

De contaminante a recurso

Catálisis heterogénea para la circularidad
del agua

Dra. F. Fernanda Albana Marchesini

Investigadora Independiente CONICET · Prof. Adjunta FIQ–UNL

Albana @fiq.unl.edu.ar

Esta es una historia que empieza con algo que todos conocemos:
un contaminante en el agua.

Y termina con una pregunta mucho más ambiciosa:

¿Podemos transformar ese problema en una oportunidad?



¿QUIENES SOMOS?



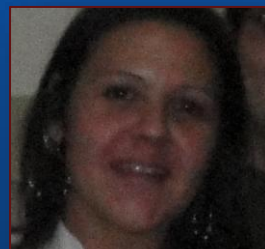
**Lic. Emerson
Burna**
Becario Doctoral



**Dr. Nicolas
Sacco**
(Investigador
Asistente)



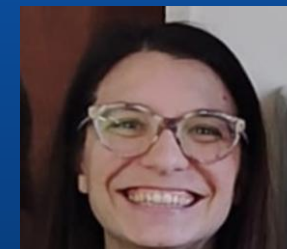
**Dra. F. Albana
Marchesini**
Inv. Independiente
Directora



**Dra. Alejandra
Devard**
Investigadora
Adjunta



**Dra. Fernanda
Zoppas**
Investigadora
Asistente



**Lic. Vanina
Aghemo**
Becaria Doctoral



Dr Ramiro Serra
Inv. Adjunto



GRUPO DE INVESTIGACION EN TECNOLOGIAS PARA EL SALUD DEL AGUA

¿cómo hacemos para recuperar la salud
del agua?"



ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS ¿DE DÓNDE VIENEN?



NITRATOS Y NITRITOS

Fertilizantes, efluentes agropecuarios y urbanos.



OXOANIONES

Arsénico, fosfatos, vanadio, cromo, etc.



ARSÉNICO

Aguas subterráneas y efluentes industriales.

As



METALES PESADOS

Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn, entre otros.

Pb

Cd

Hg

Ni

Cr

Ni

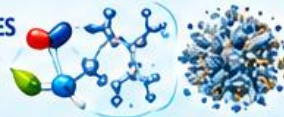
Cu

Zn



CONTAMINANTES EMERGENTES

Fármacos, hormonas, pesticidas, cosméticos, microplásticos.



TECNOLOGÍAS AVANZADAS PARA AGUAS LIMPIAS



FOTOCATÁLISIS SOLAR



PROCESOS ELECTROQUÍMICOS



ADSORCIÓN Y NANOMATERIALES



PROCESOS AVANZADOS Y SOSTENIBLES



GITECSA
Grupo de Investigación en
Tecnologías Sostenibles
para la Salud del Agua

TRATAMIENTO DEL AGUA
Y MEJORA DE SU CALIDAD

Por la salud del agua

A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES SOSTENIBILIDAD Y ECONOMÍA CIRCULAR



RESIDUOS AGROINDUSTRIALES

- Huesos (bovinos, aves, pescados)
- Cáscaras (nueces, frutas, mani, etc.)
- Bagazo, rastrojos, residuos de cultivos
- Otros residuos agroindustriales



MATERIALES CATALÍTICO-ADSORBENTES

- Carbones activados
- Biochar
- Óxidos metálicos
- Compuestos híbridos
- Nanocompuestos



VALORIZACIÓN Y TRANSFORMACIÓN

- ✓ De residuos en recursos
- ✓ Materiales funcionales
- ✓ Procesos limpios y eficientes

Y para hacer eso necesitamos distintas herramientas."



AGUA SEGURA
Y DE CALIDAD

AGUA SEGURA
Y DE CALIDAD



PROTECCIÓN
DE ECOSISTEMAS

PROTECCIÓN
DE ECOSISTEMAS



SALUD PÚBLICA

SALUD PÚBLICA



DESARROLLO
SOSTENIBLE

DESARROLLO
SOSTENIBLE



ECONOMÍA CIRCULAR

ECONOMÍA CIRCULAR

Y para hacer
eso
necesitamos
distintas
herramientas

Nuestras herramientas para recuperar la salud del agua

 Materiales
diseñados
sustentablemente

 Tecnologías
aplicables

 Soluciones
para un agua
de calidad

1 Diseño de materiales

Síntesis de materiales
cerámicos y carbonáceos
y NPs metálicas
por métodos verdes



2 Soporte

Alúmina, sílice, zirconia,
ceria, titania y
carbones activados



3 Fase activa

Metales: Pd, In, Cu, Co, Ni



4 Tecnología

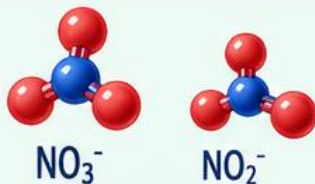
Catalización heterogénea,
adsorción y procesos
integrados



Aplicamos estas herramientas según el contaminante

Inorgánicos

Nitratos y nitritos

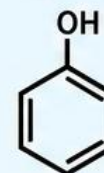


Arsénico y otros oxoaniones



Contaminantes emergentes

Fenol y compuestos fenólicos



Fármacos y cuidado personal



Otros



Ecosistemas protegidos



Comunidades saludables



Economía circular

LÍNEAS DE ESTUDIO ... APLICABLES A LA RECUPERACIÓN DE LA SALUD DE LA AGUA

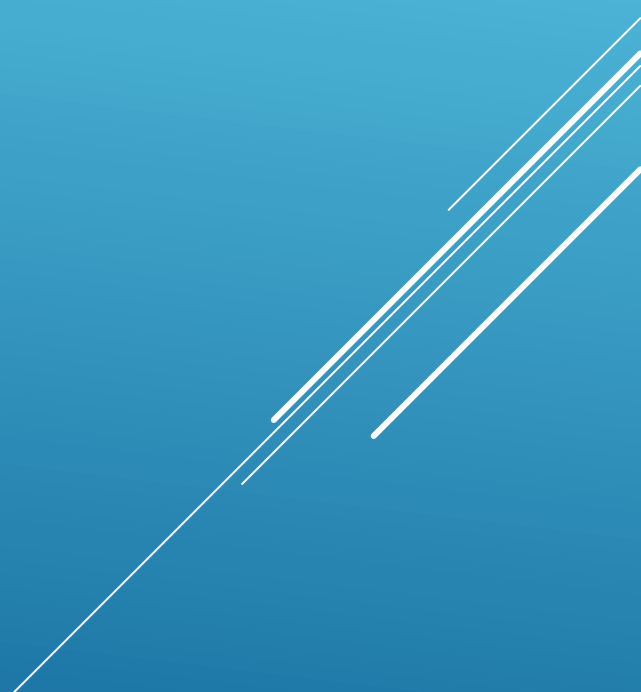
Síntesis de materiales cerámicos y carbonáceos y Nps metálicas por métodos verdes

- Soportes como alumina, sílice, zirconia, ceria, titania y carbones activados
- Pd, In, Cu, Co, Ni

**Eliminación catalítica y adsorción
nitratos, nitritos, As, Cr y oxoaniones**

**Eliminación de contaminantes emergentes
fenol, diclofenac, paracetamol, ibuprofeno, atenolol, azitracina, MP**

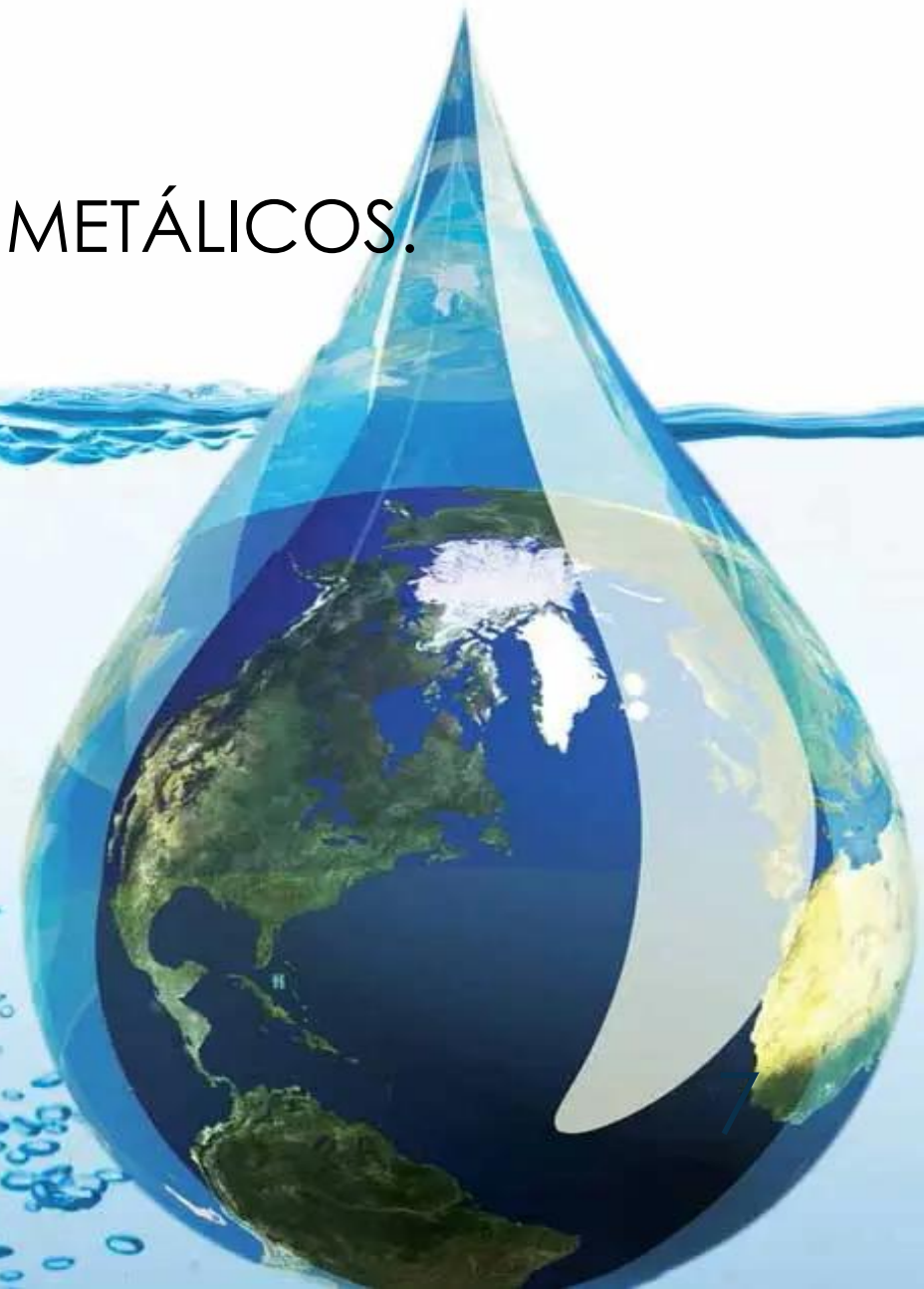
PRIMER DESAFÍO: NITRATOS



ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE **NITRATOS Y NITRITOS** POR REDUCCIÓN CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

Los nitratos son un tipo de contaminación muy común en nuestra región por eso es objeto de amplio estudio....
Principal fuente es la agricultura intensiva...

¿podemos convertir catalíticamente el nitrato en algo menos problemático?"



ELIMINACIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS Y NO BUSCAMOS UNA ÚNICA SOLUCIÓN...

1. Empleando diferentes agentes **reductores**

- H_2 (g)
- Acido Fórmico

2. Empleando diferentes **soportes** estructurados

- Monolitos cerámicos
- Fibras de carbón, PMMA y de sílice
- Esferas de celulosa

3. Empleando diferentes configuraciones de **reactores**

- Tipo batch
- Continuos

4. **Acoplando** a **tecnologías** separativas y electroquímicas

- Técnicas electroquímicas
- Técnicas foto electro catalíticas y foto electro químicas.

Es decir, no solamente preguntamos '**¿funciona el catalizador?**'.

Preguntamos:

¿cómo hago para que funcione mejor, sea más selectivo y pueda realmente utilizarlo?"

1. EMPLEANDO DIFERENTES AGENTES REDUCTORES

Reacción general:

80 mL de agua

200mg catalizador
pretratado (Pd,In/Alúmina
1:0.25 %m/m)

Para tratar concentrados
entre 600 y 1300 ppmNO₃.

Una reacción típica inicia
por:

Agregado de solución
concentrada de Nitratos
(600ppmNO₃)



Nitratos
Nitritos



Amonio



- Control de pH en 5 (HCl 0.1 M)
- Toma de muestras
- (NO₃, NO₂, NH₄)

Catalysis Letters
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2429-x>



Nitrate Reduction of Brines from Water Desalination Plants Employing a Low Metallic Charge Pd, In Catalyst and Formic Acid as Reducing Agent

Fernanda M. Zoppas^{1,2} · Andrea M. Bernardes² · E. E. Miró¹ · F. A. Marchesini¹

Ingreso
del
agente
reductor:
· H₂(g) o
· HCOOH

Pd/In-based catalysts for nitrate catalytic removal from water.
Synthesis designs aiming for better N₂ selectivity

Article Full-text available February 2023

Water Science & Technology Water Supply

Nicolas Alejandro Sacco · Fernanda Miranda Zoppas · Vanina Aghemo · F. Albana Marchesini

Chapter

Nitrite Removal from Water: New Support Materials for Pd-Based Catalysts Aiming for a Low Ammonium Production

February 2024

DOI: [10.1007/978-3-031-49108-5_8](https://doi.org/10.1007/978-3-031-49108-5_8)

In book: Advances in Catalysts Research

Lab: [F. Albana Marchesini's Lab](#)

Maximizing selectivity and activity in the catalytic reduction of nitrates with formic acid under optimal pH conditions

Article Full-text available January 2024

Fernanda Miranda Zoppas · Nicolas Alejandro Sacco · Thiago Beltrame · F. Albana Marchesini

This study delves into the catalytic reduction of nitrate in water using a Pd 1(wt%) In 0.25(wt%) catalyst supported on alumina. Investigating the influence of formic acid concentration, pH control, and catalyst characteristics on performance and...

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 4764–4772

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Improving selectivity to dinitrogen using Palladium-Indium coated on activated carbon fibers: Preparation, characterization and application in water-phase nitrate reduction using formic acid as an alternative reductant source

F.M. Zoppas^{a,b}, A.M. Bernardes^b, E. Miró^a, F.A. Marchesini^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero, 2829, CP 3000, Santa Fe, Argentina

^b Laboratório de Corrosão, proteção e reciclagem de materiais (LACOR UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, Brazil



¿qué pasa realmente
dentro del reactor?

Porque medir que
desaparece el nitrato
Tenemos que saber
qué se está
formando: nitrito,
amonio, nitrógeno...

2. EMPLEANDO DIFERENTES SOPORTES

Reac Kinet Mech Cat
DOI 10.1007/s11144-016-1102-x



Pd and In addition onto Au nanoparticles supported on **TiO₂** as a catalytic formulation for NO₃⁻ reduction in water

Alejandra Devard¹ · Vanina S. Aghemo¹ ·
Carlos A. Caballero Dorantes² · Mirella Gutierrez Arzaluz³ ·
F. Albana Marchesini¹ · María Alicia Ulla¹



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apcata

Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported on **resin**

C. Neyertz, F.A. Marchesini, A. Boix, E. Miró, C.A. Querini*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina
Environmental Science and Pollution Research
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10012-x>

RESEARCH ARTICLE

Superficial properties of activated **carbon fiber** catalysts produced by green synthesis and their application in water purification

Fernanda Miranda Zoppas¹ · Thiago Favarini Beltrame² · Florencia Agustina Sosa¹ · Andrea Moura Bernardes² ·
Eduardo Miró¹ · Fernanda Albana Marchesini¹

Received: 10 March 2020 / Accepted: 3 July 2020



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom



Short Communication

Synthesis of Pd/Al₂O₃ coating onto a cordierite monolith and its application to nitrite reduction in water

Alejandra Devard, María Alicia Ulla, F. Albana Marchesini*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom



Short Communication

Controlled Pd deposition on carbon fibers by electroless plating for the reduction of nitrite in water

M.L. Bosko, F.A. Marchesini, L.M. Cornaglia, E.E. Miró*

Inst



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom



Short Communication

Study of the interactions of Pd, In with SiO₂ and Al₂O₃ mixed supports as catalysts for the hydrogenation of nitrates in water

F.A. Marchesini, N. Picard, E.E. Miró*

¿Por qué?

Porque el soporte no es simplemente algo donde ponemos el metal.

El soporte condiciona cómo está distribuido el metal, cómo llega el contaminante y cómo podemos recuperar y utilizar el catalizador."

3. EMPLEANDO DIFERENTES CONFIGURACIONES DE

Evaluation of Pd—In Supported Catalysts for Water Nitrate Abatement in a Fixed-Bed Continuous Reactor

G. Mendow, F. A. Marchesini, E. E. Miró, and C. A. Querini*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE-(FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000, Santa Fe, Argentina

F. A. Marchesini¹ / G. Mendow¹ / N. P. Picard¹ / F. M. Zoppas¹ / V. S. Aghemo¹ / L. B. Gutierrez¹ / C. A. Querini¹ / E. E. Miró¹

PdIn Catalysts in a Continuous Fixed Bed Reactor for the Nitrate Removal from Groundwater

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica-INCAPE-(FIQ-UNL, CONICET), Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina, E-mail: albana@fiq.unl.edu.ar. <https://orcid.org/0000-0003-2833-2368>, <https://orcid.org/0000-0002-7747-2183>.

► Ajustamos las condiciones de reacción para lograr las mejores conversiones y selectividades.



Y después nos dimos cuenta de algo muy importante:
un buen catalizador en un reactor no necesariamente es un buen proceso. Por eso empezamos a modificar la configuración del reactor y a estudiar algo que en el laboratorio muchas veces se simplifica demasiado:
la matriz real del agua.
Cuando aparecen calcio, magnesio y otros iones, la actividad cambia."
"Entonces empezamos a acercarnos un poco más al agua real."

4. ACOPLANDO DIFERENTES TECNOLOGÍAS

Variamos para optimizar separación y conversión del nitrato.... Se genera fundamentalmente nitrito....

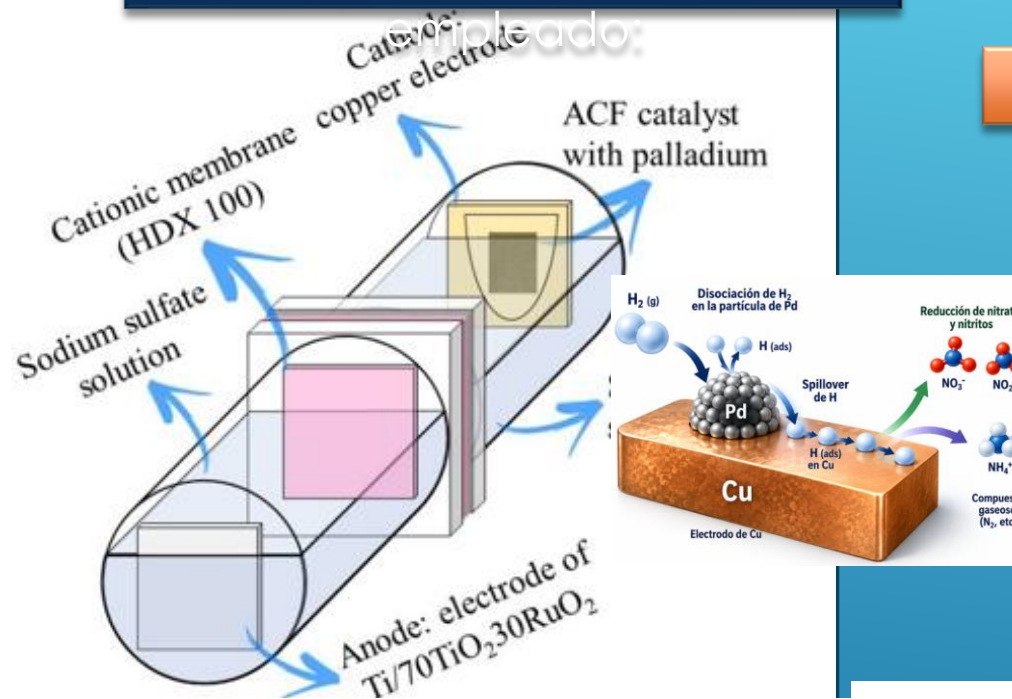
- la corriente, y
- el pH

Tratamos el nitrito con un catalizador de Pd (con diferentes cargas metálicas)

- PROPUSIMOS QUE: el agente reductor (H_2) se generaba a partir de la hidrólisis del agua...

Autores: Thiago Favarini Beltrame, Fernanda Gomes, Luciano Marder, Fernanda Albana Marchesini, Andrea Moura Bernardes

Esquema del reactor



Journal of Water Process Engineering 35 (2020) 101189

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Water Process Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jwpe



Use of copper plate electrode and Pd catalyst to the nitrate reduction in an electrochemical dual-chamber cell

Thiago Favarini Beltrame^{a,b,*}, Maria Carolina Gomes^a, Luciano Marder^a, Fernanda Albana Marchesini^b, Maria Alicia Ulla^b, Andrea Moura Bernardes^a

^a UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91509-900, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina



Water Science & Technology

© 2021 The Authors

Water Science & Technology Vol 00 No 0, 1 doi: 10.2166/wst.2021.215



Nitrate reduction by electrochemical processes using copper electrode: evaluating operational parameters aiming low nitrite formation

T. F. Beltrame^{a,*}, F. M. Zoppas^{a,b}, J. Z. Ferreira^a, F. A. Marchesini^b and A. M. Bernardes^a

^a Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais LACOR-UFGRS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET), Santiago del Estero 2829, CP 3000, Santa Fe, Argentina

*Corresponding author. E-mail: thiagofbeq@gmail.com

© FMZ, 0000-0002-7747-2183

Resultados Obtenidos

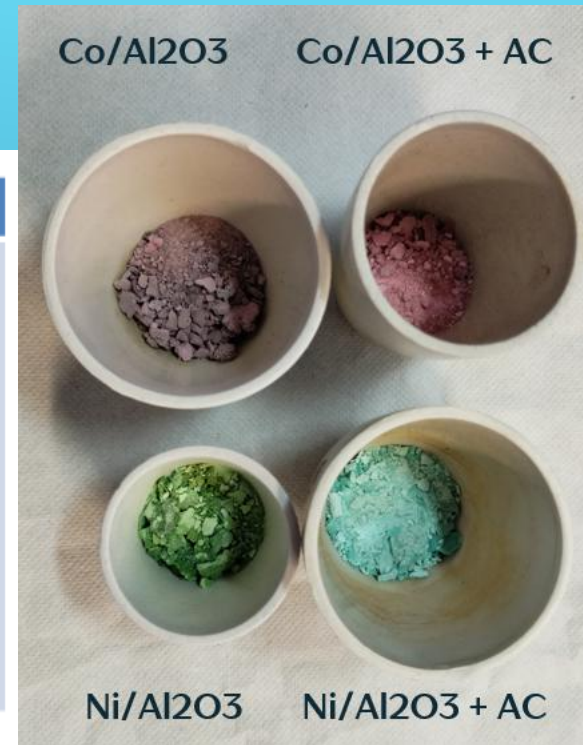
"Y acá dimos otro paso. Dejamos de pensar en una única tecnología. Porque quizás la mejor solución no sea pedirle todo a un único catalizador. Podemos separar, concentrar, convertir y después tratar selectivamente lo que queda." Y después: "La idea empezó a ser **diseñar procesos, no solamente catalizadores.**"

Corrected Proof

Check for updates

5. METALES NO NOBLES

REACCIONES HECHAS	PPM	
Co19In1 Al2O3 + AC	10-25-50	Simple estequiometria (Relación AF:NO2-)
Ni19In1 Al2O3 + AC	10-25-50	
Co Al2O3	50	
Ni Al2O3	50	
Co Al2O3 + AC	50	
Ni Al2O3 + AC	50	



¿podemos hacer esto sin depender de metales nobles?”

“Empezamos entonces a trabajar con Cu, Co y Ni.

Son materiales más accesibles y económicos, y nos permiten pensar en una tecnología con mayor posibilidad de implementación.”

- Soportes: **Al2O3**, TiO2, SiO2
- Catalizadores:
 - Bimetálicos: Co19In1-Al2O3 y Ni19In1-Al2O3
 - Monometálicos: Co-Al2O3 y Ni-Al2O3 (Con y sin Ácido cítrico)
- Reductor: Ácido fórmico
- Concentración inicial: 50 ppm
- Sin control de pH

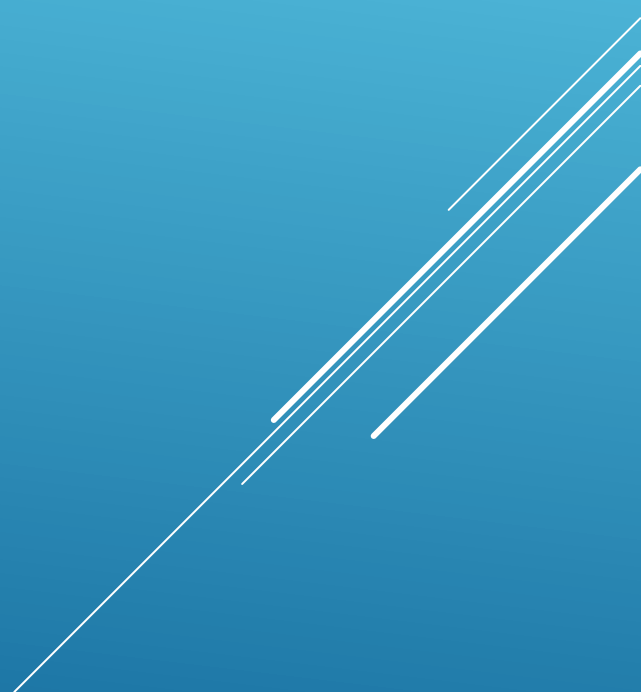
Y entonces aparecieron otros problemas.....

PERO EL AGUA NO SOLAMENTE TRAE
NITRATOS.

**“También trae moléculas que nosotros
mismos estamos incorporando
continuamente al ambiente.”**



SEGUNDO DESAFÍO: CONTAMINANTES EMERGENTES



ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE **CONTAMINANTES EMERGENTES** POR OXIDACIONES AVANZADAS

Los CE son un tipo de contaminación muy frecuente en nuestra región. Principalmente fenoles y derivados, Ibuprofeno, paracetamol, atenolol, Diclofenac.

Principal fuente es la descarga de efluentes domiciliarios e industriales sin tratar...



Actualmente ≈ 700.000 compuestos detectados

>80% de las aguas residuales mundiales son vertidas sin tratamiento

Alta diversidad y dificultad para su regulación

En UE y EEUU solo se regulan entre 100 y 200 sustancias

Fenoles, fármacos, productos de cuidado personal...

Son moléculas muy diferentes entre sí. Algunas están presentes en concentraciones muy bajas, pero el problema es su diversidad y su presencia continua."

"Y acá cambia nuestra estrategia: para los **nitratos** usamos **reducción**. Para estos **contaminantes** necesitamos **oxidación avanzada**."



Entonces empezamos a preguntarnos algo que parece muy simple, pero no lo es

¿cómo preparar el catalizador determina cómo va a trabajar?

Probamos diferentes sales precursoras, diferentes soportes y diferentes métodos de incorporación del cobre.”

ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Preparación de catalizadores

- Impregnación húmeda
- Método de sal fundida
- Método de intercambio iónico
- Método de reacción in situ
- Diferentes sales precursoras > CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Metodo de autodescomposicion con sales de acido citirico, urea, edta
- Diferentes soportes: Alumina, silice, hidrogeneles de celulosa, resinas



Eficiente
Selectivo

Síntesis
Verde



Novedoso

Bajo Costo



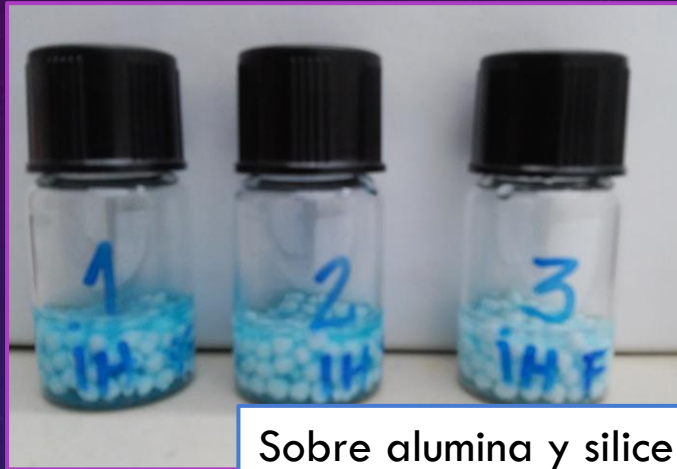
Condiciones de reacción

- Reactor batch/ H_2O_2 / carga de catalizador/ 1000 ppm Fenol

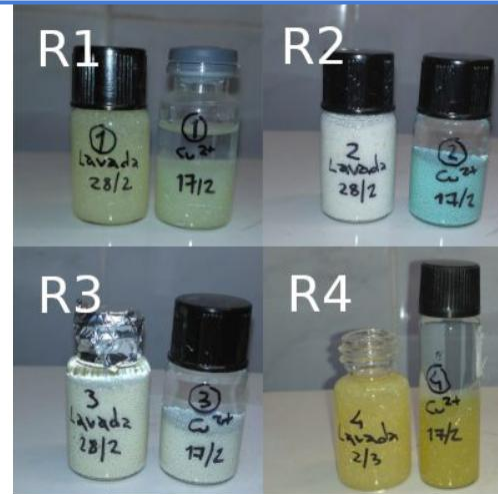
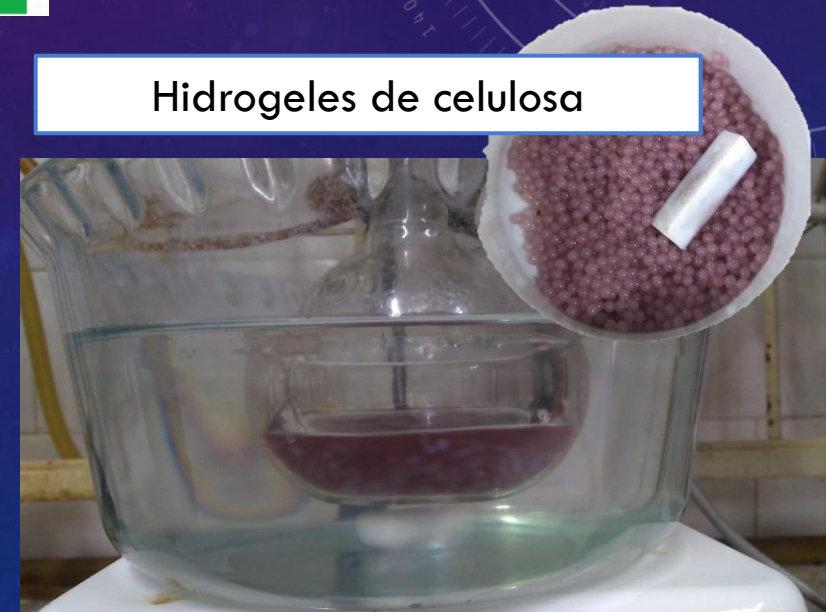
Resultados....

CATALIZADORES

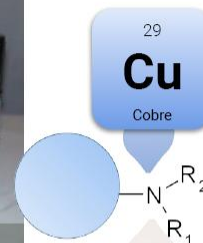
Y esto nos permitió construir una pequeña biblioteca de materiales: alúmina, sílice, hidrogeles, resinas... y diferentes formas de incorporar el cobre



Resinas intercambiadas con Cu

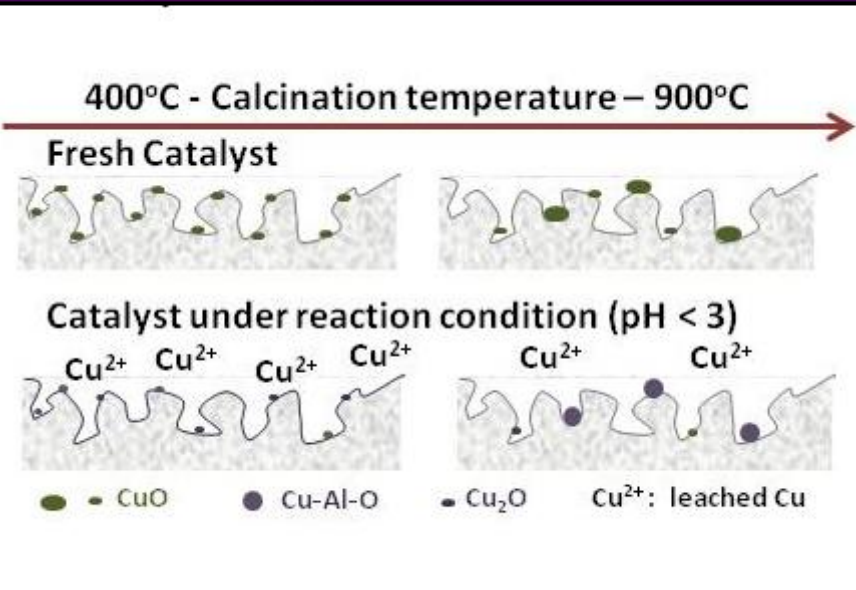


Hidrogeles de celulosa



Pero ahora viene la pregunta que realmente importa: ¿**cuál** funciona?"

RESULTADOS OBTENIDOS DE CONVERSION DE FENOL EN REACTOR BATCH A 70°C



A mayor T de calcinación, mayor anclado de la especie activa sobre el soporte, actividad similar, menor leaching!!!



Tiene que convertir y no lixiviar.”

Journal of Environmental Chemical Engineering 7 (2019) 103201



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Cu(5%)/Al₂O₃ catalytic performance on the phenol wet oxidation with H₂O₂: Influence of the calcination temperature

Alejandra Devard, Paula Brussino, F. Albana Marchesini, María Alicia Ulla*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000, Argentina

Acá aparece algo interesante. Cambiar la T de calcinación no modifica demasiado la actividad... pero sí modifica fuertemente cuánto cobre queda realmente anclado al soporte.” Y eso nos lleva a una conclusión muy importante: **un catalizador no es bueno solamente porque convierte mucho.**

ENTONCES EMPEZAMOS A MODIFICAR EL SOPORTE (LA, MN)

CATALYSTS SYNTHESIS

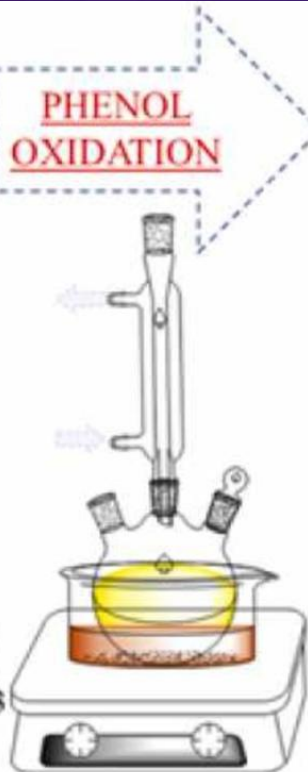
1. Support modification

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + La
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Mn

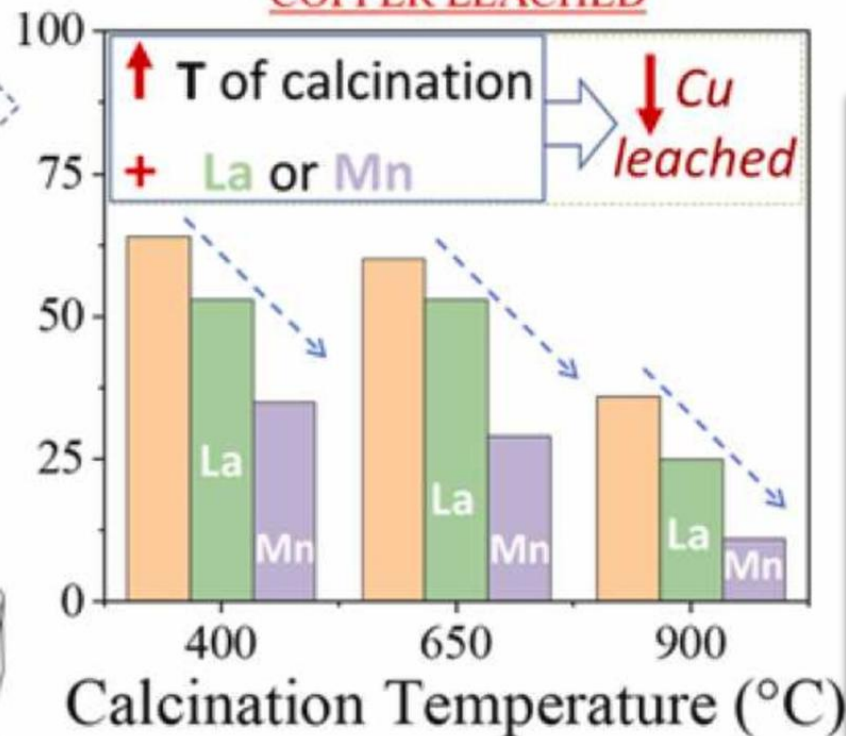
Copper
impregnation

2. Temperature of calcination

- | | |
|--------|---|
| 400 °C |  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 650 °C |  $\text{Cu}/\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| 900 °C |  $\text{Cu}/\text{Mn}-\text{Al}_2\text{O}_3$ |



COPPER LEACHED



Entonces empezamos a modificar el soporte. No para buscar simplemente más superficie. Sino para controlar dónde está la fase activa y cómo interactúa con el soporte."



Synthesis design of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts to decrease copper leaching in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol

N.A. Sacco^a, M.E. Lovato^b, F.A. Marchesini^a, A.V. Devard^{a,*}

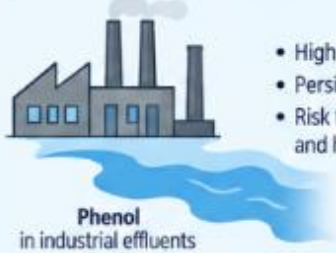
^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina

^b Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), (Universidad Nacional del Litoral and CONICET), Intec I. CCT Santa Fe, Colectora de la Ruta Nacional No. 160, Km. 472.5, 3000 Santa Fe, Argentina

ELIMINACION DE FENOL Y AUMENTO DE LA ESTABILIDAD DE LA FASE ACTIVA

1 INTRODUCTION

Phenol and other recalcitrant pollutants in industrial wastewater require efficient and stable treatment technologies.



- High toxicity
- Persistence
- Risk for ecosystems and human health

Copper-based Fenton-like catalysts offer advantages over iron systems:

- ✓ Activate H_2O_2 at near-neutral pH
- ✓ Lower sludge generation
- ✓ Efficient radical generation
- ✓ Suitable for practical applications

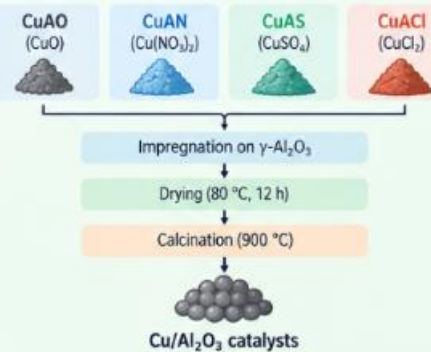
Challenge: copper leaching can diminish long-term performance.

Objective: evaluate how the copper precursor affects the activity, stability and structural properties of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol.

2 MATERIALS AND METHODS

Catalyst synthesis

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by wet impregnation (different Cu precursors)



Catalytic tests



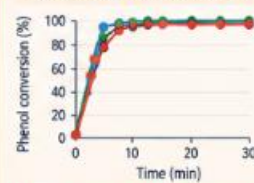
- Phenol (initial concentration)
- H_2O_2 (oxidant)
- Catalyst ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- Batch reactor
- Reaction time: up to 30 min
- Neutral / buffered pH

Characterization techniques



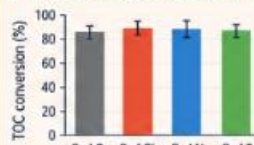
3 RESULTS AND CONCLUSIONS

Complete phenol conversion

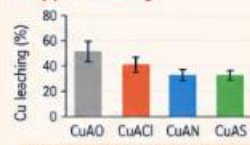


✓ All catalysts achieved complete phenol conversion within 30 min (70 °C).

Mineralization (TOC removal)

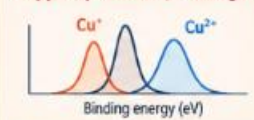


Copper leaching



CuAN and CuAS showed lower leaching (~35%) and higher stability.

Copper speciation (XPS/Auger)



✓ Higher Cu⁺ content correlated with enhanced redox activity. The distribution of Cu⁺/Cu²⁺ depended on the precursor type.

Conclusions



- ✓ Cu precursor strongly influences copper dispersion, oxidation states and metal-support interactions.
- ✓ Nitrate- and sulfate-derived catalysts (CuAN, CuAS) provide improved copper retention without compromising efficiency.
- ✓ A simple impregnation route allows obtaining competitive, stable and efficient $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for advanced wastewater treatment.

Received: 14 July 2025

Revised: 30 September 2025

Published online in Wiley Online Library: 16 December 2025

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.70121

Influence of copper precursor on the activity and stability of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for advanced oxidation process reaction

Alejandra Verónica Devard,^{*} Nicolás Alejandro Sacco, Fernanda Miranda Zoppas, Emerson Burna and Fernanda Albana Marchesini

MEJORA EN LOS CATALIZADORES PARA OBTENER AGUA DE CALIDAD

Article

Citric Acid-Assisted Stabilization of Cu–La/Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol

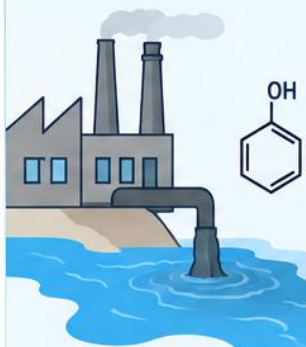
Nicolás A. Sacco ^{*}, Victoria Salinas ^{*}, Constanza Pierantoni, Emerson Burna, Fernanda Miranda Zoppas ^{*} and Fernanda Albana Marchesini ^{*}

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería, Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina
* albana@fiq.unl.edu.ar (F.A.M.)

1 EL RESIDUO: UN DESAFÍO AMBIENTAL

Efluentes industriales con fenol

Provenientes de las industrias petroquímica, farmacéutica y agroquímica.



- ! Tóxico
- 🌿 Persistente
- 🚫 Dificil de degradar biológicamente

Necesidad

Tecnologías eficientes para su eliminación sin generar contaminación secundaria.

Nuestra propuesta



Transformar un residuo contaminante en agua de calidad mediante catálisis, obteniendo un proceso estable y sostenible.

2 MATERIALES, MÉTODOS Y MECANISMO

Diseño del catalizador



Mecanismo de oxidación de fenol (CWPO)

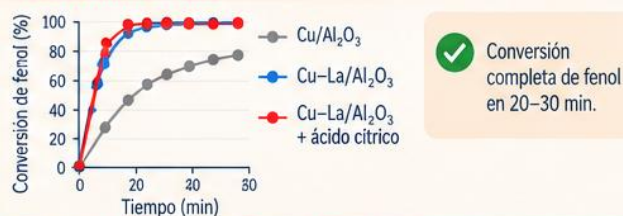


Caracterización de los materiales

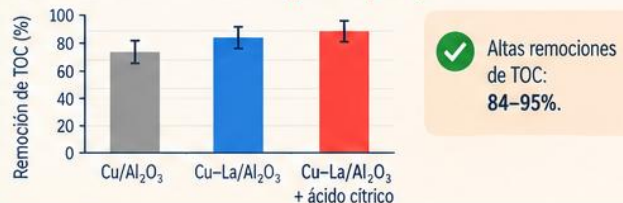


3 RESULTADOS PRINCIPALES Y VALOR OBTENIDO

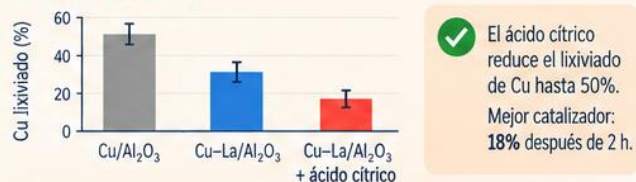
Conversión de fenol



Eliminación de materia orgánica (TOC)



Lixiviado de cobre



Conclusiones – Valor obtenido

- ✓ El ácido cítrico y La estabilizan las especies de cobre y favorecen una mayor interacción metal–soporte.
- ✓ Cu_{5.0}/La–A–900–1: 91% de remoción de TOC y solo 18% de lixiviado de Cu.
- ✓ La CWPO con Cu–La/Al₂O₃ convierte un residuo contaminante en agua de calidad, de forma eficiente y sostenible.

Entonces nuestra pregunta dejó de ser:‘

¿cómo elimino el fenol?’

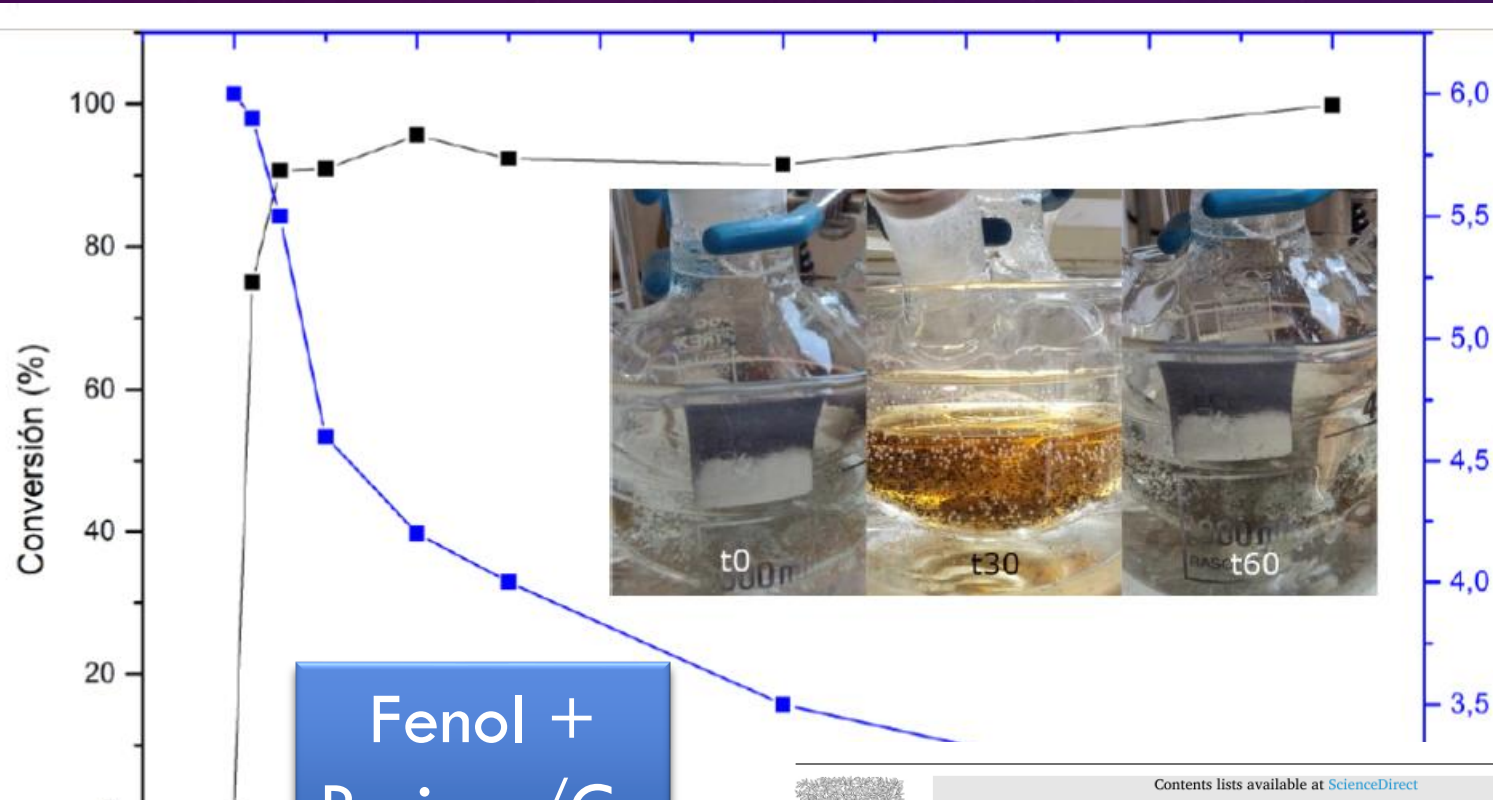
y pasó a ser:‘

¿cómo elimino el fenol sin generar un nuevo problema?’”

OTRA ALTERNATIVA.... ELIMINACION DE FENOL EMPLEANDO CU/RESINAS

Condiciones de reacción

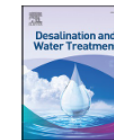
- T 40 a 70°C, P 1atm
- Catalizador con 5 a 10%wt. de CuO
- H₂O₂ como agente oxidante (10ml 100vol)
- Tiempo de reacción 2h
- 18 mmol Cu en la reacción



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Desalination and Water Treatment

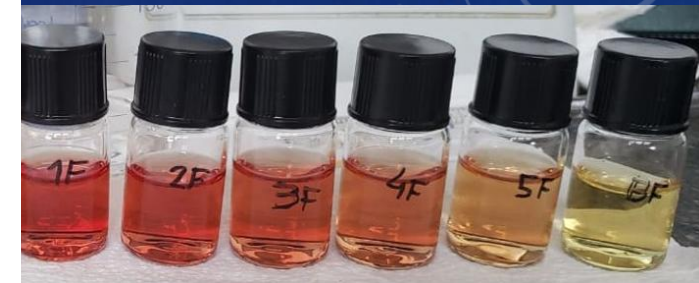
journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/desalination-and-water-treatment/



Resins-supported Cu catalysts for the Fenton-like oxidation of phenol from water

Fabio D. Battauz , Fernanda Miranda Zoppas , Nicolás A. Sacco, F. Albana Marchesini

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina, Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina



“y entonces aparece otro desafío.
El agua ya no solamente contiene moléculas.
También contiene **partículas.**”

“Microplásticos..... Microcauchos.

Y entonces el problema deja de ser solamente químico:
también es físico, ambiental y tecnológico.”

ESTUDIO DE MICROPLASTICOS Y MICROCAUCHOS

Chemical Engineering Journal Advances 16 (2023) 100529



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal Advances

journal homepage: www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-journal-advances



Lineas en tratamiento de agua con microplasticos y microcauchos, empleando carbonato, percarbonato y agua oxigenada como agentes oxidantes, activados con Catalizadores con Cu.

Catalytic approaches for the removal of microplastics from water: Recent advances and future opportunities

Fernanda Miranda Zoppas^{a,*}, Nicolás Sacco^a, Jesica Soffietti^b, Alejandra Devard^a, Faheem Akhter^c, Fernanda Albana Marchesini^a

^a Facultad de Ingeniería Química, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

^c Quaid-e-Awam University of Engineering, Science and Technology, Pakistan



microplastics



Review

Recent Advances in Microplastics Removal from Water with Special Attention Given to Photocatalytic Degradation: Review of Scientific Research

Nicolás Alejandro Sacco^{1,*}, Fernanda Miranda Zoppas¹, Alejandra Devard¹, María del Pilar González Muñoz², Gonzalo García³ and Fernanda Albana Marchesini¹

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina; albana.marchesini@gmail.com (F.A.M.)

² Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Cerro de La Venada S/N, C.P., Guanajuato 36040, Mexico

³ Departamento de Química, Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna (ULL), P.O. Box 456, 38200 La Laguna, Spain

* Correspondence: nsacco@fiq.unl.edu.ar



1 EL PROBLEMA: NO ES SOLO EL RESIDUO SÓLIDO

El residuo de caucho vulcanizado es un desafío ambiental complejo



! Recuperar el material sólido pero transferir contaminantes al agua solo logra una circularidad parcial.

3 PRINCIPALES BARRERAS ACTUALES

La investigación y aplicación de tecnologías aún presentan limitaciones



Fragmentación metodológica

- Protocolos analíticos inconsistentes e incompletos.
- Dificulta la comparación entre estudios y la evaluación real del desempeño.



Foco limitado en neumáticos

- Los cauchos no provenientes de neumáticos están poco estudiados.
- Una fracción importante del residuo global queda sin gestionar, a pesar de su relevancia ambiental y la factibilidad de recuperación.



Brecha laboratorio – industria

- Muchas tecnologías prometedoras permanecen en bajos niveles de madurez (TRL).
- Años de optimización académica sin llegar a implementación industrial.



Validación insuficiente de los AOP

- La mayoría de los estudios emplean compuestos modelo y condiciones de laboratorio.
- Ningún sistema catalítico ha sido validado sistemáticamente con aguas residuales reales derivadas del caucho.

2 NUEVO ENFOQUE: SISTEMA SÓLIDO – LÍQUIDO

La gestión del residuo de caucho debe abordarse como un sistema acoplado



4 HACIA UNA CIRCULARIDAD REAL

Del desarrollo tecnológico aislado al diseño integral del sistema



La verdadera circularidad del caucho requiere cerrar simultáneamente las fases sólida y líquida.

Waste Rubber Circularity as a Coupled Solid-Liquid Challenge: A Critical Review of Recovery Technologies and Contaminant Management.

Nicolas Alejandro Sacco¹, Fernanda Miranda Zoppas¹, Emile Priscilla Gutiérrez Martínez, Daniela Preciado Díaz, M. Pilar González-Muñoz and [Fernanda Albana Marchesini](mailto:fernanda.albana@unl.edu.ar)^{1,*}

¹Instituto de Investigaciones en Catalisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (FIQ), Universidad Nacional del Litoral (UNL), Edificio Gollán, Santiago del Estero 2829, Santa Fe 3000, Argentina.

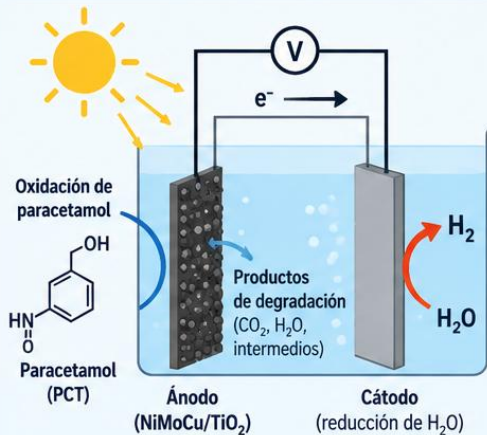
²Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Venado s/n, Colonia Pueblito de Rocha, Guanajuato, Guanajuato, 36040, México.

Correspondence: [*albana@fiq.unl.edu.ar](mailto:albana@fiq.unl.edu.ar)

Y SI SOMOS CAPACES DE OXIDAR UN CONTAMINANTE... ¿PODEMOS APROVECHAR ESA REACCIÓN? ¿PODEMOS PASAR DE TRATAR UN RESIDUO...A RECUPERAR ALGO DE VALOR ENERGÉTICO?

1 CONCEPTO: DEL PARACETAMOL AL HIDRÓGENO

Un mismo fotoelectrocatalizador permite oxidar paracetamol (contaminante emergente) y producir hidrógeno verde bajo irradiación solar.



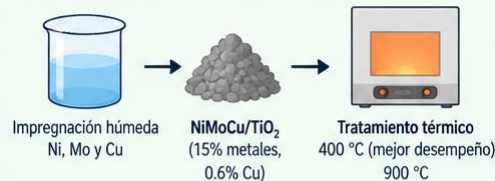
- La luz solar genera pares e⁻/h⁺ en el TiO₂.
- El paracetamol se oxida en el ánodo, consumiendo h⁺ y generando intermediarios que se mineralizan.
- Los electrones migran al cátodo y reducen el agua, produciendo H₂.
- Proceso **bifuncional**: remediación ambiental + producción de energía limpia.



Aprovecha un contaminante como fuente de electrones para generar H₂.

2 MATERIALES, MÉTODO Y MECANISMO

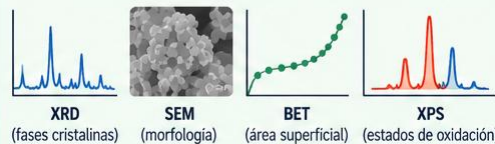
Síntesis del fotoelectrocatalizador



Mecanismo de reacción simplificado

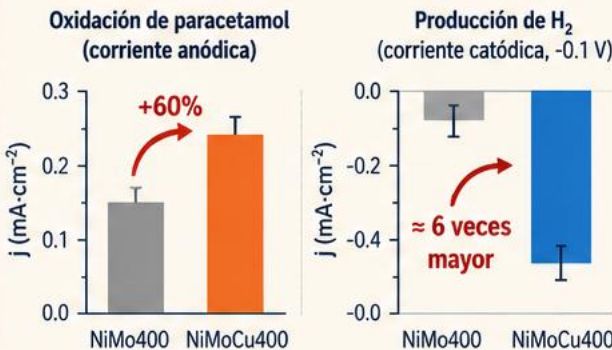


Técnicas de caracterización



3 RESULTADOS PRINCIPALES Y CONCLUSIONES

Mayor actividad con Cu y tratamiento a 400 °C



Estructura y propiedades clave

- ✓ Formación de NiTiO₃ y mayor cristalinidad con Cu.
- ✓ NiMoCu400: anatasa (predominante) + brookita + rutilo (tamaño de cristallita 21–47 nm).
- ✓ Alta área superficial (44.4 m²·g⁻¹) y mayor área electroquímica.
- ✓ Mayor concentración de vacancias de oxígeno.
- ✓ NiMoCu900: solo rutilo, menor área (1.4 m²·g⁻¹) y bajo desempeño a pesar de mayor fotosensibilidad.

Conclusiones



- ✓ El dopaje con Cu mejora significativamente la producción de H₂ y la degradación de paracetamol.
- ✓ NiMoCu400 es el catalizador óptimo.
- ✓ La preservación de la estructura y la actividad redox superficial son críticas para el desempeño fotoelectrocatalítico.
- ✓ Esta estrategia ofrece una plataforma prometedora para el tratamiento de aguas y la producción sostenible de hidrógeno verde.



Article

Copper-Enhanced NiMo/TiO₂ Catalysts for Bifunctional Green Hydrogen Production and Pharmaceutical Pollutant Removal

Nicolás Alejandro Sacco¹, Fernanda Albana Marchesini¹, Ilaria Gamba² and Gonzalo García^{2*}

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe 3000, Argentina; nsacco@fiq.unl.edu.ar (N.A.S.); albana.marchesini@gmail.com (F.A.M.)

² Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, 38200 La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, Spain; ilgamba@ull.edu.es

* Correspondence: ggarcia@ull.edu.es

Es posible obtener energía a partir de la oxidación de contaminantes del agua....

MEJORA EN LOS CATALIZADORES PARA OBTENER AGUA DE CALIDAD Y ENERGÍA

1 CONTEXTO Y OBJETIVO

Residuos con valor: tratamiento y sostenibilidad

El desafío



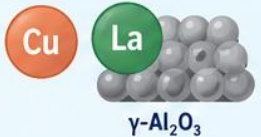
Efluentes industriales contienen fenol y compuestos recalcitrantes → tóxicos, persistentes y difíciles de degradar.



Se necesitan tecnologías eficientes, estables y sostenibles.

Nuestra estrategia

Catalizadores de Cu promovidos con La sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando ácido cítrico como agente complejante.



Objetivo



Mejorar la actividad y estabilidad de catalizadores Cu-La/ Al_2O_3 para la oxidación de fenol mediante CWPO, reduciendo el lixiviado de cobre y generando un proceso de tratamiento con valor.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica

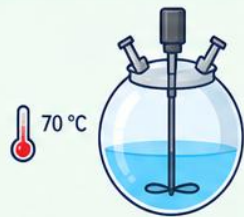
Síntesis del catalizador



Caracterización de los materiales



Evaluación catalítica: CWPO de fenol

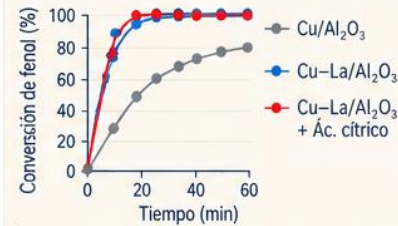


- Fenol (solución acuosa)
- H_2O_2 (oxidante)
- Catalizador Cu-La/ Al_2O_3
- 70 °C, fase líquida
- Tiempo de reacción: 2 h
- Seguimiento por HPLC, TOC y Cu lixiviado (ICP-OES)

3 RESULTADOS PRINCIPALES Y CONCLUSIONES

Alta actividad, estabilidad y generación de valor

Conversión de fenol

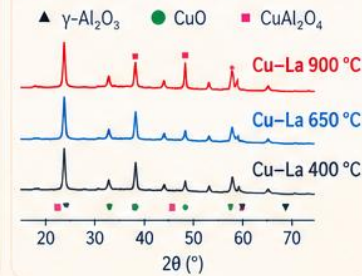


- ✓ Conversión completa de fenol en 20-30 min.
- ✓ TOC: 84-95%.

Lixiviado de cobre



Fases cristalinas (XRD)



Conclusiones

- ✓ El ácido cítrico estabiliza las especies de cobre, reduciendo el lixiviado hasta un 50%.
- ✓ La incorporación de La y la calcinación a 900 °C favorecen la formación de fases $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{CuAlO}_2$ y una interacción metal-soporte más fuerte.
- ✓ Se logra un excelente balance actividad-estabilidad (91% TOC y 18% de lixiviado de Cu).
- ✓ La CWPO con catalizadores Cu-La/ Al_2O_3 permite transformar un residuo contaminante en un proceso con valor ambiental y tecnológico.

Del residuo catalíticamente obtenemos valor



AGUA MÁS LIMPIA



CATALIZADORES MÁS ESTABLES



PROCESOS MÁS SOSTENIBLES

No se trata solamente de eliminar un contaminante; se trata de transformar un problema ambiental en calidad para el agua



Del contaminante a la calidad.

Del residuo a la oportunidad."

"Porque detrás de cada resultado hay algo mucho más simple:

una gota de agua que todos necesitamos."

"Y esa gota merece ser de calidad."

"Por eso, no se trata solamente de eliminar contaminantes...

se trata de devolverle al agua la calidad que necesita para dar vida."

"Y esto no lo hacemos solos:

"Del laboratorio a Iberoamérica, para el agua que todos bebemos."

Gracias.





A quienes están hoy y a quienes estuvieron en distintos momentos de este camino.”
“Porque cada resultado que les mostré tiene detrás horas de laboratorio, discusiones, errores, ideas, tesis, becas y muchísimo trabajo colectivo.”
“Y quiero agradecer también a nuestros colaboradores y a la red que nos permitió salir del laboratorio, compartir capacidades y pensar estos problemas desde Iberoamérica.”

