



## Utilización de fases de Anderson Rh(III)-hexamolibdato soportadas en $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizadores para la eliminación de $\text{NO}_3^-$ y $\text{NO}_2^-$ en aguas

María A. Jaworski<sup>a,b</sup>, Guillermo R. Bertolini<sup>a</sup>, Carmen I. Cabello<sup>a,c</sup>, Guillermo J. Siri<sup>a,b</sup>, Mónica L. Casella<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CINDECA (CCT- CONICET La Plata-UNLP), Facultad de Ciencias Exactas y de Ingeniería UNLP 47 N° 257, La Plata, Argentina. 1900

<sup>b</sup>PIDCAT-Facultad de Ingeniería (UNLP), 47 N° 257. La Plata, Argentina.

<sup>c</sup> Investigador CIC-PBA y Facultad de Ingeniería (UNLP)

**Palabras Claves:** Rh(III)-hexamolibdato, nitrato; catalizadores; agua.

---

### Resumen

Se realizó la preparación de un catalizador empleando una fase de Anderson Rh(III)-hexamolibdato ( $\text{RhMo}_6$ ) y otro convencional obtenido por impregnación sucesiva de sales de ambos metales (RhMo), ambos soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La caracterización de la fase pura y de los catalizadores se realizó utilizando DRX, Microscopía-SEM-EDS y Espectroscopía vibracional Raman Microprobe, con las cuales se observó la conservación de la fase cuando es soportada. La interacción heteropolianión-soporte se analizó mediante Reducción a Temperatura Programada. Este estudio permitió comprobar un efecto sinérgico entre el Rh y Mo, a través del cual la reducibilidad del Mo se vio promovida por la presencia del metal noble. Ambos catalizadores fueron empleados en la reacción de hidrogenación de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$ . Con el catalizador conteniendo la fase de Anderson ( $\text{RhMo}_6/(\text{G})$ ) se logró la eliminación prácticamente total de  $\text{NO}_3^-$ , con una selectividad a  $\text{N}_2$  superior al 98%. Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de  $\text{CO}_2$ , la actividad del catalizador  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  disminuyó, pero se logró que la selectividad del intermediario  $\text{NO}_2^-$  fuera cero y la selectividad hacia  $\text{N}_2$  aumentara hasta un 99.75%.

---

### Abstract

Two Rh-Mo catalysts were prepared: one using a Rh(III)-hexamolibdate Anderson phase ( $\text{RhMo}_6$ ) and the other through conventional successive impregnation of both metal salts (RhMo). Both catalysts were supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Characterization of the pure phase and of the catalysts was performed using XRD, SEM-EDS-Microscopy and Raman Microprobe Vibrational Spectroscopy, which allowed observing the preservation of the phase structure when it was supported. The heteropolyanion-support interaction was analyzed by Temperature-programmed reduction. This study allowed us to check a synergic effect between Rh and Mo, through which Mo reducibility was promoted by the presence of the noble metal. Both catalysts were used in the  $\text{NO}_3^-$  to  $\text{N}_2$  hydrogenation reaction. With the catalyst containing the Anderson phase ( $\text{RhMo}_6/(\text{G})$ ) the virtual elimination of  $\text{NO}_3^-$  was achieved, with a selectivity towards  $\text{N}_2$  higher than 98%. When the reaction was conducted in the presence of  $\text{CO}_2$ , its activity decreased, but the selectivity towards  $\text{NO}_2^-$  was almost zero and the selectivity towards  $\text{N}_2$  increased to 99.75%.

---

### Introducción

Debido a su potencial toxicidad, el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) es un contaminante relevante en aguas de consumo humano. Este ión es transformado a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) en el organismo causando serios

problemas en la salud humana. El límite máximo de nitrato permitido por la US Environmental Protection Agency en aguas de consumo humano es de 10 ppm de  $\text{N-NO}_3^-$ .

La investigación y desarrollo de tecnologías para remediar las aguas contaminadas con  $\text{NO}_3^-$  ha ido en constante aumento en los últimos 25 años [1]. Una alternativa económica y efectiva se basa en la hidrogenación de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{N}_2$  empleando catalizadores heterogéneos. La fase activa de estos catalizadores es generalmente un metal de transición modificado por un segundo metal más fácilmente oxidable o su correspondiente óxido. Un estudio bibliográfico revela que la actividad y selectividad a  $\text{N}_2$  en la reacción de eliminación de  $\text{NO}_3^-$  depende de la interacción entre los metales que conforman la fase activa (un hecho que puede ser controlado por el método de preparación), la naturaleza del promotor, la relación metal/promotor y las condiciones de operación [2].

En este sentido, numerosos estudios recientes se han centrado principalmente en el desarrollo de nuevos catalizadores con mayores actividades para la reducción de nitrato. El presente trabajo propone la preparación y utilización en esta reacción de un catalizador a base de una fase de Anderson de Rh(III)-hexamolibdato ( $\text{RhMo}_6$ ) soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este catalizador ya ha sido utilizado con éxito en otras reacciones de hidrogenación [3]. La ventaja del uso de estos sistemas radica en la existencia de un efecto sinérgico entre el Rh y Mo. Asimismo, y a efectos comparativos, se ha preparado un catalizador  $\text{RhMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  siguiendo el procedimiento convencional de impregnación sucesiva mediante sales de ambos metales: cloruro de Rh y heptamolibdato de amonio.

Durante el proceso de reducción de  $\text{NO}_3^-$  se producen iones  $\text{OH}^-$  que causan un aumento del pH, lo que conlleva a una disminución de la actividad y selectividad a  $\text{N}_2$  [4]. Para estudiar este efecto, las reacciones propuestas en este trabajo se llevaron a cabo con y sin control de pH.

## Experimental

### *Preparación y caracterización de precursores, soportes y catalizadores*

La síntesis del precursor de fórmula  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , en adelante  $\text{RhMo}_6$ , se realizó a partir de reacción en solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) y  $\text{RhCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en proporciones estequiométricas según la técnica establecida en la bibliografía [5,6]. La caracterización de la fase de Anderson obtenida se realizó por DRX, FTIR y Raman Microprobe, SEM-EDS, análisis termogravimétrico y TPR.

Como soporte se utilizó una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Esferalite (en adelante, G) de origen comercial. La misma tenía un área superficial  $S_{\text{BET}}$  de 226  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros de 0.65  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Se prepararon los catalizadores monometálicos **Rh/(G)** y **Mo/(G)**, utilizando un procedimiento convencional de impregnación a partir de sales de cada uno de los metales ( $\text{RhCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HMA), respectivamente). Se preparó un catalizador bimetálico designado **RhMo/(G)** partiendo de una solución acuosa del heteropolimetalato  $\text{RhMo}_6$  con 10  $\text{mg/mL}$  de Mo, siguiendo el método de impregnación en equilibrio a exceso de volumen de poros sobre el soporte. El catalizador obtenido de ese modo contiene alrededor de 6 % P/P de Mo y de 1 % P/P de Rh adsorbidos en alúmina. Con fines comparativos se preparó un catalizador denominado **RhMo/(G)** por el método de impregnaciones sucesivas a exceso de volumen de poros. Se utilizaron dos soluciones acuosas, una de  $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HMA) y otra  $\text{RhCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentraciones tales que permitieran obtener un catalizador de composición similar a la obtenida con la fase de Anderson  $\text{RhMo}_6$  bimetálica. En una primera etapa el soporte fue impregnado con la solución  $\text{RhCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y secado en estufa. Posteriormente el sólido fue impregnado con la solución de HMA y secado.

Los contenidos de Rh y Mo fueron determinados mediante un balance de masas de los datos obtenidos en las soluciones antes y después de la impregnación, medidos por Absorción Atómica en un equipo *Varian AA 240*. Para completar la caracterización de los catalizadores se recurrió a varias técnicas físico-químicas de superficie. El análisis XPS de las muestras se llevó a cabo en un espectrómetro *Leybold-Heraeus LHS-10* usando radiación  $\text{K}\alpha$  de Al (1486.6 eV) en modo FAT y paso de energía 50 eV; los ensayos de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis semicuantitativo EDS se efectuaron con microscopio *Philips SEM 505* con sistema de energía dispersiva para microanálisis por Rayos X, (*EDAX 9100*). Los catalizadores también fueron estudiados por Espectroscopía Raman Microprobe en un equipo *Via Renishaw* provisto de un detector CCD y un filtro super-Notch. Se utilizó la técnica de Reducción a temperatura programada (TPR) para analizar la interacción precursor-soporte. Se utilizó un equipo *Quantachrome*, modelo *Quantasorb Jr*. En el presente estudio, los

diagramas de TPR se obtuvieron con una mezcla de 10 % de H<sub>2</sub> y 90% de N<sub>2</sub> con un caudal de 20 cm<sup>3</sup>/min, utilizando un programa de calentamiento a partir de temperatura ambiente hasta 850 °C.

### Test Catalítico

La reacción de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se llevó a cabo en un sistema semi-batch. En un ensayo tipo, el catalizador previamente reducido a 350°C en flujo de H<sub>2</sub> por 1 h se colocó en agua desionizada y desgasificada conteniendo 100 ppm de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o NO<sub>2</sub><sup>-</sup> iniciales. La reacción se llevó a cabo durante 300 min a presión atmosférica, a una temperatura de 25°C, con flujo de H<sub>2</sub> y sujeto a agitación magnética. Se tomaron muestras periódicamente para determinar NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (por cromatografía iónica), pH (en forma potenciométrica) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (en forma colorimétrica). En algunas de la reacciones se empleó CO<sub>2</sub> en el medio de reacción para regular el pH. Los valores de selectividades hacia NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (S<sub>NO<sub>2</sub></sub>%), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (S<sub>NH<sub>4</sub></sub>%) y N<sub>2</sub> (S<sub>N<sub>2</sub></sub>%), luego de 300 min de reacción para todos los catalizadores estudiados se calcularon según:

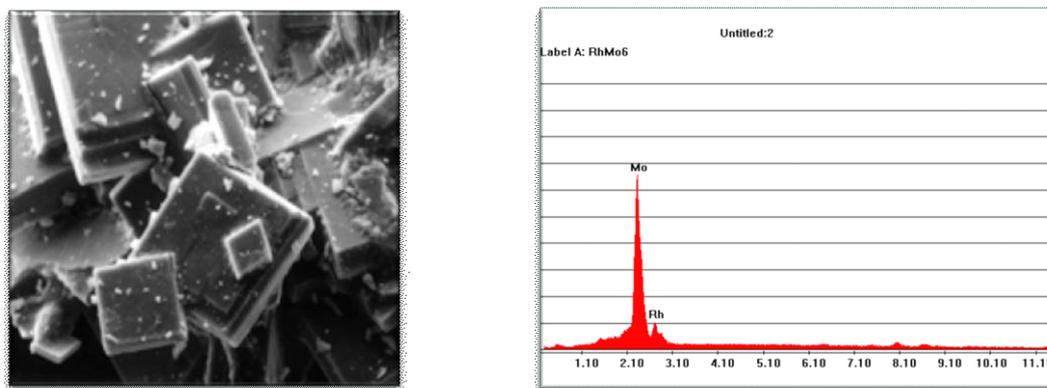
$$S_{NO_2}(\%) = \frac{[NO_2^-]_t}{[NO_3^-]_{inicial} - [NO_3^-]_t} * 100\% \quad S_{NH_4^+}(\%) = \frac{[NH_4^+]_t}{[NO_3^-]_{inicial} - [NO_3^-]_t} * 100\%$$

$$S_{N_2}(\%) = 100 - S_{NO_2}(\%) - S_{NH_4^+}(\%)$$

## Resultados y discusión

### Caracterización del precursor y de los catalizadores

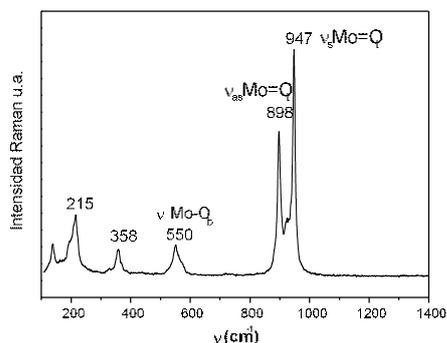
Al preparar la fase de Anderson RhMo<sub>6</sub>, se obtuvieron cristales color naranja pálido cuyo estudio por Microscopía SEM-EDS mostró similitud con otras fases de Anderson estudiadas ampliamente en nuestro laboratorio como CoMo<sub>6</sub>, CrMo<sub>6</sub>, AlMo<sub>6</sub> etc. [6]. El análisis SEM/EDS resulta un buen método para la caracterización de estas fases. En la Figura 1 se presenta la micrografía correspondiente a la fase RhMo<sub>6</sub> preparada. La morfología consiste en “placas cuadradas”, generalmente macladas, cuyo tamaño oscila entre 20 y 100 μm. Por otra parte, mediante el análisis químico semicuantitativo por EDS de la fase estudiada, se observa buena concordancia entre el contenido de Rh y Mo obtenidos experimentalmente (15.91 % y 84.09 % para Rh(III) y Mo (VI), respectivamente) con los valores calculados de manera teórica: 15.16 % para el Rh(III) y 84.83 % para el Mo(VI).



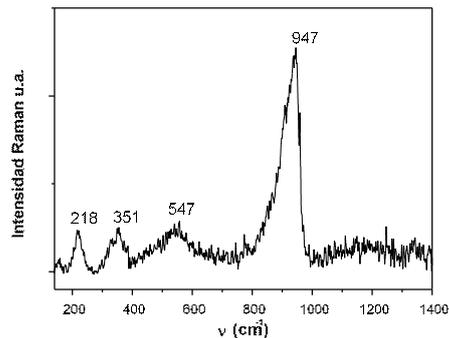
**Figura 1.** Micrografía SEM y espectro EDS de la fase de Anderson RhMo<sub>6</sub> (magnificación x 500, escala 1 cm =50 im)

Asimismo, el diagrama de difracción de rayos X demostró que la fase de Rh es isomorfa con otras fases de Anderson conteniendo un metal (III) como heteroátomo [7]. En la Figura 2 se muestra el espectro Raman Microprobe de la fase en estudio. Esta técnica resulta muy interesante ya que permite caracterizar las fases de Anderson soportadas en alúmina (más claramente que otras técnicas), mostrando la preservación de la estructura. Así, en la Figura 3 se presenta el espectro del catalizador RhMo<sub>6</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se observan las mismas bandas que en la fase sin soportar, con la diferencia que

la línea principal del modo de estiramiento simétrico  $\text{MoO}_{2t}$ , sufre un ensanchamiento debido a la interacción con el soporte.



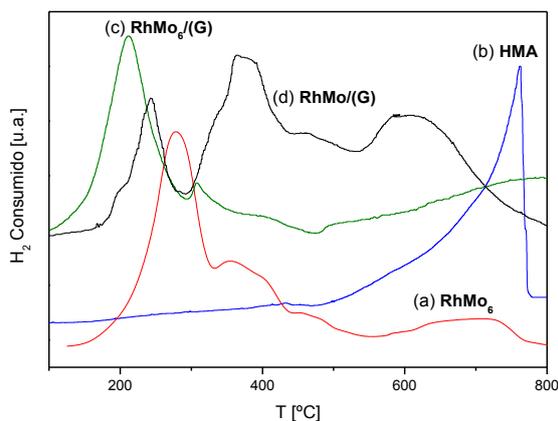
**Figura 2:** Espectro Raman Microprobe de  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$  ( $\text{RhMo}_6$ ).



**Figura 3:** Espectro Raman Microprobe de  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$ .

Una vez preparados, ambos catalizadores bimetalicos  $\text{RhMo}/(\text{G})$  y  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  fueron caracterizados por diversos métodos fisicoquímicos. La composición de los mismos determinada por AAS fue de alrededor de 6 % de Mo y 1 % de Rh adsorbidos sobre el soporte. En lo que concierne a la fase de Anderson, este resultado confirma que el proceso de su adsorción responde a una isoterma de tipo Langmuir, al igual que para todas las fases  $\text{XMo}_6$  estudiadas previamente [7].

El estudio por TPR se reveló como un interesante método para analizar la interacción heteropolianión  $\text{RhMo}_6$ -soporte y la influencia que ejerce el heteroátomo Rh en la reducibilidad del Mo. En la figura 4



**Figura 4:** Diagramas de TPR de la fase  $\text{RhMo}_6$  sin soportar (a), HMA (b) y de los catalizadores:  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  (c) y  $\text{RhMo}/(\text{G})$  (d).

se muestran los diagramas de TPR de la fase  $\text{RhMo}_6$  sin soportar, del heptamolibdato de amonio (HMA) y de los catalizadores:  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  y  $\text{RhMo}/(\text{G})$ . En una atmósfera medianamente reductora de  $\text{H}_2$  a elevadas temperaturas el  $\text{Mo(VI)}$  sufre un complejo proceso de reducción que está influenciado por el entorno metálico, por la estructura cristalina de la fase original, por las fases parcialmente reducidas y por la presencia de un metal adicional en la estructura [8]. De acuerdo a la bibliografía, el perfil de TPR de HMA consiste en un pico de baja intensidad aproximadamente a  $430^\circ\text{C}$ , otro intenso aproximadamente a  $760^\circ\text{C}$ , correspondientes respectivamente a dos etapas de reducción:  $(\text{Mo(VI)} (1) \rightarrow \text{Mo(IV)} (2) \rightarrow \text{Mo}^0)$ , aunque en nuestro caso estas dos etapas no están tan bien definidas. Para la fase sin soportar, el diagrama TPR presenta una señal muy intensa a

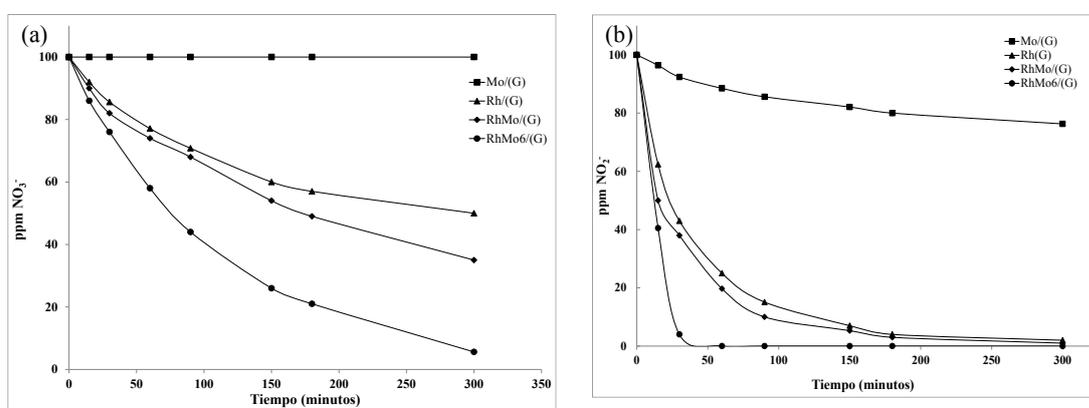
$285^\circ\text{C}$ , varias señales de baja intensidad entre  $390$  y  $500^\circ\text{C}$  y otra a  $732^\circ\text{C}$ . El primer pico a  $285^\circ\text{C}$  se atribuye a la reducción de  $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh}^0$ . Si tenemos en cuenta que esta reducción en el  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ocurre a  $135^\circ\text{C}$ , podemos asignar este efecto a la mayor estabilidad del metal en la estructura condensada. Las otras señales corresponden a la reducción del Mo, manifestándose a menores temperaturas que las obtenidas para el HMA. Este comportamiento se adjudica al efecto sinérgico existente en la fase de Anderson, que también se pudo verificar a través del TPR de otras fases de Anderson [8].

En estudios previos se pudo establecer que la alta reducibilidad de  $\text{RhMo}_6$  se puede asociar al potencial de reducción del heteroátomo ( $E^\circ \text{Rh(III)-Rh}^0 = 0.44 \text{ V}$ ) el cual promueve la activación del  $\text{H}_2$ , el que a su vez, afecta la estabilidad del  $\text{Mo(VI)}$ , cuya reducción tiene lugar a menores temperaturas, sugiriendo la formación de especies oxídicas parcialmente reducidas y de baja interacción con el soporte las que fueron detectadas sólo por XPS (resultados no expuestos aquí). Dichos estudios mostraron que la proximidad del Rh y el Mo conduce a una estabilización cinética y

oxidativa de pequeños agregados de Rh y la coexistencia de  $\text{Rh}^{\delta+}$  y  $\text{MoO}_x$  sobre alúmina [3]. Este efecto se manifiesta con un alto consumo de  $\text{H}_2$  mostrado por las curvas centradas a  $285^\circ\text{C}$  en la fase pura y alrededor de  $210^\circ\text{C}$  en las soportadas, si se compara con el catalizador  $\text{RhMo}/(\text{G})$  cuya picos de consumo de hidrógeno se pueden diferenciar claramente a  $244$ ,  $366$ ,  $463$  y  $593^\circ\text{C}$  respectivamente, mostrando un menor efecto promotor del Rh sobre el Mo.

#### Resultados catalíticos

En la Figura 5 se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  (a) y  $\text{NO}_2^-$  (b) en aguas empleando todos los catalizadores conteniendo Rh y Mo preparados, en ausencia de control de pH. Como puede observarse, el catalizador  $\text{Mo}/(\text{G})$  es prácticamente inactivo en ambas reacciones, mientras que, contrariamente a lo reportado en bibliografía para los catalizadores monometálicos preparados sobre soportes inertes como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el catalizador  $\text{Rh}/(\text{G})$  es activo tanto en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  como de  $\text{NO}_2^-$  [9]. Además, este catalizador posee buena selectividad a  $\text{N}_2$  y mayor selectividad hacia  $\text{NO}_2^-$  que el resto de los catalizadores analizados. Probablemente, la alta capacidad hidrogenante del Rh favorece la reducción del  $\text{NO}_3^-$ .



**Figura 5:** Variación de la concentración de (a)  $\text{NO}_3^-$  y (b)  $\text{NO}_2^-$  en función del tiempo

En lo que respecta al comportamiento de los catalizadores bimetalicos, cuando se empleó el sistema  $\text{RhMo}/(\text{G})$ , preparado por el método convencional de impregnaciones sucesivas, las actividades en la reducción de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  fueron menores que las correspondientes al catalizador  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$ . La selectividad luego de 300 minutos de reacción para los diferentes catalizadores estudiados hacia los productos de la reacción correspondiente a la Figura 5 (a) se muestra en la Tabla 2. Como puede verse, además de ser el más activo, con el catalizador  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  se obtuvo una selectividad a  $\text{N}_2$  superior al 98%, con una muy baja selectividad hacia  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$ . Estos resultados pueden asignarse a la estructura del heteropolianión que produce una superficie activa con una distribución ordenada de Rh y Mo en el soporte provocando un efecto sinérgico que favorece la actividad catalítica. Este efecto sinérgico fue observado en el diagrama de TPR antes descrito (Figura 4).

**Tabla 2.** Selectividades hacia  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{N}_2$  en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  luego de 300 minutos de reacción.

CATALIZADOR	$S_{\text{NO}_2^-}\%$	$S_{\text{NH}_4^+}\%$	$S_{\text{N}_2}\%$
$\text{Rh}/(\text{G})$	8	0.7	91
$\text{Mo}/(\text{G})$	-	-	-
$\text{RhMo}/(\text{G})$	1.9	1.2	96.9
$\text{RhMo}_6/(\text{G})$	1.3	0.1	98.6

Como es bien conocido, en la eliminación catalítica de  $\text{NO}_3^-$  se generan  $\text{OH}^-$  lo que conlleva a un aumento de pH. La actividad y selectividad a  $\text{N}_2$  en la reacción de hidrogenación de  $\text{NO}_3^-$  es marcadamente dependiente del valor de pH [10]. Con el objeto de contrarrestar el efecto del pH se han propuesto varias alternativas: emplear  $\text{HCl}$  para mantener el pH en 5.5 [11], utilizar mezclas  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  como alimentación del reactor [12] o incluir  $\text{HCOOH}$  en la mezcla de reacción [10]. En este trabajo se

realizó la hidrogenación de  $\text{NO}_3^-$  con el catalizador  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  utilizando una mezcla de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ . De esta forma, el pH del sistema se mantuvo entre 6.3 y 6.5. Los resultados obtenidos, expresados como concentración final de  $\text{NO}_3^-$  ( $C_{\text{final}}$ ) y selectividad hacia  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{N}_2$  se exponen en la Tabla 3, donde se han incluido los datos correspondientes a la reacción sin control de pH para una mejor comparación.

**Tabla 3.** Selectividades hacia  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{N}_2$  para  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$ , con y sin control de pH

	$C_{\text{final}}$ (ppm)	$S_{\text{NO}_2\text{-\%}}$	$S_{\text{NH}_4\text{+\%}}$	$S_{\text{N}_2\%}$
Sin control de pH	5.6	1.3	0.1	98.6
Con agregado de $\text{CO}_2$	30	-	0.25	99.75

A partir de los resultados de la Tabla 3, puede concluirse que el control del pH del medio empleando  $\text{CO}_2$  resulta beneficioso para la reacción, ya que al finalizar la misma la selectividad del intermediario  $\text{NO}_2^-$  es cero y se logró aumentar la selectividad hacia  $\text{N}_2$  hasta un 99.75%. Sin embargo, la actividad del sistema catalítico fue menor en comparación con la reacción llevada a cabo sin control de pH. Resultados similares fueron encontrados por Gao *et al.* [13], quienes sugirieron que el empleo de  $\text{CO}_2$  cambiaría el camino de reducción del intermediario  $\text{NO}_2^-$  aunque no tendría un efecto marcado en el transcurso de la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ .

## Conclusiones

En este trabajo se preparó y caracterizó un catalizador bimetalico  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$ , a partir de la adsorción de un heteropolimolibdato planar tipo Anderson ( $\text{RhMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ )<sup>3-</sup> el cual resultó activo en la eliminación de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$ . Este catalizador tuvo mejor actividad y selectividad hacia  $\text{N}_2$  en comparación con el catalizador  $\text{RhMo}/(\text{G})$  preparado en forma convencional. Este hecho confirma que la interacción heteropolianión/soprote produce una superficie activa con una distribución ordenada y uniforme de los elementos Rh y Mo en el soporte, produciendo un efecto sinérgico que favorece la actividad catalítica.

Cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de  $\text{CO}_2$ , la actividad del catalizador  $\text{RhMo}_6/(\text{G})$  disminuyó, pero se logró que la selectividad del intermediario  $\text{NO}_2^-$  fuera cero y la selectividad hacia  $\text{N}_2$  aumentar hasta un 99.75%.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de las siguientes instituciones: Universidad Nacional de La Plata (Proyectos X633 y X700) y CONICET (PIP N° 0185).

## Referencias

- [1] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C. Werth, Y. Zhang, X. Zhou; J. Hazard. Mater. 286 (2015) 425–431
- [2] O. Soares, J. Órfão, J. Ruiz-Martínez, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.F.R. Pereira; Chem. Eng. J. 165 (2010) 78-88
- [3] G. Bertolini, C. Cabello, M. Muñoz, M. Casella, D. Gazzoli, I. Pettiti, and G. Ferraris. J. Mol. Catal. A: Chemical 366 (2013) 109–115.
- [4] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul; App Catal B: Environmental 53 (2004) 161-168
- [5] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, Polyhedron 6 (1987) 213-218
- [6] C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas; Appl. Catal. A: Chemical 197 (2000) 79-86
- [7] Cabrerizo, M. González, H. Thomas; Ads. Sci. Tech. 18 (7) (2000) 591-608.
- [8] C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas; Thermochemica Acta 232 (1994) 183-193
- [9] M. Jaworski, V. Vetere, H. Bideberripe, G. Siri, M. Casella; Appl. Catal. A: General 453 (2013) 227-234
- [10] U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K-D. Vorlop; Catal Today 55 (2000) 79-90
- [11] F. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miro; Catal. Commun. 9 (2008) 1021-1026
- [12] M. D'Arino, F. Pinna, G. Strukul; App Catal B: Environmental 53 (2004) 161-168
- [13] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang; Appl. Catal. B: Environmental 46 (2003) 341–351