

3er 1er. Encuentro de la RED CYTED

318RT0551

Procesos de Membranas como mejores técnicas disponibles para re-uso de agua e insumos.

“ACUAMEMTEC”

Dra. F. Albana Marchesini

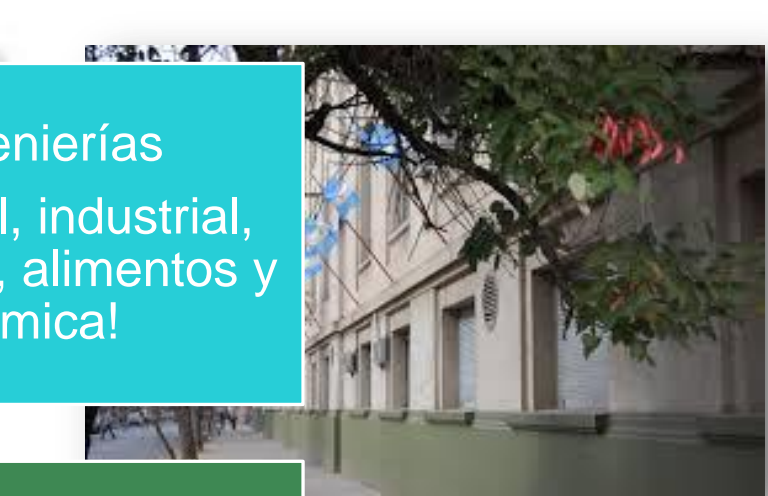
Facultad de Ingeniería química,
Universidad Nacional del Litoral
INCAPE, CONICET, CCT Santa Fe.



FIQ

UNL





Alrededor de 40000
alumnos (UNL), 2300
alumnos (6% FIQ)

5 ingenierías
Ambiental, industrial,
materiales, alimentos y
Química!

1 Profesorado en
química

5 licenciaturas química,
matemática,
matemática aplicada,
materiales y física

e, Argentina

Facultad de ingeniería Química

Universidad Nacional del Litoral

Posgrados, doctorados
y maestrías en:
Química, ing. Qca,
materiales y energía ,
alimentos!

FIQ

UNL





		1978
I N C A P E		
		2018

164 personas:
77 investigadores,
52 becarios,
14 pasantes y 21 técnicos/as y administrativos.
Las dependencias de INCAPE se distribuyen entre dos edificios uno dentro de la FIQ y otro en el CCT.



LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DEL INSTITUTO....

Desarrollo de Procesos de refinación de petróleo y petroquímica

Estudio y diseño de Reactores catalíticos

Desarrollo de procesos para el mejor aprovechamiento de los recursos energéticos del país, tanto convencionales como no convencionales y renovables. Valoración de recursos de la biomasa

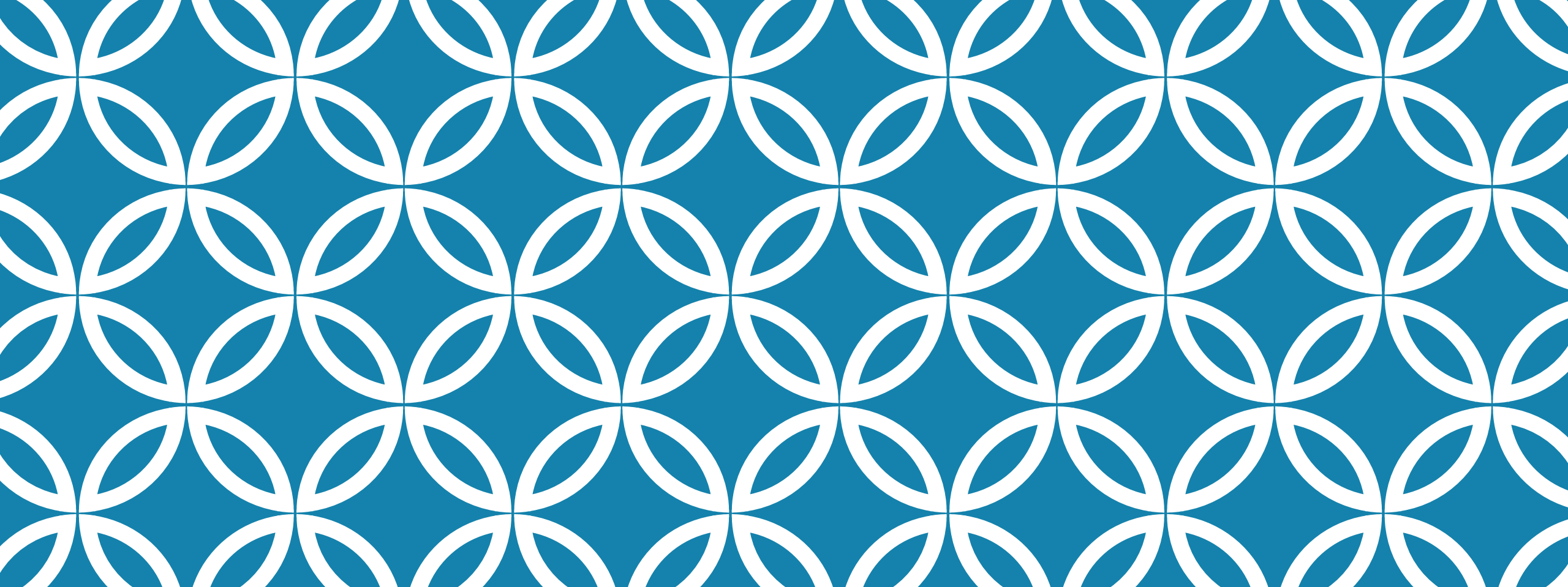
Procesos catalíticos en química fina

Síntesis de nuevos materiales

Eliminación de contaminantes de efluentes gaseosos y líquidos. Desarrollo de procesos para la preservación del ambiente incluyendo la producción de combustibles no contaminantes

FIQ

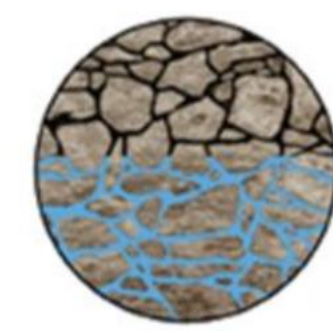
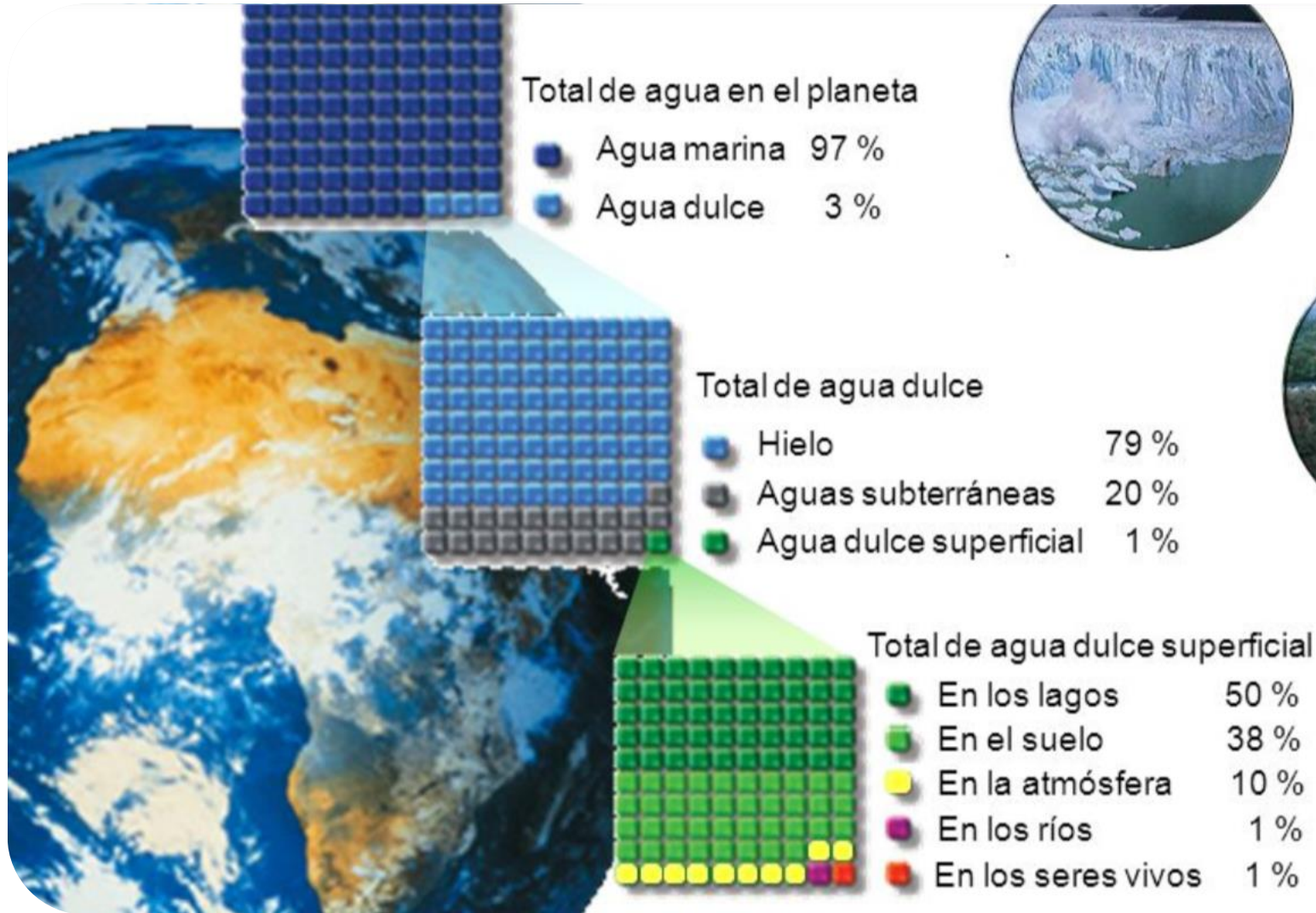
UNL



EL AGUA!

Disponibilidad y distribución
del agua.
Cambio de paradigma.

Gestión eficiente del recurso



DISPONIBILIDAD DEL AGUA A NIVEL MUNDIAL

Solo 3% es agua dulce
De esta solo un 1% es superficial....

DISTRIBUCIÓN DEL USO DEL AGUA....

Países desarrollados (Informe ONU 2019)

- El 69% uso agricultura (irrigación, ganadería y acuicultura),
- el 19% a consumo en la industria incluyendo obtención de energía
- y un 12% a consumo en el hogar....

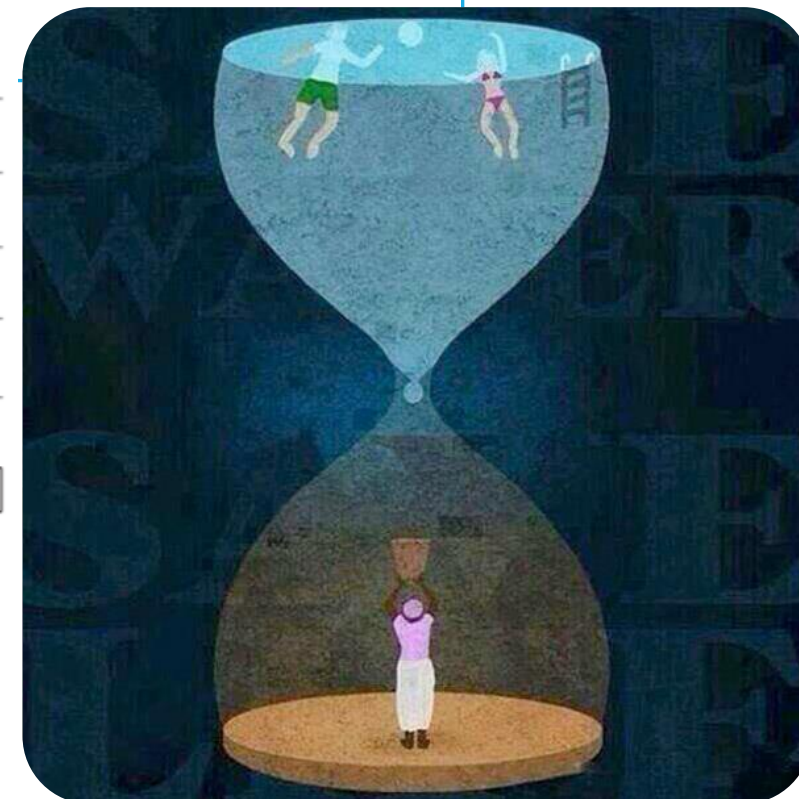
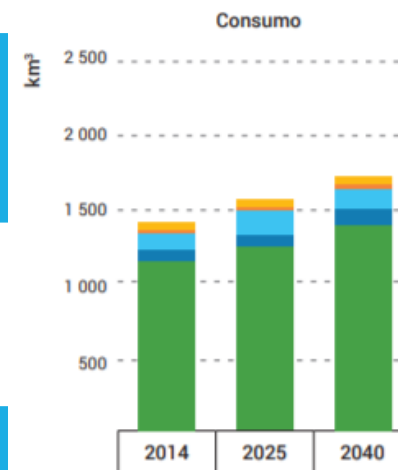
Se estima que en el 2025,

el consumo industrial alcanzará los 1.170 km³ / año, cifra que en 1995 se situaba en 752 km³ / año.

el 60% de la población mundial tendrá problemas para acceder al agua

El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina.

- Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados,
- Mientras que en las naciones en vías de desarrollo 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles.,



Gestión
eficiente
del recurso

EVOLUCIÓN DE LA GESTIÓN DEL AGUA

1977 Mar del Plata
1992 Dublín

- Agua y medio ambiente
Conservación y aprovechamiento del agua

2006 México
2009 Estambul
2012 Marsella

- Cambio de paradigma

Hoy día

- Se busca...
- GIRH: Gestión Integrada del Recurso Hídrico.



CAMBIO DE PARADIGMA SE INCORPORAN LAS DIMENSIONES SOCIAL, AMBIENTAL, ECONÓMICA E INSTITUCIONAL

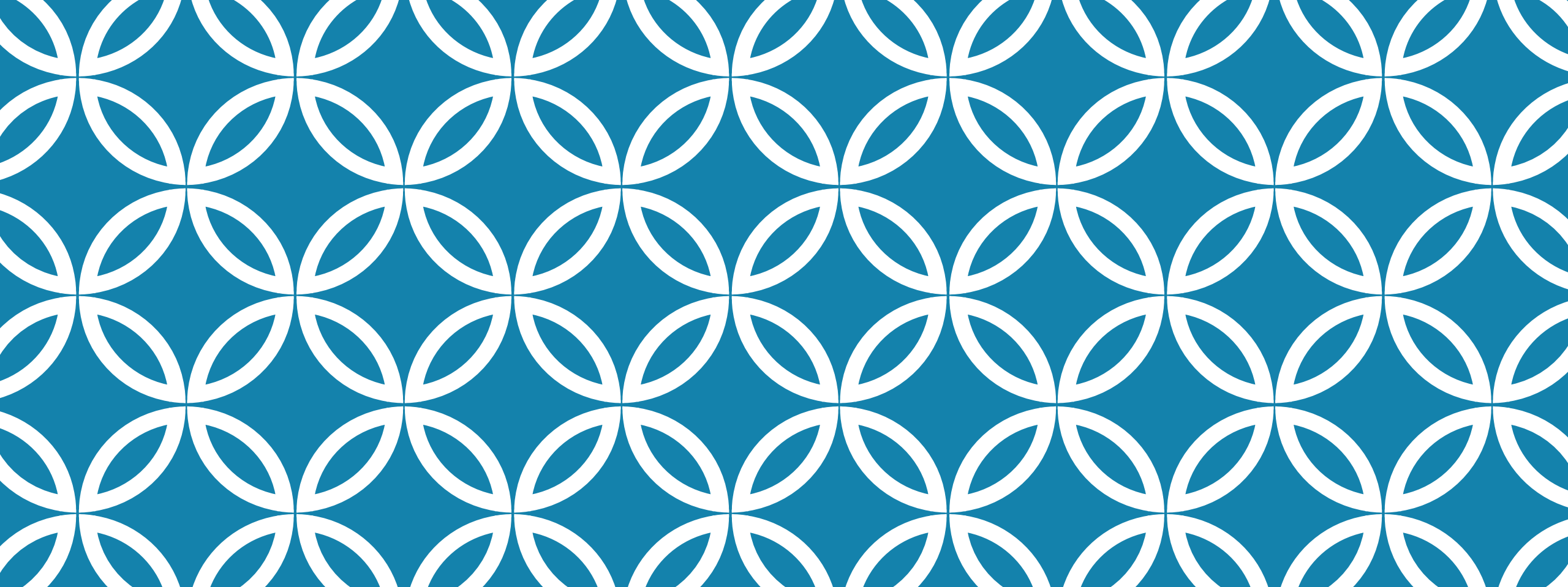


Objetivos

- Reducir la demanda sobre las fuentes de agua dulce
- Disminuir los vertidos de carga contaminante sobre diferentes cuerpos receptores
- Potencial el desarrollo de actividades productivas sustentables empleando aguas residuales tratadas. Reuso agua dentro de la industria

Beneficios

- Ahorro de agua!!!!
- Tal vez, la captación de nutrientes u otros compuestos que puedan ser reutilizables del agua residual y que puedan tener diferentes utilidades.



TRATAMIENTO DE AGUA SEGÚN SU FUTURO USO

1. Agua de consumo
2. Agua para descartar en corrientes acuosas....
3. Agua para RE uso

Y ¿CÓMO ES EL TRATAMIENTO DE AGUAS? EN GENERAL, TODA TECNOLOGÍA TENDRÍA HACIA

Generar menor proporción de residuos

De generarlos

encontrar la tecnología apropiada que resulte tener el menor costo y produzca la menor cantidad de impacto para tratar el problema ecológico que constituye un efluente contaminado (reuso, depuración, etc)

TRATAMIENTO DE AGUAS

1. CONVENCIONALES

2. NO CONVENCIONALES O EMERGENTES.....

Es importante que los tratamientos garanticen la eliminación de los compuestos tóxicos del efluente

o bien que los mismos alcancen las

concentraciones especificadas por las normas.....

EN RELACIÓN A LOS TIPOS LOS MÉTODOS APLICADOS

Métodos no destructivos

- Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
- Desorción (Stripping)
- Extracción en fase líquida con disolventes
- Tecnología de membranas (Ultrafiltración, nanofiltración)

Métodos destructivos

- Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
- Oxidación química
- **Procesos avanzados de oxidación**
- **Reducciones catalíticas**

OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Química

Incineración

Oxidación
húmeda no
catalítica

WAO

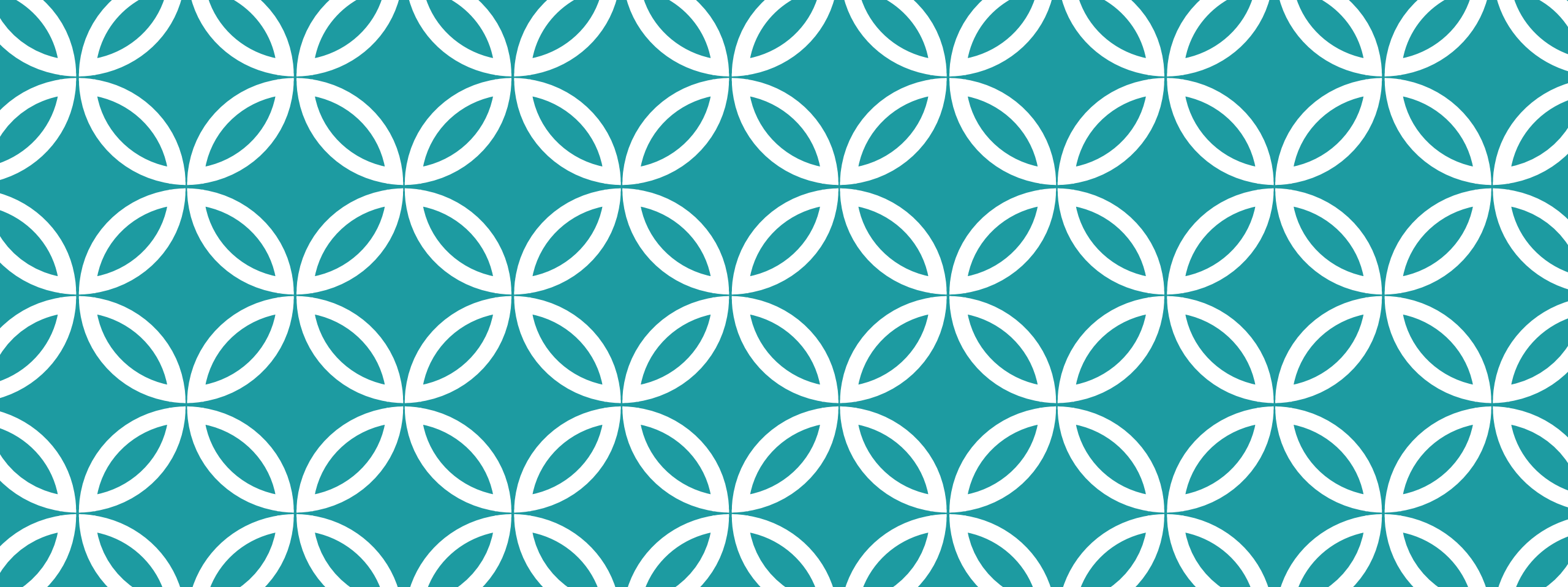
Oxidación
húmeda
supercrítica

SWAO

Catálisis
heterogénea

Reductiva
(CWAR)

Oxidativa
(CWAO)



CATÁLISIS HETEROGÉNEA....

Que es el catalizador, como están constituidos
Dado los costos....aplica luego de procesos de concentración de los contaminantes...

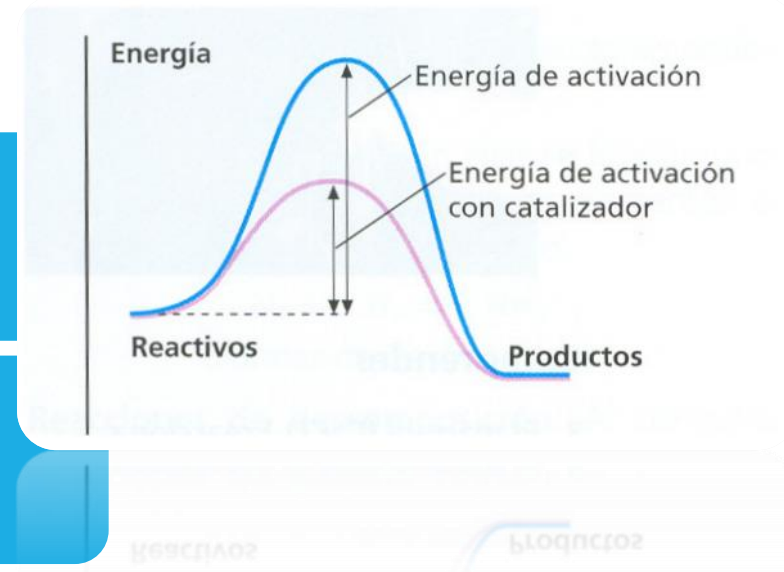
Y QUE ES UN CATALIZADOR

Es un compuesto o material que disminuye la E_a de cualquier proceso termodinámicamente posible....

Y que características deben cumplir.....

- (i) alta actividad,
- (ii) Resistencia al envenenamiento y estabilidad prolongada,
- (iii) Estabilidad mecánica,
- (iv) Selectividad (dependiente del caso)

Los catalizadores han encontrado innumerables aplicaciones tecnológicas para efluentes gaseosos, pero es muy difícil su aplicación en medios acuosos, por ej por las bajas T de aplicación....



LOS CATALIZADORES EN ESTE CASO SERÁN: UNA FASE ACTIVA SOPORTADA

Metálicos (nobles Pt, Pd, Ru.....
AuAg)



Oxidos metálicos

- Inestables ($\Delta H > 9,5 \text{ kJ/mol}$): Pd, Pd, Ru, Au Ag
- Intermedios (ΔH entre 9,5 y 15,5)
- Estables ($\Delta H > 15,5 \text{ kJ/mol}$); Fe, Co, Ni, Pb
- Conductividad (aislantes o semiconductores): SiO_2 , TiO_2 etc

Partículas metálicas o no metálicas
Soportados en diferentes materiales de alta superficie

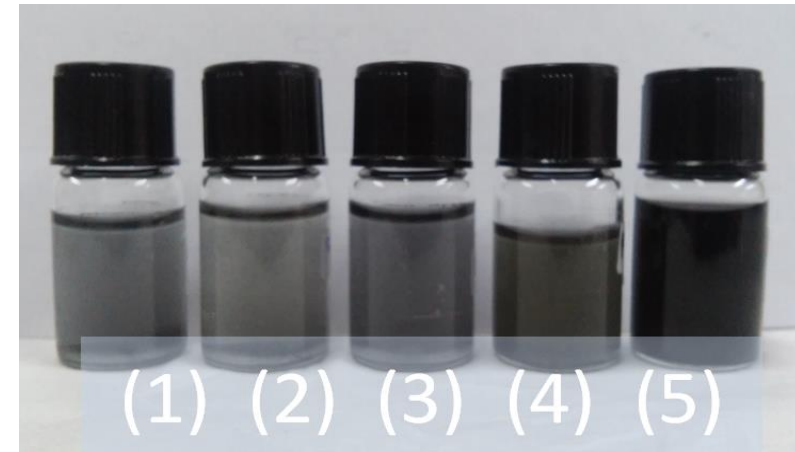
- Oxidos masivos
- Soportes estructurados
- Zeolitas, hidrotalcitas, etc etc



EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE CATÁLISIS COMO PROCESO NO CONVENCIONAL DE PURIFICACIÓN DE

Reducción de nitratos y
nitritos.
Oxidación de compuestos
orgánicos.

LOS TRATAMIENTOS DE LOS EFLUENTES LÍQUIDOS PUEDEN DARSE A TRAVÉS DE



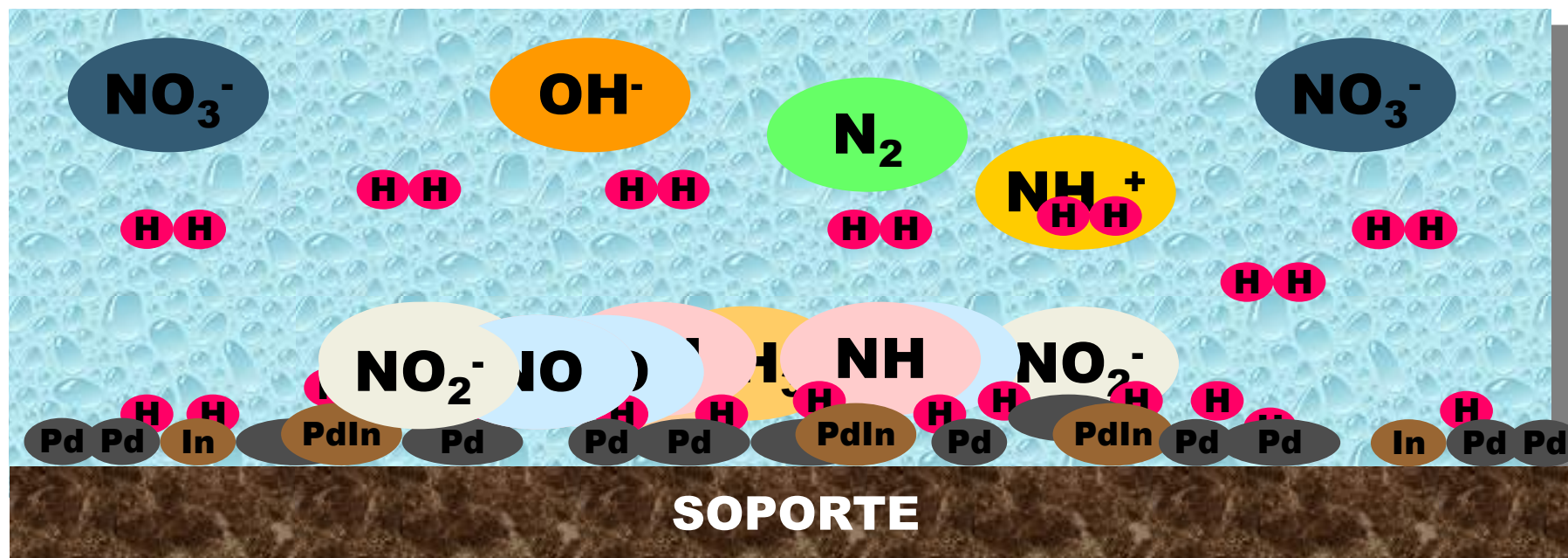
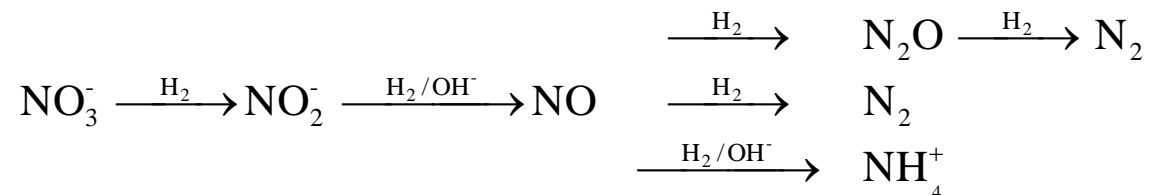
OXIDACIÓN CATALÍTICA
REDUCCIÓN CATALÍTICA



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...

Mecanismo de reacción propuesto para la **reducción** catalítica de **nitratos**



Medio de reacción acuoso: pH 5, burbujeo de H₂, T y P ambiente.

ELIMINACIÓN DE NITRATOS Y NITRITOS

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

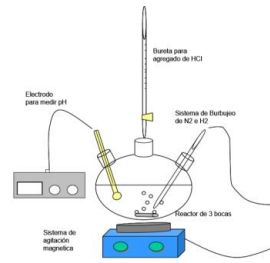
3. Empleando diferentes configuraciones de reactores

- Tipo batch
- Continuos

4. Acoplando a tecnologías separativas y electroquímicas

- Técnicas electroquímicas

1. EMPLEANDO D AGENTES REDUC



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. Z...

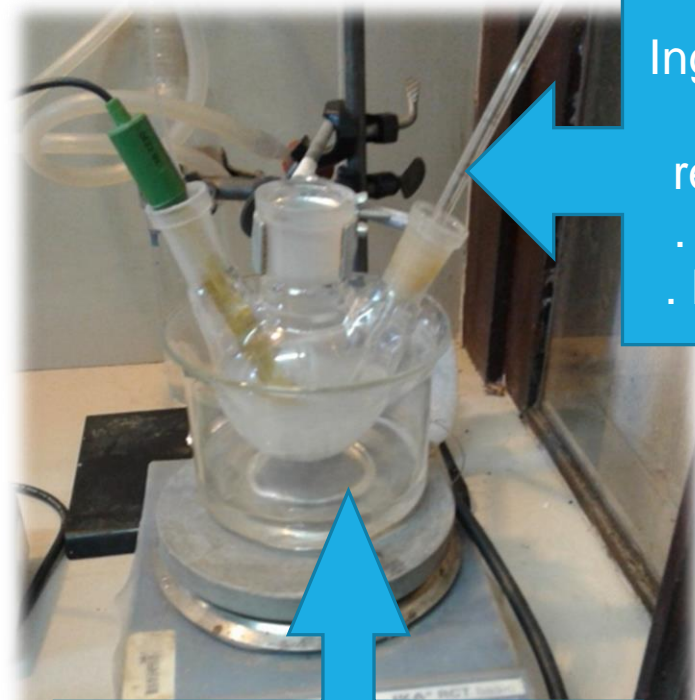
Reacción general:

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)



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

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



Nitrato

s



Amonio

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



Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in 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 2654, S3000A0J Santa Fe, Argentina



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



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*

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



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*

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

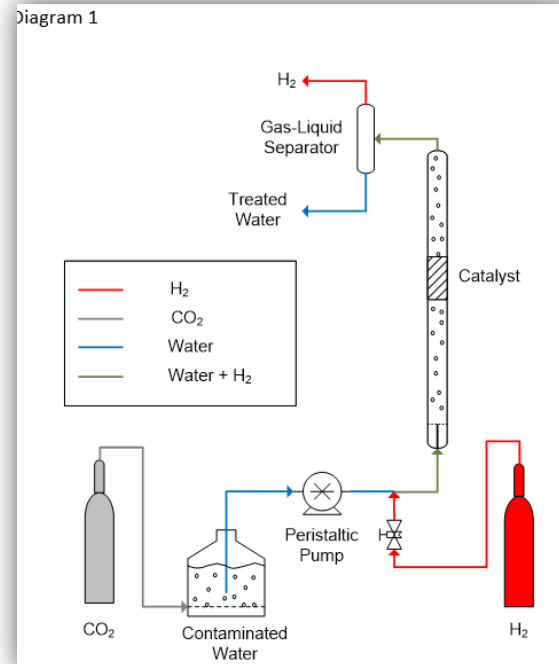
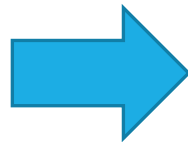
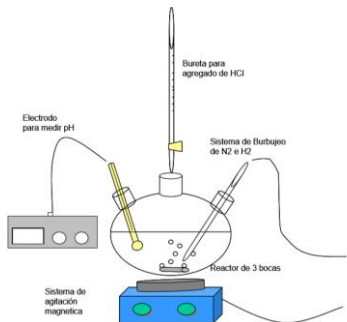
3. EMPLEANDO DIFERENTES CONFIGURACIONES

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

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



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>.

Evaluamos el efecto de los diferentes iones en la reacción de eliminación de nitratos...

A mayor proporción de iones en el agua menor actividad....

La presencia de Ca(II) y Mg(II) abundantes en las muestras de agua naturales interferían en los sitios activos, disminuyendo la actividad del catalizador

4. ACOPLANDO DIFERENTES TECNOLOGÍAS

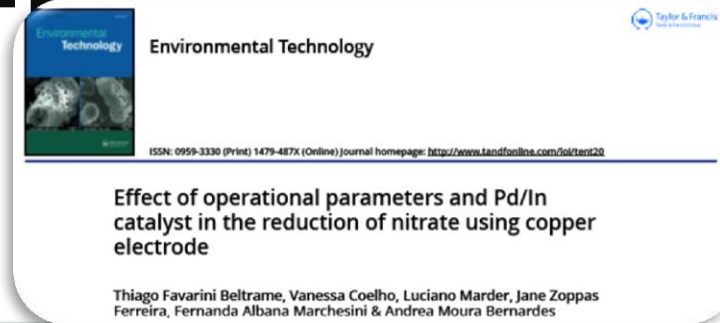
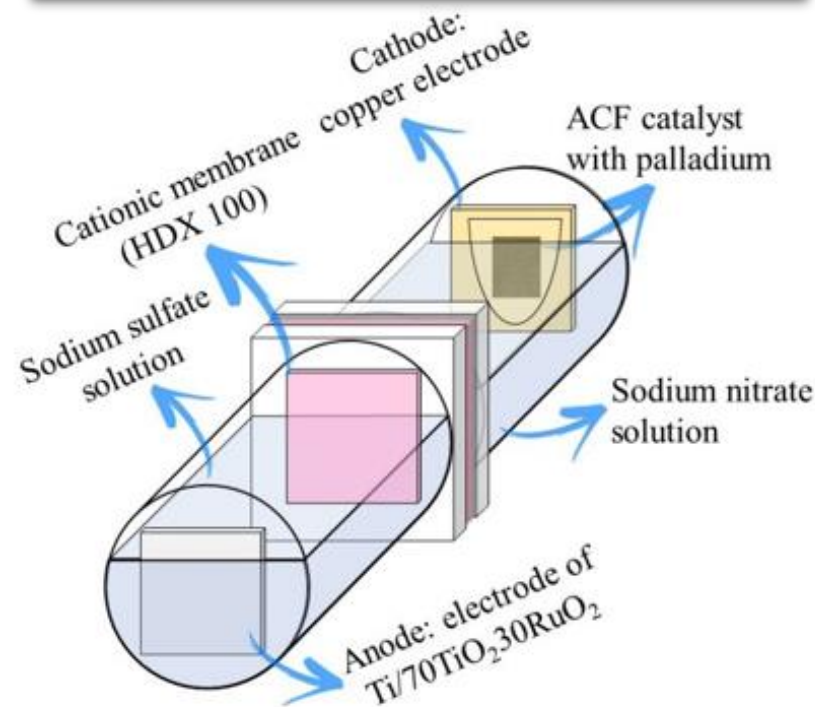
Variamos para optimizar la separación y conversión del nitrato.... Se genera fundamentalmente nitrito....

- la corriente, y
- el pH

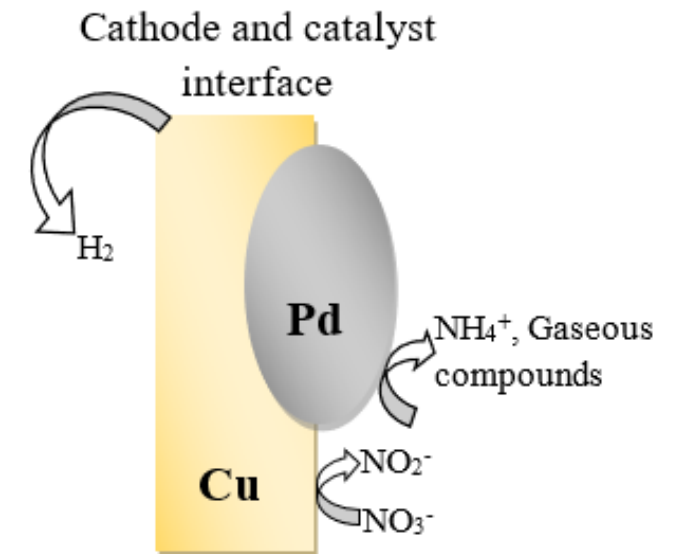
Tratamos el nitrito con un catalizador de Pd (con diferentes cargas metálicas)

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

Esquema del reactor empleado:



Y como ocurre la reacción??



CONCLUSIONES

Es necesario adaptar el sistema de reacción al tipo de muestra de agua problema y al uso posterior que se le dará.

Tener en cuenta el volumen de agua a tratar las facilidades de la industria, etc.

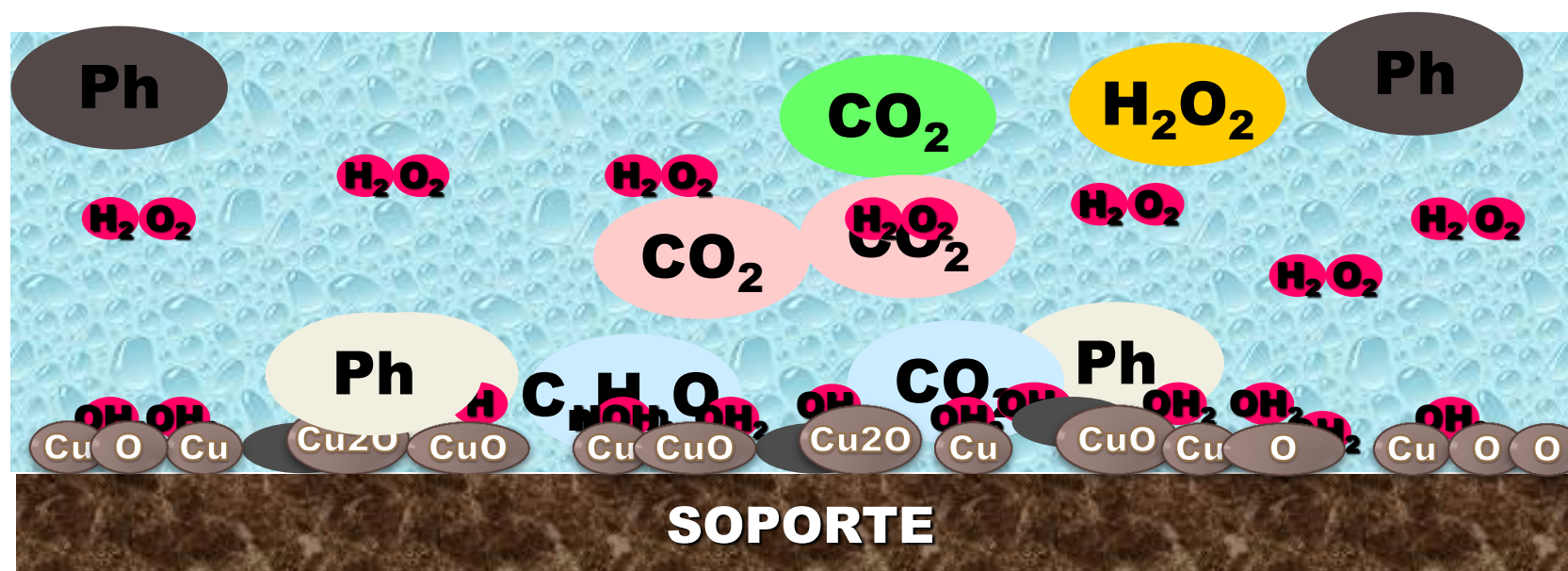


ELIMINACIÓN CATALÍTICA DE ORGÁNICOS POR OXIDACIÓN CATALÍTICA.

Mecanismo de reacción propuesto para la **oxidación** catalítica de **fenol**

Esquema sobre la superficie del catalizador

Medio de reacción acuoso: pH sc, inyección de H₂O₂, R P, 40y70°C



ELIMINACIÓN DE COMPUUESTOS ORGÁNICOS

Preparación de catalizadores

- Impregnación húmeda
- Método de sal fundida
- Método de reacción in situ
- Diferentes sales precursoras > CuCl_2 , CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- Diferentes soportes: Alumina, sílice, hidrogeneles de celulosa

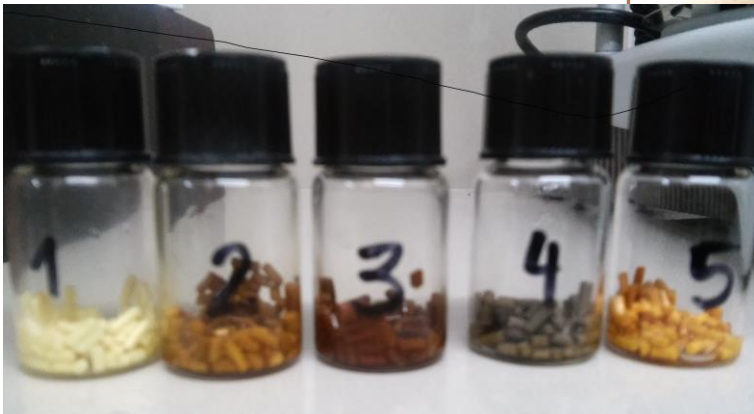
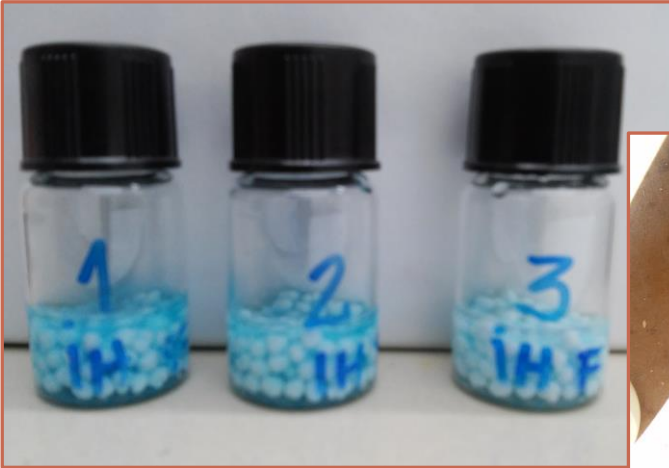
Condiciones de reacción

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

Resultados....

CATALIZADORES

Sobre alumina y silice



Hidrogeles de celulosa



EVALUACIÓN CATALÍTICA Y RESULTADOS

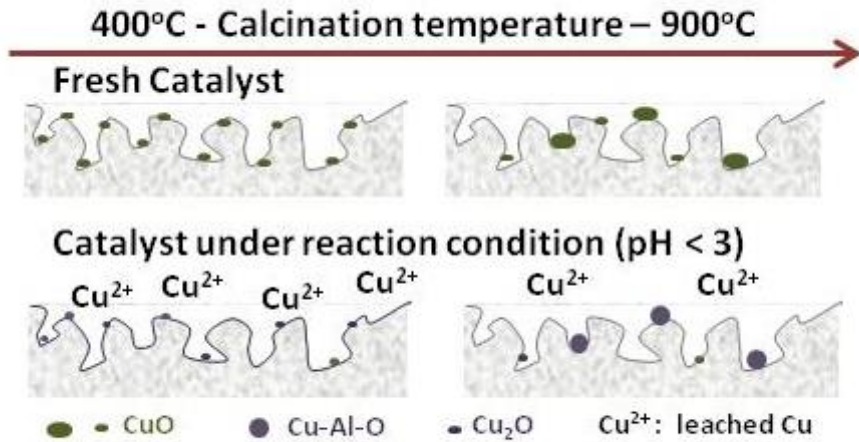


Condiciones de reacción

- T 40 a 70°C, P 1atm
- Catalizador con 5 a 10% m/m de CuO
- H₂O₂ como agente oxidante
- Tiempo de reacción 2h

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

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



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

PARA TERMINAR....

CATALISIS FORTALEZAS Y DEBILIDADES

Proceso es moderadamente costoso (si emplea metales nobles) hasta su puesta en marcha

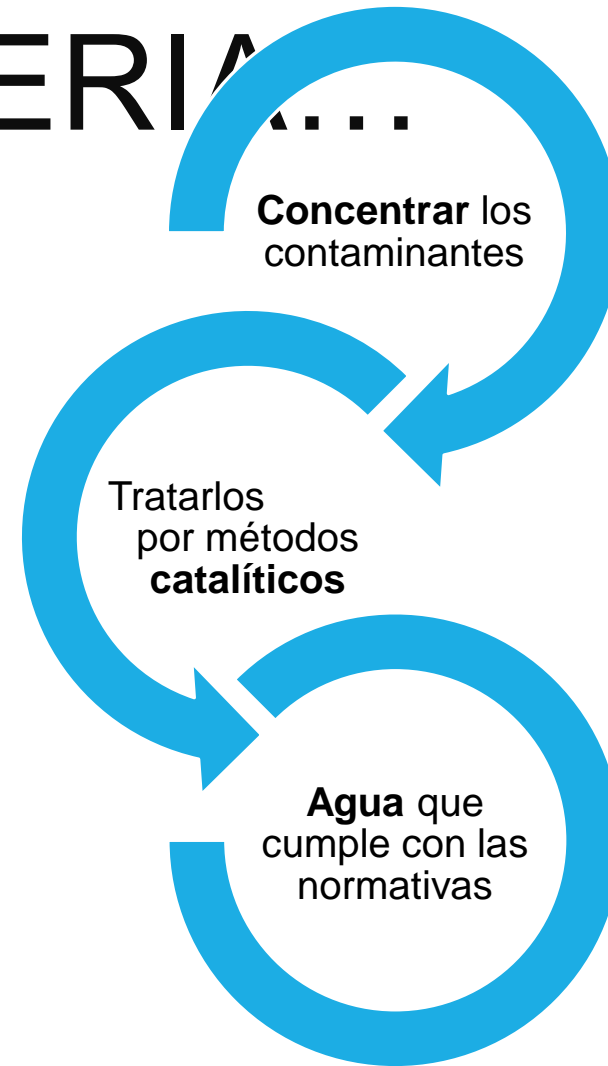
Para eliminar selectivamente lo que no se puede tratar por otros medios

Mineraliza totalmente, en el caso del Fenol.

Convierte los nitratos totalmente manteniendo una cierta cantidad de amonio

Muy Buenos resultados de actividad y selectividad.

EL CAMINO SERIA...



SE BUSCÓ EN LA REGIÓN INDUSTRIAS QUE REQUERÍAN SOLUCIONES TÉCNICAS PARA SUS EFLUENTES.....



CONSORCIO PARA LA PRESERVACIÓN DE LA ECOLOGÍA S.A.

FIQ

UNL

INCAPE

FIQ-UNL

CONICET





¿PREGUNTAS

FIQ

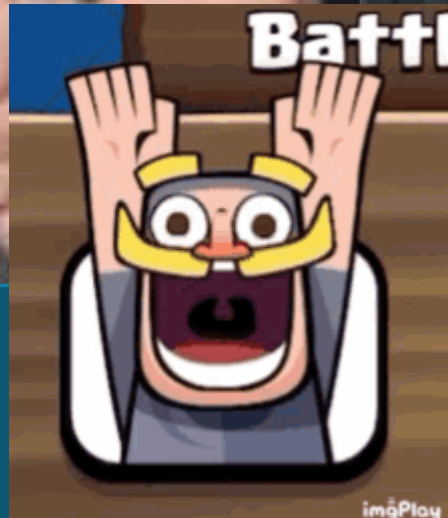
UNL

INCAPE

FIQ-UNL



Muchas gracias por su atención!!





CODELCO CODELCO CHILE DIVISION CHUQUICAMATA
PERSONALICO REFINERIA

USO RADIAL DE FRECUENCIA 5
NAVE PRODUCCION Y TERCERO
USO RADIAL DE FRECUENCIA
NAVE INSPECCION Y MANTEN

ENTRE LOS PRINCIPALES COMPUESTOS CONTAMINANTES EMERGENTES Y QUE NO PUEDEN EXTRAERSE POR MÉTODOS CONVENCIONALES TENEMOS

- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.
- Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, o mutagénicas, que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático.
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
- Cianuros.
- Biocidas y productos fitosanitarios.
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros agregados tales como DBO, DQO).

EJEMPLOS DE REDUCCIONES CATALÍTICAS...

