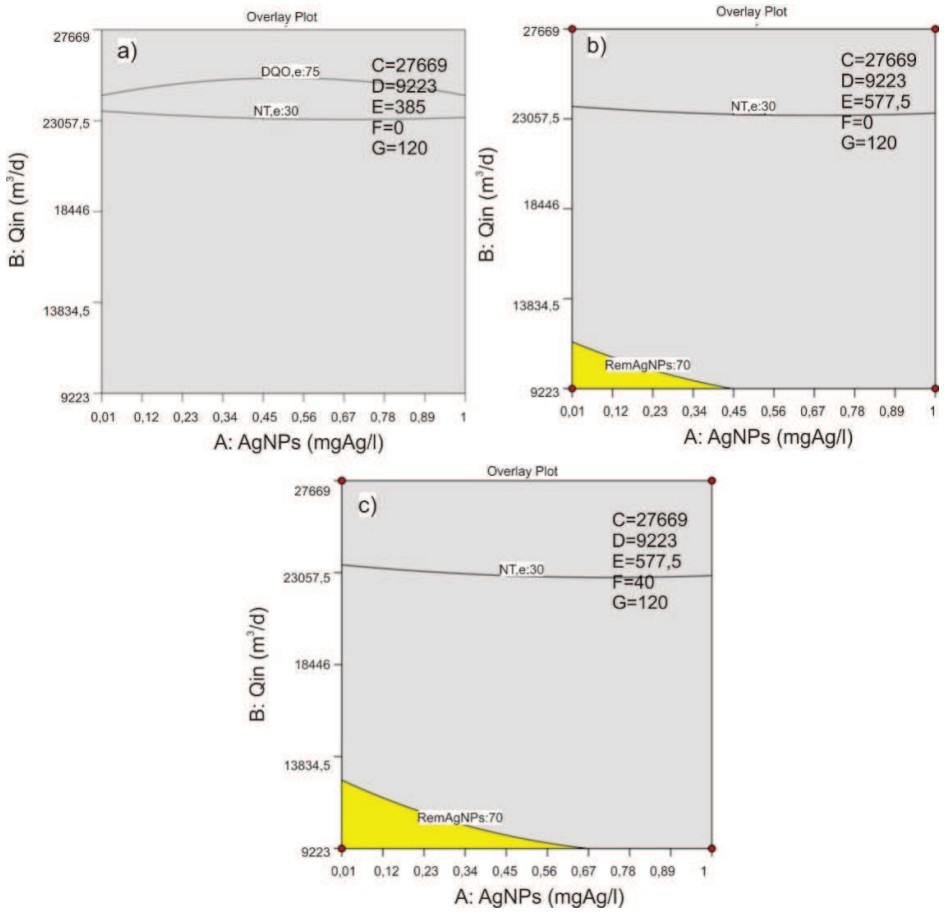


Figura 6.19 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM1 modificado. Remoción de AgNPs 70%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 27669m^3/d, D: 9223m^3/d, G: 120 1/d. En a) E: 385 m^3/d, F: 0 1/d, b) E: 577,5 m^3/d, F: 0 1/d, c) E: 577,5 m^3/d, F: 40 1/d.

Al variar C: Qintr no se encontraron diferencias importantes en las zonas óptimas, y el rango de variación operable de D: Qr, como de E: Qw es muy pequeño, debiendo mantenerse cercanos a los valores de 9223 y 577,5 m^3/d, respectivamente.

La variación de K_La1, a valores mayores, sólo permite aumentar levemente los rangos de operabilidad de D: Qr y E: Qw para lograr la remoción del 70% de AgNPs.

6.3.2 BSM2 modificado

Para el modelo BSM2 modificado se procedió de manera similar a lo efectuado para el BSM1 modificado.

Los niveles de los factores evaluados fueron los detallados en la Tabla 6.6, siguiendo los criterios descritos anteriormente en este capítulo.

Tabla 6.6 - Factores analizados en el modelo BSM2 modificado.

Factor			Unidades	Valor mínimo -1	Valor Central 0	Valor máximo 1
A	Concentración de AgNPs de ingreso	AgNPs	mg Ag/L	0,01	0,505	1
B	Caudal de ingreso	Qin	m^3/d	10324	20648	30972
C	Caudal de reciclo interno B°A°	Qintr	m^3/d	30972	61944	92916
D	Caudal de reciclo desde Sedimentador	Qr	m^3/d	10324	20648	30972
E	Caudal de rechazo	Qw	m^3/d	150	300	450
F	Coeficiente de transferencia de oxígeno, Reactor 1 B°A°	K_La1	1/d	0	20	40
G	Coeficiente de transferencia de oxígeno, Reactor 3 B°A°	K_La3	1/d	60	120	180
H	Temperatura de operación del D°A°	Top	K	288,15	308,15	328,15

En la Tabla 6.7se observa la matriz de diseño con los valores de los factores evaluados y las cuatro respuestas analizadas: R1: Remoción de AgNPs (%), R2: Consumo de Energía (KWh/d), R3: DQO en el efluente (mgDQO/l) y R4: Nitrógeno Total en el efluente (mgN/l).

Tabla 6.7 - Matriz de Diseño CCD para la RSM del Modelo BSM2 modificado.

	Factores								Respuestas			
	A: AgNPs	B: Qin	C: Qintr	D: Qr	E: Qw	F: KLa1	G: KLa3	H: Top	R1: RemAg	R2: ConE	R3: DQO,e	R4: NT,e
N°	mgAg/l	m3/d	m3/d	m3/d	m3/d	1/d	1/d	K	%	Kwh/d	mgDQO/l	mgN/l
1	0,01	30972	92916	10324	450	0	180	288,15	59,38	4431,13	49,20	15,19
2	1	30972	30972	10324	150	40	180	288,15	49,03	4880,08	143,17	27,13
3	1	10324	92916	10324	450	40	60	288,15	65,02	3455,66	39,04	26,05
4	1	30972	92916	30972	150	40	60	288,15	35,10	3900,41	128,21	48,26
5	0,505	20648	61944	20648	300	0	120	308,15	44,64	4505,36	47,84	11,60
6	0,01	10324	92916	30972	150	40	60	288,15	54,50	3916,58	46,04	16,51
7	1	10324	30972	10324	150	40	180	328,15	42,90	5432,44	42,88	19,10
8	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	328,15	45,78	4756,89	47,82	13,88
9	1	30972	30972	30972	150	40	60	328,15	35,09	4390,06	128,21	48,29
10	1	30972	30972	30972	450	0	180	288,15	41,28	4830,74	53,38	18,69
11	1	30972	30972	10324	450	0	60	288,15	55,68	2618,11	49,81	44,10
12	1	30972	92916	30972	150	40	180	328,15	35,92	6231,02	133,28	17,43
13	1	30972	30972	30972	450	0	180	328,15	41,28	5699,08	53,38	18,69
14	1	10324	92916	30972	150	40	180	288,15	35,35	5517,12	46,02	25,51
15	0,01	30972	92916	30972	450	40	180	328,15	49,59	6024,83	53,37	12,95
16	1	10324	30972	10324	450	0	60	288,15	64,37	3121,80	38,98	12,65
17	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
18	0,01	30972	92916	30972	150	0	60	288,15	44,16	3736,61	138,26	48,56
19	0,01	10324	92916	10324	150	40	60	328,15	57,91	4078,89	42,96	17,07
20	1	10324	30972	10324	450	40	180	328,15	64,95	5260,78	38,95	22,78
21	1	10324	30972	30972	150	0	180	288,15	34,02	5182,68	45,97	13,43
22	0,01	30972	30972	30972	150	40	60	288,15	45,06	3651,23	128,50	47,70
23	1	10324	92916	10324	450	40	60	328,15	65,02	3907,05	39,04	26,05
24	1	30972	30972	30972	150	0	60	328,15	35,56	4235,29	138,29	48,57
25	1	10324	30972	10324	450	40	60	328,15	64,95	3660,71	38,96	20,69
26	0,01	30972	30972	30972	150	40	180	288,15	45,65	5242,92	133,89	17,22
27	1	10324	30972	30972	150	40	60	328,15	35,29	4053,27	45,98	14,84
28	1	30972	92916	10324	150	0	180	288,15	48,67	5039,56	143,20	23,47
29	1	30972	30972	10324	150	40	60	288,15	48,35	3290,49	138,09	44,17
30	1	30972	92916	30972	150	0	180	288,15	35,38	5406,10	133,02	17,95
31	0,01	10324	30972	30972	450	40	180	328,15	64,84	5538,73	40,50	22,35
32	0,01	10324	92916	30972	150	40	60	328,15	54,50	4300,54	46,04	16,51
33	1	30972	92916	30972	450	0	60	288,15	41,25	3445,31	55,26	44,91
34	0,01	10324	30972	10324	450	40	60	328,15	70,27	3660,16	38,96	18,67
35	0,01	10324	30972	10324	150	40	60	288,15	57,95	3433,01	42,90	11,57
36	0,01	10324	30972	10324	450	40	180	288,15	70,27	4809,31	38,96	21,92
37	0,01	10324	30972	30972	150	0	60	328,15	52,05	3965,94	46,03	7,75
38	1	10324	30972	10324	150	40	180	288,15	42,90	5033,65	42,88	19,10
39	0,01	30972	30972	30972	150	40	180	328,15	45,65	5981,47	133,89	17,22
40	0,01	30972	30972	10324	150	0	60	288,15	53,42	3193,98	138,83	47,79

41	1	30972	92916	10324	150	40	180	328,15	49,09	5902,73	143,40	23,76
42	0,01	10324	30972	10324	150	0	180	328,15	55,80	5345,26	42,90	12,43
43	1	30972	30972	10324	450	40	180	288,15	55,93	4299,19	49,06	27,33
44	1	30972	30972	10324	450	0	180	288,15	55,66	4211,19	49,14	28,34
45	0,01	10324	92916	30972	450	40	180	328,15	64,81	5785,76	40,55	27,47
46	0,01	30972	30972	30972	450	0	180	288,15	48,32	4817,16	53,46	12,14
47	1	10324	92916	10324	150	0	60	328,15	41,82	3991,96	42,97	11,84
48	0,505	20648	61944	10324	300	20	120	308,15	53,02	4202,51	45,53	15,78
49	0,01	30972	30972	30972	450	0	60	328,15	48,32	4067,03	55,22	44,90
50	1	10324	92916	10324	450	0	60	328,15	64,35	3819,64	39,06	17,61
51	0,01	30972	92916	30972	150	0	180	328,15	44,15	6140,82	134,10	13,70
52	0,01	30972	92916	30972	150	0	60	328,15	44,16	4483,38	138,26	48,56
53	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
54	1	10324	30972	10324	450	0	180	288,15	64,37	4722,02	38,97	14,67
55	0,01	30972	92916	30972	450	0	180	288,15	48,30	5065,06	53,44	9,81
56	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
57	0,01	10324	30972	30972	150	0	180	288,15	52,05	5182,65	45,98	13,07
58	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
59	0,01	10324	30972	10324	150	40	180	288,15	57,95	5033,54	42,88	17,55
60	1	10324	92916	30972	150	40	180	328,15	35,35	5901,02	46,02	25,51
61	0,01	30972	30972	10324	150	40	60	328,15	54,63	4060,06	139,66	38,86
62	0,01	30972	30972	30972	150	0	180	328,15	44,16	5893,00	134,11	15,55
63	1	30972	30972	10324	150	0	60	288,15	48,04	3194,26	138,76	48,02
64	1	30972	30972	10324	150	40	60	328,15	48,35	4065,06	138,09	44,17
65	0,505	20648	61944	20648	450	20	120	308,15	53,23	4320,12	45,79	16,10
66	1	30972	92916	30972	150	0	60	328,15	35,53	4483,38	138,26	48,56
67	0,01	30972	30972	10324	450	40	180	328,15	60,26	5227,57	49,09	18,42
68	0,01	10324	30972	30972	450	0	180	328,15	63,32	5451,54	40,50	15,72
69	0,01	30972	30972	10324	450	0	60	328,15	59,43	3564,18	49,81	43,89
70	1	30972	30972	30972	150	40	180	328,15	35,88	5983,82	133,16	19,53
71	1	10324	92916	30972	450	40	60	288,15	56,31	3758,59	40,56	24,75
72	0,01	30972	30972	10324	150	0	180	288,15	54,09	4786,12	145,09	21,92
73	0,01	30972	30972	30972	450	40	60	288,15	49,66	3328,53	54,04	38,94
74	0,01	10324	92916	30972	150	40	180	288,15	54,50	5517,02	46,02	23,76
75	1	10324	92916	30972	450	40	180	288,15	56,31	5358,88	40,55	28,68
76	1	10324	92916	30972	450	0	60	288,15	34,01	3829,65	46,04	11,35
77	0,505	20648	30972	20648	300	20	120	308,15	45,23	4336,24	47,79	13,71
78	1	30972	92916	10324	450	40	180	288,15	55,95	4543,25	49,10	23,55
79	1	10324	30972	10324	450	0	180	328,15	64,37	5173,28	38,97	14,67
80	0,01	10324	92916	30972	150	0	60	328,15	52,04	4213,52	46,05	9,81
81	1	30972	92916	30972	450	40	180	328,15	41,70	6031,93	53,32	15,63
82	1	10324	92916	30972	150	40	60	328,15	35,35	4300,71	46,03	19,39
83	1	10324	30972	10324	450	40	180	288,15	64,95	4809,65	38,95	22,78
84	0,01	10324	30972	30972	150	40	180	288,15	54,53	5269,64	45,97	18,77
85	1	10324	30972	10324	150	40	60	328,15	42,90	3832,14	42,89	14,62

86	0,01	10324	92916	10324	450	40	60	288,15	70,23	3454,90	39,05	24,43
87	0,01	30972	30972	10324	150	0	60	328,15	53,42	3969,76	138,83	47,79
88	0,01	10324	30972	10324	150	0	60	288,15	55,80	3345,39	42,96	9,20
89	0,01	30972	92916	10324	450	40	180	328,15	60,22	5473,22	49,17	18,21
90	1	10324	30972	30972	450	0	180	328,15	55,43	5451,62	40,50	15,72
91	0,01	30972	92916	30972	150	40	180	328,15	45,62	6228,98	133,93	16,08
92	0,01	10324	30972	10324	450	0	180	288,15	69,15	4721,83	38,97	14,84
93	1	10324	30972	30972	150	40	180	288,15	35,29	5269,74	45,97	20,45
94	0,01	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	52,29	4459,02	47,82	13,32
95	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	288,15	45,78	4120,35	47,82	13,88
96	0,01	10324	92916	10324	450	40	180	288,15	70,23	5055,31	39,04	28,01
97	0,01	30972	30972	30972	450	40	180	328,15	49,62	5778,42	53,33	13,40
98	0,01	10324	92916	30972	450	0	180	328,15	63,32	5698,63	40,56	21,28
99	1	30972	92916	30972	150	0	60	288,15	35,53	3736,61	138,26	48,56
100	0,01	30972	92916	10324	450	40	60	328,15	60,25	3899,10	49,50	33,48
101	1	30972	92916	10324	150	0	180	328,15	48,67	5815,61	143,20	23,47
102	0,01	30972	30972	30972	150	0	180	288,15	44,16	5154,20	134,11	15,55
103	0,01	10324	30972	10324	450	40	60	288,15	70,27	3208,91	38,96	18,67
104	0,01	30972	92916	30972	450	0	60	288,15	48,31	3445,31	55,26	44,91
105	0,01	30972	92916	10324	150	40	60	288,15	54,62	3530,34	140,05	37,43
106	1	30972	92916	30972	150	40	180	288,15	35,92	5492,71	133,28	17,43
107	1	30972	30972	10324	450	40	60	288,15	55,96	2723,75	49,42	43,08
108	1	30972	30972	10324	150	0	180	328,15	48,66	5569,01	142,90	28,15
109	0,01	30972	92916	30972	150	0	180	288,15	44,15	5402,02	134,10	13,70
110	0,01	30972	30972	10324	150	40	180	328,15	55,16	5651,13	144,98	22,69
111	1	30972	92916	30972	450	40	60	328,15	41,74	4448,08	53,94	42,21
112	0,01	10324	30972	10324	450	40	180	328,15	70,27	5260,50	38,96	21,92
113	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
114	0,01	10324	92916	10324	450	0	180	328,15	69,14	5419,56	39,05	21,38
115	0,01	30972	92916	30972	150	40	60	328,15	45,04	4636,22	128,56	47,58
116	1	30972	30972	10324	150	40	180	328,15	49,03	5655,92	143,17	27,13
117	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
118	1	10324	30972	10324	450	0	60	328,15	64,37	3573,07	38,98	12,65
119	1	10324	92916	30972	150	0	180	288,15	34,01	5430,09	46,02	18,51
120	0,01	10324	92916	10324	150	0	60	288,15	55,79	3592,69	42,98	10,32
121	0,505	20648	61944	20648	300	20	60	308,15	45,79	3659,92	48,04	13,53
122	1	30972	92916	10324	150	40	180	288,15	49,09	5126,75	143,40	23,76
123	1	30972	92916	10324	150	0	60	328,15	47,99	4217,51	138,71	48,01
124	0,01	10324	92916	30972	450	40	180	288,15	64,81	5358,61	40,55	27,47
125	0,01	10324	30972	10324	450	0	180	328,15	69,15	5173,13	38,97	14,84
126	1	30972	92916	10324	450	0	60	328,15	55,65	3812,14	49,90	44,09
127	1	10324	92916	10324	450	40	180	288,15	65,02	5055,77	39,04	28,81
128	0,01	30972	92916	10324	150	0	180	288,15	54,08	5034,06	145,06	18,14
129	1	30972	92916	30972	450	40	60	288,15	41,74	3585,99	539,44	42,21
130	1	30972	30972	30972	450	40	60	328,15	41,72	4201,61	53,88	42,68

131	0,01	30972	92916	30972	450	40	60	288,15	49,63	3573,55	54,13	38,50
132	0,01	30972	92916	30972	450	40	180	288,15	49,59	5153,83	53,37	12,95
133	1	30972	30972	30972	150	40	180	288,15	35,88	5245,59	133,16	19,53
134	0,01	10324	92916	10324	150	40	180	288,15	57,91	5280,33	42,95	23,46
135	0,01	10324	30972	30972	450	40	180	288,15	64,84	5111,73	40,50	22,35
136	1	10324	92916	10324	450	40	180	328,15	65,02	5507,16	39,04	28,81
137	0,01	10324	30972	30972	150	40	60	328,15	54,53	4053,08	45,99	11,68
138	1	10324	30972	30972	450	40	60	328,15	56,26	3938,68	40,50	20,32
139	1	30972	92916	10324	450	40	60	288,15	55,98	2969,04	49,48	41,48
140	1	30972	30972	30972	450	40	60	288,15	41,72	3339,74	53,88	42,68
141	0,01	30972	30972	30972	450	40	180	288,15	49,62	4907,63	53,33	13,40
142	1	30972	30972	30972	150	0	180	328,15	35,37	5897,64	132,76	20,80
143	0,505	10324	61944	20648	300	20	120	308,15	55,21	4476,75	41,36	20,16
144	0,01	30972	30972	10324	450	40	180	288,15	60,26	4271,77	49,09	18,42
145	1	30972	30972	10324	450	0	180	328,15	55,66	5161,20	49,14	28,34
146	0,01	30972	92916	10324	450	40	180	288,15	60,22	4517,13	49,17	18,21
147	0,01	10324	92916	10324	150	40	180	328,15	57,91	5679,30	42,95	23,46
148	1	10324	92916	30972	150	0	180	328,15	34,01	5814,03	46,02	18,51
149	1	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	41,88	4459,60	47,82	13,92
150	1	10324	30972	30972	150	40	180	328,15	35,29	5653,57	45,97	20,45
151	0,505	20648	61944	20648	300	20	180	308,15	45,78	5259,78	47,80	16,87
152	0,01	10324	92916	30972	150	0	60	288,15	52,04	3829,50	46,05	9,81
153	1	30972	30972	10324	150	0	60	328,15	48,04	3970,00	138,76	48,02
154	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
155	0,01	10324	92916	10324	150	0	180	288,15	55,79	5193,29	42,95	17,45
156	0,01	10324	92916	30972	150	0	180	328,15	52,04	5814,00	46,02	17,96
157	0,01	30972	30972	10324	450	40	60	328,15	60,29	3656,70	49,41	36,86
158	0,01	10324	30972	30972	150	40	60	288,15	54,53	3669,18	45,99	11,68
159	0,01	30972	30972	10324	450	40	60	288,15	60,29	2710,24	49,41	36,86
160	0,01	30972	30972	10324	150	0	180	328,15	54,09	5562,85	145,09	21,92
161	0,01	30972	30972	10324	150	40	180	288,15	55,16	4874,62	144,98	22,69
162	0,01	30972	92916	10324	150	0	180	328,15	54,08	5810,77	145,06	18,14
163	1	10324	30972	30972	150	40	60	288,15	35,29	3669,40	45,98	14,84
164	1	10324	30972	30972	450	0	60	328,15	55,43	3851,29	40,52	12,02
165	1	30972	92916	30972	150	40	60	328,15	35,10	4637,78	128,21	48,26
166	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
167	1	30972	30972	30972	450	40	180	328,15	41,68	5785,61	53,29	17,25
168	0,505	20648	61944	30972	300	20	120	308,15	42,75	4611,78	49,18	13,11
169	0,01	10324	30972	10324	450	0	60	328,15	69,15	3572,60	38,98	11,79
170	1	30972	92916	10324	450	0	180	288,15	55,62	4454,97	49,20	23,96
171	0,01	10324	92916	30972	450	40	60	288,15	64,81	3758,13	40,57	22,63
172	1	30972	30972	30972	450	40	180	288,15	41,68	4916,87	53,29	17,25
173	1	30972	92916	10324	150	40	60	288,15	48,41	3536,65	138,40	43,00
174	0,505	20648	61944	20648	150	20	120	308,15	38,15	4596,58	75,14	13,02
175	0,01	30972	30972	30972	450	0	180	328,15	48,32	5688,34	53,46	12,14

176	0,01	30972	92916	10324	150	0	60	288,15	53,39	3441,28	138,82	47,65
177	0,01	10324	30972	30972	450	0	60	288,15	63,32	3423,83	40,52	10,84
178	0,01	30972	30972	30972	150	0	60	288,15	44,18	3488,48	138,29	48,57
179	1	30972	92916	30972	450	0	180	328,15	41,25	5944,93	53,40	15,35
180	1	30972	30972	10324	450	40	180	328,15	55,93	5249,20	49,06	27,33
181	1	30972	92916	30972	450	0	60	328,15	41,25	4315,28	55,26	44,91
182	0,01	30972	30972	10324	150	40	60	288,15	54,63	3284,80	139,66	38,86
183	0,01	30972	92916	10324	450	0	60	328,15	59,41	3811,54	49,90	43,65
184	0,01	30972	92916	10324	150	40	180	328,15	55,13	5898,13	145,05	21,38
185	0,01	30972	30972	10324	450	0	180	328,15	59,40	5140,74	49,19	19,36
186	1	10324	92916	10324	450	0	180	288,15	64,35	4968,32	39,05	21,08
187	0,01	10324	30972	10324	150	0	180	288,15	55,80	4946,39	42,90	12,43
188	1	30972	92916	10324	150	0	60	288,15	47,99	3441,73	138,71	48,01
189	0,01	10324	30972	30972	450	0	60	328,15	63,32	3850,98	40,52	10,84
190	1	30972	92916	30972	150	0	180	328,15	35,38	6144,40	133,02	17,95
191	0,01	30972	92916	30972	150	40	180	288,15	45,62	5490,39	133,93	16,08
192	0,01	10324	92916	30972	450	0	60	288,15	63,32	3670,81	40,58	15,40
193	0,01	10324	92916	10324	450	40	60	328,15	70,23	3906,43	39,05	24,43
194	1	30972	30972	30972	150	40	60	288,15	35,09	3652,71	128,21	48,29
195	1	10324	30972	10324	150	0	180	288,15	41,83	4946,43	42,89	12,64
196	1	10324	92916	10324	150	40	180	328,15	43,00	5679,42	42,95	25,11
197	0,01	10324	92916	10324	150	0	180	328,15	55,79	5592,31	42,95	17,45
198	0,01	10324	92916	10324	450	40	180	328,15	70,23	5506,79	39,04	28,01
199	0,01	30972	30972	30972	450	0	60	288,15	48,32	3196,91	55,22	44,90
200	0,01	10324	92916	30972	450	0	60	328,15	63,32	4098,10	40,58	15,40
201	1	30972	30972	30972	150	0	60	288,15	35,56	3488,48	138,29	48,57
202	1	30972	92916	10324	150	40	60	328,15	48,41	4311,42	138,40	43,00
203	1	10324	92916	10324	150	0	60	288,15	41,82	3592,90	42,97	11,84
204	0,01	10324	30972	10324	150	0	60	328,15	55,80	3744,40	42,96	9,20
205	1	10324	30972	10324	150	0	60	288,15	41,83	3345,73	42,94	10,06
206	1	10324	92916	30972	450	40	180	328,15	56,31	5785,97	40,55	28,68
207	1	10324	92916	30972	450	0	180	328,15	55,41	5698,75	40,56	21,31
208	0,01	10324	92916	10324	450	0	60	328,15	69,14	3819,11	39,06	17,00
209	0,01	10324	30972	10324	150	40	180	328,15	57,95	5432,34	42,88	17,55
210	0,01	10324	92916	30972	150	40	180	328,15	54,50	5900,93	46,02	23,76
211	0,505	20648	92916	20648	300	20	120	308,15	45,79	4582,58	47,85	14,46
212	1	30972	30972	10324	450	0	60	328,15	55,68	3564,40	49,81	44,10
213	0,01	10324	92916	10324	450	0	60	288,15	69,14	3367,49	39,06	17,00
214	0,01	10324	30972	30972	150	0	180	328,15	52,05	5566,54	45,98	13,07
215	0,01	10324	30972	30972	150	40	180	328,15	54,53	5653,49	45,97	18,77
216	1	10324	30972	30972	150	0	60	288,15	34,02	3582,17	46,01	8,66
217	1	30972	30972	10324	150	0	180	288,15	48,66	4793,13	142,90	28,15
218	1	30972	92916	30972	450	40	180	288,15	41,70	5162,87	53,32	15,63
219	1	30972	30972	30972	450	0	60	288,15	41,27	3196,92	55,22	44,90
220	1	10324	92916	10324	150	0	180	328,15	41,82	5592,35	42,95	17,83

221	1	10324	92916	30972	150	40	60	288,15	35,35	3916,77	46,03	19,39
222	0,01	30972	92916	10324	450	0	60	288,15	59,41	2865,24	49,90	43,65
223	1	10324	92916	10324	450	0	60	288,15	64,35	3368,15	39,06	17,61
224	0,01	30972	30972	10324	450	0	60	288,15	59,43	2617,82	49,81	43,89
225	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
226	1	10324	30972	30972	150	0	60	328,15	34,02	3966,12	46,01	8,66
227	1	10324	92916	30972	150	0	60	288,15	34,01	3829,65	46,04	11,35
228	1	30972	30972	10324	450	40	60	328,15	55,96	3667,34	49,42	43,08
229	0,01	10324	30972	30972	450	40	60	328,15	64,84	3938,30	40,51	17,70
230	0,01	30972	92916	10324	150	40	180	288,15	55,13	5121,52	145,05	21,38
231	0,01	10324	92916	10324	450	0	180	288,15	69,14	4967,99	39,05	21,38
232	0,01	10324	92916	30972	450	40	60	328,15	64,81	4185,33	40,57	22,63
233	1	10324	30972	30972	450	40	60	288,15	56,26	3511,70	40,50	20,32
234	1	30972	92916	10324	450	40	180	328,15	55,95	5493,95	49,10	23,55
235	0,01	30972	30972	30972	150	40	60	328,15	45,06	4388,77	128,50	47,70
236	1	30972	92916	30972	450	0	180	288,15	41,25	5076,12	53,40	15,35
237	1	10324	92916	30972	150	0	60	328,15	34,01	4213,64	46,04	11,35
238	0,01	30972	92916	30972	450	40	60	328,15	49,63	4437,82	54,13	38,50
239	1	10324	92916	10324	150	40	180	288,15	43,00	5280,47	42,95	25,11
240	1	10324	30972	10324	150	0	180	328,15	41,83	5345,29	42,89	12,64
241	1	10324	92916	30972	450	40	60	328,15	56,31	4185,71	40,56	24,75
242	1	30972	92916	10324	450	0	180	328,15	55,62	5405,65	49,20	23,96
243	1	30972	30972	30972	150	0	180	288,15	35,37	5159,48	132,76	20,80
244	1	10324	92916	10324	150	40	60	328,15	43,00	4079,12	42,96	20,00
245	0,01	30972	92916	10324	150	0	60	328,15	53,39	4217,11	138,82	47,65
246	0,01	10324	92916	10324	150	40	60	288,15	57,91	3679,86	42,96	17,07
247	0,505	20648	61944	20648	300	20	120	308,15	45,78	4459,28	47,82	13,88
248	0,01	30972	30972	10324	450	0	180	288,15	59,40	4185,35	49,19	19,36
249	0,505	30972	61944	20648	300	20	120	308,15	42,60	4548,46	66,12	22,77
250	0,01	30972	92916	30972	450	0	180	328,15	48,30	5936,27	53,44	9,81
251	1	10324	30972	10324	150	0	60	328,15	41,83	3744,69	42,94	10,06
252	1	30972	92916	10324	450	40	60	328,15	55,98	3913,08	49,48	41,48
253	1	10324	92916	10324	150	40	60	288,15	43,00	3680,13	42,96	20,00
254	0,01	10324	92916	10324	150	0	60	328,15	55,79	3991,78	42,98	10,32
255	0,01	10324	30972	30972	150	0	60	288,15	52,05	3581,96	46,03	7,75
256	0,01	30972	92916	30972	150	40	60	288,15	45,04	3898,64	128,56	47,58
257	0,01	10324	30972	30972	450	0	180	288,15	63,32	5024,48	40,50	15,72
258	1	10324	92916	30972	450	0	180	288,15	55,41	5271,58	40,56	21,31
259	0,505	20648	61944	20648	300	40	120	308,15	45,78	4593,00	47,81	16,33
260	0,01	10324	92916	30972	150	0	180	288,15	52,04	5430,05	46,02	17,96
261	1	10324	30972	30972	450	0	60	288,15	55,43	3424,20	40,52	12,02
262	1	10324	30972	30972	450	40	180	288,15	56,26	5111,95	40,49	23,60
263	1	10324	30972	30972	450	40	180	328,15	56,26	5538,90	40,49	23,60
264	1	30972	92916	10324	450	0	60	288,15	55,65	2866,01	49,90	44,09
265	1	10324	30972	30972	450	0	180	288,15	55,43	5024,57	40,50	15,72

266	1	10324	30972	30972	150	0	180	328,15	34,02	5566,56	45,97	13,43
267	0,01	10324	30972	10324	150	40	60	328,15	57,95	3831,88	42,90	11,57
268	1	10324	92916	30972	450	0	60	328,15	55,41	4098,40	40,57	16,40
269	1	30972	30972	30972	450	0	60	328,15	41,27	4067,04	55,22	44,90
270	0,01	30972	92916	30972	450	0	60	328,15	48,31	4315,27	55,26	44,91
271	0,01	30972	30972	30972	450	40	60	328,15	49,66	4192,40	54,04	38,94
272	0,01	30972	92916	10324	450	40	60	288,15	60,25	2951,42	49,50	33,48
273	0,01	10324	30972	30972	450	40	60	288,15	64,84	3511,25	40,51	17,70
274	0,01	30972	30972	30972	150	0	60	328,15	44,18	4235,29	138,29	48,57
275	0,01	10324	92916	30972	450	0	180	288,15	63,32	5271,42	40,56	21,28
276	1	10324	92916	10324	450	0	180	328,15	64,35	5419,81	39,05	21,08
277	1	10324	92916	10324	150	0	180	288,15	41,82	5193,35	42,95	17,83
278	1	10324	30972	10324	150	40	60	288,15	42,90	3433,32	42,89	14,62
279	1	10324	30972	10324	450	40	60	288,15	64,95	3209,59	38,96	20,69
280	0,01	30972	92916	10324	450	0	180	328,15	59,38	5386,93	49,20	15,19
281	0,01	10324	30972	10324	450	0	60	288,15	69,15	3121,21	38,98	11,79
282	0,01	30972	92916	10324	150	40	60	328,15	54,62	4305,88	140,05	37,43

De acuerdo con el análisis en Stat-Ease 360®, el modelo estadísticamente significativo para las cuatro respuestas R1, R2, R3 y R4 es el cuadrático. Se puede observar en la Tabla 6.8 un resumen del análisis de varianza (ANOVA), con los valores de R^2, R^2-ajustado, R^2-predicho y Precisión Adecuada para cada una de las respuestas.

Tabla 6.8 - Resumen del Análisis de Varianza para el modelo cuadrático para las respuestas analizadas – BSM2 modificado.

	R1: RemAg	**R2: ConE**	**R3: DQO,e**	**R4: NT,e**
R^2	0,9883	0,9990	0,9959	0,9701
R^2 - ajustado	0,9861	0,9988	0,9952	0,9645
R^2 - predicho	0,9818	0,9986	0,9917	0,9502
Precisión Adecuada	81,5584	303,3419	105,6006	46,9579

En la tabla anterior, se puede observar que los valores de R^2, R^2-ajustado y R^2-predicho son muy cercanos a 1 en todos los casos, lo que indica que los modelos adoptados son adecuados. Además, en los cuatro casos el valor de R^2-predicho está en acuerdo razonable con el de R^2-ajustado, es decir difieren en menos de 0,2. La precisión adecuada lograda es mucho mayor a 4 lo que indica una buena discriminación del modelo, y este se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño.

Para el análisis de los residuos, se seleccionaron los externamente estandarizados, ya que son más sensibles para detectar problemas que los estandarizados internamente (ver Figura6.20).

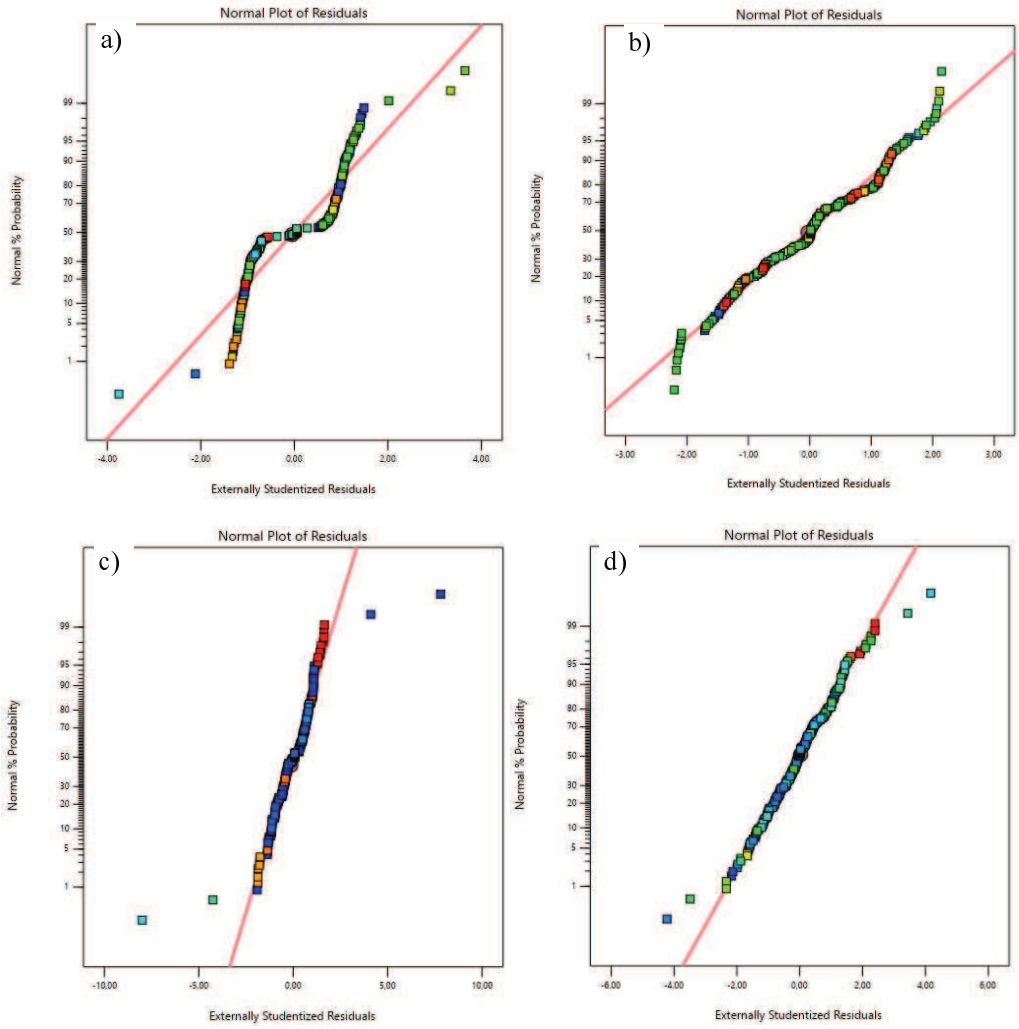


Figura 6.20 - Gráficos de residuos externamente estandarizados BSM2 modificado. a)Remoción de AgNPs, b)Consumo de Energía, c) DQO efluente, d) Nitrógeno Total efluente.

Como se puede observar en la Figura6.20, los residuos para las cuatro respuestas se distribuyen en torno a la diagonal de probabilidad normal, excepto para algunos valores que quedan más alejados. Esto indica que en general los modelos seleccionados son adecuados y se ajustan a los datos con una distribución normal de probabilidades.

Los factores e interacciones más significativas para cada respuesta se pueden observar en la Tabla 6.9, donde se detalla el valor de cada coeficiente para el modelo de regresión cuadrático obtenido del análisis de varianza (ANOVA), en términos de los factores codificados.

Tabla 6.9 - Coeficientes de regresión para el modelo cuadrático para las respuestas de interés, en términos de los factores codificados y sus *p-valores* correspondientes – BSM2modificado.

Factor	R1	*p-valor*	R2	*p-valor*	R3	*p-valor*	R4	*p-valor*
A-AgNPs	-4,55	< 0.0001	2,14	0,2517	-0,1318	0,4334	1,24	< 0.0001
B-Qin	-3,31	< 0.0001	-8,62	< 0.0001	26,13	< 0.0001	6,88	< 0.0001
C-Qintr	0,0121	0,8663	123,67	< 0.0001	0,028	0,868	0,8349	< 0.0001
D-Qr	-4,59	< 0.0001	178,33	< 0.0001	0,1468	0,3829	-0,5404	0,0002
E-Qw	5,66	< 0.0001	-135,56	< 0.0001	-22,56	< 0.0001	0,2814	0,0481
F-KLa1	0,5134	< 0.0001	47,44	< 0.0001	-0,3481	0,0393	1,22	< 0.0001
G-KLa3	0,0434	0,5449	800,01	< 0.0001	0,2264	0,179	-5,01	< 0.0001
H-Top	-0,0114	0,8731	311,97	< 0.0001	0,0058	1	-0,0129	1
AB	1,22	< 0.0001	1,46	0,4338	-0,1184	0,4834	0,5849	< 0.0001
AC	0,0211	0,7696	0,2656	0,887	-0,0005	0,9976	-0,0537	0,7061
AD	-0,8808	< 0.0001	-0,3475	0,8525	0,0412	0,8071	-0,2404	0,0922
AE	1,47	< 0.0001	1,33	0,4771	0,1089	0,5191	0,1644	0,2486
AF	-0,2181	0,0027	0,1512	0,9355	-0,0129	0,9391	0,257	0,072
AG	-0,0083	0,9086	0,4795	0,7975	-0,0503	0,7658	0,2217	0,1203
AH	-0,0115	0,8726	-0,4756	0,7991	0,0059	1	-0,013	1
BC	-0,0147	0,8385	-0,3579	0,8481	0,0102	0,9517	-1,63	< 0.0001
BD	-1,39	< 0.0001	47,65	< 0.0001	-1,01	< 0.0001	-0,4821	0,0008
BE	-2,77	< 0.0001	-52,36	< 0.0001	-20,26	< 0.0001	-1,89	< 0.0001
BF	-0,1599	0,027	4,4	0,0194	-0,3552	0,0362	-2,14	< 0.0001
BG	0,0668	0,3531	0,3639	0,8456	0,2265	0,1805	-7,43	< 0.0001
BH	0,0115	0,8726	104,81	< 0.0001	-0,0059	1	0,013	1
CD	0,0111	0,8777	0,4878	0,7941	-0,0161	0,9239	0,079	0,5791
CE	0,0092	0,8983	0,0614	0,9738	-0,0094	0,9556	0,1188	0,4041
CF	-0,0053	0,9414	-0,4455	0,8116	0,0151	0,9289	0,1367	0,3374
CG	-0,0108	0,8811	-0,3308	0,8595	0,0071	0,9666	-0,1008	0,4788
CH	-0,0115	0,8726	-0,2382	0,8986	0,0059	1	-0,013	1
DE	-0,3452	< 0.0001	38,18	< 0.0001	1,39	< 0.0001	-0,2838	0,047
DF	0,0341	0,6356	2,91	0,1204	-0,3385	0,0458	0,2434	0,0882
DG	-0,0317	0,6596	3,55	0,0584	-0,3518	0,038	-1,01	< 0.0001
DH	-0,0115	0,8726	-10,04	< 0.0001	0,0059	1	-0,013	1
EF	-0,0978	0,1748	-0,9296	0,619	0,246	0,1459	0,0867	0,5428
EG	-0,0729	0,3111	-2,79	0,1368	-0,4395	0,0097	-0,0018	0,99
EH	-0,0115	0,8726	24,54	< 0.0001	0,0059	1	-0,013	1
FG	0,0328	0,6486	-3,79	0,0437	0,3479	0,0402	0,6207	< 0.0001
FH	0,0115	0,8726	-0,0103	0,9956	-0,0059	1	0,013	1
GH	0,0115	0,8726	0,5171	0,7821	-0,0059	1	0,013	1
A^2	1,4	0,0669	0,7581	0,9695	0,3128	0,8611	-0,1639	0,9134
B^2	3,22	< 0.0001	54,05	0,0067	6,23	0,0006	7,68	< 0.0001
C^2	-0,1738	0,8196	0,8581	0,9654	0,3128	0,8611	0,3011	0,8417

D^2	2,2	0,0042	-51,41	0,0099	-0,1522	0,9322	0,6611	0,6611
E^2	-0,1699	0,8235	-0,1396	0,9944	12,96	< 0.0001	0,7689	0,6101
F^2	-0,4738	0,5342	90,63	< 0.0001	0,3178	0,8589	0,1811	0,9044
G^2	0,1012	0,8943	1,3	0,9477	0,4128	0,8174	1,42	0,348
H^2	0,0962	0,8995	-19,93	0,3145	0,3128	0,8611	0,0961	0,9492

Los *p-valores* menores de 0,0500 indican qué términos del modelo son significativos. Para la respuesta 'R1: RemAg', los términos A, B, D, E, F, AB, AD, AE, AF, BD, BE, BF, DE, B^2 y D^2 son significativos. Para la respuesta 'R2: ConE' los términos B, C, D, E, F, G, H, BD, BE, BF, BH, DE, DH, EH, FG, B^2, D^2 y F^2 son significativos. Para la respuesta 'R3: DQO,e' los términos B, E, F, BD, BE, BF, DE, DF, DG, EG, FG, B^2 y E^2 son significativos. Y para la respuesta 'R4: NT,e' los términos A, B, C, D, E, F, G, AB, BC, BD, BE, BF, BG, DE, DG, EFy B^2son significativos.

En las Figuras 6.21 a 6.28 se muestran los gráficos de perturbaciones e interacciones más significativas para cada respuesta. En los gráficos de interacciones el ancho de las bandas visualizadas depende del intervalo de confianza del 95% para cada caso.

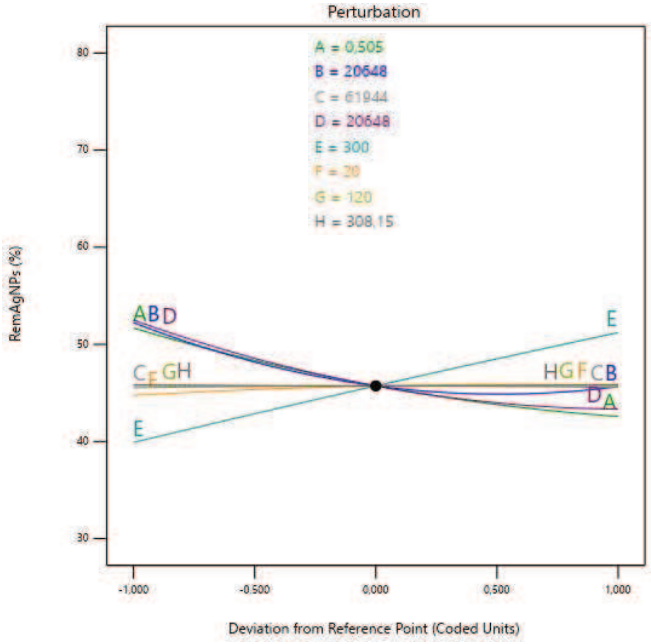


Figura 6.21 - Gráfico de perturbaciones para R1 en modelo BSM2 modificado.

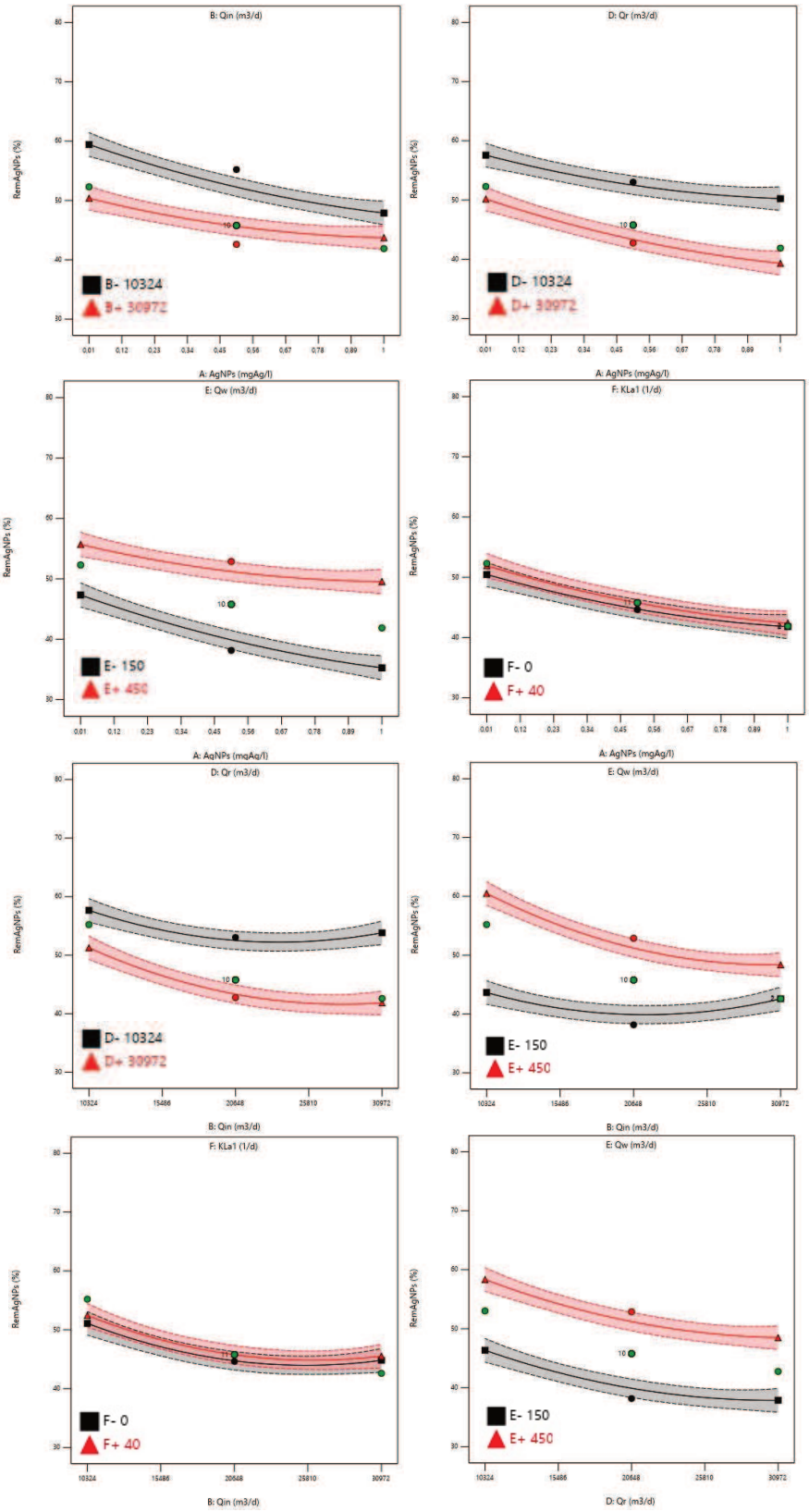


Figura 6.22 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) AD, c) AE, d) AF, e) BD, f) BE, g) BF y h) DE, para la respuesta 'R1: Remoción de AgNPs' en el modelo BSM2 modificado.

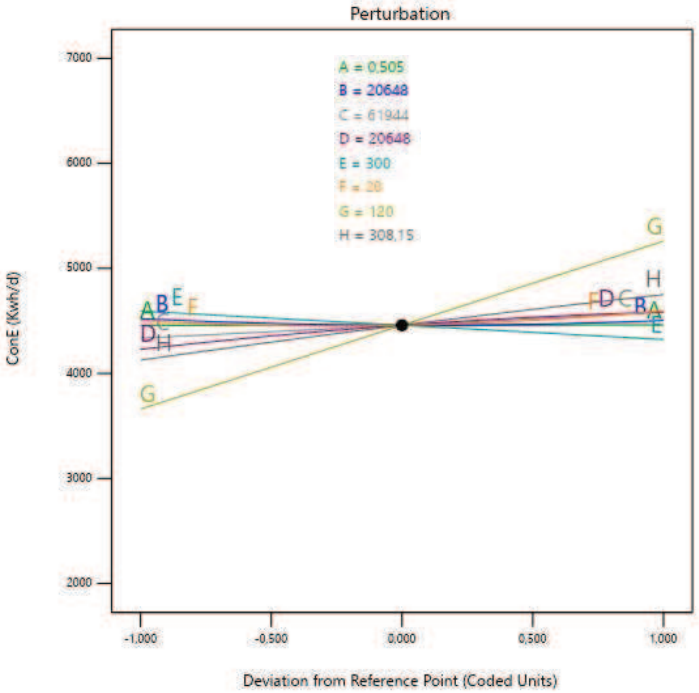


Figura 6.23 - Gráfico de perturbaciones para R2 en modelo BSM2 modificado.

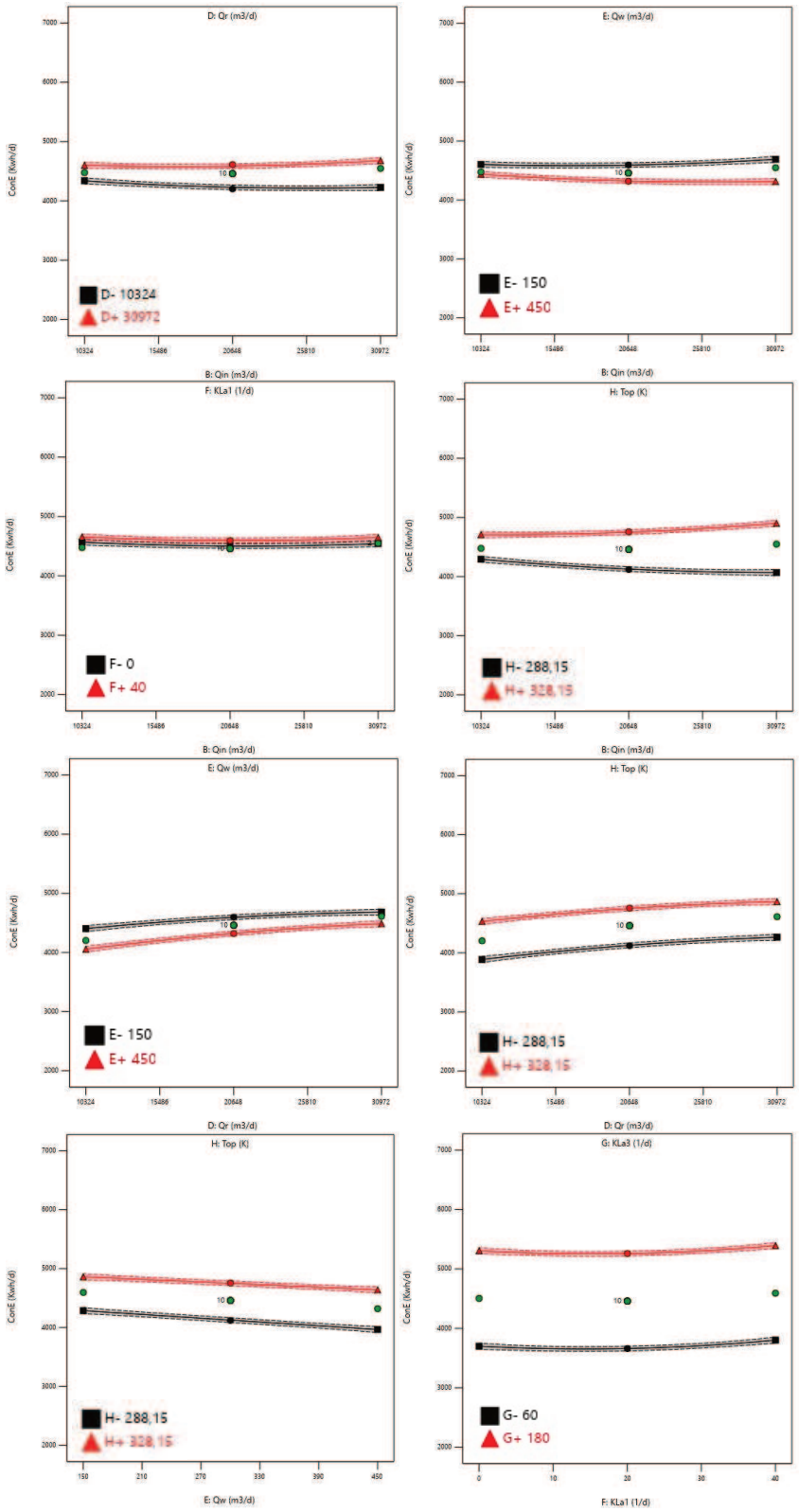


Figura 6.24 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) BD, b) BE, c) BF, d) BH, e) DE, f) DH, g) EH y h) FG, para la respuesta 'R2: ConE' en el modelo BSM2 modificado.

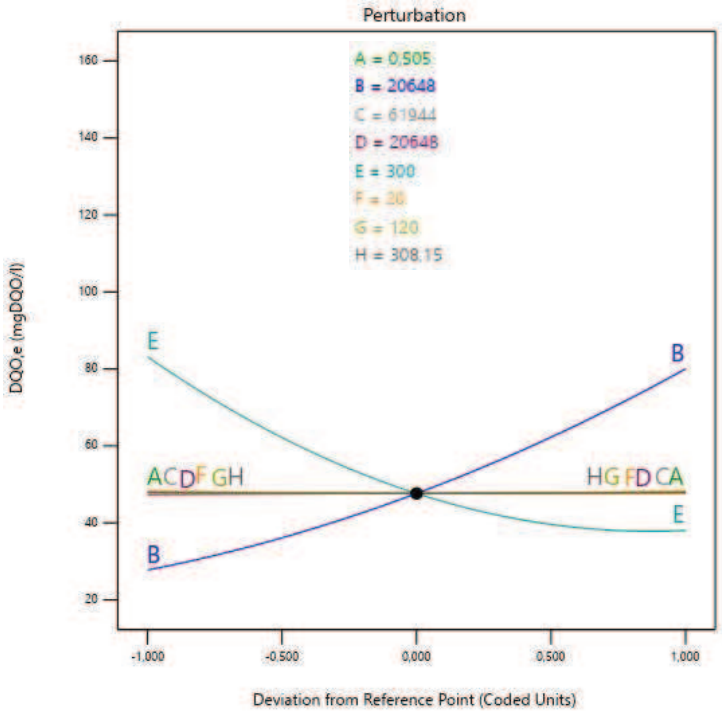


Figura 6.25 - Gráfico de perturbaciones para R3: DQO, en el modelo BSM2 modificado.

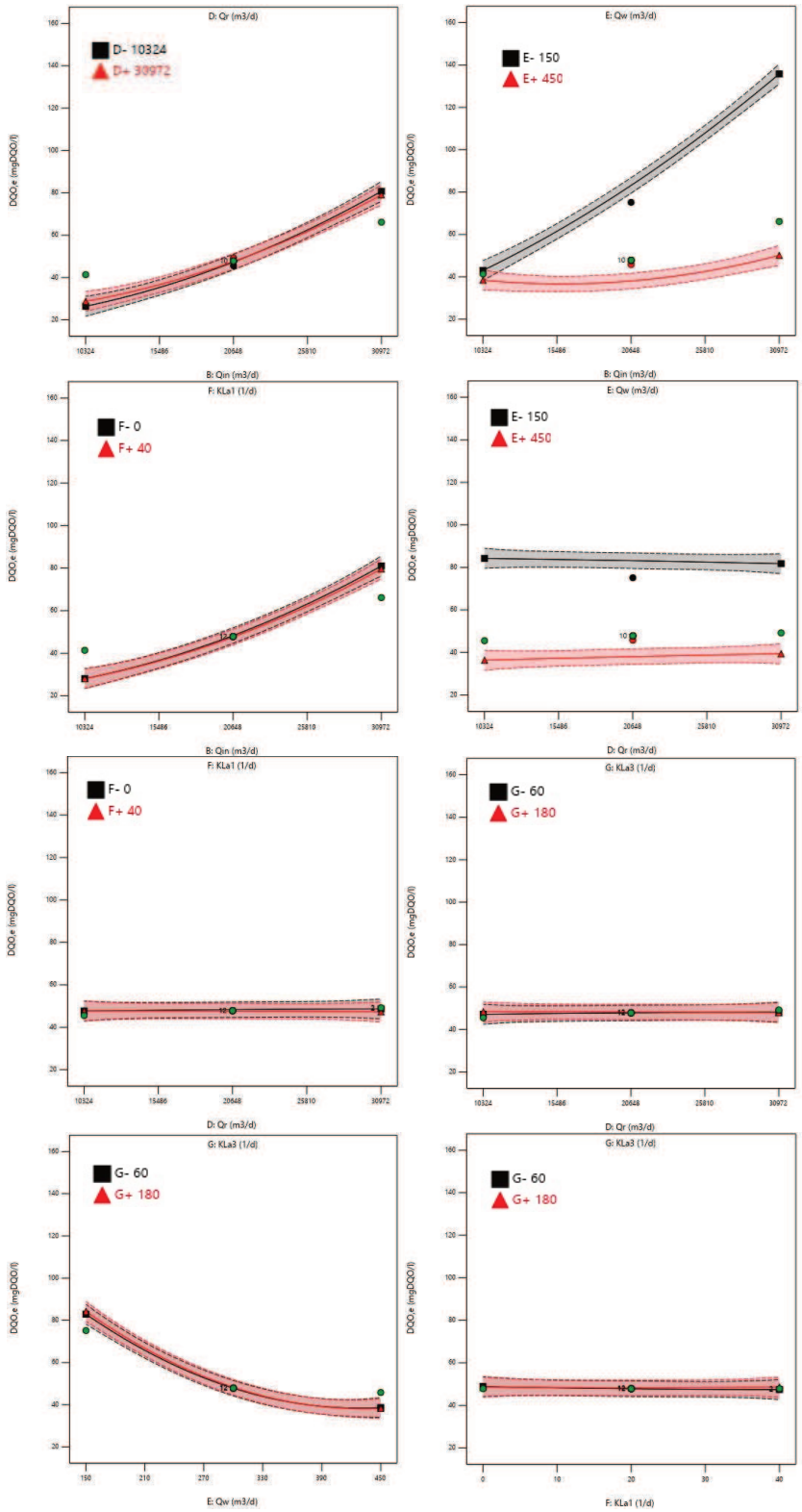


Figura 6.26 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) BD, b) BE, c) BF, d) DE, e) DF, f) DG, g) EG y h) FG, para la respuesta 'R3: DQO,e' en el modelo BSM2 modificado.

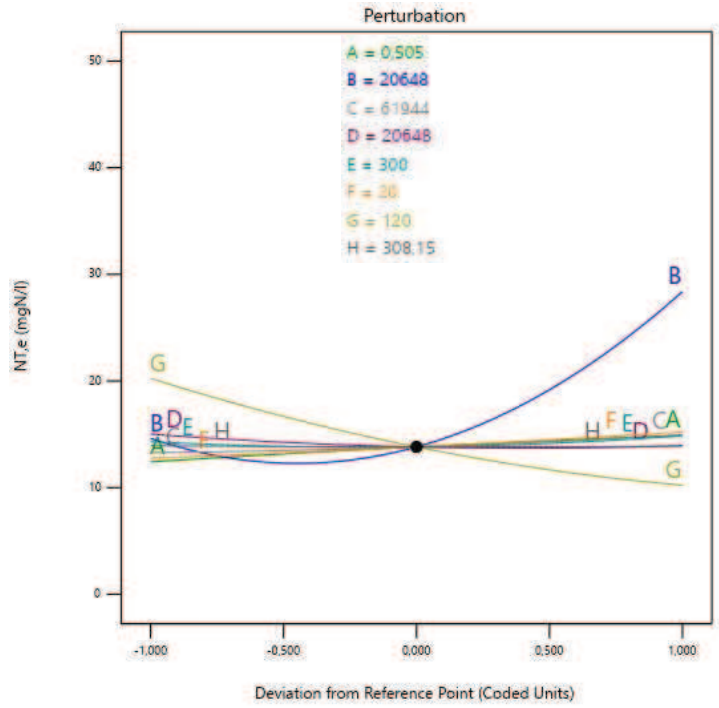


Figura 6.27 - Gráfico de perturbaciones para R4: NT, en el modelo BSM2 modificado.

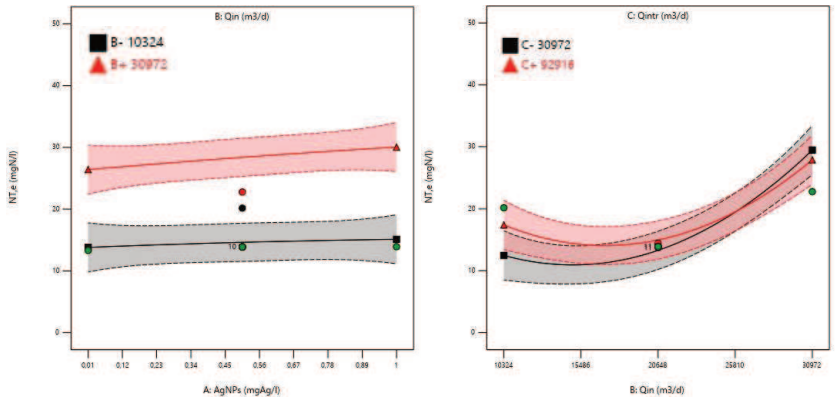


Figura 6.28 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) BC, c) BD, d) BE, e) BF, f) BG, g) DE, h) DG e i) EF, para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM2 modificado.

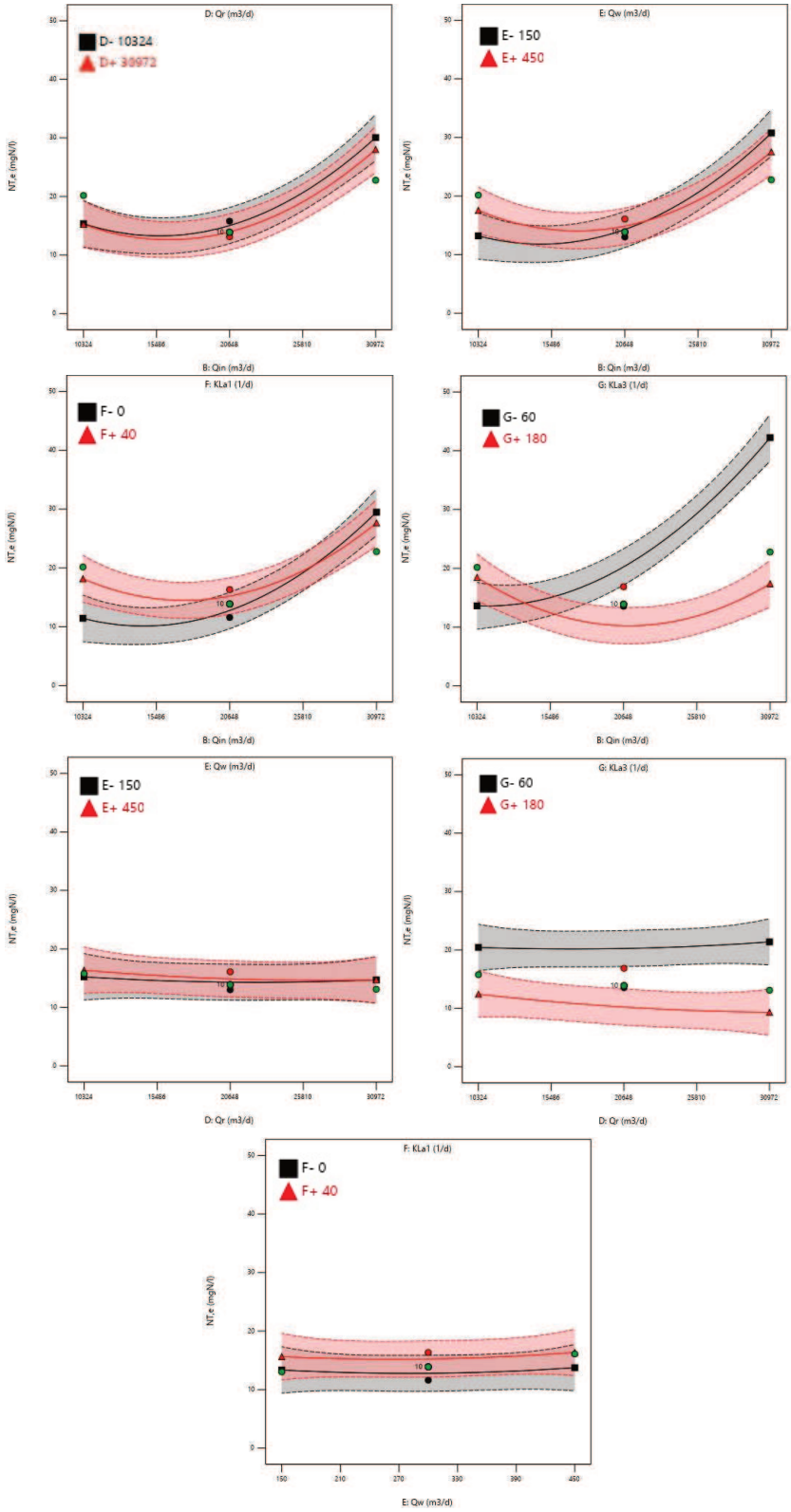


Figura 6.28 - Gráficos de las interacciones más significativas entre los factores: a) AB, b) BC, c) BD, d) BE, e) BF, f) BG, g) DE, h) DG e i) EF, para la respuesta 'R4: NT,e' en el modelo BSM2 modificado. (Continuación).

6.3.2.1 Optimización de las respuestas

Al igual que para BSM1 modificado, se aplicó una optimización numérica al conjunto de datos de la RSM para obtener el nivel de los factores que maximicen la función de deseabilidad, conformada por las cuatro respuestas estudiadas que cumplen con las restricciones asignadas.

Asimismo, se optimizaron los mismos cuatro (4) escenarios de concentración de AgNPs, que con el modelo BSM1 modificado. Como restricciones para los mismos, se estableció que la Remoción de AgNPs se maximizara y el Consumo de Energía se minimizara dentro de sus rangos explorados (2617,82 a 6231,02 kWh/d), la concentración de DQO en el efluente se limitó como máximo a 75 mg/l (Rodríguez Bormioli *et al*., 2018), la concentración de Nitrógeno Total en el efluente se limitó en 30 mg/l (Rodríguez-Bormioli *et al*., 2018).

Al igual que con el modelo BSM1, aquí solo se muestra la optimización numérica y gráfica para el Escenario 2, que corresponde con el valor de 0,1 mg Ag/l. Los resultados de las optimizaciones numéricas y gráficas para los Escenarios 1, 3 y 4 se pueden encontrar en el Anexo.

Se realizaron dos optimizaciones numéricas por escenario, una con el caudal de ingreso que podía variar dentro del rango estudiado, denominada A (ver Figura 6.29), y otra en la cual se fijó el caudal de entrada en 20648 m^3/d (funcionamiento estándar, Alex *et al*., 2009b) denominada B (ver Figura 6.30), para evaluar las respuestas en condiciones estándares de funcionamiento del modelo de planta BSM2. Todas las respuestas fueron optimizadas con el mismo nivel de importancia (nivel 3).

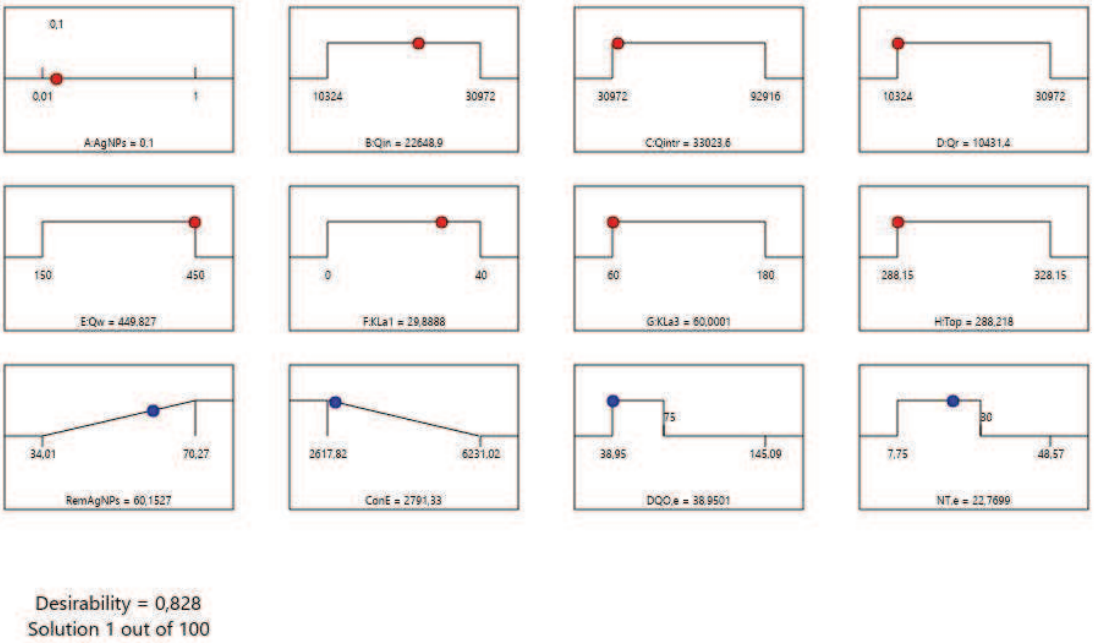


Figura 6.29 - Optimización numérica para el Escenario 2-A., para el modelo BSM2 modificado. AgNPs 0,1 mg/L, Qin: libre. Deseabilidad: 0,828.

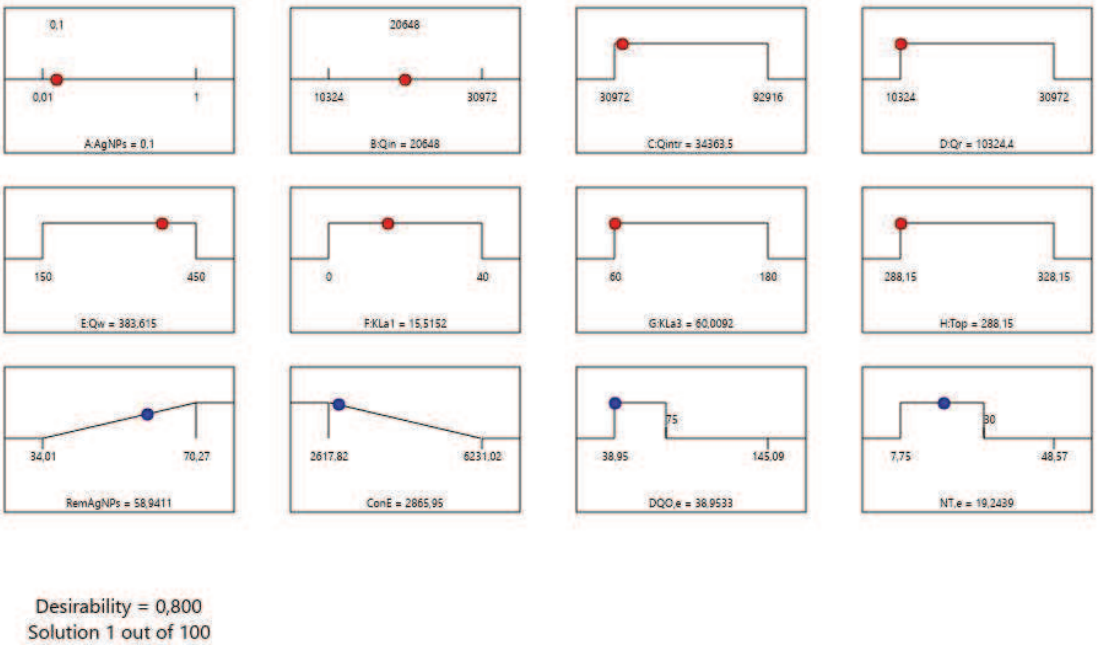


Figura 6.30 - Optimización numérica para el Escenario 2-B para el modelo BSM2 modificado AgNPs 0,1 mg/L, Qin 20648 m^3/d. Deseabilidad: 0,800.

Es necesario verificar que la predicción de las respuestas concuerde con la simulación del modelo BSM2 modificado llevada a cabo en MATLAB/Simulink®. Los resultados de las respuestas obtenidas mediante la metodología RSM y los valores derivados de la simulación, se presentan en la Tabla6.10 Se destaca que, al igual que en el modelo BSM1, la predicción es buena para el consumo de energía y la remoción de AgNPs. Pero tiene diferencias a la hora de predecir las concentraciones de DQO (~15-16 %) y nitrógeno total en el efluente (~12-23 %). Subestima la DQO y sobrestima el NT.

Tabla 6.10 - Comparación de los resultados de la optimización numérica, respecto a la simulación del modelo BSM2 modificado.

Factores	**E2-A**			**E2-B**		
AgNPs	0,1			0,1		
Qin	22648,9			20648		
Qintr	33023,6			34363,.5		
Qr	10431,4			10324,4		
Qw	449,827			383,615		
KLa1	29,8888			15,5152		
KLa3	60,0001			60,0092		
Top	288,218			288,15		
Respuestas	**RSM**	**BSM2m**	**%**	**RSM**	**BSM2m**	**%**
RemAg	60,1527	61,7035	2,5781	58,9411	60,1937	2,1252
ConE	2791,33	2776,4542	0,5329	2865,95	2979,2915	3,9548
DQO	38,9501	45,3649	16,4693	38,9533	44,6841	14,7120
NT	22,7699	19,8351	12,8889	19,2439	14,6976	23,6246

En la Figura 6.31 se observan los gráficos de zonas óptimas que cumplen con las restricciones impuestas, para los factores C: Qintr y D: Qr. En la misma se mantienen fijos A: AgNPs en 0,1 mg Ag/l, B en 20648 m^3/d (caudal de funcionamiento estándar de la planta BSM2) y H: T_op = 308,15 K (35°C, régimen mesofílico). En todos los gráficos las áreas óptimas son limitadas, en las Figuras 6.31.a, 6.31.b, 6.31.c y6.31.d el factor E: Qw = 450 m^3/d; en la Figura 6.31.a G: K_La3 = 60 y en la Figura 6.31.b es de 120 1/d. Se visualiza que el área ya pequeña en la Figura 6.31.a disminuye aún más en laFigura 6.31.b, quedando limitada prácticamente al valor de Qintr de funcionamiento estándar (61944 m^3/d) y el valor mínimo evaluado para Qr. Cuando se cambia el valor de F: K_La1 y se pasa de 0 1/d en la Figura 6.31.b a 20 1/d en la Figura 6.31.c, aumenta el área óptima. Pero si se incrementa aún más el valor de F: K_La1 a 40 1/d, en la Figura 6.31.d, el incremento del área es prácticamente imperceptible. La mayor área óptima se encontró con los valores del gráfico de la Figura 6.31.d. En Figura 6.31.e se muestra a partir de qué valor de E: Qw se comienza a visualizar algún área de operación posible para cumplir con las restricciones.

La Figura 6.32 muestra los gráficos para los factores C: Qintr y D: Qr, al igual que la Figura 6.31, sólo que aquí se fijó el caudal de ingreso B: Qin en 10324 m^3/d (menor valor que puede tomar de acuerdo al espacio evaluado), A: AgNPs en 0,1 mgAg/l, F: K_La1 en 40 1/d y G: K_La3 en 120 1/d. En Figura 6.32.a con E: Qw de 450 m^3/d (lo que había arrojado el área mayor para las condiciones en la Figura 6.31), se observa que, con este caudal menor, el área óptima es todo el rango evaluado para ambos factores C y D. Además de B: Qin como un factor sensible, se puede observar cómo al variar E: Qw, el área comienza a disminuir para Qw de 356 m^3/d, en Figura 6.32.b, y se reduce notablemente en Figura 6.32.c, para un Qw de 345 m^3/d, llegando a un mínimo en Figura 6.32.d con Qw de 243 m^3/d. Las variaciones de G: K_La3 y H: Top no alteraron de manera notable las áreas óptimas. Aunque sí la variación de F: K_La1, como se vio con B: Qin de 20648 m^3/d.

En el gráfico Figura 6.33.a sólo se ve un área extremadamente pequeña, cuyas magnitudes rondan el valor del caudal de reciclo interno estándar de BSM2 (Alex *et al.*, 2009b), 61944 m^3/d, y el máximo valor de caudal de rechazo desde el sedimentador, 450 m^3/d. La curva que se alcanza a ver corresponde a remoción de AgNPs del 60%.

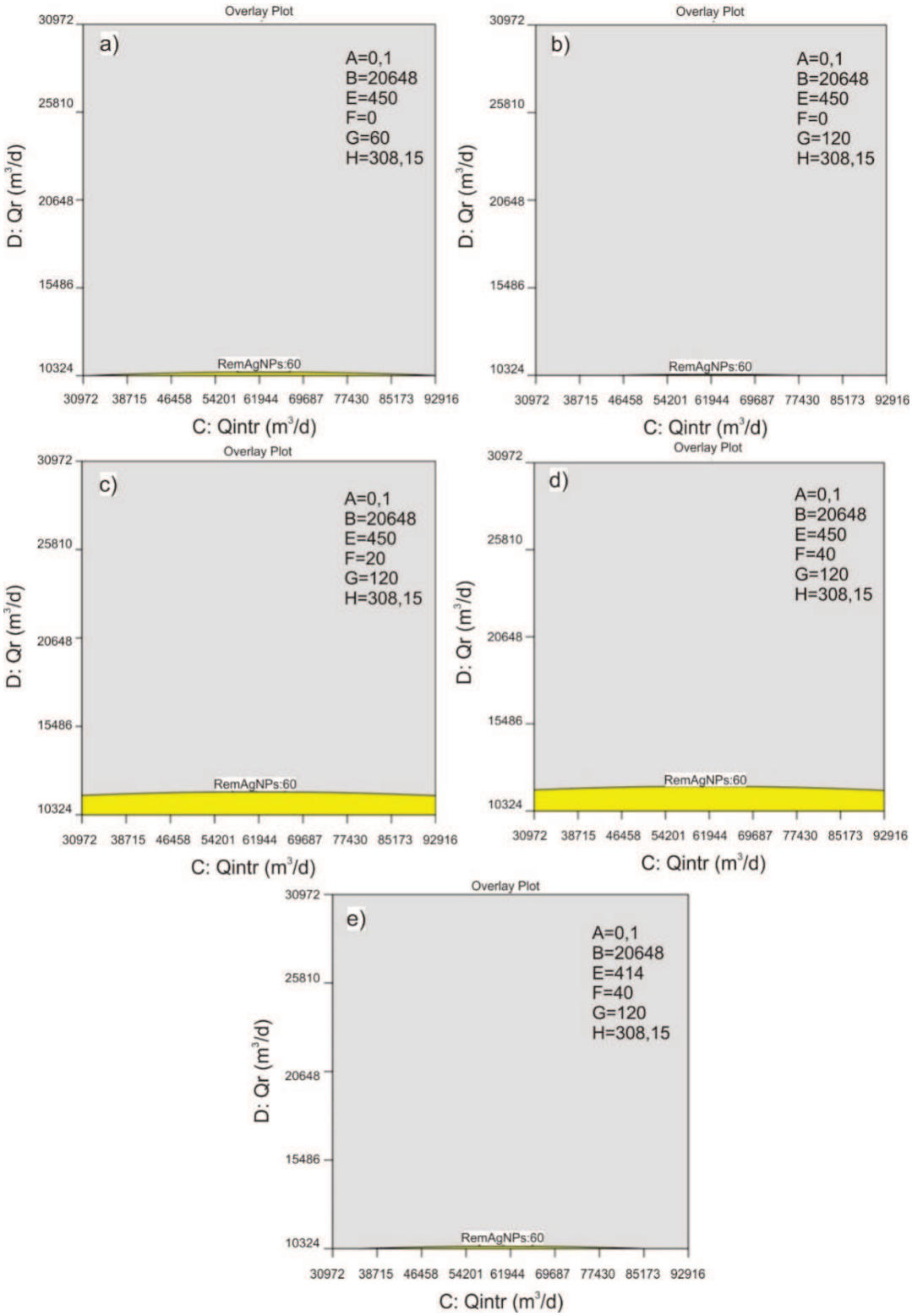


Figura 6.31 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) E: 450 m^3/d, F: 20 1/d, G: 120 1/d, d) E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) E: 414 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d.

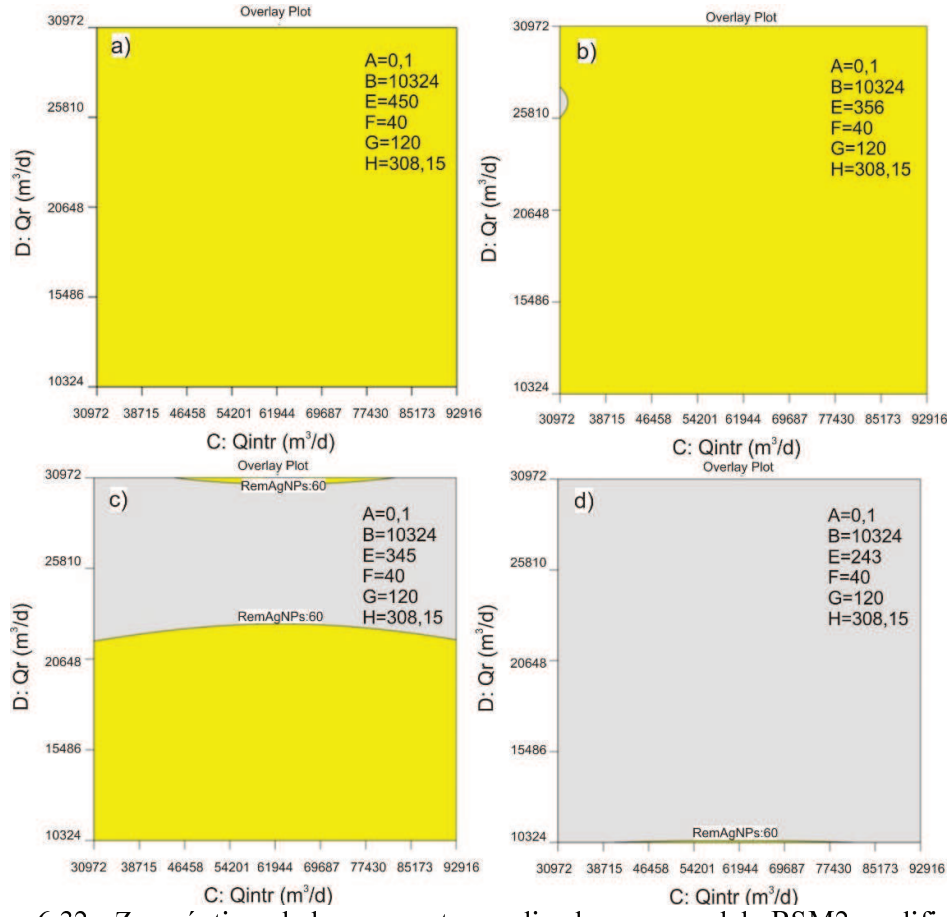


Figura 6.32 - Zona óptima de las respuestas analizadas para modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,1 mgAg/L, B: 10324 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d H: 308,15 K. En a) E: 450 m^3/d, b) E: 356 m^3/d, c) E: 345 m^3/d, d) E: 234m^3/d.

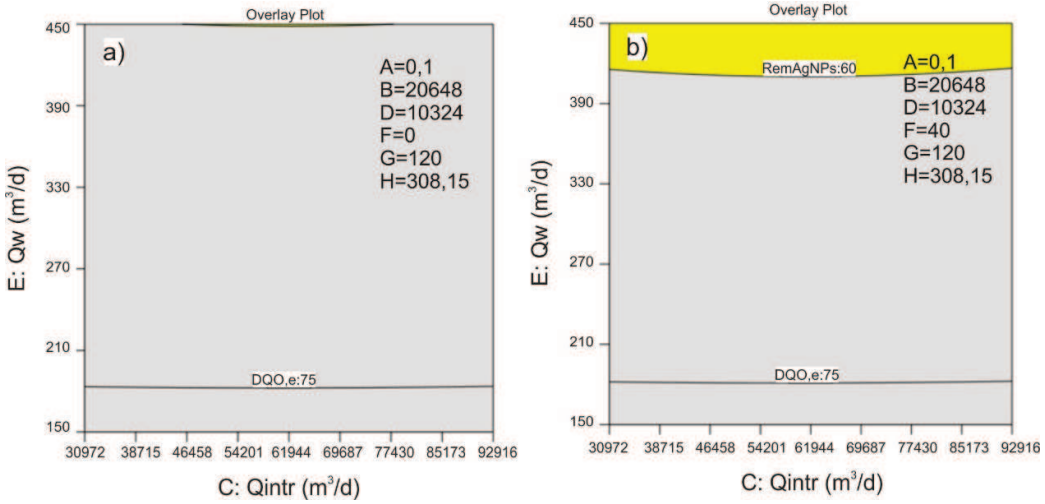


Figura 6.33 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 120 1/d H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d.

En la Figura 6.34 se encuentran los gráficos de zonas óptimas para los factores F: K_La1 y H: Top. Se exploró el espacio de estos dos factores, dejando fijos A: AgNPs en 0,1 mgAg/l y B: Qin en 20648 m^3/d. En Figura 6.34a) y Figura 6.34 b) además se fijaron C: Qintr en 30972, E: Qw en 450 m^3/d y G: KLA3 en 60 1/d, variado el caudal de reciclo D: Qr, adoptando un valor de 20648m^3/d en Figura 6.34.a y 10324m^3/d, en Figura 6.34.b. En Figura 6.34.b se alcanza a vislumbrar la curva que comienza a disminuir el área óptima a medida que se incrementa el D: Qr, y excluyendo del área optima una zona que incluye el punto donde F: K_La1 es 0 1/d y H: Top es 308,15 K. Manteniendo constante D: Qr en 10324 m3/d y variando C: Qintr desde 30972 m^3/d en Figura 6.34.b a 61944 m^3/d en Figura 6.34.c el área optima se amplía abarcando todo el rango de F y H. La zona óptima disminuye de Figura 6.34c) a Figura 6.34.d, en función del aumento de D: Qr de 10324 m^3/d en c) a D: Qr de 12100 m^3/d, quedando la zona operable en valores de K_La1 que rondan los 30 1/d y temperaturas de operación psicrofílica. Para caudales de reciclo interno C: Qintr mínimo y máximo, manteniendo el resto de los factores iguales a Figura 6.34.d, no se observan zonas operables (estas gráficas no se muestran). Por último, partiendo de los valores de los factores en Figura 6.34.c y fijando G: K_LA3 en 120 1/d en Figura 6.34.e, no se observa diferencia, pero al reducir el caudal de rechazo, el área óptima disminuye, hasta los aproximadamente 405 m^3/d, Figura 6.34.f, en el cual el área queda restringida al entorno de F: K_La1 de 30 1/d y H: Top correspondiente a un régimen termofílico.

Si se observan los gráficos de la Figura 6.35, que corresponden a las zonas óptimas para los factores D: Qr y E: Qw, se evidencia que para el funcionamiento estándar de la planta BSM2, grafico Figura 6.35.a, no existe ningún área que cumpla con todas las restricciones. Al variar F: KLa1 llevándolo a su máximo, 40 1/d en Figura 6.35.b, recién se observa un área óptima, que corresponde a la combinación de caudales bajos de reciclo D: Qr y caudales máximos de rechazo E: Qw. Manteniendo KLa1 en 40 1/d y disminuyendo KLa3 a 60 1/d, en Figura 6.35.c, prácticamente no se observan cambios en el área óptima, siendo apenas más amplia que la de Figura 6.35.b.

En el caso de contar con un caudal mínimo de ingreso B: Qin de 10324 m^3/d, manteniendo el resto de los factores igual que en Figura 6.35.c, en Figura 6.35.d, el área óptima aumenta considerablemente para todo el rango de D: Qr, aunque aún requiera grandes caudales de rechazo E: Qw. Si se adoptan los valores de funcionamiento estándar del modelo BSM2, como en Figura 6.35.e, se observa que el área que asegura el cumplimiento de todas las restricciones es levemente menor que en Figura 6.35.d. También se probaron otros valores de C: Qintr, G: KLa3 y H: Top y no se obtuvieron diferencias significativas con las áreas visualizadas en d) y e), por lo cual no se incluyeron sus gráficas.

Así como con las gráficas de la Figura 6.35 se observó que las respuestas son sensibles al caudal de ingreso B: Qin y la remoción de AgNPs, es sensible a A: concentración de AgNPs ingreso a la planta, en las Figuras 6.36 y 6.37, se muestra directamente cómo es la variación

de las zonas óptimas para los factores A y B, para restricciones de 60 y 70 % de remoción de AgNPs.

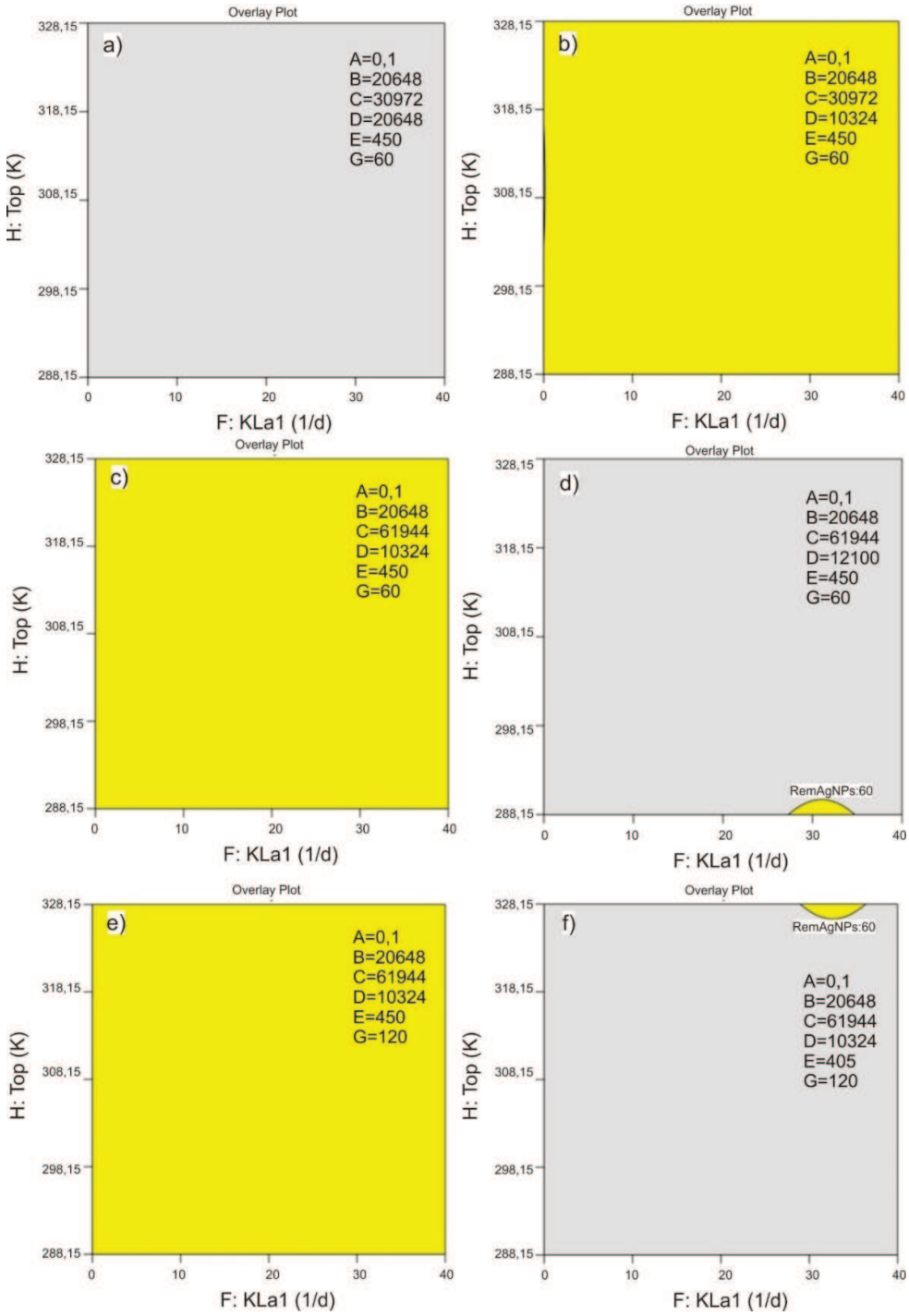


Figura 6.34 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: K_La1 y H: Top. A: 0,1 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, E: 450 m^3/d. En a) C: 30972 m^3/d, D: 20648 m^3/d, G: 60 1/d, b) C: 30972 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 60 1/d, c) C: 61944 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 60 1/d, d) C: 61944 m^3/d, D: 12100 m^3/d, G: 60 1/d, e) C: 61944 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 60 1/d, f) C: 61944 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 120 1/d.

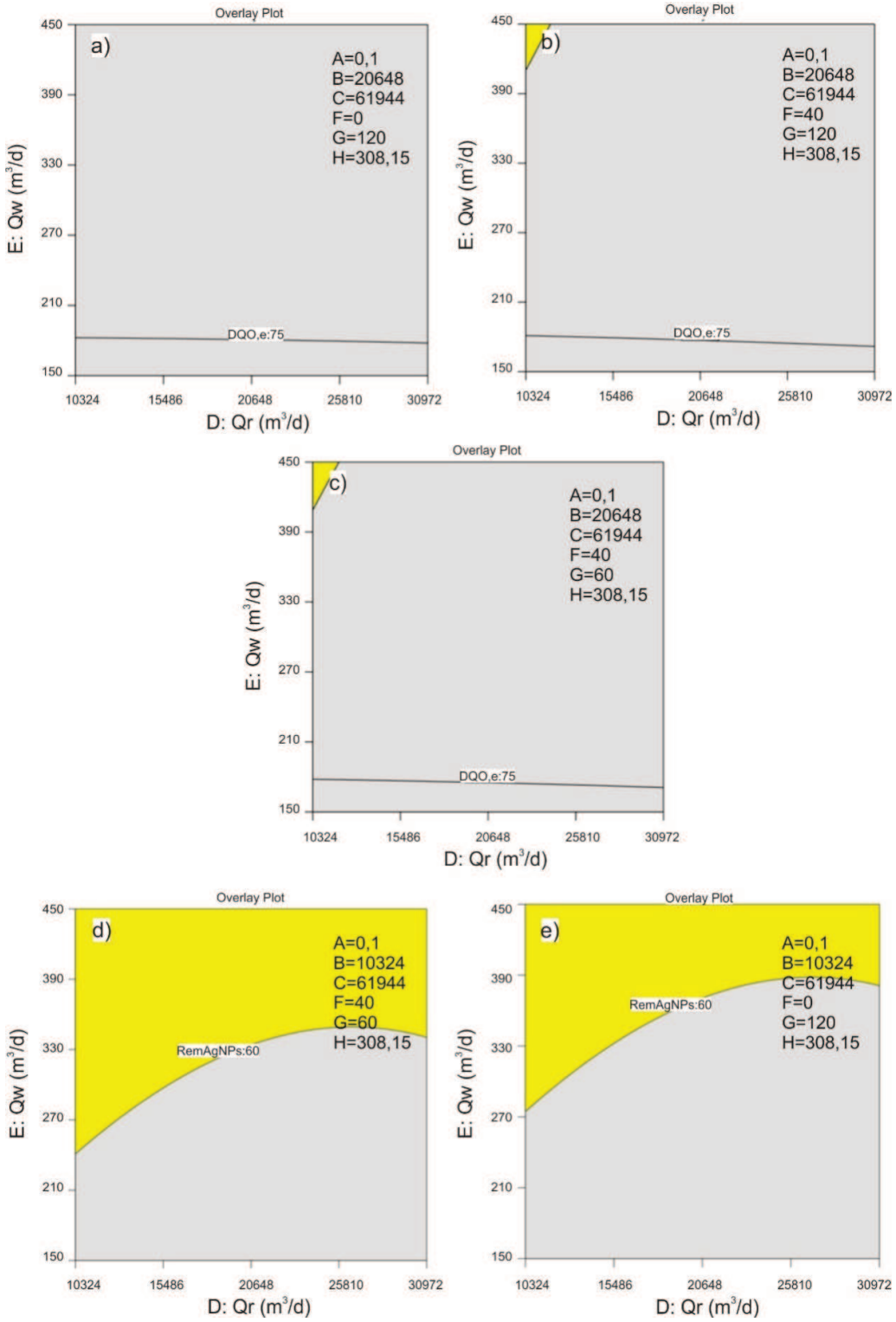


Figura 6.35 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw.A: 0,1 mgAg/L, C: 61944 m^3/d, H: 308,15 K. En a) B: 20648 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, b) B: 20648 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, c) B: 20648 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, d) B: 10324 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, e) B: 10324 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d.

En la Figura 6.36, se ven los gráficos para A y B con una remoción mínima del 60% al aumentar el coeficiente de transferencia de oxígeno del reactor 1 de 0 en Figura 6.36.a a 40 en Figura 6.36.b se aumenta sólo un poco el área de trabajo posible. El valor de E: 370 m^3/d fue el menor posible a partir del cual se evidencia algún área que cumpla con todas las restricciones, el resto de los factores están en sus valores de funcionamiento estándar de la planta BSM2 (Alex *et al.*, 2009b). Al aumentar el caudal de rechazo a 450m^3/d y disminuir G: K_La3 a 60 1/d, en Figura 6.36.c,se logra aumentar el área operable, aunque el mayor cambio en Figura 6.36.d se logra al disminuir el caudal de reciclo D: Qra su mínimo, 10324 m^3/d. En Figura 6.36.e y Figura 6.36.f se puede ver cómo influye la temperatura de operación en la zona óptima para condiciones psicrofílicas y termofílicas, respectivamente, se ve que en condiciones termofílicas (328,15 K) el área aumenta levemente. Tomando la Figura 6.36.f de referencia, se encuentra una zona más amplia de operación para diferentes concentraciones de entrada A y caudales B, al aumentar el coeficiente K_LA3, aunque el rango de Qin queda restringido por la remoción de AgNPs, y esta restricción aumenta a medida que aumenta la concentración de ingreso de AgNPs.

Al imponer una restricción más exigente de 70% de remoción de AgNPs para el modelo BSM2 modificado, el área de operación posible queda reducida a concentraciones y caudales de ingreso pequeños, para las combinaciones analizadas, Figura 6.37. En el gráfico Figura 6.37.a se visualiza un área, incluso más restringida en caudales y concentraciones de AgNPs de ingreso que las calculadas para un 60 % de remoción. Para un KLa1 de 0 1/d no se encuentra ninguna zona que cumplas con las restricciones (este gráfico no se muestra).

Al variar la temperatura sólo se ven leves cambios en el área, pero siguen siendo similares a), Figura 6.37.b y Figura 6.37.c y lo mismo sucede para Qintr y KLa3 (no se muestran las gráficas). En el caso de Qr, la variación sólo es posible entre 10324 m^3/d, en Figura 6.37.a, y 12000 m^3/d, Figura 6.37.d, para valores mayores, no existe área que cumpla con las restricciones, con H: Top de 308,15 K. Por otro lado, el menor valor de E: Qw posible para el cual sigue habiendo algún área que cumpla con las restricciones es el de 430 m^3/d, en Figura 6.37.e, sólo para los menores caudales y concentraciones.

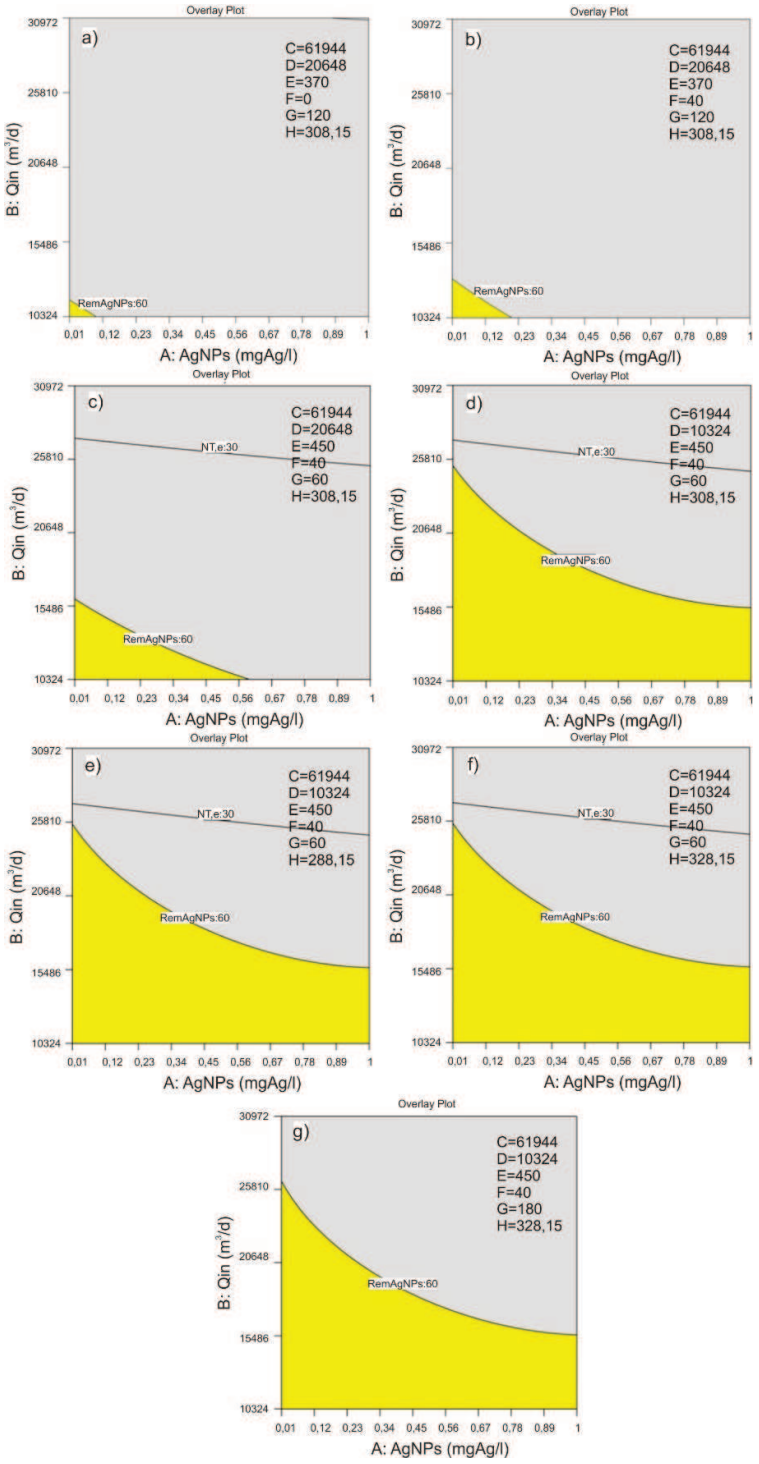


Figura 6.36 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores A: AgNPs y B: Qin.C: 61944 m^3/d. En a) D: 20648 m^3/d , E: 370 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K, b) D: 20648 m^3/d , E: 370 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K, c) D: 20648 m^3/d , E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 308,15 K, d) D: 10324 m^3/d , E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 308,15 K, e) D: 10324 m^3/d , E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 288,15 K, f) D: 10324 m^3/d , E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, H: 328,15 K, g) D: 10324 m^3/d , E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 180 1/d, H: 328,15K.

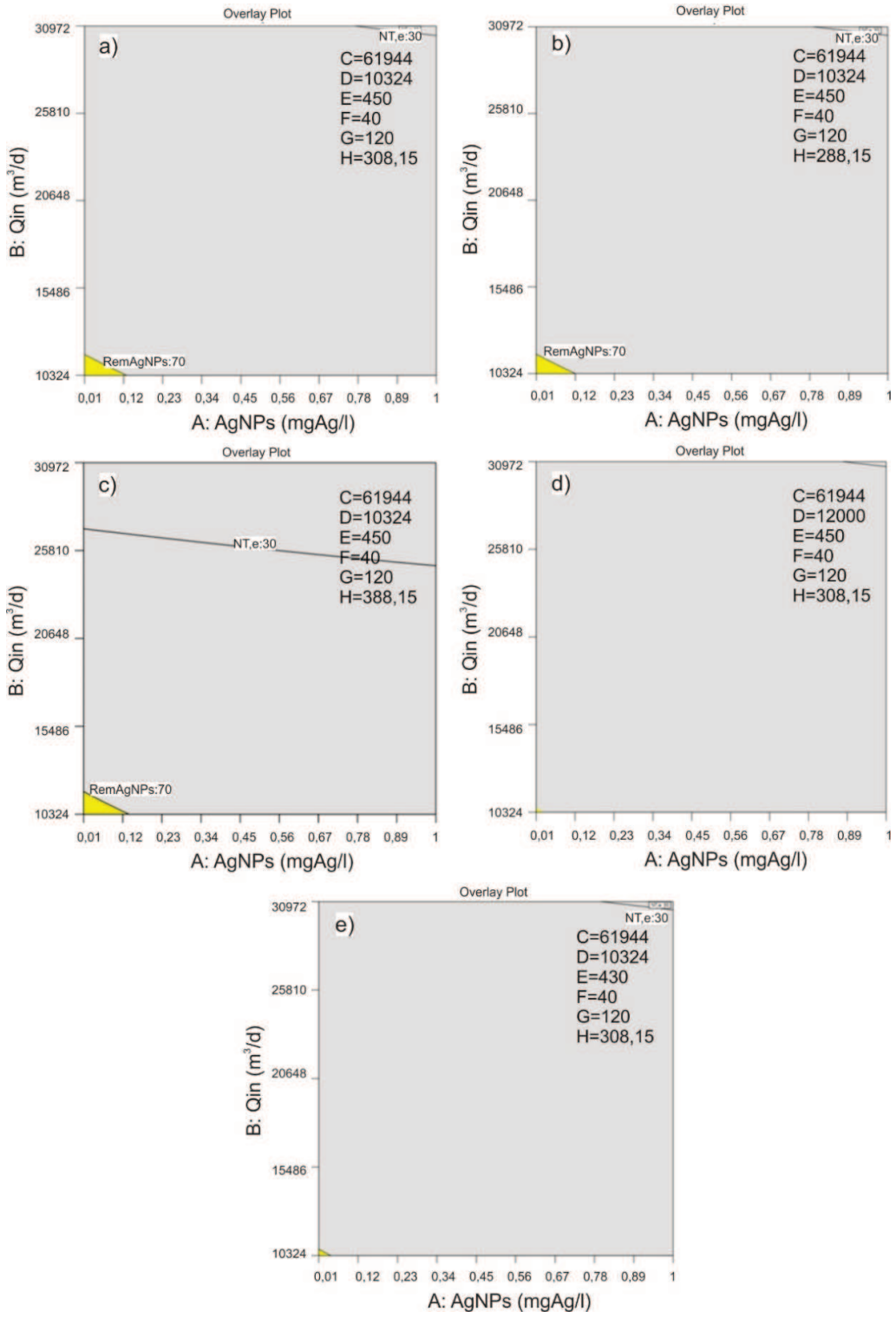


Figura 6.37 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 70%. Factores A: AgNPs y B: Qin. C: 61944 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d. En a) D: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, H: 308,15 K, b) D: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, H: 288,15 K, c) D: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, H: 388,15 K, d) D: 12000 m^3/d, E: 450 m^3/d, H: 308,15 K, e) D: 10324 m^3/d, E: 430 m^3/d, H: 308,15 K.

6.3.3 Síntesis de las principales contribuciones

En líneas generales, el presente estudio de Metodología de Superficie de Respuesta, RSM,arroja luz sobre los factores preponderantes que inciden en la optimización de la remoción de nanopartículas de plata (AgNPs) en plantas de tratamiento de aguas residuales, considerando dos configuraciones de plantas, BSM1 y BSM2 modificadas. A partir del análisis exhaustivo realizado en este Capítulo, se observa que las tasas de remoción más significativas se registran para concentraciones inferiores de AgNPs en la entrada, y a medida que estas aumentan, se reducen las áreas operativas para lograr las remociones deseadas. Un fenómeno análogo se observa en relación con los caudales de ingreso, donde un aumento en estos conlleva una disminución de las áreas operativas disponibles.

En el contexto del modelo BSM1 modificado, los factores más influyentes resultaron ser, en primer lugar, el caudal de rechazo del sedimentador secundario (Qw), seguido por el caudal de reciclo desde el mismo sedimentador (Qr). Ambos parámetros están claramente interrelacionados, de modo que un incremento en uno de ellos implica una disminución en el otro, y viceversa. Se identifica un umbral mínimo para Qw (de 380 a 480 m^3/d), por debajo del cual no se pueden cumplir las restricciones impuestas; este umbral aumenta a medida que la concentración de AgNPs se incrementa (de 0,01 a 1 mg/L).En lo que respecta a Qr, representa un límite operativo máximo (de 15300 a 11300 m^3/d) y, en general, sus valores posibles se asocian con Qw elevados (valores superiores a 380 a 480 m^3/d), dependiendo la concentración de AgNPs).
La remoción de AgNPs también se muestra sensible a los valores del caudal de ingreso a la planta (Qin), encontrándose, en términos generales, que a caudales de ingreso más bajos (por debajo de 15000 m^3/d) se extienden los rangos operativos para los demás factores. Tanto el caudal de reciclo interno de los reactores de lodos activados (Qintr), como los coeficientes de transferencia de oxígeno (KLa1 y KLa3) no exhiben variaciones significativas en las respuestas, dentro de los rangos examinados. La curva que delimita las zonas óptimas, como es de esperar, es aquella que corresponde a la remoción de AgNPs. Sin embargo, resulta interesante observar que en situaciones donde los valores de Qin son elevados (por encima de 26000 m^3/d), el límite puede estar determinado también por la concentración de nitrógeno total en el efluente (valor máximo de 30 mg/L).

En lo que respecta al modelo BSM2 modificado, tanto el caudal de rechazo desde el sedimentador (Qw) como el caudal de reciclo desde el mismo sedimentador (Qr) se revelan como los parámetros de mayor sensibilidad para el modelo, presentando un comportamiento análogo al observado en el BSM1 modificado. Es decir, Qr posee un valor máximo (de 13120 a 12000 m^3/d) para el cual se cumplen las restricciones impuestas, y este valor tiende a reducirse a medida que se incrementa la concentración de AgNPs en la entrada, llegando a no encontrarse un valor de Qr dentro del rango estudiado (10324 a 30972 m^3/d) para el cual se halle una zona que cumplas con las restricciones para los escenarios 3 y 4. Por otro lado, para

Qw se establece un mínimo (de 215 a 385 m^3/d, para AgNPs 0,01 a 1 mg/L) a partir del cual se satisfacen las restricciones, y este mínimo depende en gran medida de la concentración de AgNPs en la entrada, lo que conlleva una restricción progresiva del intervalo de operación a medida que se incrementa dicha concentración. La disminución del caudal de entrada a la planta (Qin) resulta en una ampliación de los rangos de operación de Qw y Qr. La variación del caudal de reciclo interno de los reactores de barros activados (Qintr), los coeficientes de transferencia de oxígeno (KLa1, KLa3) y la temperatura de operación del digestor anaeróbico generan cambios de menor magnitud en las zonas óptimas.

Referencias

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P., (2009a). *Benchmark Simulation Model no. 1 (BSM1)*.

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J. B., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Rosen, C., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P. A., (2009b). *Benchmark Simulation Model no. 2 (BSM2)*.

Cano R., Nielfa A., Fdz-Polanco M., Thermal hydrolysis integration in the anaerobic digestion process of different solid wastes: energy and economic feasibility study, *Bioresour. Technol*. 168 (2014) 14e22.

Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Vanrolleghem, P. A., & Copp, J. B. (2014). Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants. IWA Task Group on Benchmarking of Control. Scientific and Technical Report No. 23. IWA

GitHub-wwtmodels.https://github.com/wwtmodels/Benchmark-Simulation-Models.

Henze M., Grady Jr. C. P. L., Gujer W., Marais G. v. R. and Matsuo T. (1987). Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IWA Publishing, London, UK.

MATLAB/Simulink® (2021b). Instituto Nacional del Agua.

Montgomery, D. & Runger,G. (2003). Applied statistics and probability for engineers, third edition. JohnWiley Sons.

Myers, R.H., Montgomery, D.C. & Anderson-Cook, C.M. (2009). Response surface methodology:processand product optimization using designed experiments. JohnWiley Sons, New York.

Rodríguez-Bormioli, N.; Reale, M.; Hanela, S.; Davico, M.A.; El Kassisse, Y.; Tagliavini, D.; Duek, A.; Comellas, E.A. & Gómez, C. E. (2018). Estudio comparativo de límites de vertido para efluentes industriales encinco regiones de la República Argentina. IFRH 2018. 4to Encuentro de Investigadores en Formación de Recursos Hídricos. Ezeiza, Argentina.

Stat-Ease ® Inc., (2023) Minneapolis, Estados Unidos. Versión 22.0.6 64-bit.

Vilela, P., Liu, H., Lee, S. C., Hwangbo, S., Nam, K. J., & Yoo, C. K. (2018). A systematic approach of removal mechanisms, control and optimization of silver nanoparticle in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, *633*, 989–998. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.247

Capítulo 7: Conclusiones y perspectiva

El uso ampliamente difundido de nanopartículas de plata (AgNPs), así como de otros nanomateriales, en productos de consumo masivo, suponen una vía de ingreso de estos a distintos compartimentos del medio ambiente. El desgaste o lavado de los materiales que contienen estas nanopartículas (NPs), hace que las mismas lleguen a los efluentes municipales. Así, las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs), son el paso previo a la liberación en el ambiente. Las NPs al final de su vida útil, terminan formando parte de los que se conocen como contaminantes emergentes, y el entendimiento de sus destinos, procesos de remoción, de degradación es fundamental para evitar o reducir la contaminación de aguas, suelos y aire.

Los análisis necesarios para determinar la presencia de las AgNPs en matrices complejas del medio ambiente también son complejos. Se necesitan técnicas específicas para determinar su presencia y muchas veces su cuantificación es aún más complicada, porque pueden existir distintas especies derivadas de las mismas. La preocupación procedente de su presencia en el medio ambiente se debe a las mismas propiedades que la hacen deseable en los productos comerciales, principalmente su poder biocida. Pero este efecto es el que puede perjudicar a la biota que tome contacto con ella. Asimismo, la resistencia de algunas especies de microorganismos a su efecto biocida preocupa por la posibilidad de generar resistencia antibiótica, otro problema no menor en la realidad actual.

Dependiendo de los tamaños, la forma en que se encuentren, los regímenes de lluvias locales y el tipo de producto en cuestión, la carga de AgNPs que llega a las aguas residuales municipales es variada. Estudios de mediciones puntuales las sitúan entre los ng/L a los μg/L, pero las proyecciones sobre la producción de AgNPs hacen que estos valores sean inciertos en la actualidad, haciendo posible que las concentraciones encontradas puedan llegar al orden de mg/L.

Esta Tesis se centra en comprender el comportamiento y la remoción de las nanopartículas en plantas de tratamiento de aguas residuales, dada la conocida amenaza que estos compuestos representan para el medio ambiente y la salud humana. Los objetivos planteados comprenden, en primer lugar, evaluar las características y comportamiento de las nanopartículas presentes en los efluentes municipales, centrándose en las AgNPs como objeto de estudio principal. Además, se busca identificar los modelos que describen de manera precisa la distribución y transformación de estas nanopartículas entre las fases biosólida y acuosa, proponiendo nuevos modelos cuando sea necesario. Seguidamente, se pretende llevar a cabo un análisis exhaustivo de las configuraciones y modelos utilizados en el tratamiento de aguas residuales, tanto en fase líquida como sólida, y estudiar cómo interactúan estos procesos con las nanopartículas de interés. Finalmente, se pretende realiza una evaluación de la sensibilidad de los modelos

propuestos frente a variaciones en los parámetros operativos y las concentraciones de las especies seleccionadas. Estos objetivos en conjunto permiten obtener una comprensión integral de la problemática relacionada con las nanopartículas en los efluentes municipales y contribuir al desarrollo de estrategias efectivas para su tratamiento.

Una herramienta útil para evaluar los procesos que juegan un rol importante en el destino de las AgNPs en las PTARs, es la modelación matemática de los mismos. En la presente Tesis, se utilizaron las implementaciones de los modelos *Benchamark Simulation Model N° 1* (BSM1) y *Benchamark Simulation Model N° 2* (BSM2) (Alex *et al*., 2009a, 2009b) en el entorno MATLAB/Simulink® (Jeppsson 2011), para simular dos configuraciones de plantas de tratamiento distintas. La planta del modelo BSM1, tiene un diseño simple que consta de una serie de reactores de barros activados, dos anóxicos y tres aeróbicos y un clarificador secundario. De esta manera, la planta combina la nitrificación con la predesnitrificación en una configuración que se usa comúnmente para lograr la eliminación biológica de nitrógeno en plantas a gran escala. Por su parte, el modelo BSM2 se basa en el modelo BSM1 para el tratamiento biológico, pero además incluye un clarificador primario, un espesador para los barros descartados del sedimentador secundario, un digestor anaeróbico para el tratamiento de barros secundarios espesados y los sólidos desechados del clarificador primario, y una unidad de deshidratación de los barros digeridos. Las corrientes líquidas efluentes de las etapas de espesamiento y deshidratación se reciclan de regreso a la entrada del clarificador primario. Se eligieron estos modelos, ya que suponen una plataforma reconocida por la comunidad científica para comparar medidas de control y desempeño de procesos.

En los dos modelos, se implementaron diversas transformaciones y procesos para definir el comportamiento y la influencia de las AgNPs en las PTARs, obteniendo los modelos BSM1 y BSM2 modificados. Estas modificaciones introdujeron las siguientes mejoras en la etapa de los reactores de barros activados de ambos modelos: la heteroagregación de las AgNPs con los sólidos suspendidos, la liberación controlada de iones de plata (Ag+) mediante un proceso de disolución oxidativa, la sulfuración indirecta (limitada a los reactores anóxicos debido a que, en entornos con altas concentraciones de oxígeno, el sulfuro se oxida), y la inhibición del crecimiento de microorganismos autótrofos. Es importante destacar que, en el caso del BSM2 modificado, también se incorporó en la etapa de digestión anaeróbica, el proceso de heteroagregación.

Las simulaciones se evaluaron en cuatro escenarios distintos, cada uno caracterizado por diversas concentraciones de AgNPs, teniendo en cuenta la posibilidad de futuros aumentos en las concentraciones detectadas en aguas residuales municipales. En el Escenario 1 se consideró una concentración de AgNPs de 0,01 mgAg/l, en el Escenario 2 se evaluó una concentración de 0,1 mgAg/l, el Escenario 3 contempló una concentración de 0,505 mgAg/l y, finalmente, el Escenario 4 se incrementó a 1 mgAg/l.

Como resultado de las simulaciones, se obtuvieron remociones entre el ~ 40 y 50% del efluente líquido, en las condiciones de funcionamiento estándar para los modelos originales BSM1 y BSM2. Para el BSM1 modificado, las remociones de AgNPs fueron de 50,24% para el escenario 1, y fueron disminuyendo, conforme aumentaba la concentración en los escenarios 2, 3 y 4, logrando una remoción de 46,24% para este último. El valor de nitrógeno total se encontró en los cuatro escenarios dentro del límite establecido (30 mgN/L), pero su valor fue incrementándose del escenario 1 (14,06 mgN/L) al escenario 4 (22,70 mgN/L). Para el caso del modelo BSM2 modificado, las remociones de AgNPs fueron 49,92% para el escenario 1, disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar un 40,73%, para el escenario 4. En el caso del nitrógeno total, los valores finales no tuvieron grandes variaciones, encontrándose entre 11,26 a 11,71 mg/L, del escenario 1 al 4.

Para ambos modelos modificados, la DQO y el consumo de energía no variaron de manera significativa para los distintos escenarios (~ 1% y ~ 0%, respectivamente, para BSM1 modificado; y < 1% y ~ 0,01%, respectivamente para BSM2 modificado). Sin embargo, se desprenden observaciones interesantes de un análisis detallado de ambos parámetros. En el contexto del consumo de energía, se observó que en el BSM1 modificado, este valor se mantuvo constante para los cuatro escenarios y también para el caso sin AgNPs. Por otro lado, en el BSM2 modificado, se evidenció un aumento en el consumo de energía a medida que aumentaban las concentraciones de AgNPs en el análisis detallado; este fenómeno se atribuyó en parte a una menor producción de metano en la digestión anaeróbica y en parte a las variaciones en los caudales para los diferentes escenarios. En el caso del BSM1 modificado, los caudales permanecen invariables y están fijos en la operación de la planta; además, al no contar con digestión anaeróbica, no se genera biogás, lo que implica que en el cálculo del consumo de energía, ninguno de los parámetros que podrían modificarlo experimenta cambios.

En cuanto a la Demanda Química de Oxígeno (DQO), se observa un comportamiento particular en ambos modelos. En el escenario 4, la DQO en el efluente aumenta, mientras que del escenario 1 al 3 disminuye, tanto para el BSM1 como el BSM2 modificados. Esto puede atribuirse a la inhibición del crecimiento de la biomasa autótrofa, influenciada por la concentración de iones plata. Se observa que la concentración de ión plata aumenta del escenario 1 al 3, pero disminuye en el escenario 4 debido a la cinética de liberación de iones. Esta disolución es más gradual a mayores concentraciones de AgNPs. la relación Ag+/AgNPs en la entrada al primer reactor también disminuye a medida que aumenta la concentración de AgNPs en el efluente de entrada. La variación en el crecimiento de la biomasa autótrofa tiene un impacto en múltiples variables y procesos. Por ejemplo, afecta directamente en los procesos de crecimiento y decaimiento de biomasa autótrofa. A su vez estos procesos repercuten en las reacciones involucradas en el balance de masa de otras variables, como por ejemplo el sustrato fácilmente biodegradable, particulado por decaimiento de la biomasa, el

oxígeno disuelto, nitrato y nitritos, amonio y amoniaco, nitrógeno orgánico particulado y alcalinidad. Estas variables a su vez repercuten en el resto de los procesos, aunque como se evidenció en esta Tesis, estas relaciones no son necesariamente lineales ni directas. Un punto importante para destacar es que los valores de remoción de AgNPs alcanzados por los modelos BSM1 y BSM2 modificados, se encuentran dentro de los reportados en la literatura.

Por otro lado, también se compararon las concentraciones de las especies de plata (Ag) en el efluente y los barros para los dos modelos. En el modelo BSM1 modificado, la mayoría de la carga de Ag se encuentra en forma de especies solubles en el efluente (54-55%), seguido por especies particuladas en los barros (alrededor del 40%), con cantidades más pequeñas de especies particuladas en el efluente (~3%) y especies solubles en los barros (1%). En cambio, en el modelo BSM2, se observa una mayor proporción de carga de Ag en forma de especies solubles en el efluente (~62%), seguida por especies particuladas en los barros (~33%), luego especies particuladas en el efluente (~4.5%), y finalmente, una proporción prácticamente insignificante de especies solubles en la parte líquida de los barros, que es inferior al 0.003%.

Para evaluar los factores cruciales que afectan la eliminación de nanopartículas de plata (AgNPs) en plantas de tratamiento de aguas residuales, considerando dos configuraciones de plantas, BSM1 y BSM2 modificadas, se utilizó la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). Además, se puede observar cómo varía la remoción de AgNPs y de nutrientes en condiciones diferentes a las de funcionamiento estándar de las plantas. Se observa que las tasas de eliminación son más notables cuando las concentraciones de AgNPs son bajas en la entrada; a medida que aumentan, se reducen las áreas operativas para lograr las eliminaciones deseadas. En el modelo BSM1 modificado, los factores más influyentes son el caudal de rechazo del sedimentador secundario (Qw) y el caudal de reciclo desde el mismo sedimentador (Qr). Ambos están interconectados, un aumento en uno implica una disminución en el otro. Se identifica un umbral mínimo para Qw (entre 380 y 480 m^3/d) por debajo del cual no se pueden cumplir las restricciones impuestas, y el valor de este umbral aumenta con la concentración de AgNPs (de 0,01 a 1 mg/L). En cuanto a Qr, representa un límite operativo máximo (de 15300 a 11300 m^3/d) y sus valores están relacionados con Qw elevados. La remoción de AgNPs es sensible al caudal de ingreso a la planta (Qin), a caudales más bajos se extienden los rangos operativos para otros factores. No se observan variaciones significativas en los resultados para el caudal de reciclo interno de los reactores de lodos activados (Qintr) ni los coeficientes de transferencia de oxígeno (K_La1 y K_La3). La curva que define las zonas óptimas es la de remoción de AgNPs, excepto cuando los valores de Qin son altos, donde también puede estar determinada por la concentración de nitrógeno total en el efluente (máximo de 30 mg/L). En el modelo BSM2 modificado, tanto el caudal de rechazo desde el sedimentador (Qw) como el caudal de reciclo desde el mismo sedimentador (Qr) son los parámetros más sensibles. Siguen un patrón similar al modelo BSM1 modificado. Qr tiene un valor máximo (de 13120 a 12000 m^3/d) que cumple con las restricciones y disminuye con

el aumento de la concentración de AgNPs en la entrada. Para Qw se establece un mínimo (de 215 a 385 m^3/d, para AgNPs 0,01 a 1 mg/L) a partir del cual se satisfacen las restricciones, y este mínimo depende en gran medida de la concentración de AgNPs en la entrada. La disminución del caudal de entrada a la planta (Qin) amplía los rangos de operación de Qw y Qr. Los cambios en el caudal de reciclo interno de los reactores de lodos activados (Qintr), los coeficientes de transferencia de oxígeno (K_La1, K_La3) y la temperatura de operación del digestor anaeróbico tienen efectos más leves en las zonas óptimas.

Sin embargo, es importante destacar algunas de las principales limitaciones identificadas durante la creación de los modelos matemáticos en esta Tesis. En primer lugar, las limitaciones de los modelos BSM1 y BSM2 modificados se relacionan en general con dos aspectos. El primero está dado por las restricciones inherentes a los modelos originales (Alex et al., 2009a, 2009b) asociadas a las dimensiones de las unidades de procesos, la selección de modelos (ASM1 – Henze *et al*., 1987 y ADM1 – Batstone *et al*., 2002), la caracterización de los efluentes, las transformaciones y los criterios de evaluación. El otro aspecto se relaciona con la elección de los procesos y cinéticas adoptadas. Todos se basan en publicaciones sobre ensayos de laboratorio, por lo cual los valores reales pueden ser diferentes, dado por las diversas condiciones que se pueden presentar, e inclusive por las diferencias de condiciones experimentales respecto a las simuladas, como la temperatura (15 °C para el efluente de ingreso, temperatura ambiente ~20°C), la presencia de distintas concentraciones de SST yde sulfuro y la combinación de todos estos procesos sucediendo al mismo tiempo.

Otra limitación de esta Tesis se debe al modelo adoptado para la heteroagregación de AgNPs con SST, cuyos coeficientes de afinidad a la heteroagregación y ruptura corresponden a un tipo y tamaño específicos de AgNP. Además, es importante destacar que, en el caso de la digestión anaeróbica, donde se maneja una concentración de SST de ~15,340 g/L (15340 g/m^3), la misma probablemente esté subestimada por el coeficiente adoptado, $\alpha\beta B$, obtenido de bibliografía (Barton *et al*. 2014). El valor del coeficiente β depende de la concentración tanto de nanopartículas como de partículas de fondo, es decir, de los SST, además que B, representa el número de concentración de SST (n° partículas/L). Estos valores se encontrabas implícitos dentro del valor reportado de $\alpha\beta B$, para concentraciones de SST en barros activados que rondan los ~4g/L (4000 g/m^3). Así, es de esperar que el valor de $\alpha\beta B$ sea mayor para las condiciones presentes en el digestor anaeróbico.

Además, en la RSM se consideraron un conjunto de parámetros operativos y de ingreso a la planta, como factores para evaluar la variación de las respuestas de interés. Si bien la selección de los mismos se realizó en función de las variaciones individuales de una serie de parámetros más amplia, es necesario considerar que la interpretación de las respuestas es a través de modelos cuadráticos (como surgió del análisis estadístico), donde el error arrojado a la hora de predecir los valores de DQO varía entre 5-15% y para la predicción de NT el error varía entre 20-30%. Es decir, esta limitación hace que la interpretación de los resultados

obtenidos de la RSM sea considerada localmente y como un indicativo de tendencias generales.

La calibración y validación son parte importante del modelado, aunque en este caso no se dispone de información suficiente para realizarlas. La calibración fue parcialmente efectuada para los modelos cinéticos adoptados, pero la falta de datos de otras implementaciones o casos reales con las mismas configuraciones adoptadas en el modelado, no permitieron esta tarea en el marco de la presente Tesis. Los esfuerzos futuros deberían orientarse en esta dirección.

Finalmente, las investigaciones realizadas en esta Tesis intentan contribuir al entendimiento de los procesos que sufren las AgNPs en las PTARs. Utilizando herramientas de modelación, se busca evaluar su destino de acuerdo con los principales procesos conocidos hasta el momento y establecer las bases necesarias para profundizar su análisis en futuras investigaciones.

Referencias

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P., Alex, J., Benedetti, L., Copp, J., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M.-N., Steyer, J.-P., & Vanrolleghem, P. (2009a). *Benchmark Simulation Model no. 1 (BSM1)*.

Alex, J., Benedetti, L., Copp, J. B., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M. N., Rosen, C., Steyer, J. P., Vanrolleghem, P. A., Alex, J., Benedetti, L., Copp, J., Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Nopens, I., Pons, M.-N., Steyer, J.-P., &Vanrolleghem, P. (2009b). *Benchmark Simulation Model no. 2 (BSM2)*.

Batstone DJ, Keller J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi SV, Pavlostathis SG, Rozzi A, Sanders WT, Siegrist H, Vavilin VA. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Sci Technol. 2002;45(10):65-73. PMID: 12188579.

Gernaey, K. V, Jeppsson, U., Vanrolleghem, P. A., & Copp, J. B. (2014). Benchmarking of Control Strategies for Wastewater Treatment Plants IWA Task Group on Benchmarking of Control. Scientific and Technical Report No. 23.

Henze M., Grady Jr. C. P. L., Gujer W., Marais G. v. R. and Matsuo T. (1987). Activated Sludge Model No. 1, IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, IWA Publishing, London, UK.

Anexo: Metodología de Superficie de Respuesta

A continuación, se muestran las optimizaciones numéricas y gráficas para los modelos BSM1 y BSM2 modificados, para sus escenarios 1, 3 y 4, complementando el Capítulo 6 - Metodología de Superficie de Respuesta. La optimización numérica se realiza para dos caudales diferentes, uno el que corresponde al funcionamiento estándar de cada uno de las plantas, para BSM1 seria 18446 m^3/d y para BSM2 sería 20648 m^3/d; y otra optimización numérica donde se deja que el caudal de ingreso tome el valor que mejor satisfaga la función de deseabilidad.

A.1 BSM1 modificado

A.1.1 Escenario 1

Optimización Numérica

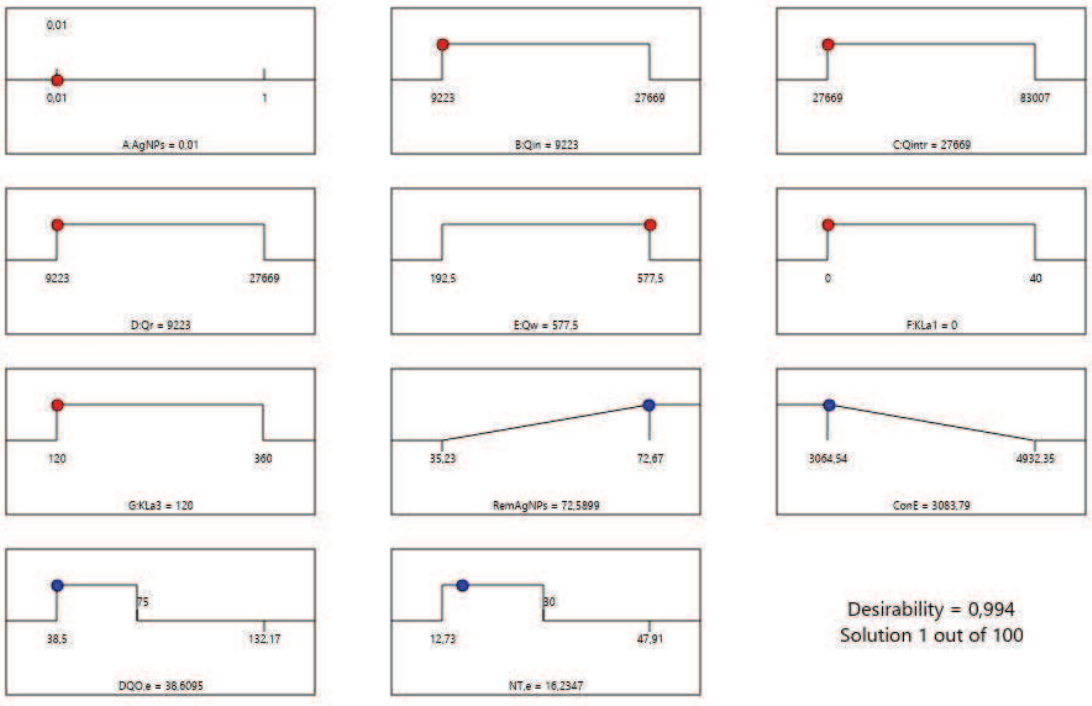


Figura A.1 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM1 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,994.

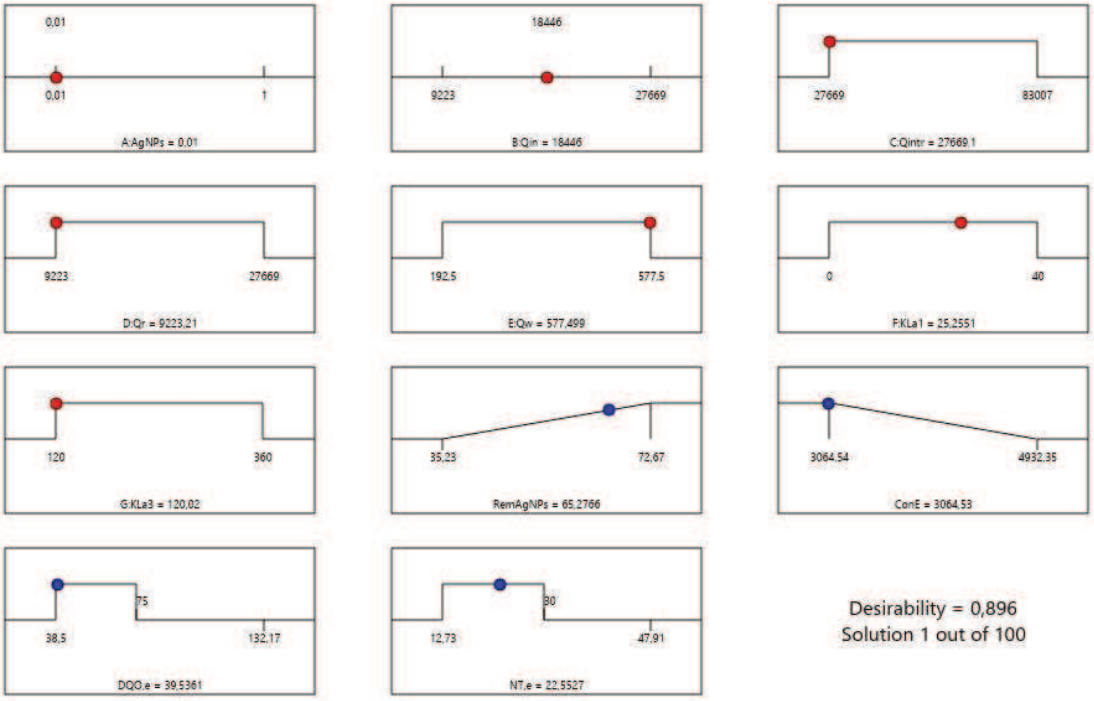


Figura A.2 - Optimización numérica para el Escenario 1-B., para el modelo BSM1 modificado. AgNPs 0,01 mg/L, Qin: 18446 m^3/d. Deseabilidad: 0,896.

Tabla A.1 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 1 A y B.

Factores	E1-A			E1-B		
A: AgNPs	0,01			0,01		
B: Qin	9223			18446		
C: Qintr	27669			27669,1		
D: Qr	9223			9223,21		
E: Qw	577,5			577,499		
F: KLa1	0			25,2551		
G: KLa3	120			120,02		
Respuestas	RSM	BSM1m	%	RSM	BSM1m	%
R1: RemAg	72,5899	72,3840	0,2836	62,2766	66,3020	5,5454
R2: ConE	3083,79	3083,80	0,0003	3064,53	3066,2	0,0542
R3: DQO	38,6095	37,9427	1,7270	39,5361	44,4257	12,6642
R4: NT	16,2347	16,6671	2,6634	22,5527	27,5	30,4736

Optimización Gráfica D: Qr (m^3/d)

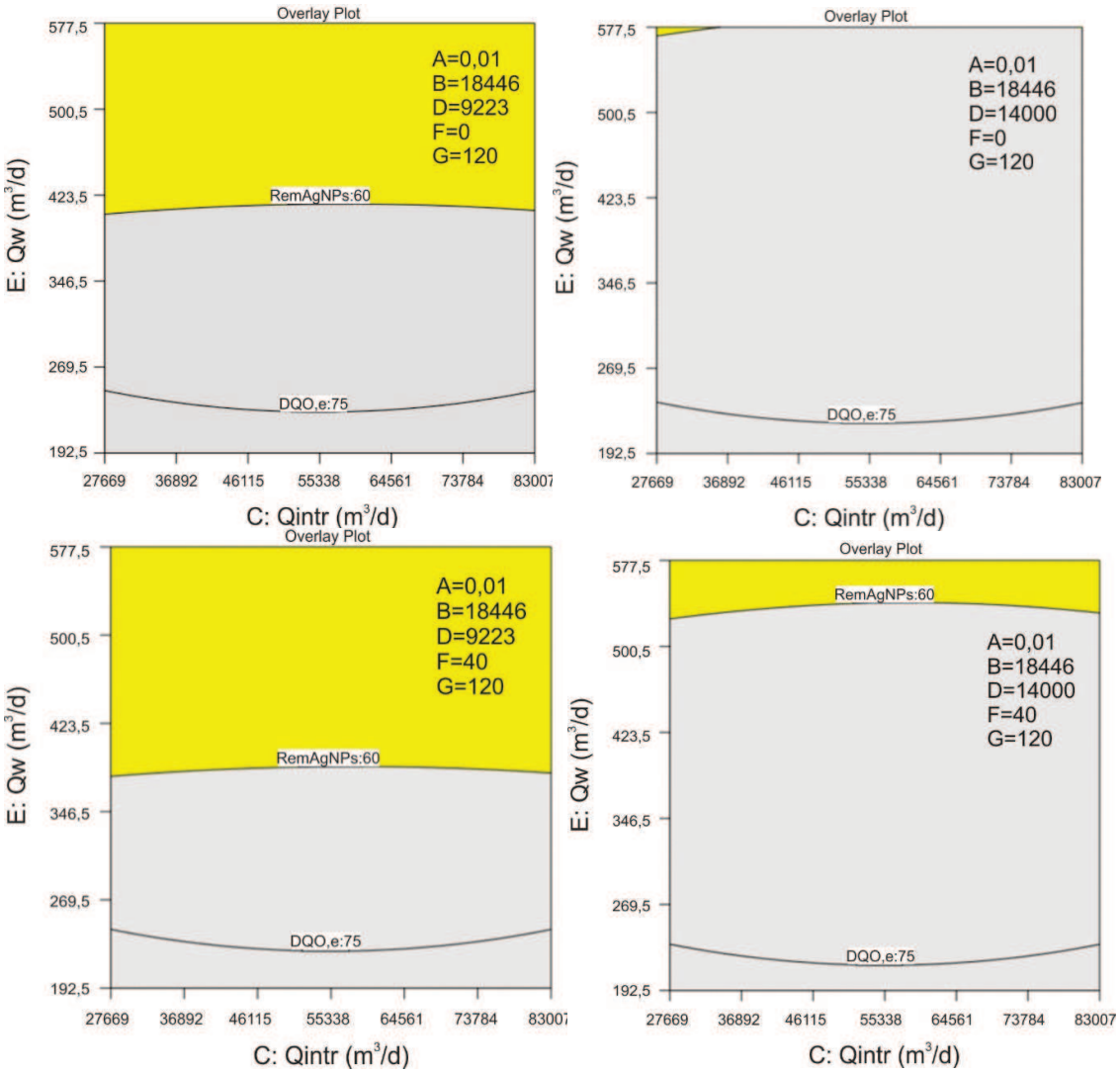


Figura A.3 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L,B:18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m^3/d, F: 0 1/d, b) D: 14000 m^3/d, F: 0 1/d c) D: 9223 m^3/d, F: 40 1/d, d) D: 14000 m^3/d, F: 40 1/d.

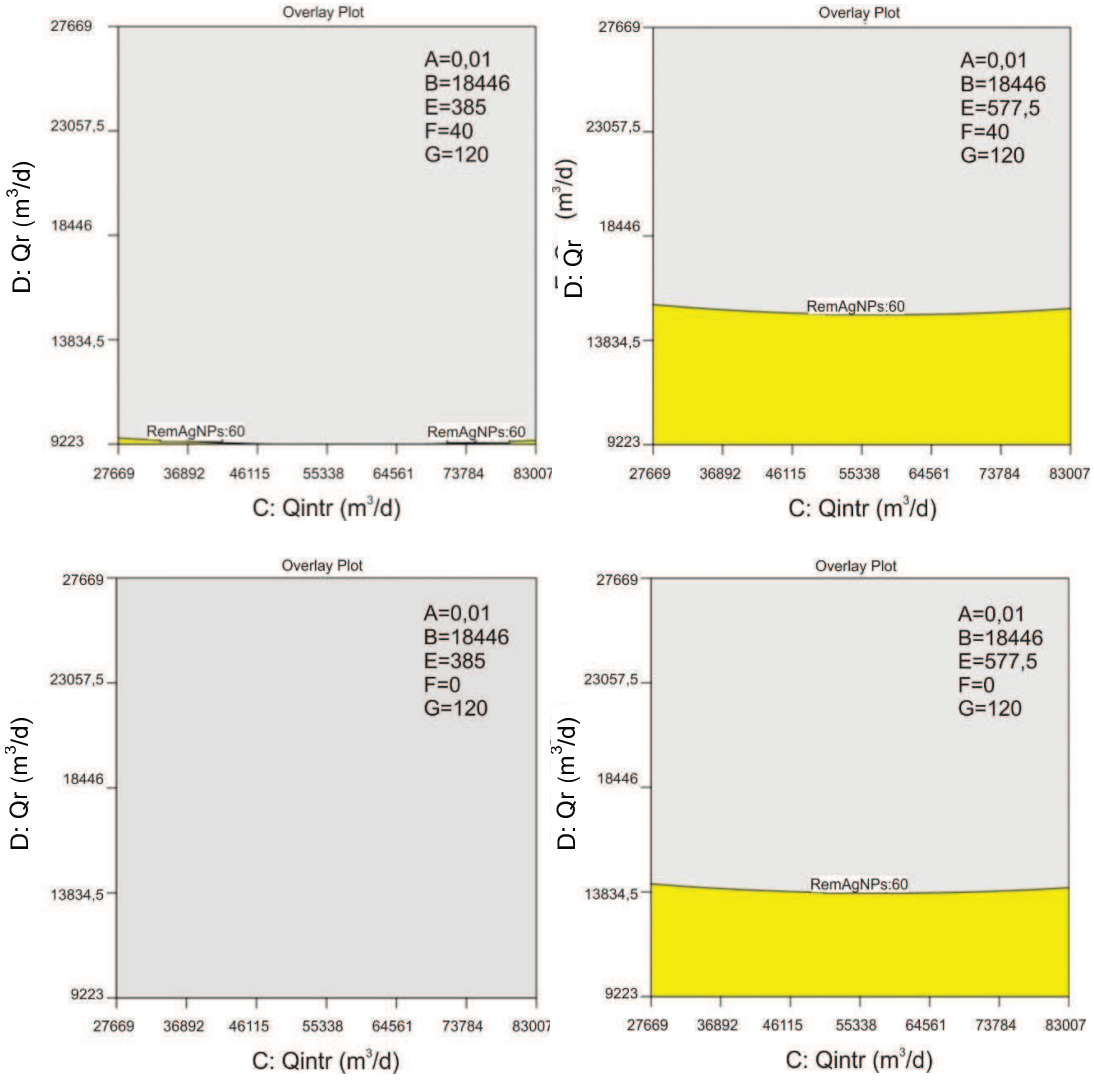


Figura A.4 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01 mgAg/L, B: 18446 m^3/d,G: 120 1/d. En a) E: 385 m^3/d F: 40 1/d, b) E: 577,5 m^3/d F: 40 1/d, c) E: 385 m^3/d F: 0 1/d, d) E: 577,5 m^3/d F: 0 1/d.

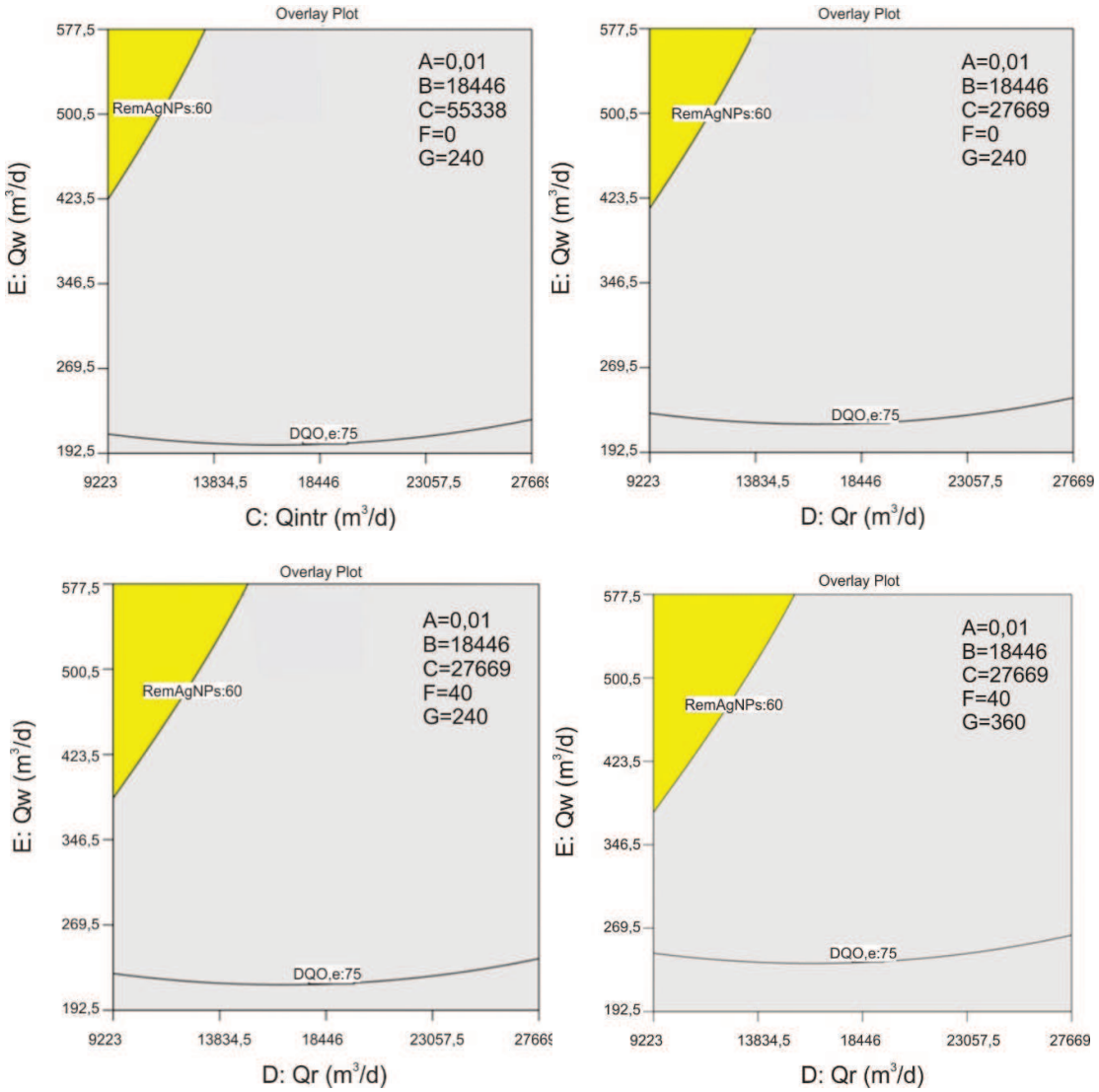


Figura A.5 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L, B: 18846 m^3/d. En a) C: 55338 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G: 360 1/d,

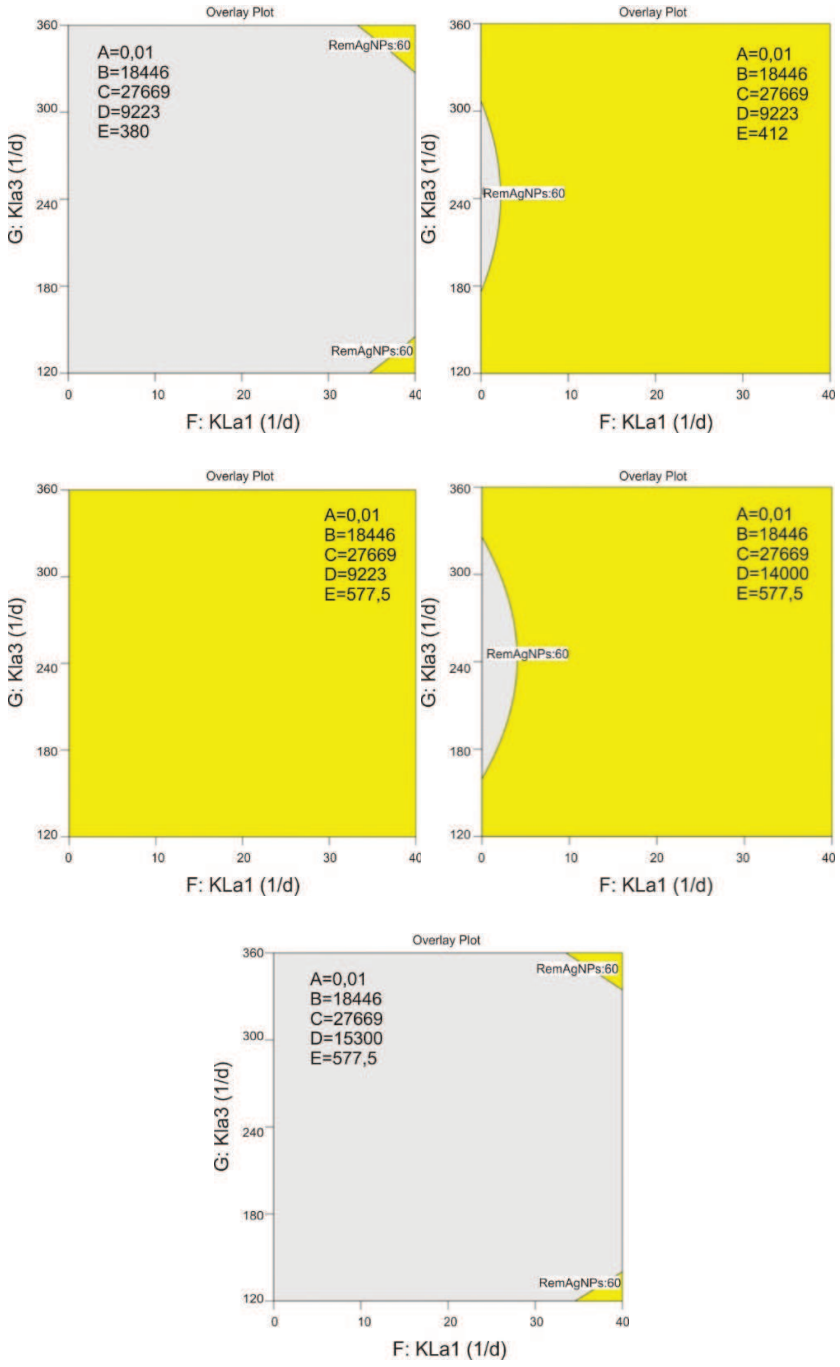


Figura A.6 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 0,01 mgAg/L, B: 18846 m^3/d, C: 27669 m^3/d. En a) D: 9223 m^3/d, E: 380 m^3/d, b) D: 9223 m^3/d, E: 412 m^3/d,c) D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, d) D: 14000 m^3/d, E: 577,5 m^3/d,e) D: 15300 m^3/d, E: 577,5 m^3/d.

A.1.2 Escenario 3

Optimización Numérica

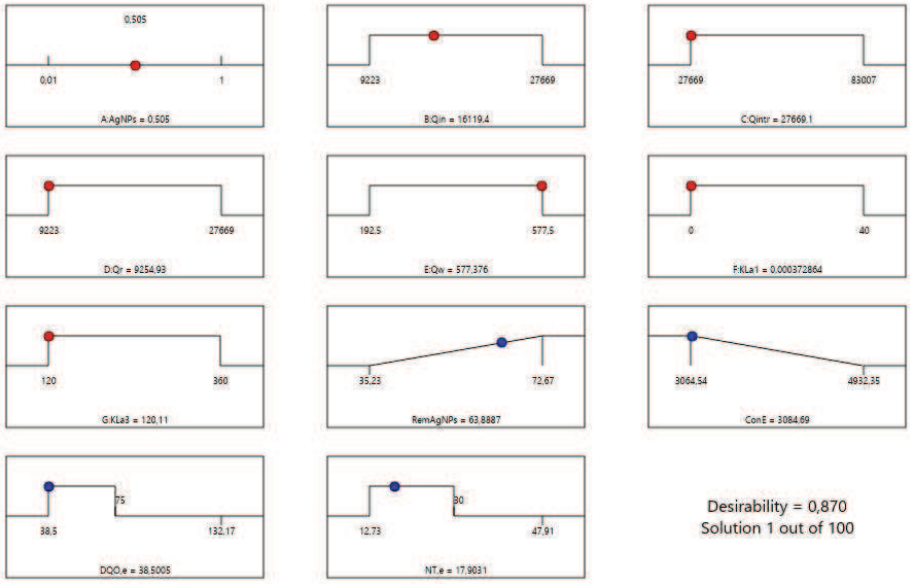


Figura A.7 - Optimización numérica para el Escenario 3-A., para el modelo BSM1 modificado.AgNPS: 0,505mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,870.

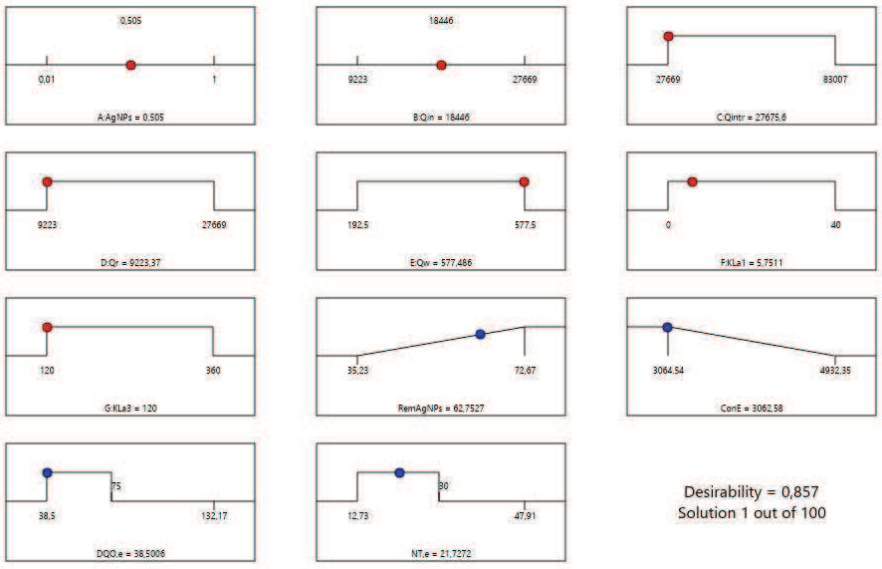


Figura A.8 - Optimización numérica para el Escenario 3-B., para el modelo BSM1 modificado. AgNPS: 0,505mgAg/L, Qin: 18446 m^3/d. Deseabilidad: 0,857.

Tabla A.2 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 3 A y B.

Factores	E3-A			E3-B		
AgNPs	0,505			0,505		
Qin	16119,4			18446		
Qintr	276691,1			27675,6		
Qr	9254,93			9223,37		
Qw	577,376			577,486		
KLa1	0,0003728			5,7511		
KLa3	120,11			120		
Respuestas	RSM	BSM1	%	RSM	BSM1	%
RemAg	65,2766	66,1472	1,3337	62,7527	65,0367	3,4990
ConE	3064,53	3084,7	0,6582	3062,58	3109,4	1,5278
DQO	39,5361	43,02	8,8119	38,5006	44,5374	15,2691
NT	22,5527	29,37	30,2283	21,7272	27,49	25,5526

Optimización Gráfica

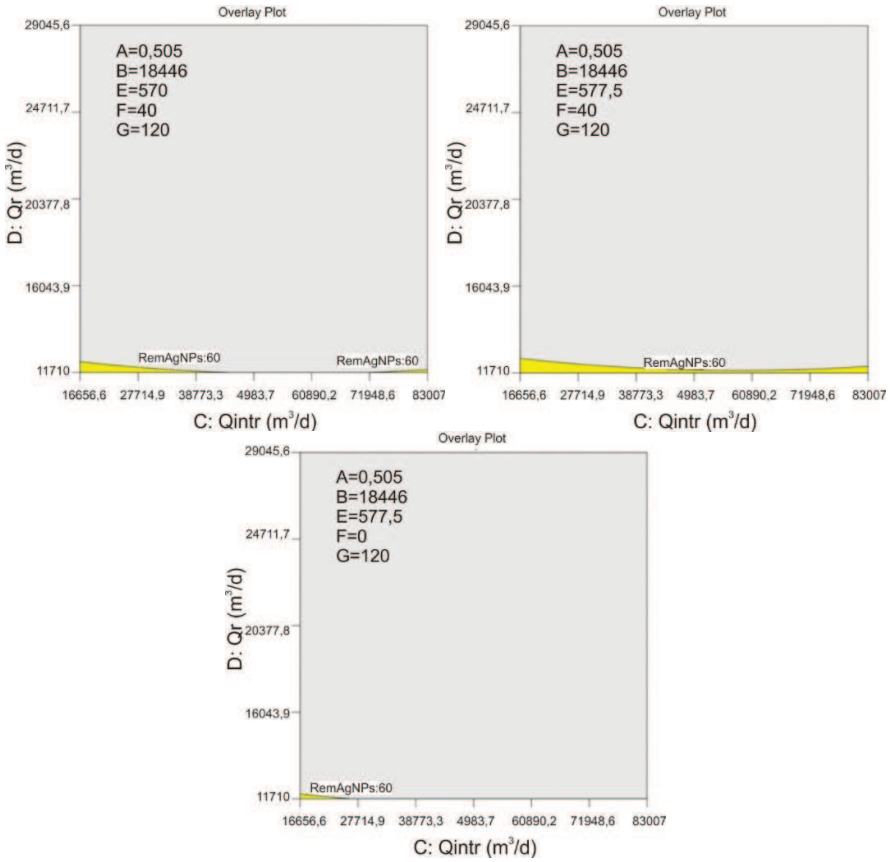


Figura A.9 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,505mgAg/L, B: 18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) E: 570 m^3/d, F: 40 1/d, b) E: 577,5 m^3/d, F: 40 1/d c) E: 577,5 m^3/d, F: 0 1/d.

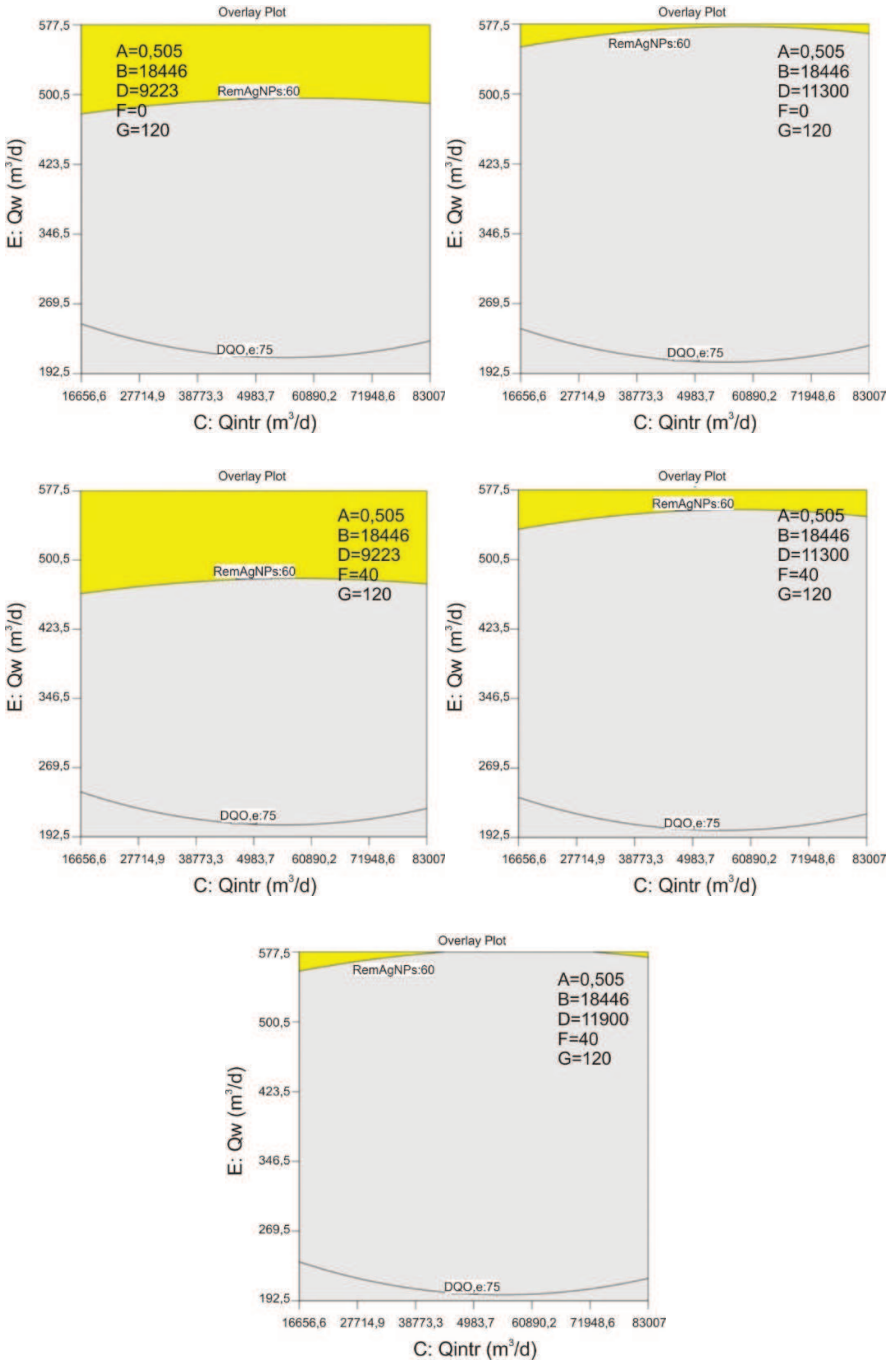


Figura A.10 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,505mgAg/L, B: 18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m^3/d, F: 0 1/d, b) D: 11300 m^3/d, F: 0 1/d, c) D: 9223 m^3/d, F: 40 1/d, d) D: 11300 m^3/d, F: 40 1/d, e) D: 11900 m^3/d, F: 40 1/d.

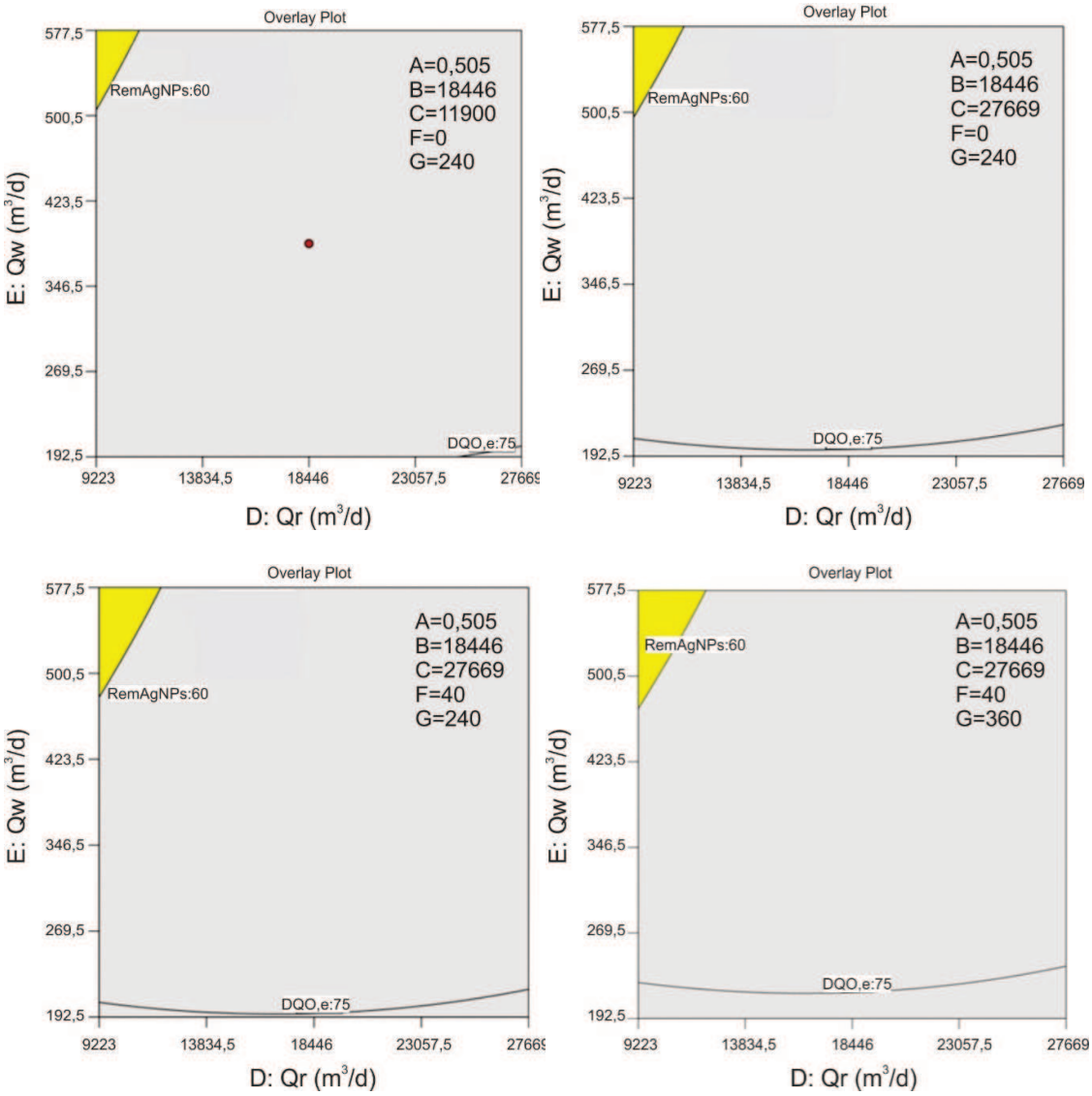


Figura A.11 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,505mgAg/L, B: 18446 m^3/d. En a) C: 11900 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, b) C: 27669 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d, c) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G: 240 1/d, d) C: 27669 m^3/d, F: 40 1/d, G: 360 1/d.

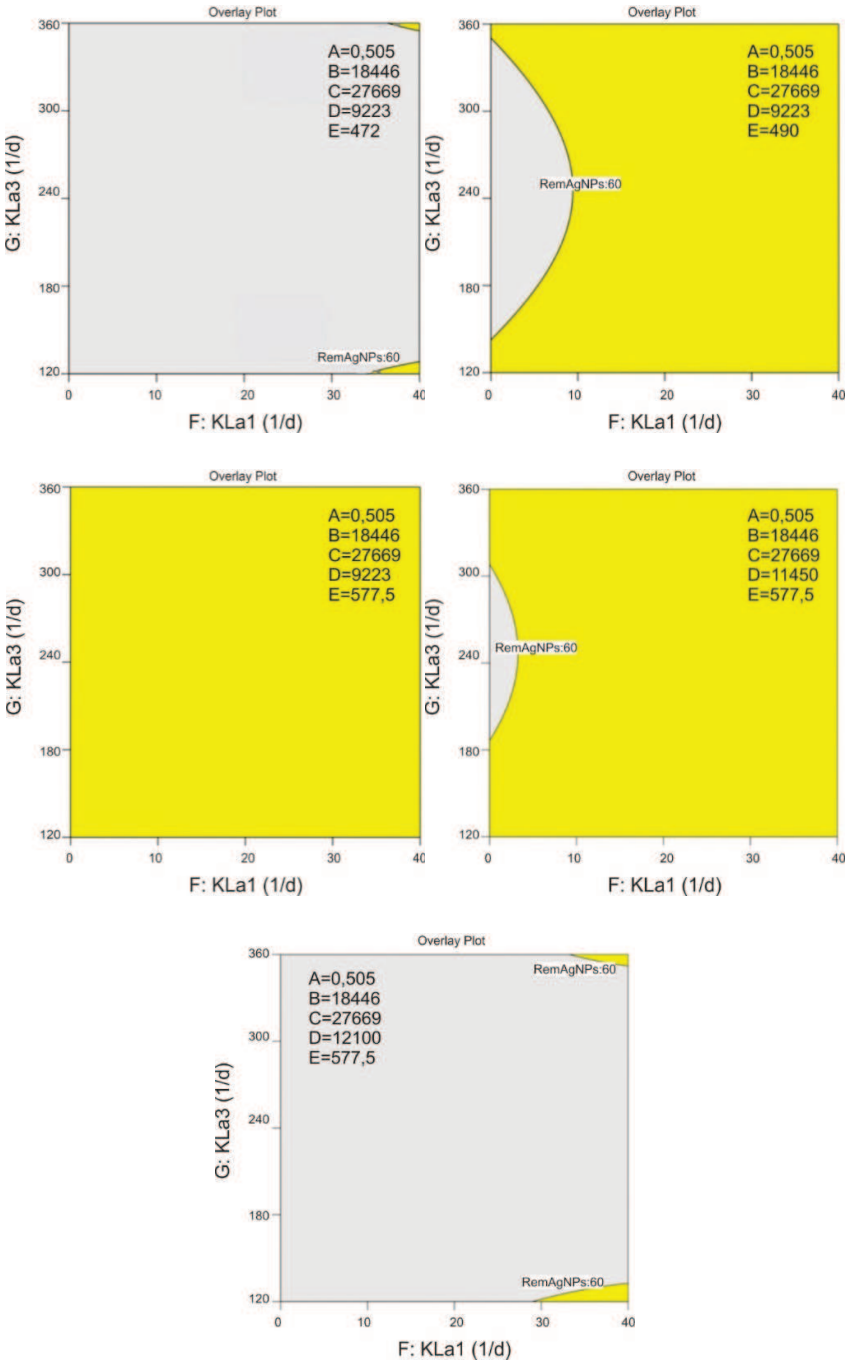


Figura A.12 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 0,505mgAg/L, B: 18846 m^3/d, C: 27669 m^3/d. En a) D: 9223 m^3/d, E: 472 m^3/d, b) D: 9223 m^3/d, E: 490 m^3/d,c) D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, d) D: 11450 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, e) D: 12100 m^3/d, E: 577,5 m^3/d.

A.1.3 Escenario 4

Optimización Numérica

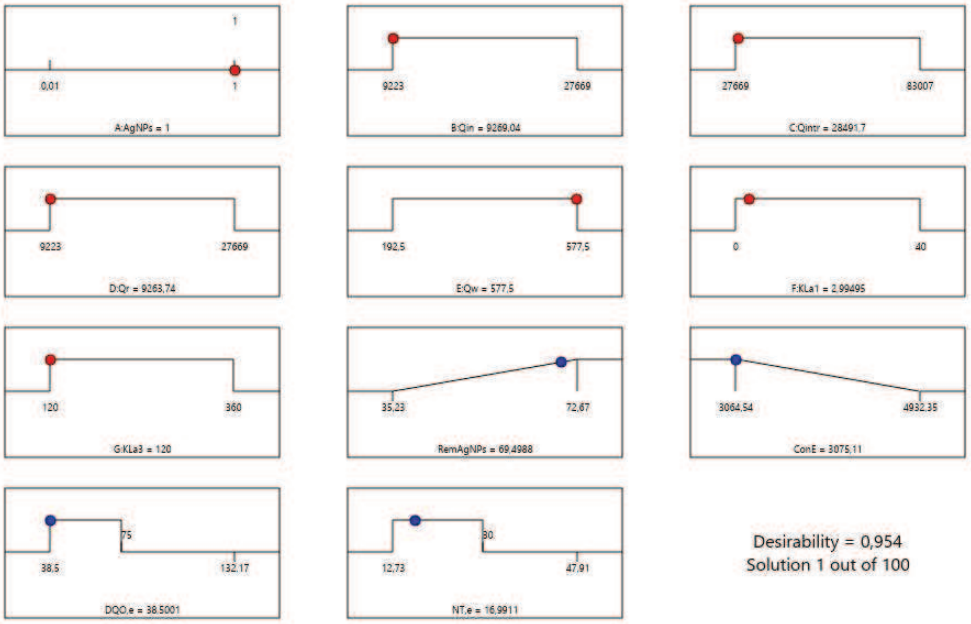


Figura A.13 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 4-A, BSM1 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin: libre.

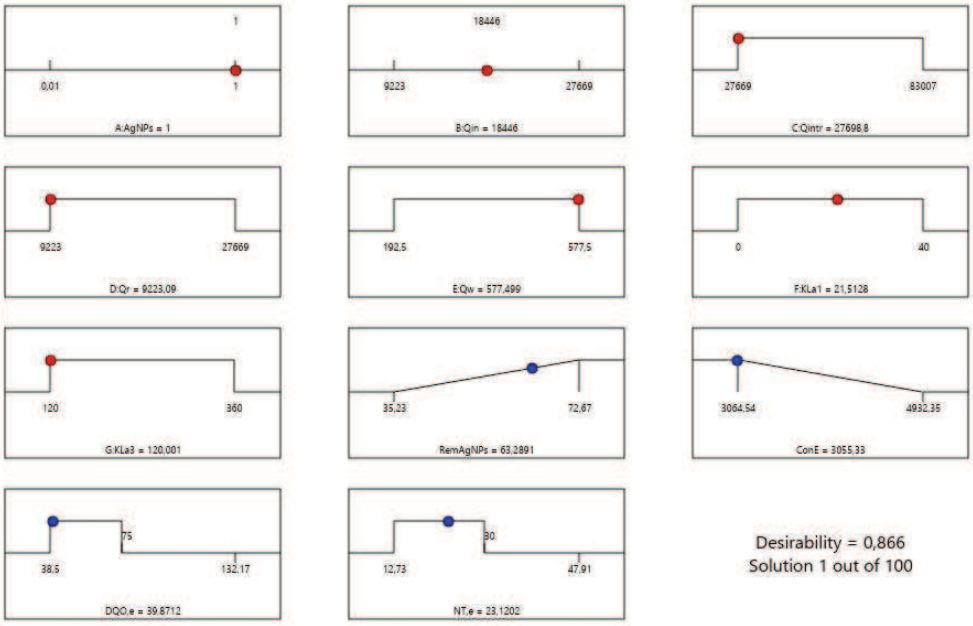


Figura A.14 - Optimización numérica de la función de deseabilidad utilizando RSM para el Escenario 4-B, BSM1 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin: 18446 m3/d.

Tabla A.3 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM1 modificado. Escenarios 4 A y B.

Factores	E4-A			E4-B		
AgNPs	1			1		
Qin	9269,04			18446		
Qintr	28491,7			27698,8		
Qr	9263,74			9223,09		
Qw	577,5			577,499		
KLa1	2,99495			21,5128		
KLa3	120			120,001		
Respuestas	RSM	BSM1	%	RSM	BSM1	%
RemAg	69,4988	70,8636	1,9638	63,2891	64,2262	1,3484
ConE	3075,11	3100,7	0,8322	3055,33	3059,5	0,1356
DQO	38,5001	38,0925	1,0587	39,8712	44,4499	11,8927
NT	16,9911	21,0054	23,6259	23,1202	28,08	29,1906

Optimización Gráfica

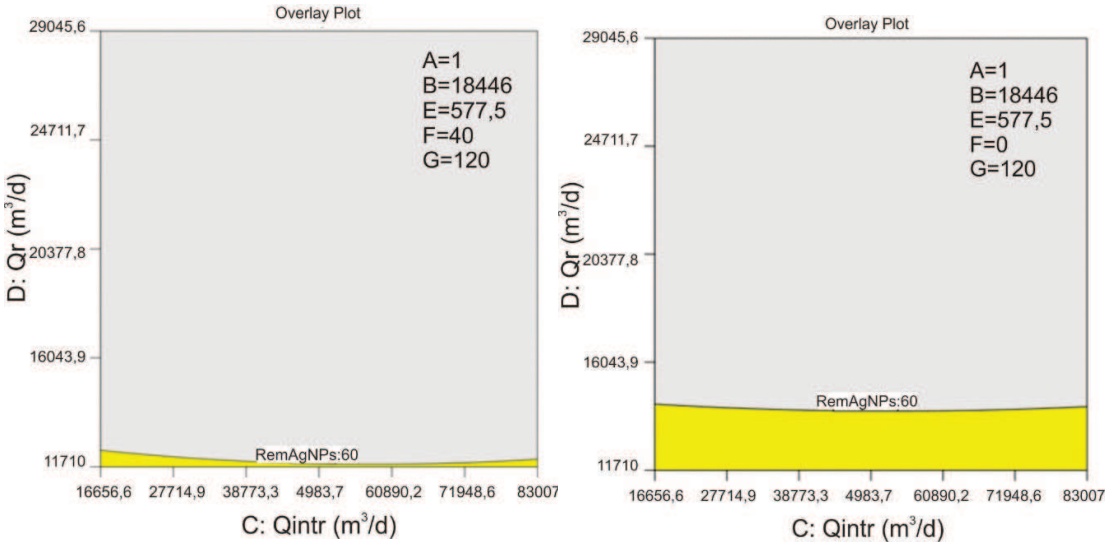


Figura A.15 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 1mgAg/L, B: 18446 m^3/d, E: 577,5 m^3/d,G: 120 1/d. En a) F: 40 1/d, b) F: 0 1/d.

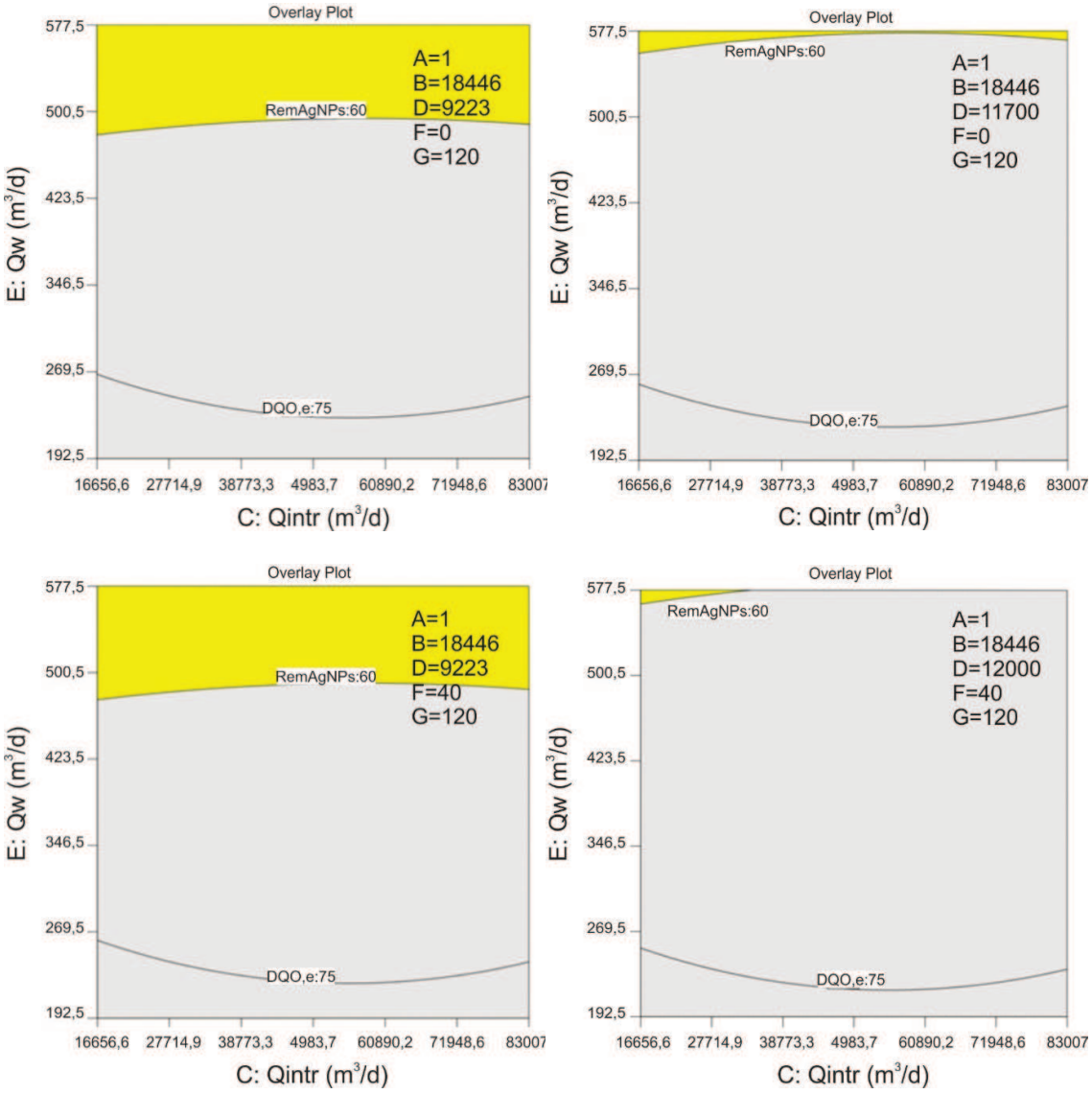


Figura A.16 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, G: 120 1/d. En a) D: 9223 m^3/d, F: 0 1/d, b) D: 11700 m^3/d, F: 0 1/d, c) D: 9223 m^3/d, F: 40 1/d, d) D: 12000 m^3/d, F: 40 1/d.

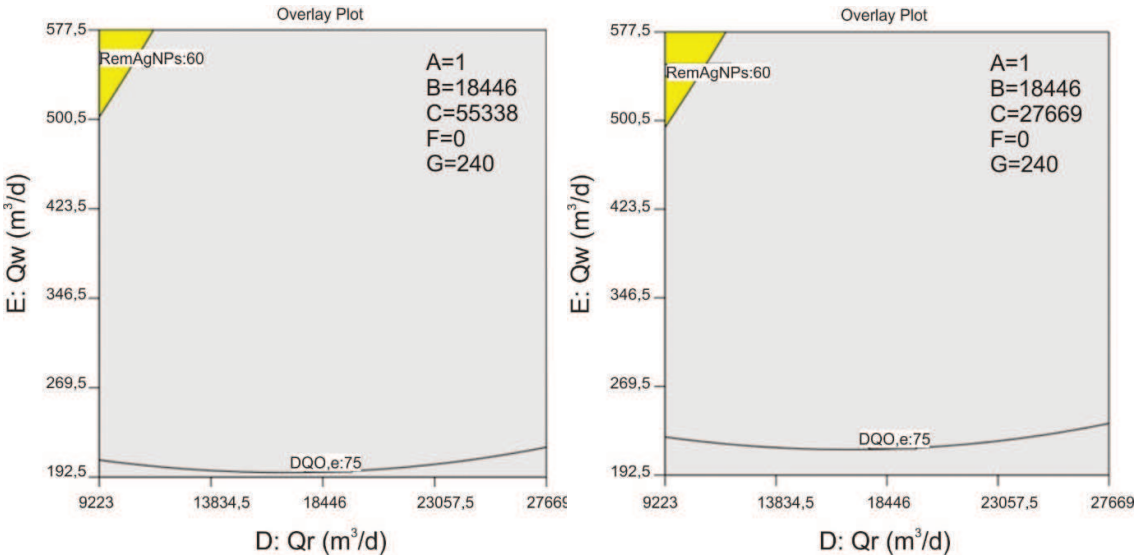


Figura A.17 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM1 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A:1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, F: 0 1/d, G: 240 1/d. En a) C: 55338 m^3/d, b) C: 27669 m^3/d.

Para Escenario 4 al variar KLa1 y KLa3 no se observan zonas que cumplan con las restricciones.

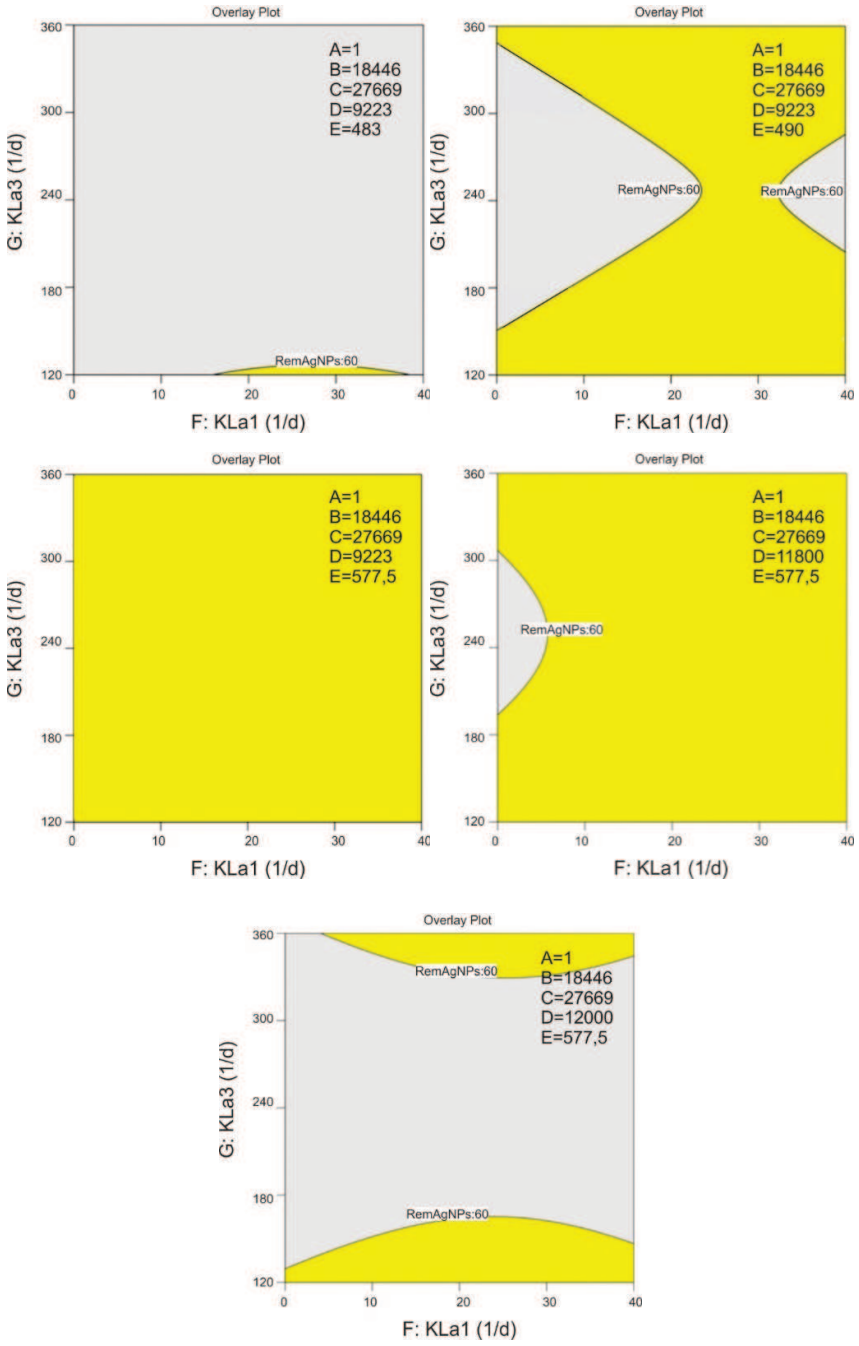


Figura A.18 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y G: KLa3. A: 1 mgAg/L, B: 18446 m^3/d, C: 27669m^3/d. En a) D: 9223 m^3/d, E: 483 m^3/d, b) D: 9223 m^3/d, E: 490 m^3/d, c) D: 9223 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, d) D: 11800 m^3/d, E: 577,5 m^3/d, e) D: 12000 m^3/d, E: 577,5 m^3/d.

Al trabajar con valores mayores del caudal de reciclo interno, se restringe el área de operación posible. Los rangos en los que pueden varias tanto Qr como Qw disminuyen, requiriendo un control más estricto en la planta para que no se salgan de rango y asegurar las características del efluente deseadas.

A.2 BSM2 modificado

A.2.1 Escenario 1

Optimización Numérica

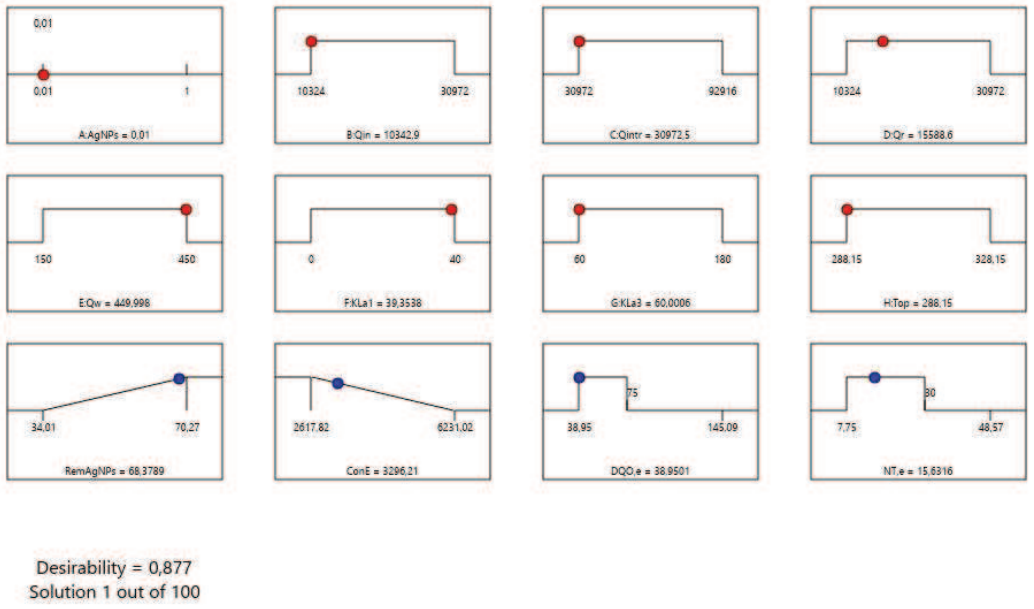


Figura A.19 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,877.

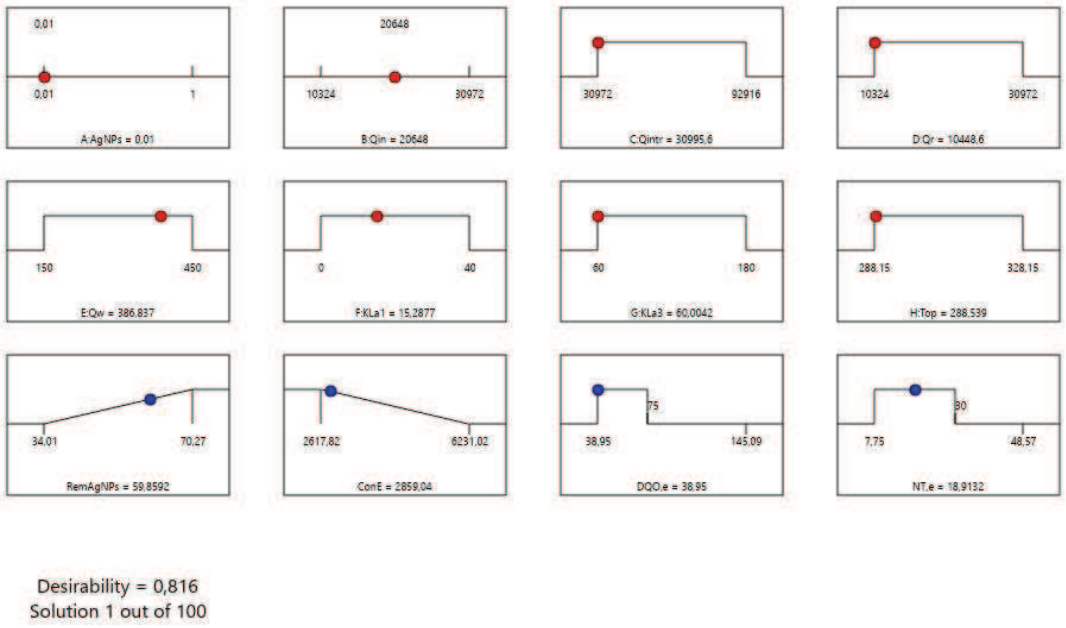


Figura A.20 - Optimización numérica para el Escenario 1-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,01 mgAg/L, Qin 20648 m^3/d. Deseabilidad: 0,816.

Tabla A.4 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 1 A y B.

Factores	E1-A			E1-B		
AgNPs	0,01			0,01		
Qin	10342,9			20648		
Qintr	30972,5			30995,6		
Qr	15588,6			10448,6		
Qw	449,998			386,837		
KLa1	39,3538			15,2877		
KLa3	60,0006			60,0042		
Top	288,15			288,539		
Respuestas	RSM	BSM2	%	RSM	BSM2	%
RemAg	68,3789	69,9314	2,2704	59,8582	60,9160	1,7672
ConE	3296,21	3398,3	3,0972	2859,04	2971,5	3,9335
DQO	38,9501	38,2361	1,8331	38,95	44,70	14,7625
NT	15,6316	19,6538	25,7312	18,9132	14,0328	25,8042

Optimización Gráfica

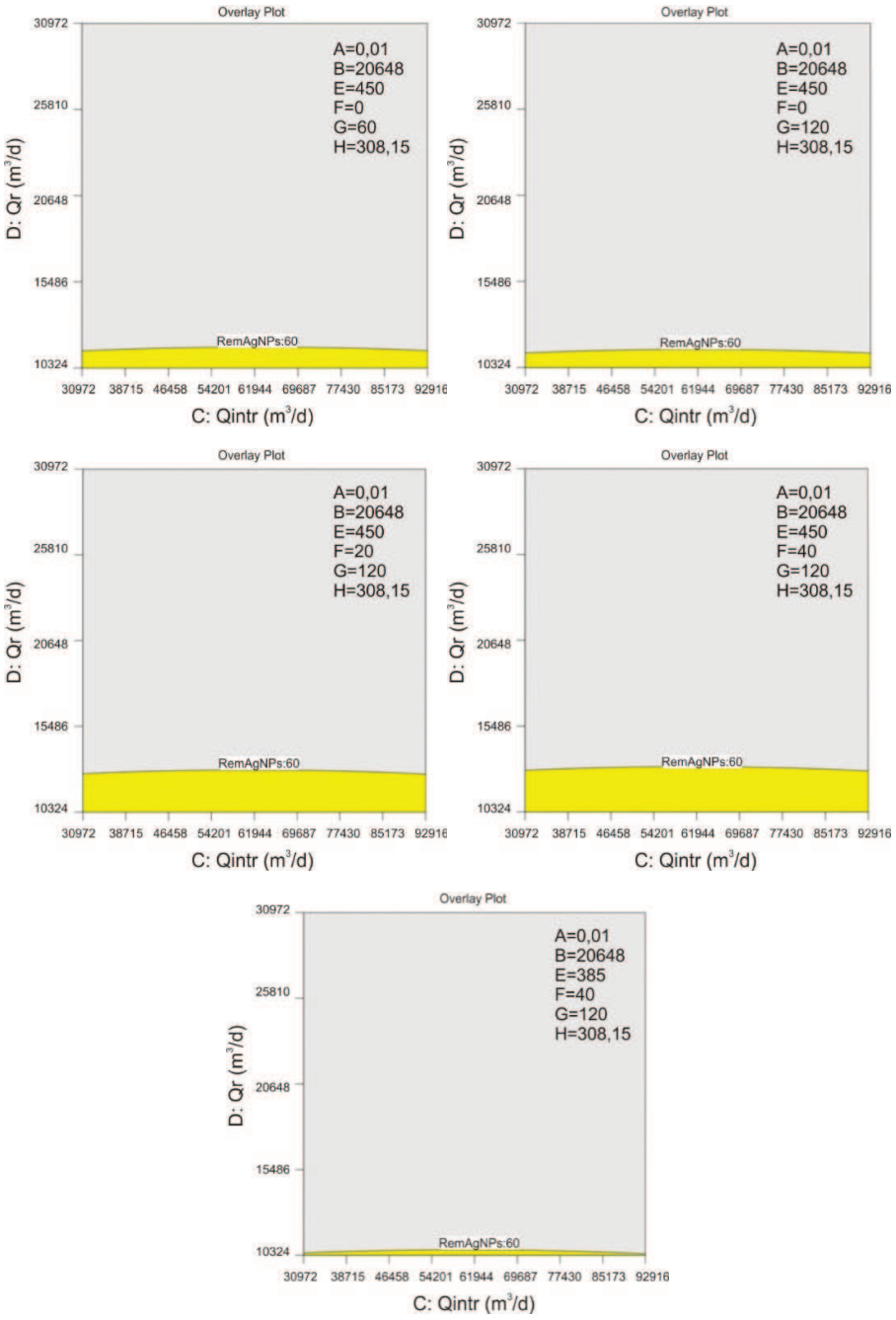


Figura A.21 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) E: 450 m^3/d, F: 20 1/d, G: 120 1/d, d) E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) E: 385 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d.

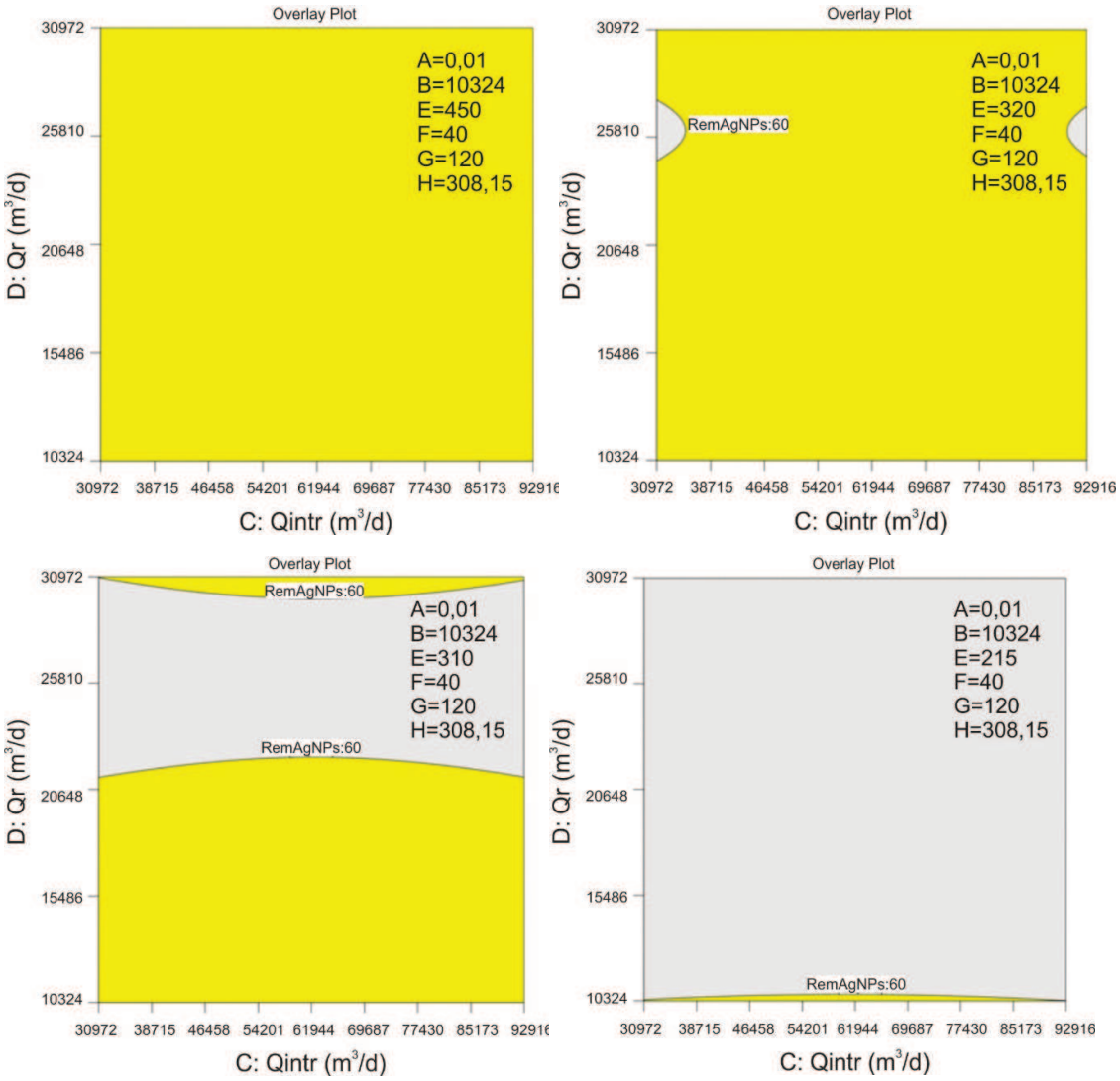


Figura A.22 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,01mgAg/L, B: 10324 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m^3/d, b) E: 320 m^3/d, c) E: 310 m^3/d, d) E: 215 m^3/d.

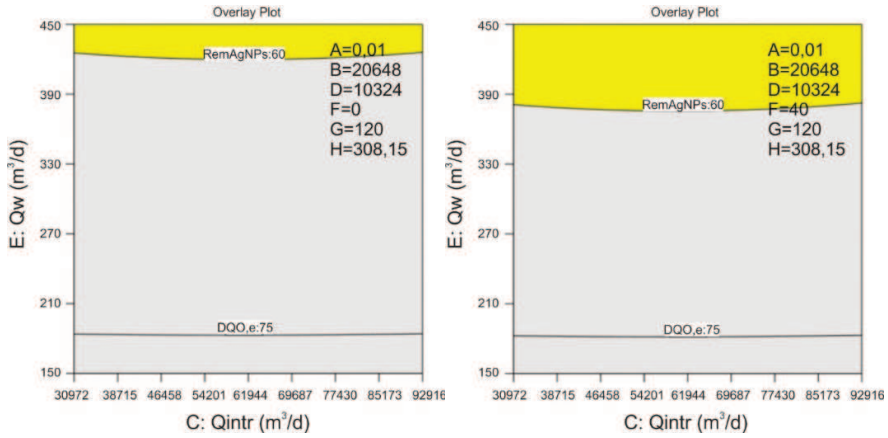


Figura A.23 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d.

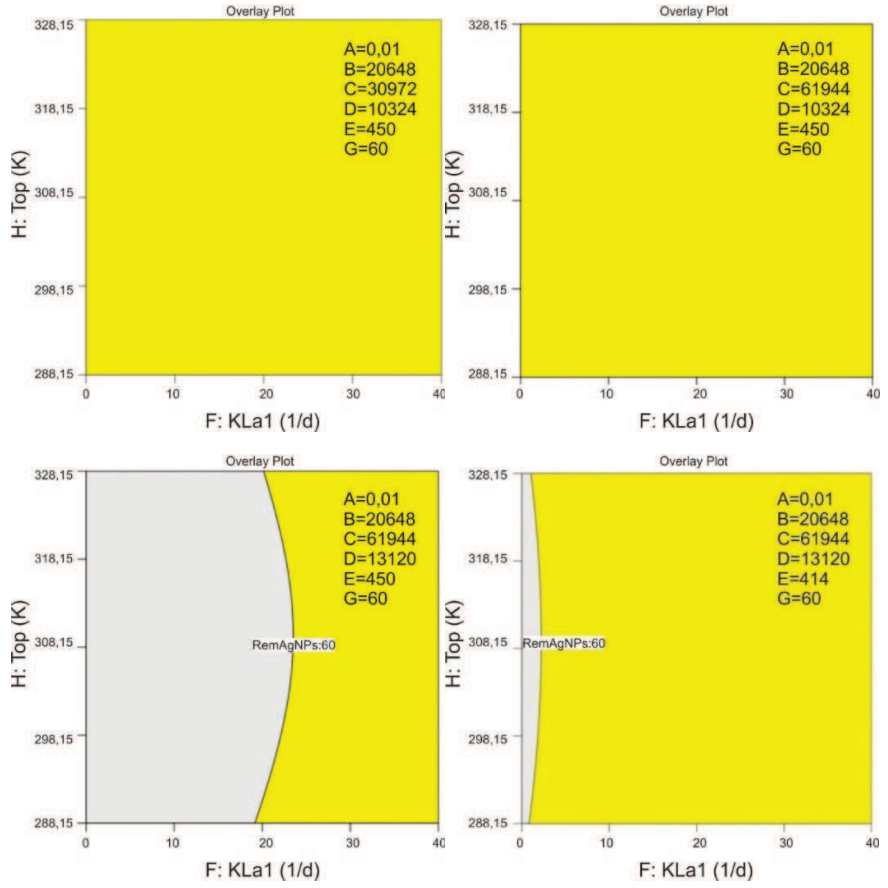


Figura A.24 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 1. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,01 mgAg/L, B: 20648 m^3/d, G: 60 1/d. En a) C: 30972 m^3/d, D: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, b) C: 61944 m^3/d, D: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, c) C: 61944 m^3/d, D: 13120 m^3/d, E: 450 m^3/d, d) C: 61944 m^3/d, D: 13120 m^3/d, E: 414 m^3/d.

A.2.2 Escenario 3

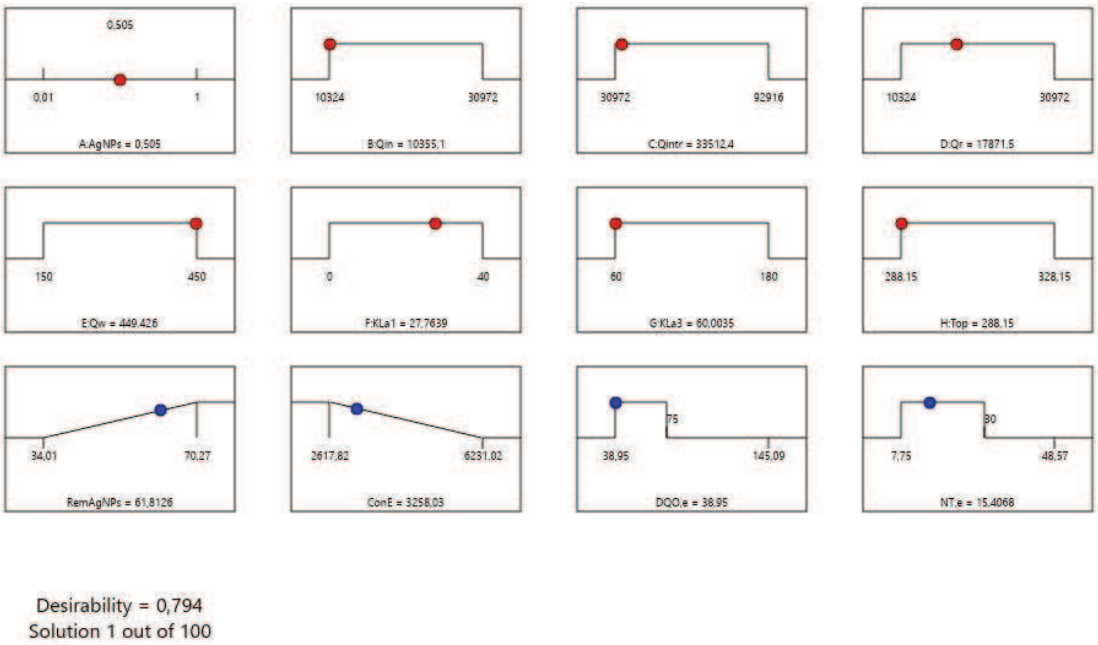


Figura A.25 - Optimización numérica para el Escenario 3-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,505mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,794.

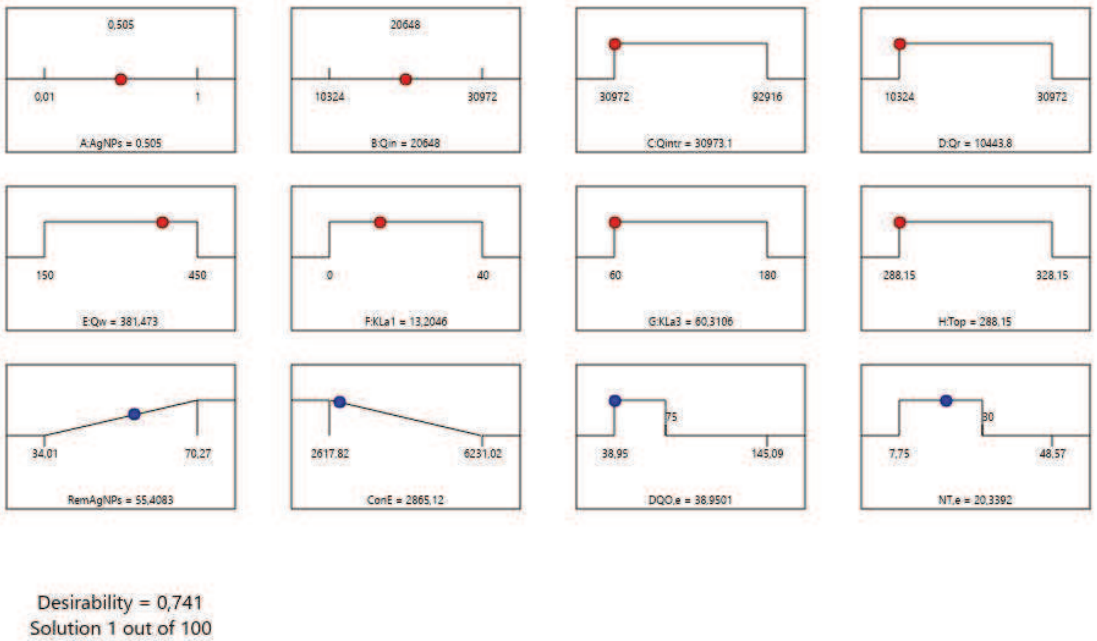


Figura A.26 - Optimización numérica para el Escenario 3-B, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 0,505 mgAg/L, Qin 20648 m^3/d. Deseabilidad: 0,741.

Tabla A.5 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 3 A y B.

Factores	E3-A			E3-B		
AgNPs	0,505			0,505		
Qin	10355,1			20648		
Qintr	33512,4			30973,1		
Qr	17871,5			10443,8		
Qw	449,426			381,473		
KLa1	27,7639			13,2046		
KLa3	60,0035			60,3106		
Top	288,15			288,15		
Respuestas	RSM	BSM2	%	RSM	BSM2	%
RemAg	60,8126	65,5606	7,8075	55,4083	57,1470	3,1379
ConE	3258,03	3363,0	3,2218	2865,12	2971,1	3,6989
DQO	38,95	38,4206	1,3591	38,9501	44,7136	14,7971
NT	15,4068	19,3435	25,5517	20,3392	20,8602	12,3947

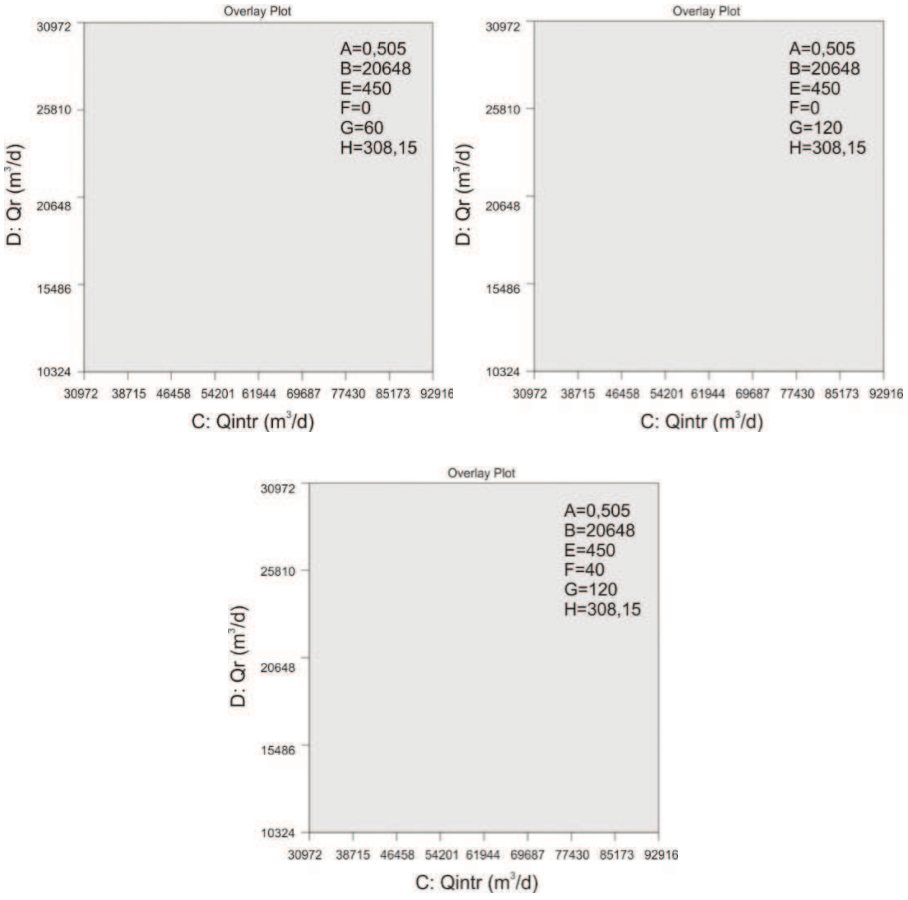


Figura A.27 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 0,505mgAg/L, B: 20648 m^3/d, E: 450 m^3/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) F: 40 1/d, G: 120 1/d.

No hay zona que cumpla con las restricciones, ni variando E, ni F, ni G, ni H.

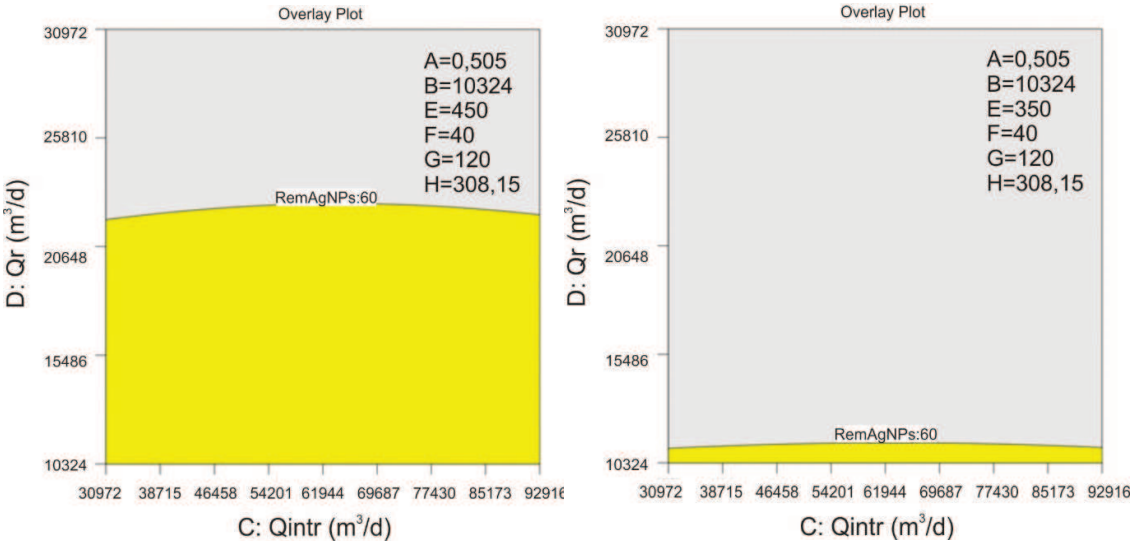


Figura A.28 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores D: Qr y E: Qw. A: 0,505mgAg/L, B: 10324 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) E: 450 m^3/d, b) E: 350 m^3/d.

CE:

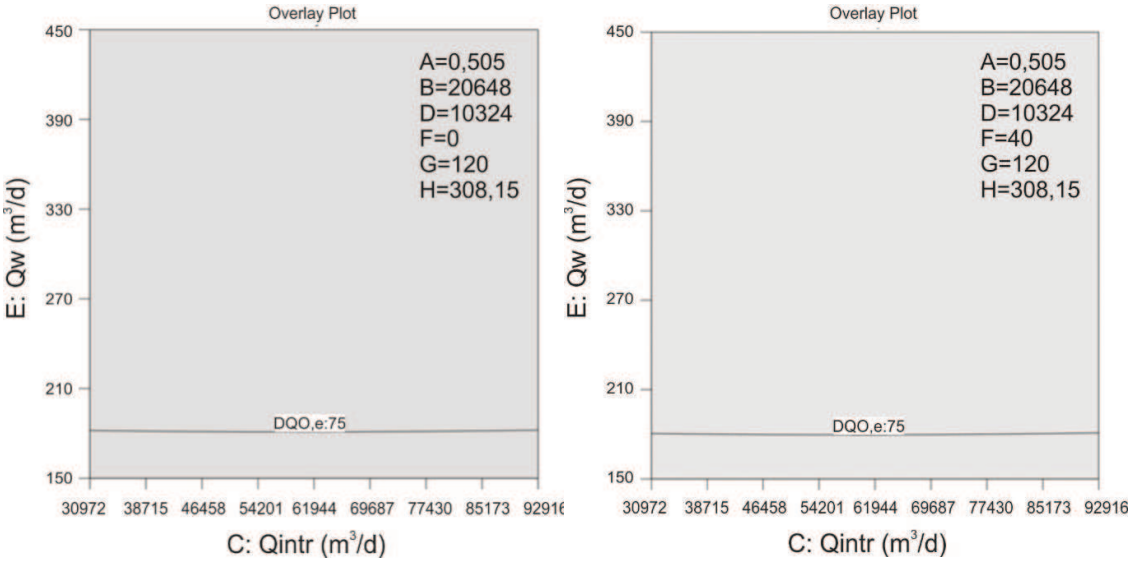


Figura A.29 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 0,505mgAg/L, B: 20648 m^3/d, D: 10324 m^3/d, G: 120 1/d, H: 308,15 K. En a) F: 0 1/d, b) F: 40 1/d.

No hay óptimo con este caudal.

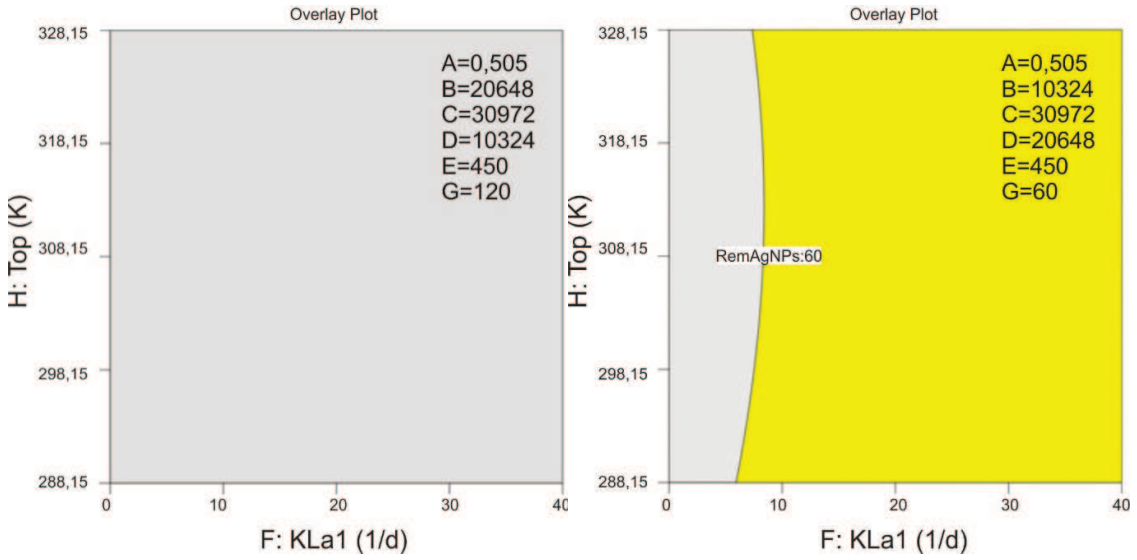


Figura A.30 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,505mgAg/L, C: 30972 m^3/d, E: 450 m^3/d. En a) B: 20648 m^3/d, D: 10324m^3/d, G: 120 1/d, b) B: 10324 m^3/d, D: 20648 m^3/d, G: 60 1/d.

Solo al disminuir el Q in se encuentro zona que cumple con todas las restricciones.

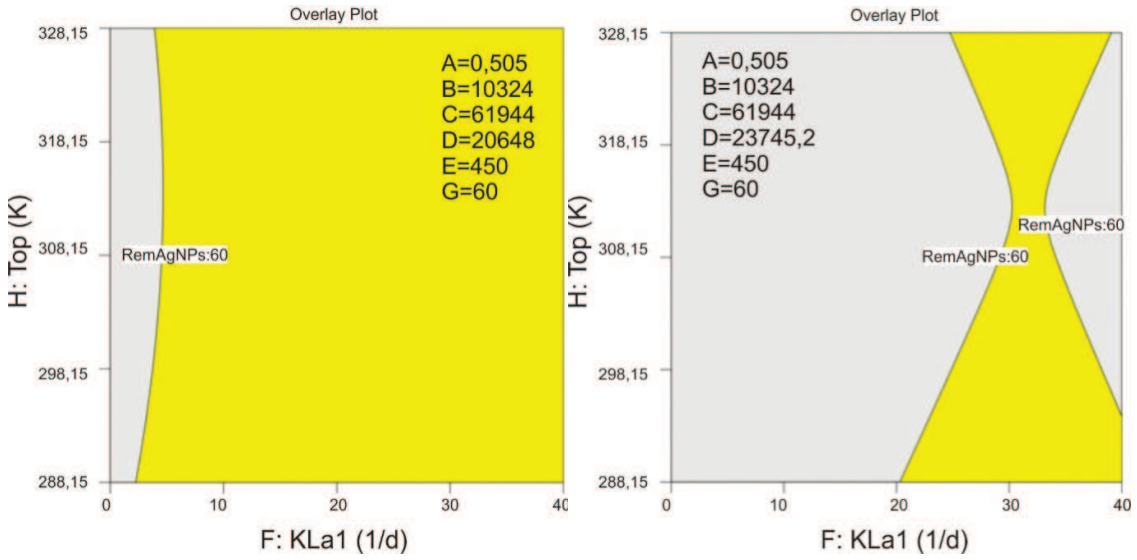


Figura A.31 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 3. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 0,505mgAg/L, B: 10324 m^3/d, C: 61944 m^3/d, E: 450 m^3/d, G: 60 1/d. En a) D: 20648 m^3/d, b) D: 23745,2 m^3/d.

A.2.3 Escenario 4

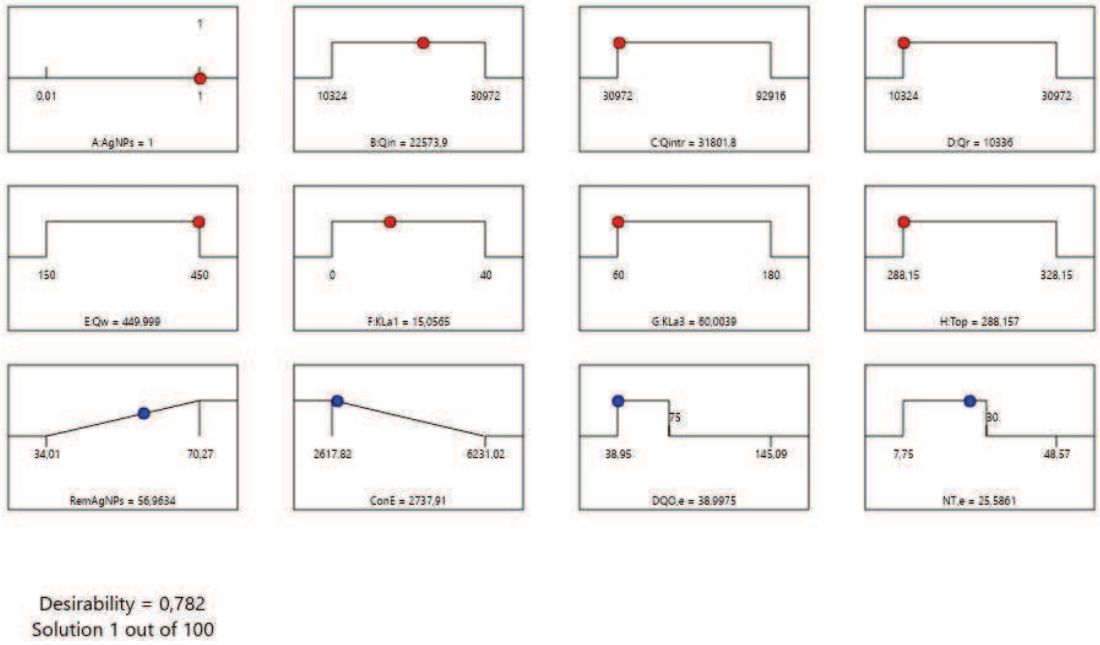


Figura A.32 - Optimización numérica para el Escenario 4-A, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 1mgAg/L, Qin libre. Deseabilidad: 0,782.

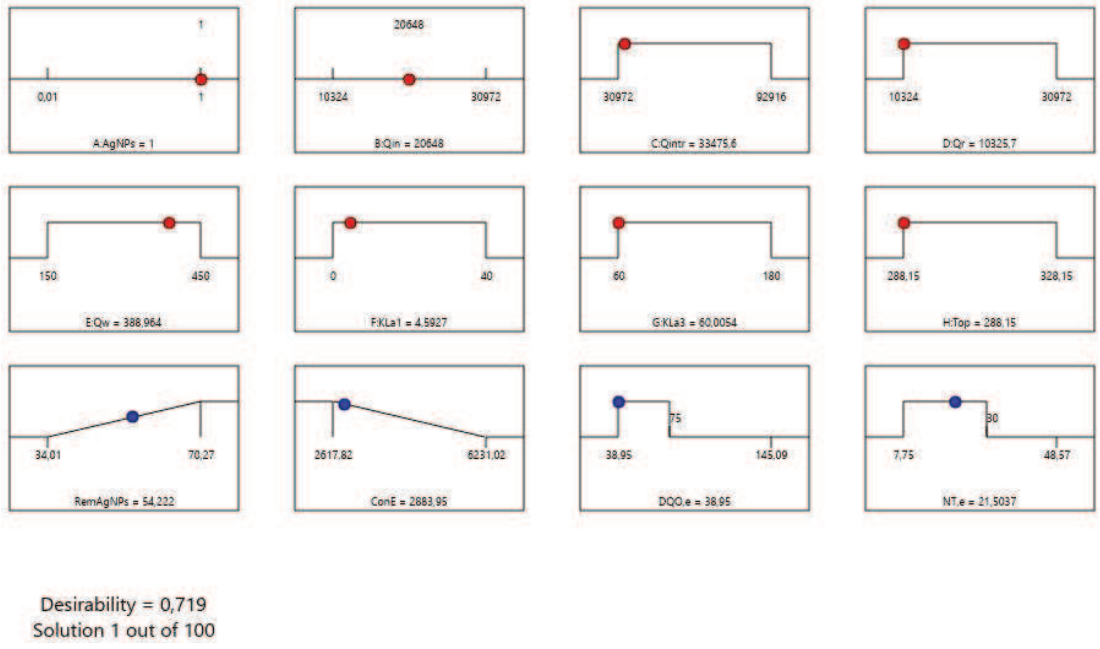


Figura A.33 - Optimización numérica para el Escenario 4-B, para el modelo BSM2 modificado. AgNPS: 1 mgAg/L, Qin 20648 m^3/d. Deseabilidad: 0,719.

Tabla A.6 - Verificación de los resultados arrojados por la RSM con las salidas del modelo BSM2 modificado. Escenarios 4 A y B.

Factores	E4-A			E4-B		
AgNPs	1			1		
Qin	22573,9			20648		
Qintr	31801,8			33475,6		
Qr	10336			10325,7		
Qw	449,999			388,964		
KLa1	15,0565			4,5927		
KLa3	60,0039			60,0054		
Top	288,157			288,15		
Respuestas	RSM	BSM2	%	RSM	BSM2	%
R1: RemAg	56,9634	57,6565	1,2167	54,222	55,3339	2,0506
R2: ConE	2737,91	2870,9	4,8573	2883,95	2914,8	1,0697
R3: DQO	38,9975	45,3253	16,2261	38,95	44,6337	14,5922
R4: NT	25,5861	32,1936	25,8245	21,5037	26,4974	23,2225

Optimización Gráfica

No hay área de optimización que se pueda observar para el grafico CE (Qintr, Qw) para las condiciones normales de funcionamiento del BSM2.

Solo para un caudal de ingreso bajo (10342 m^3/d) se visualiza un área de trabajo capaz de cumplir con las restricciones.

Se comienza a visualizar un área de trabajo posible desde los 10324 hasta los 14400 m^3/d de caudal de entrada. Más allá de ese caudal no hay áreas que cumplan con las restricciones, para las condiciones dadas.

Si se alteran los coeficientes de transferencia de oxigeno K_La1 y K_La3, a los valores de 27,8 y 60,0035, respectivamente, es decir, aquellos indicados en la optimización numérica, se amplía un poco el área de trabajo posible.

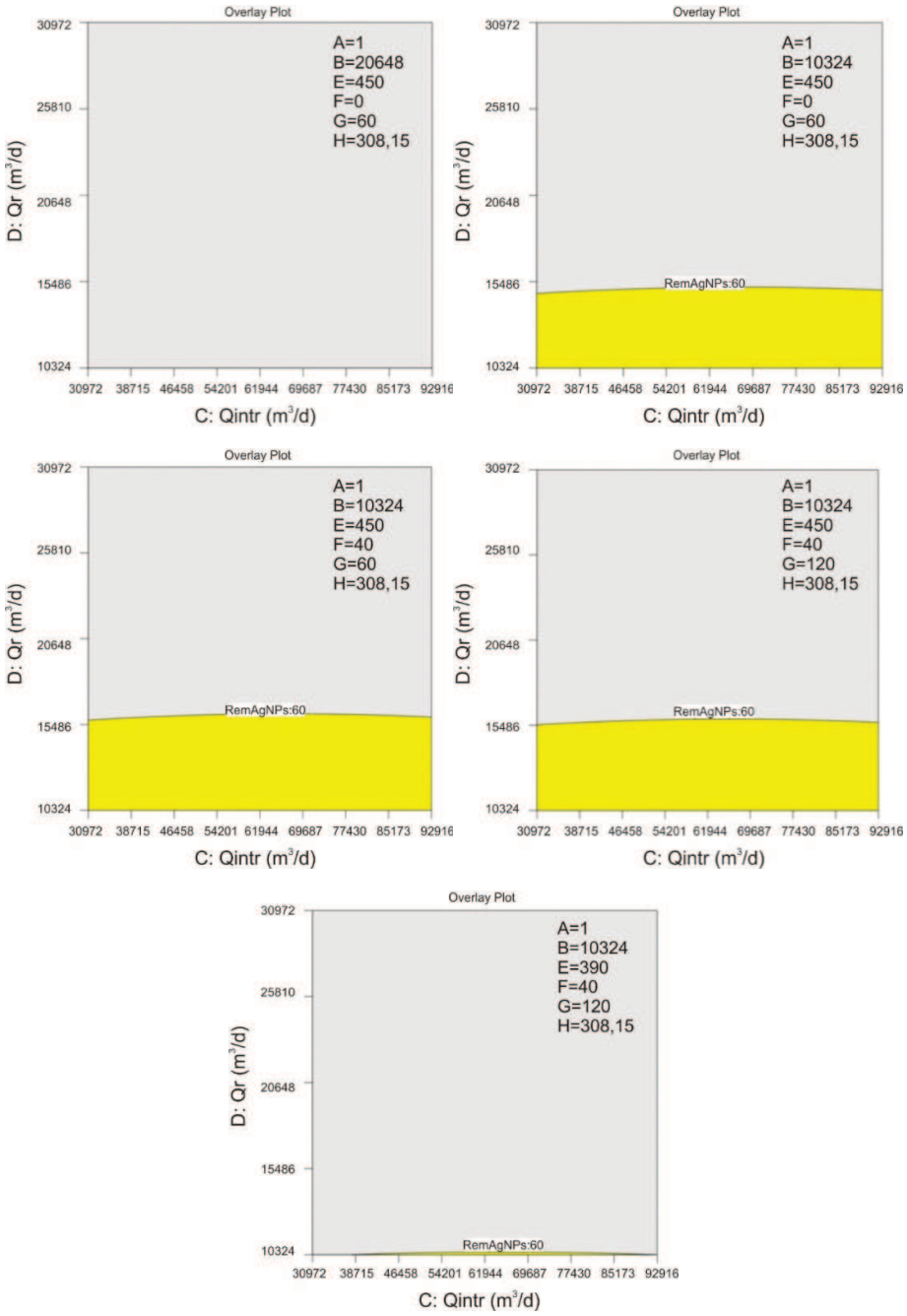


Figura A.34 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y D: Qr. A: 1 mgAg/L, H: 308,15 K. En a) B: 20648 m^3/d, E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, b) B: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, F: 0 1/d, G: 60 1/d, c) B: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 60 1/d, d) B: 10324 m^3/d, E: 450 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d, e) B: 10324 m^3/d, E: 390 m^3/d, F: 40 1/d, G: 120 1/d.

Solo para un caudal de ingreso bajo (10342 m^3/d) se visualiza un área de trabajo capaz de cumplir con las restricciones. Solo se comienza a visualizar un área de trabajo posible hasta los 14400 m^3/d de caudal de entrada. Más allá de ese caudal no hay áreas que cumplan con las restricciones, para las condiciones dadas. Si se alteran los coeficientes de transferencia de

oxígeno K_La1 y K_La3, a los valores de 27,8 y 60,0035, respectivamente, es decir, aquellos indicados en la optimización numérica, se amplía un poco el área de trabajo posible.

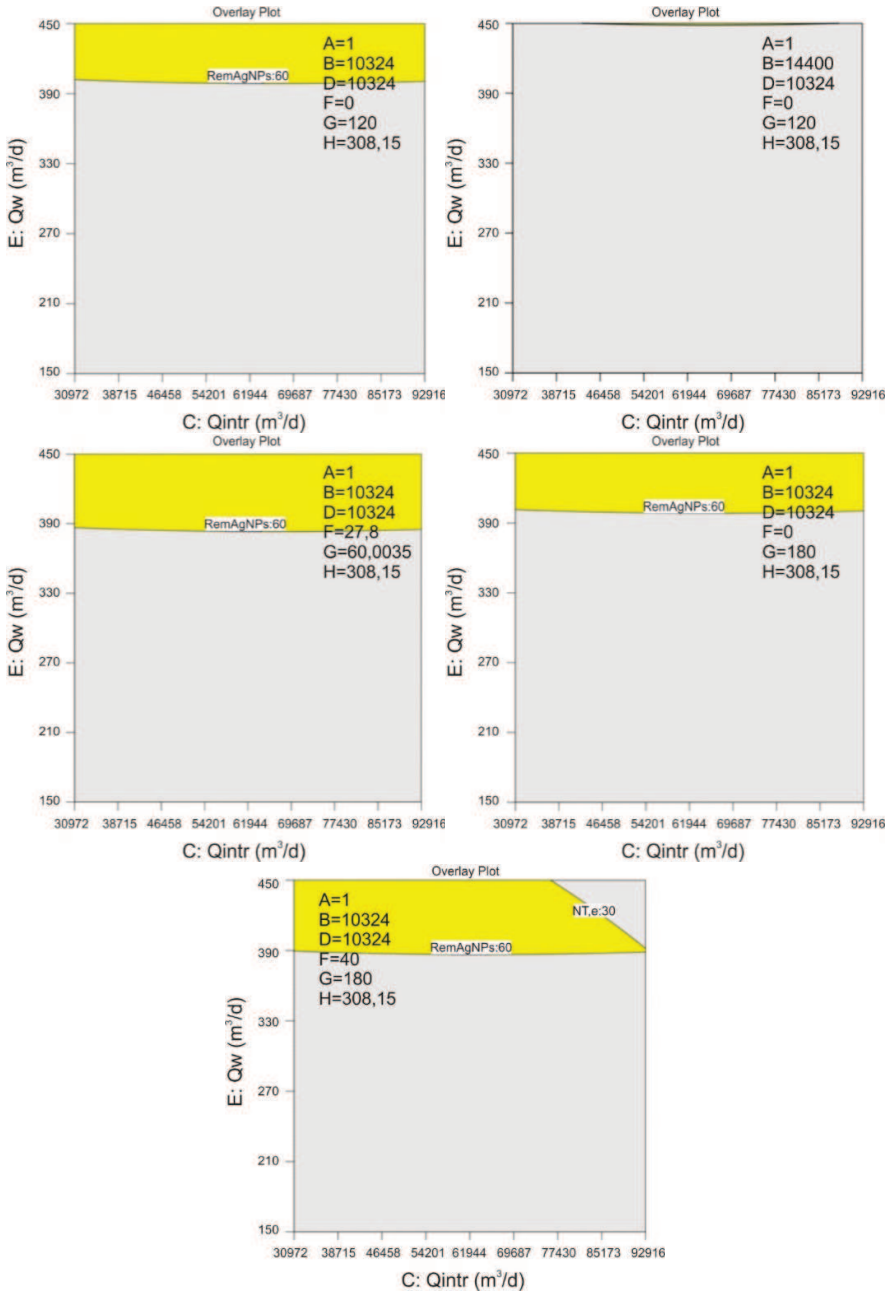


Figura A.35 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores C: Qintr y E: Qw. A: 1 mgAg/L, D: 10324 m^3/d, H: 308,15 K. En a) B: 10324 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, b) B: 14400 m^3/d, F: 0 1/d, G: 120 1/d, c) B: 10324 m^3/d, F: 27,8 1/d, G: 60,0035 1/d, d) B: 10324 m^3/d, F: 0 1/d, G: 180 1/d, e) B: 10324 m^3/d, F: 40 1/d, G: 180 1/d.

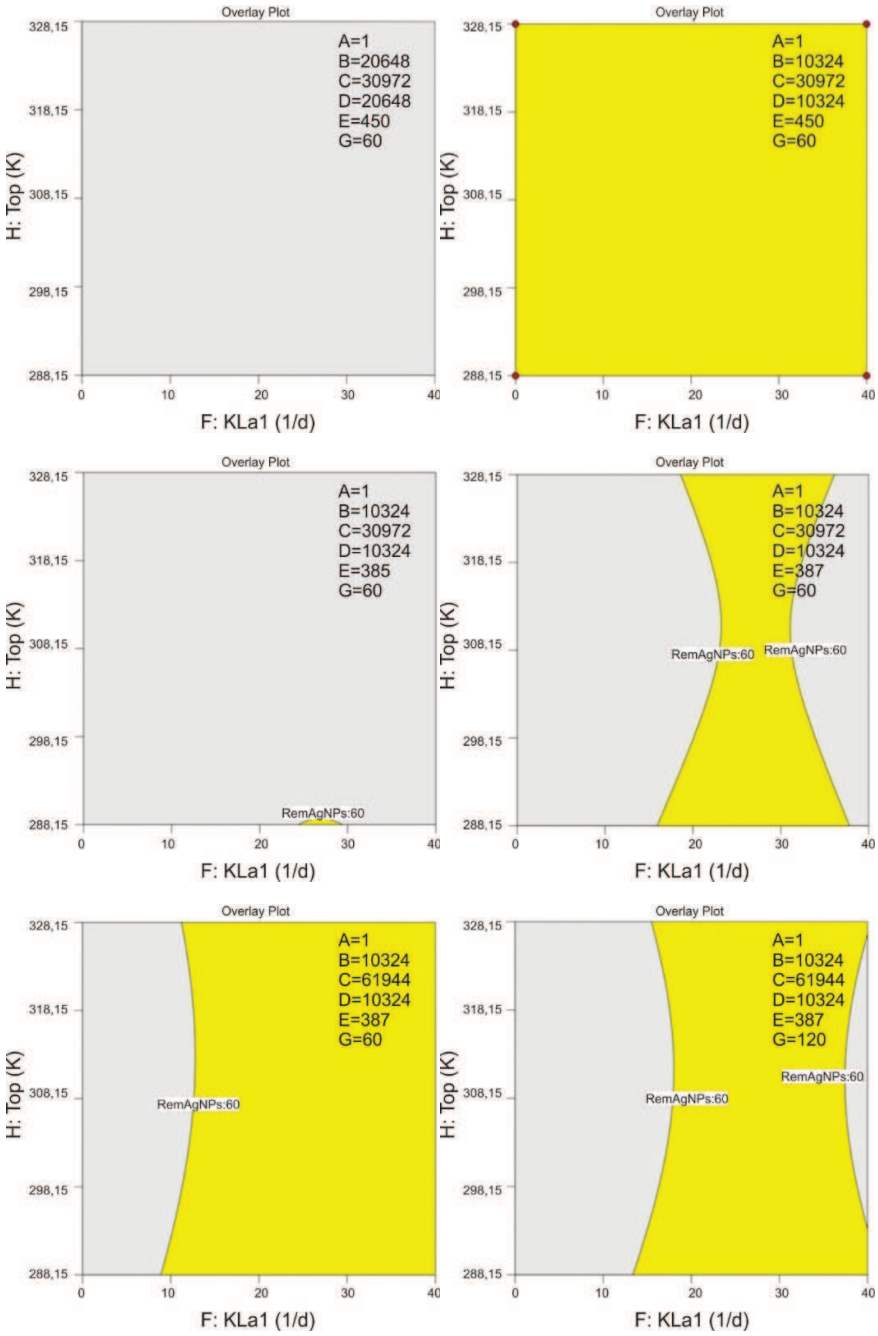


Figura A.36 - Zona óptima de las respuestas analizadas para el modelo BSM2 modificado. Escenario 4. Remoción de AgNPs 60%. Factores F: KLa1 y H: Top. A: 1 mgAg/L. En a) B: 20648 m^3/d, C: 30972 m^3/d , D: 20648 m^3/d , E: 450 m^3/d , G: 60 1/d, b) B: 10324 m^3/d, C: 30972 m^3/d , D: 10324 m^3/d , E: 450 m^3/d , G: 60 1/d, c) B: 10324 m^3/d, C: 30972 m^3/d , D: 10324 m^3/d , E: 385 m^3/d , G: 60 1/d, d) B: 10324 m^3/d, C: 30972 m^3/d , D: 10324 m^3/d , E: 387 m^3/d , G: 60 1/d, e) B: 10324 m^3/d, C: 61944 m^3/d , D: 10324 m^3/d , E: 387 m^3/d , G: 60 1/d, f) B: 10324 m^3/d, C: 61944 m^3/d , D: 10324 m^3/d , E:387 m^3/d , G: 120 1/d.

Glosario

Ag^0: Plata metálica.

AgNPs: Nanopartículas de Plata.

Ag^+: Ión plata.

Ag_2S: Sulfuro de plata.

AGV: Ácidos Grasos Volátiles.

BEUC: European Consumer Organization.

BSM: Benchmark Simulation Model.

BSM1: Benchmark Simulation Model N°1.

BSM2: Benchmark Simulation Model N°2.

B°A°: Barros Activados.

ConE: Consumo de Energía.

CPI: Consumer Products Inventory.

DLS: Dynamic Light Scattering, Dispersión Dinámica de Luz.

DQO,e: Demanda Química de Oxígeno en el efluente.

D°A°: Digestión Anaeróbica/Digestor Anaeróbico.

ec.: Ecuación.

ECHA: European Chemicals Agency.

EPS: sustancias exopoliméricas. (*exopolymericsubstances*)

EUON: European Union Observatory for Nanomaterials.

FAN: Fundación Argentina de Nanotecnología.

FONCyT: Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica.

FONARSEC: Fondo Argentino Sectorial.

GNPD: Global New Products Database.

IADE: Instituto Argentino para el Desarrollo Económico.

IWA: International Water Association.

KLa1: Coeficiente de Transferencia de oxígeno del reactor 1 de B°A°.

KLa3:Coeficiente de Transferencia de oxígeno del reactor 3 de B°A°.

MO: Materia Orgánica.

MON: Materia Orgánica Natural.

NOM: Materia Orgánica Natural (*Natural Organic Matter*).

NPs: Nanopartículas.

NT,e: Nitrógeno total en el efluente.

NVWA: Netherlands National Institute for Public Health and the Environment.

OD: Oxígeno Disuelto.

PEN: Project on Emerging Nanotechnologies.

pH: $-\log_{10}[H^+]$

PTARs: Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales.

Q: Caudal.

Qin: Caudal de entrada a la PTAR.

Qintr: Caudal de reciclo interno en B°A°.

Qr: Caudal de reciclo desde el sedimentador a B°A°.

Qw: Caudal de rechazo desde el sedimentador.

R^2: Coeficiente de Determinación.

RBN: remoción biológica de nutrientes.

REACH: Regulation on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals.

RemAg: Remoción de AgNPs.

RMSE: Error cuadrático medio.

ROS: Especie Reactiva de Oxígeno.

SECyT: Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva.

SEM-EDX: Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray spectroscopy,

SR: Sitios de remediación o tratamiento de barros.

SSE: Error de suma de cuadrados.

SST: Sólidos Suspendidos Totales.

S_{ALK}: Alcalinidad.

S_I: Materia orgánica inerte soluble.

S_{ND}: Nitrógeno orgánico biodegradable soluble.

S_{NH}: Nitrógeno en forma de amoníaco y amonio.

S_{NO}: Nitrógeno en forma de nitratos y nitritos.

S_O: Oxígeno Disuelto.

S_S: Sustrato fácilmente biodegradable.

t: Tiempo.

T: Temperatura.

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión. *Transmission Electron Microscope.*

TEM-EDX: Microscopía Electrónica de Transmisión - Energy Dispersive X-rayspectroscopy.

TKN: Nitrógeno Kjedhal.

TSS: Sólidos Suspendidos Totales, por su sigla en inglés.

UE: Unión Europea.

UV: Ultra Violeta.

UV-vis: ultra violeta-visible.

VFA: *Volatile Fatty Acids.* Ácidos Grasos Volátiles

X_{ND}: Nitrógeno orgánico biodegradable particulado.

X_P: Material particulado por el decaimiento de biomasa.

X_S: Sustrato lentamente biodegradable.

X_I: Materia orgánica inerte particulada.

X_{BH}: Biomasa heterótrofa activa.

X_{BA}: Biomasa autótrofa activa.

$X_{P;}$ Material particulado por el decaimiento de biomasa g DQO/m^3.