


# Incorporación de Rutenio en alúmina por impregnación húmeda vs precipitación

García Viquez Andy Eliu, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Vite Palacios Salma Lizeth, Mugica-Álvarez Violeta, Torres-Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Col. Nueva el Rosario, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128, México.

\*Autor para correspondencia: [trm@azc.uam.mx](mailto:trm@azc.uam.mx)

ORCID : 0000-0002-1635-8520

## Recibido:

15/mayo/2023

## Aceptado:

30/octubre/2023

## Palabras clave:

Rutenio,  
catalizador soportado,  
alúmina

## Keywords:

Ruthenium,  
supported catalyst,  
alumina

## RESUMEN

Ante la búsqueda de un buen catalizador de rutenio soportado en alúmina para ser usado en reacciones de oxidación catalítica; este trabajo de investigación se centra en la síntesis de catalizadores heterogéneos a base de rutenio y soportados en dos diferentes tipos de alúmina. Los métodos empleados fueron el de impregnación húmeda incipiente y el de precipitación con urea con algunas variantes y los soportes empleados fueron alúmina comercial con morfologías y diferentes tamaños de partícula. Los materiales fueron caracterizados por técnicas convencionales como DRX, MEB, IRTF, DTP. Después de estudiar diferentes métodos de incorporación del Ru en alúmina y con base a los resultados de caracterización se determinó que el mejor método es la impregnación húmeda incipiente con lavado de agua caliente para la eliminación de cloro ya que presentó la mejor distribución y contenido del metal.

## ABSTRACT

In search of a good alumina-supported ruthenium catalyst to be used in catalytic oxidation reactions; this research work focuses on the synthesis of heterogeneous catalysts based on ruthenium and supported on two different types of alumina. The methods used were incipient wet impregnation and urea precipitation with some variants and the supports used were commercial alumina with different morphologies and particle sizes. The materials were characterized by conventional techniques such as DRX, SEM, IRTF, DTP. After studying different methods of incorporating Ru into alumina and based on the characterization results, it was determined that the best method is incipient wet impregnation with hot water washing to eliminate chlorine since it presented the best distribution and content of the metal.

## Introducción

Un catalizador soportado consiste en una fase activa dispersa sobre un soporte. La forma para reducir o eliminar la aglomeración térmica de las partículas es mediante la fijación de esta a la superficie de un soporte térmicamente estable (Campanati et al., 2003).

Dentro de las propiedades deseables de un material a ser usado como soporte catalítico, están poseer una elevada superficie específica, alta estabilidad térmica, dentro de un intervalo dado de temperatura, estabilidad química (resistencia al envenenamiento), y finalmente, resistencia mecánica, (evitar el desgaste), entre otras más (Di Prinzi & NG Lee, 2008).

En este proyecto se utilizó el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) también conocido como alúmina, sirve como materia prima para una amplia gama de productos cerámicos avanzados y como agente activo en el procesamiento químico (Britannica, 2018). La alúmina, se emplea en muchas aplicaciones industriales tales como adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos, debido a que presenta una alta área superficial específica, un tamaño de partícula pequeño y actividad catalítica en su superficie.

Por otra parte, el Rutenio pertenece a los metales del grupo del platino, es un metal precioso, poco abundante y de alto costo, tiene numerosos usos industriales en la electrónica, química y metalurgia (Guibaldo et al., 2014).

Los catalizadores de rutenio han sido objeto de diversos estudios debido a su relevancia en los procesos de hidrot ratamiento, agente oxidante y material de adsorción. Estas características dependen en gran medida de la dispersión del metal sobre el material de soporte (Betancourt et al., 1997).

Para la síntesis del catalizador por el método de impregnación, es indispensable identificar las tres etapas determinantes:

- Impregnación: En donde el soporte se pone en contacto durante un periodo de tiempo determinado, con una disolución que contiene el metal precursor.
- Secado del soporte: Donde es removido el solvente que permanece en el interior de los poros.
- Activación del catalizador: esta etapa el catalizador se puede activar ya sea por calcinación o reducción (Coria, 2013).

Para incorporar el metal en el soporte se utiliza el método de impregnación húmeda donde se emplea un exceso de solución sobre el soporte, y la mezcla se mantiene un determinado periodo de tiempo en agitación para luego filtrar y secar el material.

En este método la solución que contiene el metal precursor se transfiere al interior de los poros por medio de difusión, así la carga de metal no solo se verá favorecida por el volumen vacío de los poros sino también por la cantidad de metal que puede ser adsorbido en la superficie del soporte (Pinna, 1998).

En este proyecto se sintetizaron catalizadores con partículas de rutenio soportados en óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) por los métodos de impregnación húmeda y precipitación, con el fin de elucidar el mejor método de incorporación del Ru en la alúmina, considerando el porcentaje de incorporación y la mejor distribución de las partículas metálicas sobre el soporte.

## Metodología

### Síntesis de catalizadores

Con el fin de encontrar el método idóneo para obtener un catalizador de rutenio soportado en alúmina se probaron diversos métodos los cuales se describen a continuación, utilizando dos diferentes soportes de alúmina, el primero fue óxido de aluminio, calcinado, +325 mesh, (Sigma-Aldrich) denominado  $Al_2O_3$  1 y el segundo fue un óxido de aluminio +350 mesh, (Merck) denominado  $Al_2O_3$  2.

### Método 1

Con el método 1 se obtuvo el catalizador RuAc, para el que se agregó 1.0085 g de alúmina ( $Al_2O_3$  1) en un matraz de bola en el cual primero se le agregó 1.2 ml de la solución de cloruro de rutenio III ( $RuCl_3$ ) y posteriormente 2 ml de urea como agente precipitante del rutenio. Se llevó al rotavapor durante 15 minutos para homogeneizar las soluciones y se mantuvo a 25°C. Después de la preparación, se dejó reposar durante una noche para lograr una mejor dispersión del rutenio en la alúmina. Se sometió a un tratamiento en el que se pasó nuevamente al rotavapor a una temperatura de 67°C durante media hora para que precipitaran las partículas de rutenio. Se procedió a hacer el lavado hasta que el agua de lavado ya no presentó coloración. La muestra fue llevada a la estufa por un día a una temperatura de 80°C, posteriormente la muestra fue calcinada en la mufla a 250°C durante 2 h con una velocidad de 5°C/min.

### Método 2

Con el método 2 se obtuvo el material denominado RuN y se preparó utilizando la alúmina utilizada anteriormente en el método 1, cambiando el tratamiento pasando a la impregnación húmeda incipiente. Se colocó en una caja Petri agregando 0.6 ml de la solución de cloruro de rutenio III, agitando lentamente hasta ver que la  $Al_2O_3$  1, quede completamente humedecida con esta solución.

La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, posteriormente se procedió a hacer el lavado y secado por 24 h a una temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de secado, el material se calcinó a 250°C, por 2 h y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

### Método 3

Este catalizador fue sintetizado por el método de impregnación húmeda incipiente cambiando el tipo de alúmina pasando ahora con la alúmina de la marca Merck ( $Al_2O_3$  2). Se colocó 1.0176 g de alfa alúmina en una caja Petri, el cual se impregnó con 0.6236 g de solución de cloruro de rutenio III, agitando suavemente hasta lograr una humedad homogénea. La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, posteriormente se procedió a hacer el lavado y secado por 24 h a una temperatura de 80°C, posteriormente se calcinó a las mismas condiciones descritas en los métodos anteriores. Con el método 4 se obtuvo el material denominado 2RuN.

### Método 4

Se pesó 1.0081 g de alfa alúmina ( $Al_2O_3$  2) y se le agregaron 0.6038 g de la solución de  $RuCl_3$  en una caja Petri, agitando suavemente hasta lograr una humedad homogénea. La muestra se dejó reposar durante una noche para lograr una buena impregnación, como la muestra anterior contenía cloro para este método se procedió a hacer un lavado con agua caliente para eliminar el exceso de cloro. Para corroborar que hubo una eliminación de cloro se colocaron gotas de  $AgNO_3$  en el agua de lavado, se procedió al secado a temperatura de 80°C. Pasado el tiempo de secado, el material se trasladó a la mufla para su calcinación. Esta muestra fue denominada como 3RuN. En la tabla 1 se describen los diferentes materiales obtenidos:

**Tabla 1.** Descripción de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos.

| Catalizador | Método | Descripción del método                                       | Tipo de Alúmina |
|-------------|--------|--|-----------------|
| RuAc        | 1      | Agente precipitante con urea en rotavapor.                   | $Al_2O_3$ 1     |
| RuN         | 2      | Impregnación húmeda incipiente sobre el material RuAc.       | $Al_2O_3$ 1     |
| 2RuN        | 3      | Impregnación húmeda incipiente cambiando el tipo de alúmina. | $Al_2O_3$ 2     |
| 3RuN        | 4      | Impregnación húmeda incipiente y lavando con agua caliente.  | $Al_2O_3$ 2     |

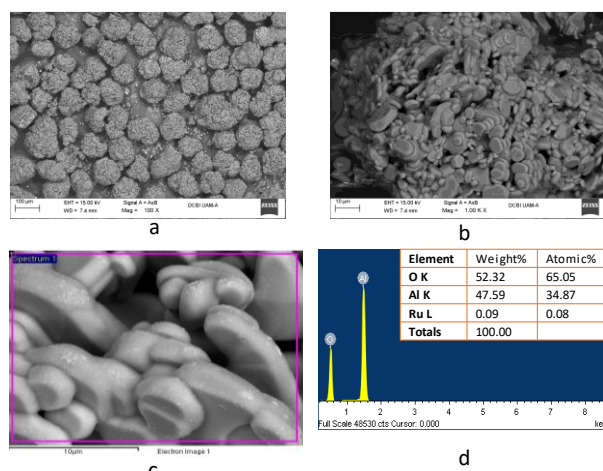
## Caracterización de catalizadores

Para la caracterización base de todos los catalizadores sintetizados se utilizó el equipo Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de marca Carl Zeiss, modelo Supra 55VP, este microscopio cuenta con un detector de electrones secundarios (ES), electrones retrodispersados (ERd) y con un detector de energía dispersiva de rayos X para obtener el análisis elemental (EDX). Solo el catalizador que presentó la mayor carga metálica y mejor distribución sobre el soporte de alúmina fue caracterizado por otras técnicas como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (IRTF) y Reducción a Temperatura Programada (RTP).

## Resultados y discusión

### Resultados del catalizador RuAc

En la figura 1 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador RuAc obtenido por el método 1, en las figuras 1a, 1b se muestran las micrografías, en las figuras 1c, 1d el análisis por EDX.

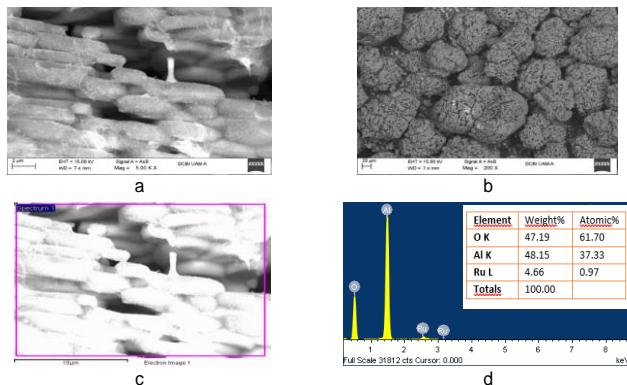


**Figura 1.** MEB/EDX del catalizador RuAc, (a) Micrografías a 100X, (b) Micrografías a 1000X, (C) Superficie analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El análisis de EDX mostró que el Ru se impregnó en un porcentaje muy bajo sobre el soporte de alúmina, por lo que este material, se usó para probar el método 2.

### Resultados del catalizador RuN

En la figura 2 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador RuN obtenido por el método 2, en las figuras 2a, 2b y 2c se muestran las micrografías, y en particular en la figura 2b (obtenida con electrones retrodispersados) se observan zonas muy brillantes en donde hay grandes cantidades del metal, tal como se comprobó con el análisis EDX (ver figura 2 d).

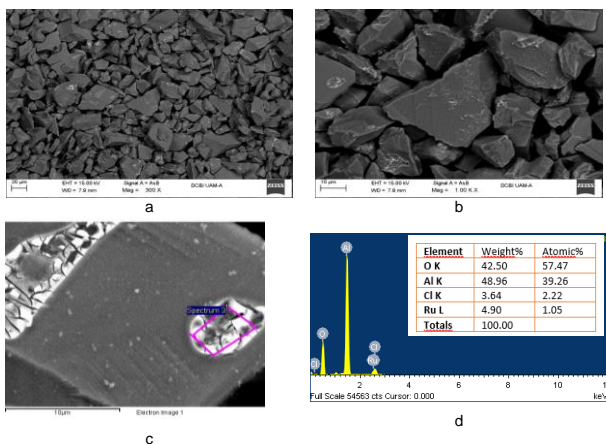


**Figura 2.** MEB/EDX del catalizador RuN, (a) Micrografía a 5000X, (b) Micrografía a 200X, (C) Superficie analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

El análisis de EDX permitió corroborar un porcentaje en peso cercano al 4.6% de Ru en ciertas regiones del material, demostrando que la distribución del metal no fue homogénea sobre la superficie del soporte, ya que se observaron zonas sin presencia del Ru.

### Resultados del catalizador 2RuN

En la figura 3 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador 2RuN obtenido por el método 3, en las figuras 3a, 3b y 3c se muestran las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados y en la figura 3d el análisis por EDX con los porcentajes en peso y el espectro correspondiente.



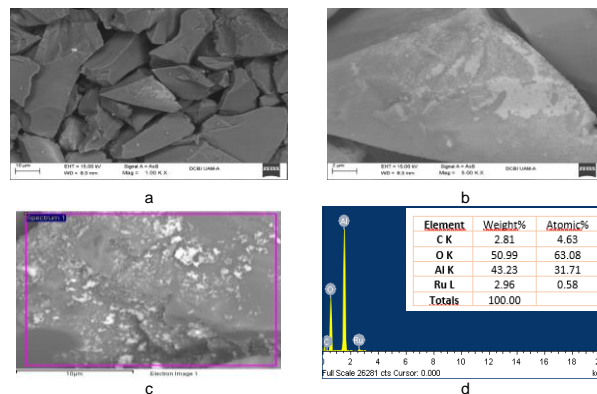
**Figura 3.** MEB/EDX del catalizador 2RuN, (a) Micrografías a 100X, (b) Micrografías a 1000X, (C) Superficie analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX

El MEB/EDX demostró en general una alta presencia de Ru sobre la alúmina, en la mayor parte del soporte se puede apreciar que hubo una mejor distribución del metal (regiones brillantes en las figuras 3a y 3b) en comparación al método anterior.

Sin embargo, hay zonas donde se observó cúmulos de metal que muestran que hay una gran cantidad de Ru, además que también hay una alta presencia de cloro.

### Resultados del catalizador 3RuN

En la figura 4 se presentan los resultados del análisis MEB/EDX del catalizador 3RuN obtenido por el método 4, en las figuras 4a, 4b Y 4c se muestran las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados, en la figura 4d los resultados del análisis por EDX.

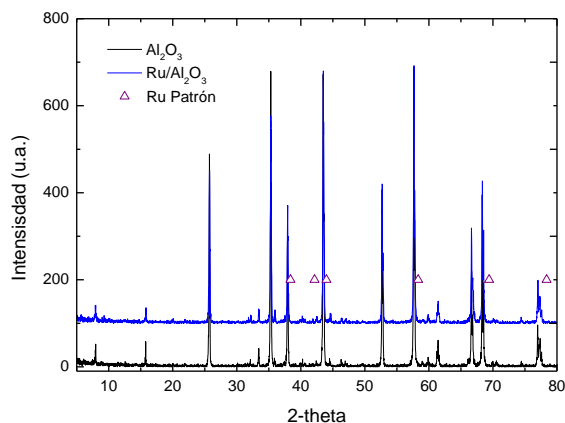


**Figura 4.** MEB/EDX del catalizador 3RuN, (a) Micrografía a 1000X, (b) Micrografía a 5000X, (C) Superficie analizada por EDX, (c) Espectro de análisis EDX.

En análisis MEB mostró una buena impregnación del rutenio sobre la alúmina alcanzando cantidades un poco más estables en todo el soporte rondando el 3% en peso. Igualmente se observó que el rutenio tuvo una muy buena distribución sobre la alúmina, con este método no hubo presencia de cúmulos del metal significativos, con lo cual se puede sugerir que este método ha sido el más adecuado para la síntesis del catalizador.

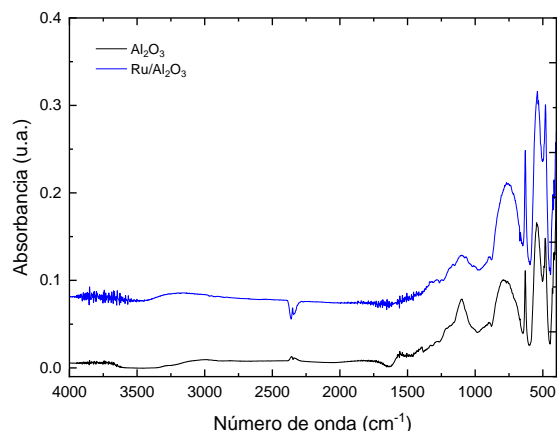
Este catalizador (3RuN) sintetizado por método 4, también fue caracterizado por las técnicas de caracterización: DRX, IRTF y RTP para completar la caracterización fisicoquímica de este material a ser usado como catalizador.

En la figura 5, se presenta el resultado del análisis DRX, tanto del soporte de alúmina como del catalizador 3RuN, el difractograma del catalizador presenta picos del patrón de difracción del Ru, que coinciden con los picos de difracción de la alúmina, de los picos característicos de las partículas de rutenio metálico solo el pico alrededor de  $2\theta = 44,08^\circ$  (101) de la estructura cristalina del rutenio metálico (archivo JCPDS n.º 06-0663) (Suryawanshi et al., 2015), coincide con uno de los picos de difracción de la alúmina, por lo que éste presenta una mayor intensidad.



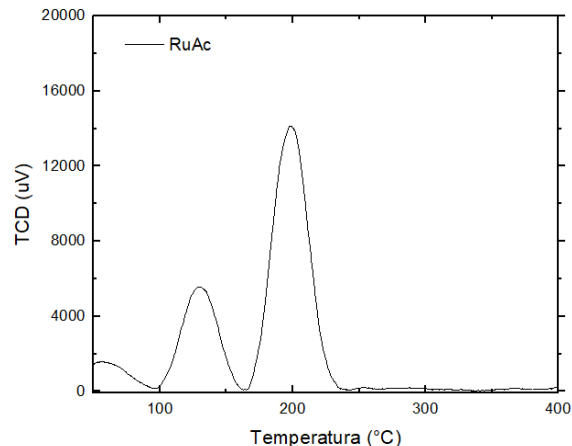
**Figura 5.** Difractogramas de DRX del catalizador 3RuN y del soporte de alúmina.

En la figura 6, se presenta el resultado del análisis IRFT, en donde se presenta el espectro del soporte de alúmina y del catalizador 3RuN, el espectro del catalizador presenta bandas de mayor intensidad con respecto a la alúmina y no se observa ninguna banda extra por la presencia del óxido de rutenio.



**Figura 6.** Espectros de IRFT del catalizador 3RuN y del soporte de alúmina.

En el análisis de RTP se presenta en la figura 7, en el gráfico se observan dos picos de consumo de hidrógeno, el pico a baja temperatura (100-150°C) corresponde probablemente a la reducción oxiclورو de rutenio (Mazzieri et al., 2003) y el segundo pico en torno 200°C, correspondiente a la reducción del RuO<sub>2</sub> (Damiani et al., 1986). El primer pico (150°C) indica que el cloro no se ha eliminado completamente después de la calcinación del material a 250°C, esto se puede sugerir porque Mazzieri y colaboradores (2003) comprobaron por análisis XPS que aparece una nueva especie de rutenio deficiente en electrones a 280.9 eV, que se puede asignar a Ru en el oxiclورو de rutenio.



**Figura 7.** Analisis por RTP del catalizador 3RuN.

### Conclusiones

Todos los métodos empleados permitieron incorporar rutenio en los diferentes soportes de alúmina, pero solo el método 4 por impregnación húmeda y lavado con agua caliente fue el que permitió tener la mayor cantidad de rutenio impregnado en el soporte de alúmina sin calcinar, manteniendo la estructura cristalina del soporte y además una buena distribución del metal sobre la alúmina, por lo que se concluye que se logró encontrar el método más adecuado para la síntesis de un catalizador de rutenio soportado en alúmina.

La caracterización fisicoquímica permite confirmar que el material 3RuN cuenta con las propiedades de un catalizador con rutenio como especie activa para reacciones de oxidación.

Pero aún falta trabajo por hacer como, por ejemplo: Es necesario probar diferentes porcentajes de incorporación de Ru a la alúmina, también probar diferentes temperaturas de calcinación, con el fin de determinar la fase más estable del rutenio.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-Azcapotzalco.

### Referencias

Betancourt P., Rives A., Hubaut R., Scott C., Goldwasser J. (1998). A study of the ruthenium-alumina system. *Applied catalysis A: General*, 170, 307-314.

Britannica, T. Editors of Encyclopaedia. (2018). Alúmina Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/alumina>

Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*. 77, 299-314.

Coria Aguilar, M. G. (2013). Preparación de catalizadores de potasio por el método de deposición-Precipitación con Urea soportados en zeolita Faujasita. [Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Edo de Hidalgo]. <https://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/13891/Tesis.417137.pdf?sequence=1>

Damiani, D. E., Perez Millan E. D., Rouco A.J. (1986), SiO<sub>2</sub>-supported Ru-Cu Catalysts: A TPR Study. *Journal of Catalysis*, 101, 162-168.

Di Prinzi, A. y NG Lee, Y. (2008). Preparación y caracterización de soportes catalíticos esféricos de y-alúmina. *Rev. Fac. Ing. UCV* [online]. 23, 47-54.

Guibaldo C., De Micco G., Bohé A. (2014). Cinética de cloración del RuO<sub>2</sub> con Cl<sub>2</sub> gaseoso entre 725°C y 850°C. *Asociación Argentina de Materiales*.

Mazzieri V., Coloma F., Arcoya A., L'Argentiere P. & Fígoli N. (2003). XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Surface Science*, 210, 222-230.

Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*. 41, 127-137.

Suryawanshia Y., Chakrabortya M., Jauharib S., Mukhopadhyayc S., Shenoyc K. & Send D. (2015). Selective Hydrogenation of Dibenzo-18-crown-6 ether over Highly Active Monodisperse Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10 (1), 23-29.