

CATALIZADORES CU-NI/AL₂O₃ PARA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL: EFECTO DE LA RELACIÓN CU:NI Y CITRATO/NO₃⁻ SOBRE LA ACTIVIDAD Y LA LIXIVIACIÓN DE COBRE

Emerson R. Burna – emersonburna@yahoo.com – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Nicolás A. Sacco – nsacco@fiq.unl.edu.ar – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Narella Pescatore – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Erika Dettler – Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Fernanda Miranda Zoppas – fzoppas@fiq.unl.edu.ar Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina

Alejandra Devard – adevard@fiq.unl.edu.ar Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

F. Albana Marchesini – albana@fiq.unl.edu.ar – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, UNL-CONICET), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, S3000AOJ Santa Fe, Argentina.

Resumen: Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) tipo Fenton heterogéneo representan una alternativa eficaz para la degradación de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos. En este trabajo se estudiaron catalizadores bimetálicos Cu-Ni soportados en Al₂O₃, preparados mediante impregnación húmeda con síntesis asistida por combustión citrato-nitrato, evaluando sistemáticamente la influencia de la relación molar Cu:Ni y de la proporción combustible/comburente (citrato/NO₃) sobre su desempeño catalítico. La actividad se evaluó en la degradación de fenol (1000 mg L⁻¹) con H₂O₂ a 60 °C, monitoreando conversión de fenol, consumo de oxidante y lixiviación de cobre. Las propiedades redox se caracterizaron mediante reducción a temperatura programada (TPR-H₂). Los resultados evidenciaron una fuerte correlación entre la composición metálica, las condiciones de síntesis y la eficiencia catalítica. Mayores relaciones Cu:Ni favorecieron la actividad, incrementando la velocidad de conversión de fenol, pero también promovieron una mayor lixiviación de cobre. La formulación Cu-Ni-1:2-C-N-1:2-400/0,5 exhibió el mejor equilibrio entre actividad y estabilidad, alcanzando

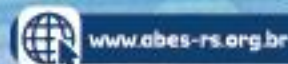
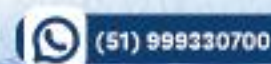
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



conversión completa de fenol en 30 min con solo 3,0% de lixiviación de Cu, y fue sometida a tres ciclos consecutivos de reacción para evaluar su reutilizabilidad.

Palabras-chave: Procesos Tipo-Fenton; Catalizadores Bimetálicos Cu–Ni; Combustión Citrato–Nitrato; Contaminantes de Preocupación Emergente.

Abstract: *Heterogeneous Fenton-type advanced oxidation processes (AOPs) are an effective approach for the degradation of organic pollutants in aqueous effluents. In this work, bimetallic Cu–Ni catalysts supported on Al_2O_3 were prepared by wet impregnation using citrate–nitrate combustion-assisted synthesis, systematically evaluating the influence of the Cu:Ni molar ratio and the fuel/oxidizer ratio (citrate/ NO_3) on catalytic performance. Activity was assessed in phenol degradation (1000 mg L^{-1}) using H_2O_2 at $60\text{ }^\circ\text{C}$, monitoring phenol conversion, oxidant consumption, and copper leaching. Redox properties were characterized by temperature-programmed reduction (H_2 -TPR). Results showed a strong correlation between metal composition, synthesis conditions, and catalytic efficiency. Higher Cu:Ni ratios favored activity, increasing phenol conversion rates, but also promoted greater copper leaching. The Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0.5 formulation exhibited the best activity–stability balance, achieving complete phenol conversion in 30 min with only 3.0% Cu leaching, and was subjected to three consecutive reaction cycles to evaluate reusability.*

Keywords: *Fenton-type Processes; Bimetallic Cu–Ni Catalysts; Citrate–Nitrate Combustion Synthesis; Contaminants of Emerging Concern.*

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes orgánicos persistentes en cuerpos de agua constituye una de las principales problemáticas ambientales actuales debido a su toxicidad, persistencia y potencial impacto sobre los ecosistemas acuáticos y la salud humana. Entre ellos, los compuestos fenólicos se encuentran ampliamente distribuidos en efluentes provenientes de industrias petroquímicas, farmacéuticas, textiles y de resinas. Eventos recientes asociados a vertidos industriales, como la coloración roja observada en un curso de agua cercano a Buenos Aires en 2025, evidencian la necesidad de desarrollar tecnologías más eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas (RUSSELL, 2025).

Entre las alternativas disponibles, los procesos de oxidación avanzada (POAs) han demostrado una elevada eficacia para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes mediante la generación de especies altamente reactivas capaces de promover su oxidación parcial o completa (BOKARE; CHOI, 2014). En particular, la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO) se ha consolidado como una tecnología prometedora debido a sus elevadas velocidades de reacción y a sus condiciones moderadas de operación (BRILLAS; GARCIA-SEGURA, 2020).

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

Los catalizadores basados en cobre han mostrado una elevada actividad en procesos CWPO gracias a la capacidad redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ para activar el H_2O_2 y generar especies oxidantes. Sin embargo, uno de los principales desafíos asociados a estos materiales es la lixiviación de cobre durante la reacción, fenómeno que puede comprometer la estabilidad del catalizador y favorecer contribuciones homogéneas no deseadas (LYU; ZHANG; HU, 2015; SINGH; REKHA; CHAND, 2016). Por este motivo, resulta necesario desarrollar estrategias que permitan incrementar la interacción entre la fase activa y el soporte sin afectar significativamente la actividad catalítica.

En este contexto, la incorporación de un segundo metal y la optimización de las condiciones de síntesis representan alternativas atractivas para mejorar simultáneamente la actividad y la estabilidad de los materiales. Asimismo, la utilización de agentes complejantes durante la preparación puede modificar la dispersión de las especies metálicas y su interacción con el soporte, afectando de manera significativa el desempeño catalítico final.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia de la relación Cu:Ni y de la relación citrato/nitrato empleada durante la síntesis sobre las propiedades redox, la actividad catalítica y la estabilidad de catalizadores Cu-Ni/ Al_2O_3 destinados a la oxidación catalítica húmeda de fenol con peróxido de hidrógeno..

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores bimetalicos Cu-Ni/ Al_2O_3 fueron preparados mediante impregnación húmeda con síntesis asistida por combustión, utilizando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial como soporte y nitratos de cobre y níquel como precursores metálicos. El ácido cítrico fue incorporado como agente combustible. Se evaluaron dos estrategias de impregnación: coimpregnación y deposición sucesiva de los metales. La relación molar Cu fue variada sistemáticamente en los valores 1:1, 2:1 y 1:2, manteniendo una carga metálica total constante, mientras que la relación molar citrato/ NO_3 se ajustó a los valores 1:1 y 1:2 para cada serie composicional. Los sólidos obtenidos fueron secados a 80 °C durante 12 h y calcinados a 400 °C en atmósfera de aire, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C min^{-1} . La nomenclatura adoptada es del tipo Cu-Ni-X:Y-C-N-A:B-T/r, donde X indica la relación molar Cu, A la relación citrato/ NO_3 , T la temperatura de calcinación (°C) y r la rampa de calentamiento (°C min^{-1}).

2.2. Caracterización de los materiales

Las propiedades redox de los catalizadores fueron evaluadas mediante reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), analizando los perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura para identificar las especies reducibles presentes y su grado de interacción con el soporte...

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

2.3. Ensayos de oxidación catalítica húmeda

La actividad catalítica fue evaluada en la degradación oxidativa de fenol mediante reacciones tipo Fenton heterogéneo. Los ensayos se realizaron en un reactor batch de vidrio de tres bocas provisto de condensador de reflujo y agitación magnética. Las condiciones de reacción fueron: 100 mL de solución acuosa de fenol (1000 mg L^{-1}), 100 mg de catalizador, H_2O_2 como oxidante y temperatura constante de 60°C durante 120 min. Se tomaron alícuotas a intervalos regulares para determinar la concentración de fenol, el consumo de H_2O_2 y la lixiviación de cobre. Adicionalmente, se monitoreó la evolución del pH durante la reacción..

2.4. Evaluación de estabilidad

El catalizador que presentó el mejor balance entre actividad y estabilidad fue sometido a tres ciclos consecutivos de reacción para evaluar su reutilización. Entre ciclos, el sólido fue recuperado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 80°C antes de ser reutilizado en las mismas condiciones experimentales. La lixiviación de cobre fue determinada al finalizar cada ciclo..

2.5. Métodos analíticos

La concentración de fenol fue determinada mediante espectrofotometría UV-Visible utilizando curvas de calibración previamente obtenidas. El contenido residual de H_2O_2 fue cuantificado por permanganometría, mientras que la concentración de cobre lixiviado se determinó mediante espectrofotometría utilizando neocuproína como agente complejante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades redox: perfiles TPR

Los perfiles de TPR- H_2 de los catalizadores Cu–Ni sintetizados se presentan en la Figura 1. En todos los materiales se observó una reducción escalonada asociada a especies de CuO y NiO con diferentes grados de interacción con el soporte. Las señales localizadas a menores temperaturas ($200\text{--}350^\circ\text{C}$) se atribuyen principalmente a la reducción de especies de cobre altamente dispersas, mientras que las contribuciones observadas a temperaturas superiores corresponden a especies de níquel con distinta interacción con la alúmina, en concordancia con lo reportado para sistemas Cu–Ni/ Al_2O_3 similares (RICHARDSON; TWIGG, 1997).

La incorporación simultánea de Cu y Ni modificó significativamente la reducibilidad de los materiales. La presencia de Cu desplazó parte de las señales de reducción hacia menores temperaturas, sugiriendo una promoción de la reducibilidad de las especies de NiO, fenómeno frecuentemente asociado a interacciones entre ambos metales y a mecanismos de transferencia de hidrógeno superficial reportados para catalizadores bimetalicos Cu–Ni (LUO et al., 2021; RICHARDSON; TWIGG, 1997).

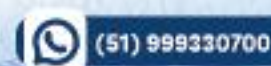
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



Los catalizadores con mayor contenido relativo de Ni presentaron perfiles más amplios y extendidos hacia temperaturas elevadas, indicando la coexistencia de especies con diferentes entornos químicos e interacciones metal-soporte. En particular, las señales observadas por encima de 700 °C podrían asociarse a especies de Ni fuertemente integradas a la matriz de alúmina, incluyendo posibles estructuras tipo espinela reportadas en la literatura para sistemas Ni/Al₂O₃ con elevada interacción metal-soporte (HU et al., 2021; WANG et al., 2022).

La relación citrato/NO₃ también ejerció una influencia significativa sobre las propiedades redox. Los materiales sintetizados con relación 1:2 exhibieron señales de reducción más intensas a menores temperaturas, lo que sugiere una mayor accesibilidad de las especies activas y una dispersión mejorada de las fases metálicas. Este comportamiento resulta consistente con estudios previos que muestran que las condiciones de síntesis y la presencia de promotores modifican significativamente la reducibilidad y disponibilidad de especies activas en catalizadores basados en Ni (WANG et al., 2025).

En conjunto, los resultados indican que tanto la composición Cu como las condiciones de síntesis modifican la disponibilidad de especies reducibles y la interacción

Realização



Apoio Institucional



REBOB

Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

metal-soporte, afectando posteriormente el desempeño catalítico y la estabilidad de los materiales durante la oxidación de fenol.

3.2. Actividad catalítica y lixiviación de cobre

Los resultados de evaluación catalítica se resumen en la Tabla 1. Todos los catalizadores alcanzaron conversión completa de fenol dentro del tiempo de reacción ensayado, aunque se observaron diferencias significativas tanto en los tiempos requeridos para alcanzar dicha conversión como en los niveles de lixiviación de cobre. La conversión de H_2O_2 varió entre 31 y 58%, evidenciando diferencias en la eficiencia de utilización del oxidante entre las distintas formulaciones.

Los catalizadores con mayor relación Cu (serie 2:1) presentaron los menores tiempos para alcanzar conversión completa de fenol (25–30 min) y las mayores conversiones de H_2O_2 (50–54%). Este comportamiento es consistente con la mayor proporción relativa de cobre y con la elevada disponibilidad de especies redox observada mediante TPR. Sin embargo, estas mismas formulaciones exhibieron los mayores niveles de lixiviación de cobre (20,7–34,2%), lo que representa una limitación importante para su aplicación práctica debido tanto a la pérdida progresiva de fase activa como a la potencial contaminación secundaria del efluente tratado. Asimismo, la elevada actividad observada para estos materiales sugiere que parte del desempeño catalítico podría estar asociada a la participación de especies de cobre lixiviadas capaces de activar H_2O_2 en fase homogénea.

El incremento de la relación citrato/ NO_3^- de 1:1 a 1:2 condujo sistemáticamente a una reducción del tiempo necesario para alcanzar la conversión completa de fenol. Este comportamiento

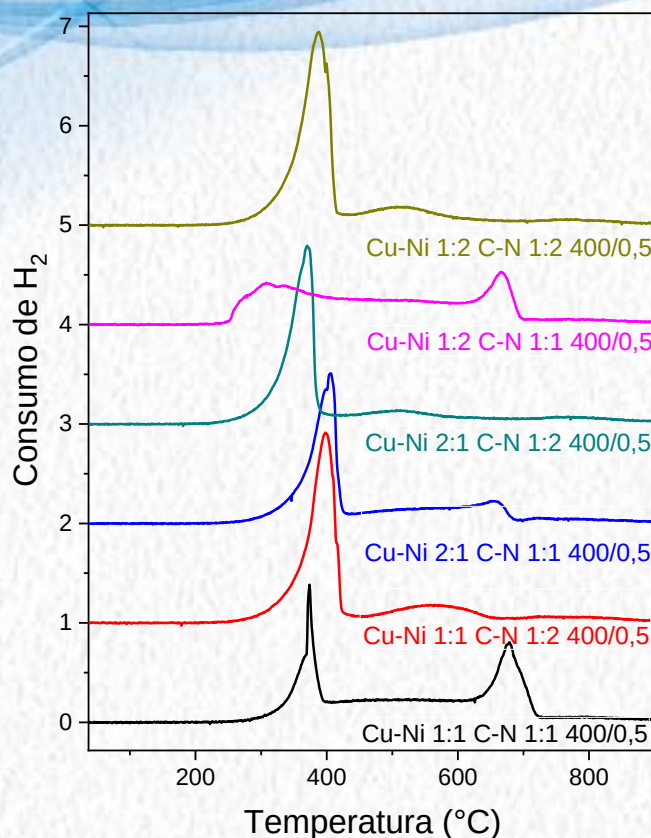


Figura 1. Perfis de TPR- H_2 de los catalizadores Cu-Ni/ Al_2O_3 preparados con diferentes relaciones Cu:Ni y citrato/ NO_3^- , mostrando el efecto de las condiciones de síntesis sobre la reducibilidad de las especies metálicas.

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

resulta consistente con los resultados de TPR, que mostraron una mayor accesibilidad de las especies reducibles para los materiales sintetizados con mayor contenido relativo de nitrato.

La serie Cu 1:2 presentó el comportamiento más destacado. Mientras que la formulación Cu–Ni–1:2–C–N–1:1–400/0,5 requirió 50 min para alcanzar conversión completa, la muestra Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 redujo dicho tiempo a 30 min manteniendo una lixiviación de apenas 3,0%, el valor más bajo de toda la serie estudiada. Estos resultados sugieren que el níquel desempeña un papel importante en la estabilización de la fase activa, favoreciendo una menor pérdida de cobre sin comprometer significativamente la actividad catalítica.

En conjunto, la combinación de una relación Cu favorable a la estabilidad (1:2) y una relación citrato/NO₃ que promueve una mayor accesibilidad de las especies activas (1:2) permitió obtener el mejor compromiso entre actividad catalítica y estabilidad del material.

Tabla 1 – Resultados de evaluación catalítica. Calcinación a 400 °C, rampa de 0,5 °C min⁻¹. En negrita: formulación con mejor balance actividad–estabilidad.

Catalizador	Tiempo Conv. Fenol 100% (min)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Cu Lixiviado (%)
Cu–Ni–1:1–C–N–1:1–400/0,5	60	36	21,0
Cu–Ni–1:1–C–N–1:2–400/0,5	30	47	16,1
Cu–Ni–2:1–C–N–1:1–400/0,5	30	50	20,7
Cu–Ni–2:1–C–N–1:2–400/0,5	25	54	34,2
Cu–Ni–1:2–C–N–1:1–400/0,5	50	58	14,7
Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5	30	31	3,0

3.3. Estabilidad y reutilización del catalizador seleccionado

El catalizador Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5, identificado como la formulación con mejor balance actividad–estabilidad, fue sometido a tres ciclos consecutivos de reacción para evaluar su comportamiento en condiciones de reutilización. Los resultados de lixiviación de cobre por ciclo se presentan en la Tabla 2.

En el primer ciclo (C1), la lixiviación fue de 5,1%, valor bajo y del mismo orden de magnitud que el observado durante la evaluación catalítica inicial. Sin embargo, en los ciclos C2 y C3 se observó un incremento de la lixiviación hasta valores cercanos al 15%, que posteriormente tendieron a estabilizarse.

Este comportamiento podría estar asociado a la remoción preferencial de especies de cobre más débilmente interactuantes con el soporte durante los primeros ciclos de reacción, dando lugar a una superficie enriquecida en especies metálicas más estables. A pesar del incremento en la pérdida de cobre observado en C2 y C3, el catalizador mantuvo la conversión completa de fenol en tiempos similares a

Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

los registrados inicialmente, lo que indica que las especies activas remanentes conservaron su funcionalidad catalítica bajo las condiciones evaluadas.

Tabla 2 – Lixiviação de cobre en los ensayos de reutilización del catalizador Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 durante tres ciclos consecutivos.

Ciclo de reacción	Cu lixiviado (%)
Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 (C1)	5,10
Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 (C2)	15,90
Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 (C3)	14,90

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores bimetalicos Cu–Ni/Al₂O₃ preparados por síntesis de combustión citrato–nitrato mostraron elevada actividad en la oxidación catalítica húmeda de fenol, alcanzando conversión completa del contaminante en todas las formulaciones evaluadas.

La relación molar Cu y la proporción citrato/NO₃ ejercieron una influencia significativa sobre el desempeño de los materiales. Mayores contenidos relativos de Cu favorecieron la actividad catalítica, pero también incrementaron la lixiviación de cobre, mientras que una mayor proporción de Ni contribuyó a estabilizar la fase activa.

Los perfiles de TPR–H₂ evidenciaron que las condiciones de síntesis modifican la disponibilidad y reducibilidad de las especies metálicas, influyendo directamente sobre la actividad y estabilidad de los catalizadores.

La formulación Cu–Ni–1:2–C–N–1:2–400/0,5 presentó el mejor balance entre actividad catalítica y estabilidad, alcanzando conversión completa de fenol en 30 min con una lixiviación inicial de cobre de sólo 3,0%.

Los ensayos de reutilización demostraron que el catalizador mantiene su desempeño catalítico durante ciclos consecutivos de operación, observándose una estabilización de la lixiviación de cobre en los ciclos posteriores.

5. REFERENCIAS

BHAUMIK, M.; MAITY, A.; BRINK, H. G. **Metallic nickel nanoparticles supported polyaniline nanotubes as heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of brilliant green dye in aqueous solution.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 611, p. 408-420, 2022.

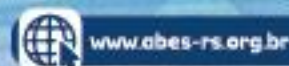
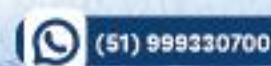
Realização



Correalizadores



Apoio Institucional



BOKARE, A. D.; CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes.** Journal of Hazardous Materials, v. 275, p. 121-135, 2014.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. **Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule.** Separation and Purification Technology, v. 237, p. 116337, 2020.

HU, Y.; ZHANG, J.; LI, H.; et al. **Tuning metal-support interactions on Ni/Al_2O_3 catalysts to improve catalytic activity and stability for dry reforming of methane.** Processes, v. 9, n. 4, p. 706, 2021.

LIOTTA, L. F. **Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported cobalt oxide catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 100, p. 403-412, 2010.

LUO, L.; YUAN, F.; ZAERA, F.; et al. **Catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on $Cu_xNi_{3-x}AlO_y$ catalysts.** Journal of Catalysis, v. 402, p. 362-374, 2021.

LYU, L.; ZHANG, L.; HU, C. **Enhanced Fenton-like degradation of pharmaceuticals over framework copper species in copper-doped mesoporous silica microspheres.** Chemical Engineering Journal, v. 274, p. 298-306, 2015.

RICHARDSON, J. T.; TWIGG, M. V. **Temperature-programmed reduction of $CuO-NiO/Al_2O_3$ catalysts.** Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v. 60, p. 181-187, 1997.

RUSSELL, G. **River near Buenos Aires turns bright red after suspected industrial dye leak.** The Guardian, London, 07 fev. 2025. Disponível em: <https://www.theguardian.com/weather/2025/feb/07/river-near-buenos-aires-turns-bright-red-after-suspected-industrial-dye-leak>. Acesso em: 05 jun. 2026.

SINGH, L.; REKHA, P.; CHAND, S. **Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye.** Separation and Purification Technology, v. 170, p. 321-336, 2016.

WANG, H.; WANG, Y.; DIONYSIOU, D. D. **Advanced oxidation processes for removal of emerging contaminants in water.** Water, v. 15, n. 3, p. 398, 2023.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br

WANG, S.; et al. **The role of promoters on NiO catalysts for methane decomposition and hydrogen production.** Scientific Reports, v. 15, 2025.

WANG, Z.; et al. **Unrevealing the influence that preparation and reaction parameters have on Ni/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, n. 87, p. 37265-37280, 2022.

Realização



Apoio Institucional



Correalizadores



PUCRS



(51) 999330700



abes-rs@abes-rs.org.br



www.abes-rs.org.br