UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAOPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COMBUSTÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ACETONITRILA SOBRE (Cu, Co ou Fe) – BETA E (Cu, Co ou Fe) – ÓXIDOS.

PAULO HENRIQUE DA SILVA

OURO BRANCO
2019

PAULO HENRIQUE DA SILVA

COMBUSTÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ACETONITRILA SOBRE (Cu, Co ou Fe) – BETA E (Cu, Co ou Fe) – ÓXIDOS.

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal de São João Del-Rei como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Professor Orientador:
Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO

2019

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586c

Silva, Paulo Henrique da .
Combustão catalítica seletiva de acetonitrila sobre (Cu, Co ou Fe) - Beta e (Cu, Co ou Fe) - Óxidos / Paulo Henrique da Silva ; orientador Marcelo da Silva Batista. -- Ouro Branco, 2019.
61 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2019.

1. Combustão catalítica seletiva. 2. Acetonitrila. 3. Zeólita beta. 4. Cu-Beta, Co-Beta, Fe-Beta. 5. CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3. I. Batista, Marcelo da Silva , orient. II. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **PAULO HENRIQUE DA SILVA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, EM 04 DE JULHO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. Henrique dos Santos Oliveira

PPGEQ/UFSJ

Prof. Dr. André Gustavo Sato

UFV

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à força maior que rege este Universo, Deus, por sempre ter me guiado no caminho certo, por toda força que em certos momentos nem pude perceber de onde vinha para continuar minha caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista por todas as conversas, conselhos, ensinamentos, e que agregou minha vida acadêmica com toda sua experiência e competência.

À minha família que mesmo de longe sempre torceu pelo meu sucesso.

Agradeço aos técnicos do laboratório da Engenharia Química do CAP que sempre se dispuseram em ajudar nos momentos em que precisei.

A todos funcionários do CAP que sempre me auxiliaram e apoiaram para que eu prosseguisse na minha jornada acadêmica.

A UFSJ pela bolsa de mestrado concedida e que me ajudou a concluir mais esta etapa acadêmica na minha vida.

A todos os amigos que de certa forma contribuíram direto ou indiretamente para mais esta etapa de sucesso na minha vida.

RESUMO

A poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas. Em particular, a acetonitrila (CH_3CN) aparece em quantidades significativas nos gases de exaustão de plantas industriais para produção da acrilonitrila, e sua remoção atraiu a atenção devido ao seu risco potencial. Este trabalho estudou os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Beta e (Cu, Co e Fe) – Óxidos na reação de combustão catalítica seletiva da acetonitrila (SCC–CH_3CN). Os catalisadores preparados foram caracterizados usando técnicas de DRX, FRX, TPR-H_2 e UV-VIS. Padrões de DRX identificaram a presença de zeólita beta, CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 nos catalisadores preparados. Notou-se ainda que os metais intercambiados e depositados na zeólita beta não alterou a sua estrutura. Os perfis de TPR-H_2 identificaram as espécies redutíveis nos catalisadores calcinados. Co_3O_4 e CuO foram os catalisadores que apresentaram redução de espécies de cobalto e cobre em uma faixa de temperatura menor do que aquela para Fe_2O_3 e entre os catalisadores zeolíticos Cu-Beta foi o catalisador que apresentou redução das espécies de cobre em menor temperatura. De acordo com os resultados obtidos por FRX e em combinação com dados da TPR-H_2 dos catalisadores de Cu-Beta e Fe-Beta, foram obtidas as concentrações de cobre e ferro em posição de intercâmbio na estrutura da zeólita beta. As bandas de UV-VIS mostraram que Cu-Beta apresentou uma maior intensidade na banda mais larga na região do visível, 400 – 750 nm (menos energética), e que correspondem à transição d-d das espécies Cu^{2+} em configuração octaédrica no CuO e também de espécies $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$. Fe-Beta apresentou maior intensidade numa banda na região do ultravioleta, 200 – 400 nm (mais energética), esta faixa foi atribuída às espécies Fe^{3+} em geometria tetraédrica e octaédrica e de espécies Fe_xO_y. Os testes catalíticos mostraram que adição de Cu na zeólita beta durante o preparo do catalisador, proporcionou uma melhor atividade catalítica e maior formação aos produtos desejáveis (N_2 e CO_2) em relação ao Co-Beta e Fe-Beta. Entre os catalisadores mássicos Co_3O_4 foi o catalisador de maior conversão à acetonitrila e com maior formação ao NO. CuO obteve conversão semelhante ao Co_3O_4 e menor formação de NO comparado ao Co_3O_4. Durante a reação de SCC–CH_3CN, Cu-Beta apresentou boa estabilidade térmica e conversão de 100% para acetonitrila, além

de alta performance para formação de N_2 e CO_2 e não apresentou formação expressiva de outros subprodutos indesejáveis.

Palavras-chave: Combustão Catalítica Seletiva. Acetonitrila. Zeólita Beta. Cu-Beta. Co-Beta. Fe-Beta. CuO. Co_3O_4. Fe_2O_3.

ABSTRACT

Air pollution has been a subject extensively researched in recent decades. In particular, acetonitrile (CH_3CN) appears in significant amounts in the exhaust gases from industrial plants for the production of acrylonitrile, and its removal has attracted attention because of its potential risk. This work studied the catalysts of (Cu, Co and Fe) - Beta and (Cu, Co and Fe) - Oxides in the selective catalytic combustion reaction of acetonitrile (SCC-CH_3CN). The catalysts prepared were characterized using XRD, XRF, H_2-TPR and UV-VIS techniques. XRD patterns identified the presence of zeolite beta, CuO, Co_3O_4 and Fe_2O_3 in the prepared catalysts. It was also noted that the metals exchanged and deposited on the beta zeolite didn't alter its structure. The H_2-TPR profiles identified the reducible species in the calcined catalysts. Co_3O_4 and CuO were the catalysts that showed reduction of cobalt and copper species in a temperature range lower than that for Fe_2O_3 and among the zeolite catalysts Cu-Beta was the catalyst that showed reduction of copper species at lower temperature. According to the results obtained by FRX and in combination with H_2-TPR data of the Cu-Beta and Fe-Beta catalysts, the copper and iron concentrations were obtained in exchange position in the beta zeolite structure.. The bands by UV-VIS exhibited that Cu-Beta showed a higher intensity in the broader band in the visible region, 400 - 750 nm (less energetic), corresponding to the d-d transition of the Cu^{2+} species in octahedral CuO configuration and also $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$ species. Fe-Beta presented higher intensity in a band in the ultraviolet region, 200 – 400 nm (more energetic), this range was attributed to Fe^{3+} species in tetrahedral and octahedral geometry and Fe_xO_y species. The catalytic tests showed that addition of Cu in the beta zeolite during the preparation of the catalyst provided better catalytic activity and higher formation to the desired products (N_2 and CO_2) compared to Co-Beta and Fe-Beta. Among the oxide catalysts, Co_3O_4 was the catalyst of higher conversion to acetonitrile and with higher NO formation. CuO obtained similar conversion to Co_3O_4 and lower NO formation compared to Co_3O_4. During the reaction of SCC-CH3CN, Cu-Beta showed good thermal stability and 100% conversion to acetonitrile, as well as high performances for formation of N_2 and CO_2 and didn't show expressive formation of other undesirable by-products.

Keywords: Selective Catalytic Combustion, Acetonitrile, Beta Zeolite, Cu-Beta, Co-Beta, Fe-Beta, CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3.

SUMÁRIO

1. Introdução 17

2. Objetivos 19

3. Revisão Bibliográfica 20

3.1. Zeólitas 20

3.2. Zeólita Beta 23

3.3. Acetonitrila 25

3.3.1. Acetonitrila como agente de risco e poluente 26

3.4. Catalisadores utilizados na SCC-CH_3CN 28

3.5. Utilização de peneiras moleculares na SCC-CH_3CN 29

4. Materiais e Métodos 31

4.1. Preparação dos catalisadores 31

4.2. Caracterização dos catalisadores 32

4.2.1. Difratometria de raios X (DRX) 32

4.2.2. Temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR – H_2) 33

4.2.3. Fluorescência de raios X (FRX) 34

4.2.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) 34

4.3. Testes catalíticos 35

5. Resultados e Discussão 37

5.1. Caracterização dos catalisadores 37

5.1.1. Difratometria de raios X 37

5.1.2. Temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR – H_2) 39

5.1.3. Fluorescência de raios X (FRX) 43

5.1.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (UV-VIS) 44

5.2. Testes catalíticos 47

6. Conclusão 57

Sugestões para trabalhos futuros 58

Referências Bibliográficas 59

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura rearranjadas de algumas zeólitas..... 23
Figura 2. Esquema das unidades de construção periódicas da zeólita beta ao longo do eixo “c” e ao longo do eixo “b” (visão superior); ao longo do eixo “a” (visão inferior).....24
Figura 3. Processo de produção da acrilonitrila e subproduto acetonitrila..... 28
Figura 4. Diagrama de blocos para a preparação dos catalisadores zeolíticos 32
Figura 5. Difratograma de raios X dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Óxidos...38
Figura 6. Difratograma de raios X dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta (+) picos de zeólita beta (*) picos de CuO (°) picos de Co_3O_4 e (x) picos de Fe_2O_3..... 38
Figura 7. Perfis de TPR – H_2 para os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Óxidos40
Figura 8. Perfis de TPR – H_2 para os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Beta...40
Figura 9. Espectros de UV-VIS para CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3.....46
Figura 10. Espectros de UV-VIS para Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta.....46
Figura 11. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 com 2,8% (v/v) de CH_3CN e 8,6 mg de metal na amostra..... 48
Figura 12. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta com 2,8% (v/v) de CH_3CN e 8,6 mg de metal na amostra.....49
Figura 13. Correntes de consumo de O_2 e formação de H_2O na SCC-CH_3CN. 51
Figura 14. Produtos formados na SCC-CH_3CN sobre os catalisadores CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta..... 53
Figura 15. Ampliação das correntes de NO, N_2O, NH_3, e HCN para os catalisadores CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta.....55

Lista de Tabelas

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com sua porosidade.....21
Tabela 2. Características das zeólitas beta comercial – Eurecat..... 25
Tabela 3. Produtos da reação da amoxidação do propeno sobre os catalisadores de cromo e antimônio..... 26
Tabela 4. Tamanho dos cristais da zeólita beta e catalisadores mássicos e zeolíticos..... 39
Tabela 5. Valores de entalpia (ΔH) e energia livre (ΔG) para a redução com hidrogênio do Fe_2O_3.....41
Tabela 6. Teores dos metais nos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta e (Cu, Co e Fe) – Óxidos..... 43

Lista de Equações

Equação 1.....22
Equação 2.....23
Equação 3.....25
Equação 4.....26
Equação 5.....33
Equação 6.....36
Equação 7.....41
Equação 8.....41
Equação 9.....41
Equação 10.....54

Lista de Abreviaturas

$[AlO_4]^{-5}$: Estrutura de um tetraedro de alumínio

$[SiO_4]^{-4}$: Estrutura de um tetraedro de silício

Á: Angstrom

Ag: Prata

Al: Alumínio

Al_2O_3: Óxido de alumínio

Al_2O_3: Óxido de alumínio

BEA: Zeólita beta

C_3H_4O: Acroleína

Ce: Cério

CeO: Óxido de cério

CH_3CN: Acetonitrila

$Co(NO_3)_2.6H_2O$: Nitrato de cobalto (II) hexa-hidratado

$Co(OH)_2$: Hidróxido de cobalto (II)

Co: Cobalto

CO_2: Dióxido de carbono

Co_3O_4: Óxido de cobalto

Co-Beta: Cobalto beta

$Cu(NO_3)_2.3H_2O$: Nitrato de cobre (II) tri-hidratado

$Cu(OH)_2$: Hidróxido de cobre (II)

Cu: Cobre

Cu-Beta: Cobre beta

CuO: Óxido de cobre

DRX: Difratometria de raios X

$Fe(NO_3)_3.9H_2O$: Nitrato de ferro (III) non-hidratado

$Fe(OH)_3$: Hidróxido de ferro (III)

Fe: Ferro

Fe^0: Ferro elementar

Fe^{2+}: Íon ferroso

Fe_2O_3: Óxido de férrico

Fe^{3+}: Íon férrico

Fe-Beta: Ferro beta

FeO: Óxido ferroso

FRX: Fluorescência de raios X

H_2: hidrogênio molecular

HCN: Ácido cianídrico

$HCNO$: Ácido ciânico

$LiNO_3$: Nitrato de lítio

$MgBr_2$: Brometo de magnésio

Mn: manganês

N_2: Nitrogênio molecular

N_2O: Óxido nitroso

$NaNO_3$: Nitrato de sódio

NH_3: Amônia

NO: Óxido nítrico

NO_2: Dióxido de nitrogênio

NO_x: Fórmula para óxidos de nitrogênio

Pd: Paládio

Pt: Platina

Rh: Ródio

SCC – CH_3CN: Combustão catalítica seletiva da acetonitrila

Si: Silício

SiO_2: Dióxido de silício

SO_2: Dióxido de enxofre

TOD: Demanda teórica de oxigênio

TPR – H_2: Temperatura programada de redução com hidrogênio

V: Vanádio

1. Introdução

A acetonitrila (CH_3CN) é um composto orgânico volátil que tem recebido uma maior atenção nos últimos anos devido ao seu potencial índice de poluição atmosférica. Existem diferentes fontes de acetonitrila na atmosfera, uma delas é proveniente da queima da biomassa (ALIHOSSEINI *et al*., 2017).

Segundo Conama (1997) a acetonitrila é classifica como resíduo perigoso de classe 1, reativo e tóxico, podendo se decompor em cianeto de hidrogênio ou ácido cianídrico (HCN), e este em pequenas concentrações pode ser letal aos seres humanos.

Quantidades significativas de acetonitrila, também, são encontradas nos gases de exaustão nas plantas industriais para produção da acrilonitrila, chamando a atenção para sua remoção devido ao seu alto risco potencial para o meio ambiente. A acetonitrila pode ser facilmente decomposta em vapores de ácido cianídrico (HCN) um composto que em pequenos traços é altamente tóxico para os seres humanos e a fauna, o que poderia acarretar um impacto ambiental significativo (FERREIRA *et al*., 2014).

Uma das técnicas que podem ser utilizadas para o tratamento das emissões da acetonitrila é a combustão convencional, porém poderiam ser geradas quantidades significativas de subprodutos indesejáveis, tais como os óxidos de nitrogênio (NO_x), o que acarretaria numa poluição secundária da atmosfera, além do alto custo energético, por esta combustão trabalhar em altas temperaturas (acima de 800 °C). Em contrapartida a combustão catalítica seletiva (SCC) seria uma alternativa mais assertiva, pois com a adição de catalisadores, este tipo de combustão ocorre em menor temperatura de trabalho e com uma maior formação aos produtos de interesse, como os gases N_2 e CO_2, sendo um método mais adequado ao tratamento das emissões da acetonitrila (ZHANG *et al.*, 2016).

Catalisadores a base dos metais Pt, Pd e Rh apresentam boa atividade na combustão catalítica seletiva da acetonitrila (SCC-CH_3CN) a baixa temperatura, porém ainda não tão seletivo quanto aos produtos desejados (N_2 e CO_2), gerando óxidos de nitrogênio (NO_X), além do alto custo destes catalisadores por possuírem metais nobres. No entanto, uma série de catalisadores a base de metais como Cu, Co e Fe vêm sendo utilizados na SCC-CH_3CN, dentre os quais os catalisadores de

Cu obtiveram melhores atividades catalíticas e melhor seletividade e rendimento ao N_2 (ZHANG *et al*., 2015).

Como suporte aos metais, a zeólita beta tem se destacado devido à sua estrutura com ampla abertura de poros, sistema de canais tridimensionais, elevada área específica e boa estabilidade térmica (LONGATI, *et al*., 2014).

Ainda existem poucos relatos de estudos na SCC–CH_3CN sobre catalisadores. Porém nos últimos 2 anos o estudo desta reação vem despertando grande interesse e potencial para o tratamento das emissões da acetonitrila.

Neste trabalho, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta foram preparados por troca iônica e CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 foram preparados por calcinação de seus respectivos nitratos. Os catalisadores foram caracterizados por técnicas de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR-H_2) e espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), e foram avaliados na SCC–CH_3CN entre 100 – 600 °C mantendo constante a massa de metal na amostra.

2. Objetivos

Preparar os catalisadores de CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Cu-Beta, Co-Beta, Fe-Beta e caracterizá-los através das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR-H_2), fluorescência de raios-X (FRX) e por espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-VIS).

Avaliar a atividade quanto á conversão e formação de produtos sobre os catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta e (Cu, Co e Fe) – Óxidos na reação de combustão catalítica seletiva da acetonitrila (SCC–CH_3CN) na faixa de temperatura entre 100 – 600 °C.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Zeólitas

Dentre as estruturas para catalisadores utilizados na catálise heterogênea, as zeólitas são promissoras devido às suas propriedades físico-químicas mais elevadas e vantajosas. Utilizadas pela primeira vez em 1962 em processos petrolíferos, em especial no craqueamento do petróleo. As zeólitas, no geral, são compostas de aluminossilicatos cristalinos formados por um retículo tridimensional de tetraedros de silício e alumínio. A combinação dos tetraedros de silício e alumínio formam uma estrutura cristalina de empacotamento compacto com interstícios na rede, o que se pode chamar de canais. Neste retículo encontram-se cargas negativas provenientes do tetraedro de alumínio $[AlO_4]^{-5}$ e tetraedro de silício $[SiO_4]^{-4}$ neutralizadas por cátions de compensação. Estes cátions permitem a troca iônica com moléculas e íons capazes de penetrar canais das zeólitas (CALDEIRA, 2013).

Tem estruturas eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas dos reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessária à reação (SILVESTRE *et al.*, 2012).

Podem ser preparadas por diversos procedimentos, as quais são chamadas de sintéticas, ou podem ser encontradas na natureza e são denominadas naturais. Das zeólitas naturais, por exemplo, têm-se a chabacita, faujasita e mordenita. Contudo as sintéticas que atraem maior atenção aos processos catalíticos heterogêneos por terem um maior grau de pureza e maior perfeição cristalina. Nos dias atuais há mais de 180 tipos de zeólitas sintéticas que são classificadas de acordo com um código de três letras, sendo as mais utilizadas industrialmente as seguintes, segundo IZA *(International Zeolite Association)* (CALDEIRA, 2013):

- A (LTA)
- Y (FAU)
- X (FAU)
- ZSM-5 (MFI)
- Beta (BEA)
- (MOR) – mordenita sintética

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande (SILVESTRE *et al.*, 2012).

De acordo com os canais das zeólitas, estas podem ser classificadas pelo tamanho de seus microporos. A Tabela 1 mostra esta classificação e faz referência em relação a sua dimensionalidade, número de tetraedros encontrados na estrutura, além de seu nome e símbolo.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com sua porosidade

Tamanho do Microporo	Diâmetro de poros (Å)	Nome Comum	Símbolo Estrutural	Maior Molécula Adsorvível
Extragrande	13,2	Cloverita	CLO	-
	12,1	VPI-5	VFI	Triisopropilbenzeno
Grande	7,9	AlPO-8	AET	-
	~ 6	Zeólita-β	BEA	-
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	Tributilamina
	7,3	AlPO-5	AFI	Neopentano
Médio	5,5	ZSM-12	MTW	-
	3,9	AlPO-11	AEL	Ciclo-hexano
	5,3	TS-1, ZSM-5	MFI	Ciclo-hexano
Pequeno	4,1	Zeólita-A	LTA	n-hexano

Fonte: Caldeira (2013).

De acordo com Tabela 1, a dimensionalidade das zeólitas mostra outra característica importante destes materiais, que influencia diretamente no caminho percorrido pelo compostos a ser catalisado dentro da estrutura porosa, podendo as zeólitas serem classificadas como unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais, respectivamente formadas por canais contínuos sem interceptação, canais que se cruzam em dois eixos e canais que se cruzam em três eixos (CALDEIRA, 2013).

As zeólitas podem receber o nome, também, de peneiras moleculares por servirem de seletividade ao tamanho das moléculas por causa de suas diversas estruturas cristalinas. Esta seletividade geométrica é a base para a utilização de determinada zeólita em processos industriais onde se deseja uma reação seletiva (AFONSO *et al.*, 2004).

A fórmula estrutural das zeólitas é baseada na menor estrutura que a representa (cela unitária), representada pela Equação 1 (PERGHER *et al.*, 2015).

$$M_{2/n} \,.\, x\, Al_2O_3 \,.\, y\, SiO_2 \,.\, w\, H_2O \qquad \text{Equação 1}$$

Onde:

M = cátion metálico de valência n

x e y são quantidades molares de Al e Si na cela unitária

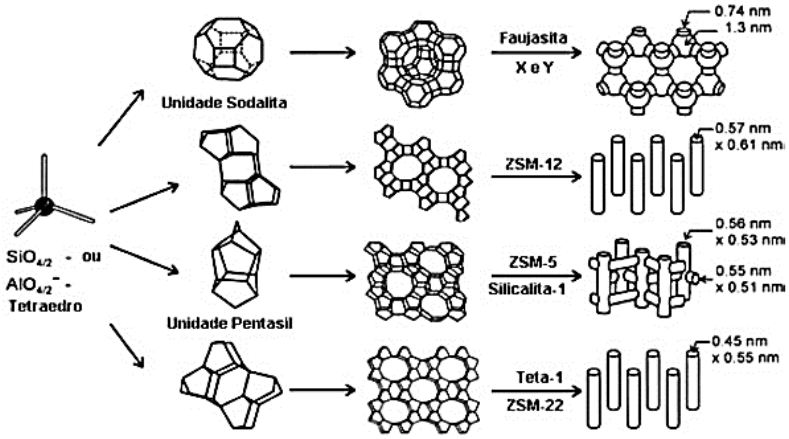
w = quantidade molar de H_2O nos poros da molécula

De acordo com a Equação 1 a relação (x+y) representa o número total de tetraedros de silício e alumínio por cela unitária . A disposição dos tetraedros de silício e alumínio nas zeólitas formam uma rede cristalina espacial que podem ser designadas como estruturas secundárias SBU (*Secondary Building Units*), e destas são formadas unidades poliédricas conectadas em determinada orientação. Os arranjos diferentes dos poliedros formam zeólitas diversificadas, o que define os canais de cada zeólita e é o que permite a seletividade de moléculas e íons no interior das zeólitas, o que também caracteriza certo tipo de zeólita (CALDEIRA, 2013).

Na Figura 1 pode-se observar alguns diversos rearranjos e especificidades de zeólitas a partir do rearranjo dos tetraedros de silício e alumínio.

Atualmente as zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases mas, também, ainda se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos. A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais por possuírem alta área específica e capacidade de adsorção, desde adsorções hidrofóbicas a altamente hidrofílicas (SILVESTRE *et al.*, 2012).

Figura 1. Estrutura rearranjadas de algumas zeólitas.



Fonte: Caldeira (2013)

Permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (SILVESTRE *et al*., 2012).

3.2. Zeólita Beta

Sintetizada pela primeira vez em 1967 por Wadlinger, *et al.*, com a seguinte estrutura, de acordo com a Equação 2 (CALDEIRA, 2013).

$$[\mathrm{xNa.}\,(1-\mathrm{x})\mathrm{TEA}]\ \mathrm{x}\ \mathrm{Al_2O_3}\ .\mathrm{y}\ \mathrm{SiO_2}\ .\mathrm{w}\ \mathrm{H_2O} \qquad \text{Equação 2}$$

Onde:

x = quantidade molar ; x ≤ 1,0 (normalmente 0,40)

y = quantidade molar; 5 < y < 100 (normalmente 10)

w = quantidade molar; w < 4,0

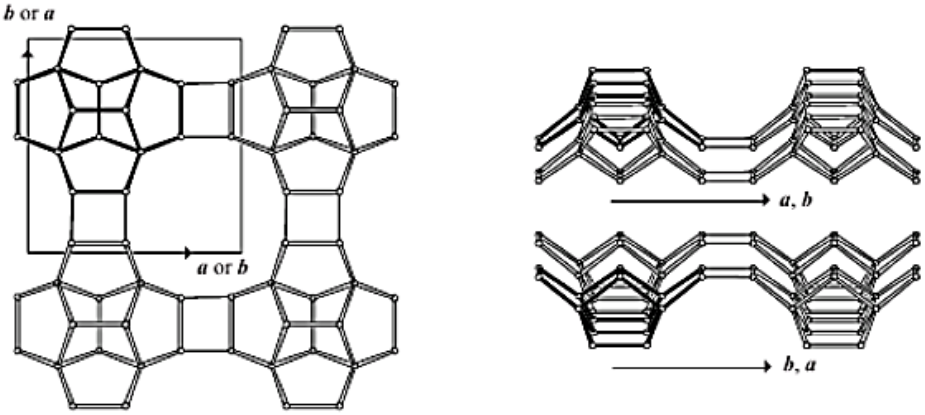
TEA = íon tetraetilamônio

A zeólita beta (BEA) tem elevada relação Si/Al e sua estrutura foi considerada como sendo uma das mais complexas (CALDEIRA, 2013).

A estrutura porosa da zeólita beta possui um sistema de canais que se interceptam em três dimensões, sendo dois deles em linha reta, mutuamente

perpendiculares, com abertura de 7,6 Å x 6,4 Å nas direções dos eixos a e b e outro canal paralelo ao eixo c, com abertura de 5,5 Å x 5,5 Å, como apresentado na Figura 2 (CARVALHO, 2012).

Figura 2. Esquema das unidades de construção periódicas da zeólita beta ao longo do eixo “c” e ao longo do eixo “b” (visão superior); ao longo do eixo “a” (visão inferior)



Fonte: Carvalho (2012)

A síntese da zeólita beta (BEA) é realizada com hidróxido de tetraetilamônio que é o agente direcionador da estrutura e sua cristalização se dá normalmente em temperaturas entre 75 – 200 °C. Seu tempo de síntese varia de acordo com a temperatura, tendo uma síntese de 40 dias em temperaturas mais baixas e aproximadamente 6 dias para temperatura de 150 °C. Observa-se na zeólita beta que a razão SiO_2/Al_2O_3 está compreendida entre 10 e 100, porém se pode obter razão mais elevada (150), mas ainda há métodos que permitem obter amostras puramente de sílicas (CALDEIRA, 2013).

Os poros característicos da zeólita beta a classifica também como uma peneira molecular, atuando de forma seletiva, retendo e/ou adsorvendo grande quantidade de moléculas, tais como hidrocarbonetos diversos, guiando os produtos das reações envolvidas (COSTA, 2011).

A zeólita beta comercial se encontra disponível para compra com diversas características, como relações SiO_2/Al_2O_3, tamanho de cristais, caráter hidrofóbico/hidrofílico, cátion de troca, área específica e porosidade. Além das zeólitas betas já comercializadas o fabricante oferece desenvolver e personalizar uma zeólita beta de acordo com sua aplicação específica (EURECAT, 2018).

Algumas destas características podem ser observadas na Tabela 2 do fornecedor de zeólitas beta Eurecat.

Tabela 2. Características das zeólitas beta comercial – Eurecat

	B-25R	B-30R	B-30D	B-60R	B-60D	B-100	B-200	B-300	FB-25D	FB-60D
SiO_2/Al_2O_3	20 – 25	30 – 35	30 – 35	50 – 60	50 – 60	100	200	300	25 – 30	50 – 60
Cátion de troca	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	Fe	Fe
Na_2O % (m/m)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe_2O_3 % (m/m)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Tamanho típico do cristal	nano	pequeno	grande	pequeno	grande	pequeno	pequeno	pequeno	grande	grande
Área específica (m^2/g)	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500	> 500

Fonte: Eurecat (2018). Adaptado.

3.3. Acetonitrila

A acetonitrila, também conhecida como cianeto de metila, é um composto orgânico translúcido, inflamável com temperatura de fusão e ebulição, respectivamente -45 °C e 81,6 °C. Composto miscível em água, metanol, acetatos de metila e etila, acetona, éter etílico, hidrocarbonetos insaturados, clorofórmio, tetracloreto de carbono e cloreto de vinila. Tem a capacidade, também de dissolver alguns sais inorgânicos como $NaNO_3$, $LiNO_3$ e $MgBr_2$ (BRACHT, 2011).

A síntese da acetonitrila é feita, principalmente, pela amoxidação (processo de produção para nitrilas utilizando amônia e oxigênio) da acroleína. Uma das rotas para a reação que gera a acetonitrila como subproduto na produção de acrilonitrila está descrita na Equação 3, onde a acroleína (C_3H_4O) é oxidada na presença de amônia (NH_3) gerando acetonitrila (CH_3CN) e água (BRACHT, 2011).

$$2C_3H_4O + O_2 + 3NH_3 \longrightarrow 3CH_3CN + 4H_2O \qquad \text{Equação 3}$$

Essa reação é processada a temperaturas entre 200 – 350 °C com excesso de amônia. A acetonitrila é um composto tóxico, por diversas vias de absorção, e é um reagente teratogênico (anomalias que levam à má formação fetal). Efeitos sistêmicos causados pela ingestão deste composto incluem convulsões, náuseas e acidose metabólica. Já os vapores de acetonitrila são rapidamente absorvidos pelo

trato respiratório e metabolizado pelo fígado, porém essa metabolização leva a formação de cianeto e tiocianato e possível formação de ácido fórmico e formaldeído (BRACHT, 2011).

Outra rota principal que pode ser gerada a acetonitrila como subproduto é pela amoxidação do propeno na presença de amônia e oxigênio, gerando acetonitrila e água, conforme descrito na Equação 4 (DAMASCENO, 2014).

$$2C_3H_6 + 3O_2 + 3NH_3 \longrightarrow 3CH_3CN + 6H_2O \qquad \text{Equação 4}$$

Segundo Bracht (2011, p. 66), foi observada a produção de acetonitrila como subproduto da reação de produção da acrilonitrila, pelo processo de amoxidação do propeno, em porcentagens molares em média de 2% utilizando dois tipos de catalisadores com o cromo e antimônio, respectivamente, como promotores de acordo com a Tabela 3. O desenvolvimento tem possibilitado um rendimento melhor de acrilonitrila, diminuindo a produção da acetonitrila como subproduto, porém ainda é objeto de estudo a utilização desses catalisadores com metais como promotores da reação da produção da acrilonitrila. Apesar das baixas quantidades formadas de acetonitrila, utilizando catalisadores, na produção da acrilonitrila, ainda sim a acetonitrila, em baixas concentrações, é um composto tóxico e reativo, podendo formar ainda outros subprodutos na atmosfera tal como o ácido cianídrico.

Tabela 3. Produtos da reação da amoxidação do propeno sobre os catalisadores de cromo e antimônio.

Catalisador	Acrilonitrila % (mol)	Acetonitrila % (mol)	Ácido Cianídrico % (mol)	CO_2 % (mol)	CO % (mol)	Propeno % (mol)
Promotor Cr	39,6	2,2	4,5	2,2	1,4	50,1
Promotor Sb	44,6	2,1	4,2	2,2	1,5	45,4

Fonte: Damasceno (2014). Adaptado.

3.3.1. Acetonitrila como agente de risco e poluente

As nitrilas, caracterizadas pelo grupo –CN– são poluentes atmosféricos, sobretudo as de origem industrial. A acetonitrila foi observada na atmosfera como subproduto na fabricação de borracha sintética. Os compostos orgânicos perigosos

poluentes do ar foram definidos na Lei do Ar Limpo em 1970 nos EUA e assim designados com grande probabilidade de causar danos à saúde. Neste contexto são incluídos nessa classe de ‘substâncias compostos químicos de fontes específicas, de um determinado processo e que não se incluem nos poluentes atmosféricos legislados, como o SO_2 e NO_x. Uma emenda à *Lei do Ar Limpo*, de 1990, especificou uma listagem de poluentes atmosféricos perigosos. A maior parte destas substâncias são compostos orgânicos produzidos pela indústria, assim como a acetonitrila. A acetonitrila possui número CAS *(Chemical Abstracts Service)* “75058” o que permite encontrar todas as informações referentes à acetonitrila, tantos informações físico-químicas como ambientais (MANAHAN, 2013).

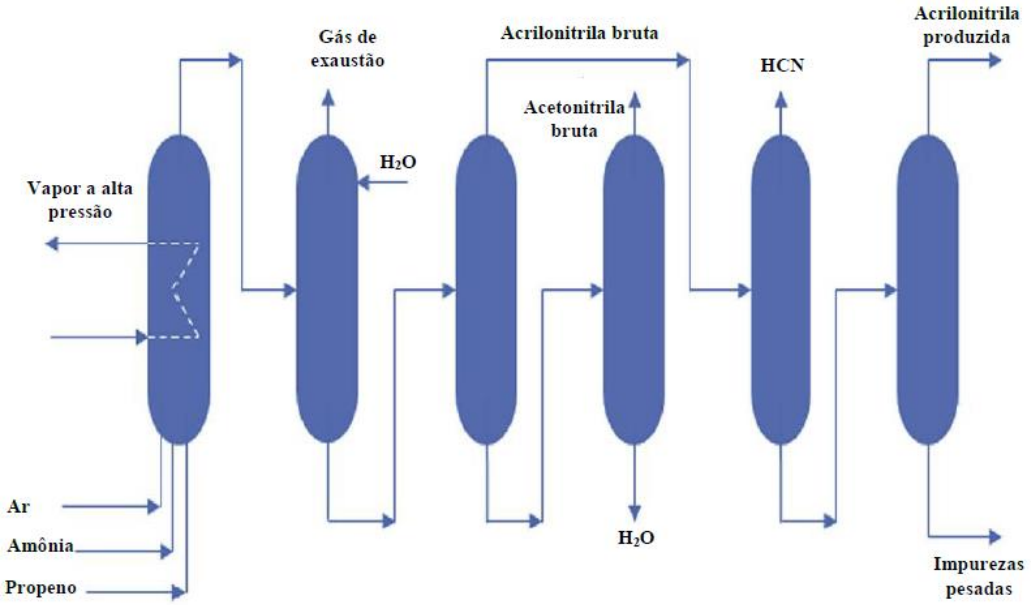
A produção e uso de acetonitrila podem resultar na sua liberação para o meio ambiente através de vários fluxos de resíduos. A acetonitrila ocorre no alcatrão de carvão em pequenas quantidades, também detectada em gases vulcânicos e quantificado em emissões provenientes da combustão de madeira e outras biomassas. A acetonitrila em fase de vapor será degradada na atmosfera por reação com radicais hidroxila produzidos fotoquimicamente e a meia-vida para esta reação no ar é estimada em 610 dias. Também será degradada na atmosfera por reação com o ozônio e a meia-vida para essa reação no ar é estimada em aproximadamente 76 dias. A biodegradabilidade da acetonitrila nas águas de rios tem uma TOD (demanda teórica de oxigênio) de 12 dias. Nas águas de rios, 100% de remoção foi observada após 4 dias. Não se espera que a hidrólise seja um importante processo de destino ambiental, uma vez que este composto não possui grupos funcionais que hidrolisam sob condições ambientais. A exposição ocupacional à acetonitrila pode ocorrer por inalação e contato dérmico com este composto nos locais de trabalho, onde a acetonitrila é produzida ou usada. Os dados de monitoramento indicam que a população em geral pode estar exposta a acetonitrila por inalação do ar ambiente e ingestão de alimentos (TOXNET, 2015).

Um dos processos mais geradores da acetonitrila como subproduto é na produção da acrilonitrila, um monômero essencial na produção de fibras acrílicas, resinas, borrachas sintéticas, fibras de carbono e de outros produtos químicos. Em 2010 a produção mundial deste monômero ultrapassou a marca dos seis milhões de tonelada/ano e está projetado um crescimento anual de 3,7% até 2018. Apesar do uso de catalisadores para a produção seletiva da acrilonitrila ainda sim são

geradas quantidades significativas de acetonitrila no processo como subprodutos (DAMASCENO, 2014).

O esquema de produção da acrilonitrila com geração da acetonitrila como subproduto está representado na Figura 3.

Figura 3. Processo de produção da acrilonitrila e subproduto acetonitrila



Fonte: Damasceno (2014)

3.4. Catalisadores utilizados na SCC-CH_3CN

Apesar de ainda haver poucos trabalhos relacionadas ao tratamento das emissões da acetonitrila, pesquisas recentes mostram que uma série de catalisadores estão sendo investigados para a combustão catalítica seletiva.

Segundo Zhang *et al*., (2014) catalisadores baseados em metais de transição, como Cu, Co, Fe, V, Mn e metais nobre (Pd, Ag, Pt), foram avaliados na oxidação catalítica da acetonitrila. Sendo que o desempenho catalítico destes catalisadores depende das espécies metálicas carregadas e de seus suportes. Neste trabalho foram avaliados os catalisadores de (Cu, Pd, Ag e Pt) – SBA-15 entre 200 – 700 °C e 100% de conversão da acetonitrila foi obtida sobre Cu-SBA-15 e Pd-SBA-15. Além de boa conversão Cu-SBA-15 foi o catalisador que exibiu maior formação ao N_2 e CO_2 e baixas seletividades a outros compostos nitrogenados tais como NO_2, N_2O e NH_3.

3.5. Utilização de peneiras moleculares na SCC-CH_3CN

As estruturas de zeólitas são atrativas por diversos fatores, como estrutura bem definida, área específica elevada, boa estabilização térmica. Entretanto, em especial, a zeólita beta apresenta, como já dito anteriormente, canais tridimensionais com ampla abertura de poros, elevada área específica e estabilidade térmica.

Zhang, *et al.,* (2014) estudaram os catalisadores de (Cu, Co, Fe, V, Mn, Pd, Ag e Pt)-SBA-15 para combustão catalítica e seletiva da acetonitrila e a ordem de conversão segue uma tendência de (Pt>Pd>Cu>Co>Fe>V>Ag>Mn) – SBA-15. Cu-SBA-15 exibiu uma conversão de 100% para CH_3CN e uma seletividade de 80% para N_2 para temperaturas acima de 350 °C

Em outro trabalho, Karakas e Sevinc (2018) analisaram a cinética e a performance dos catalisadores CuO/Al_2O_3, $CuO-CeO/Al_2O_3$, Fe_2O_3/Al_2O_3 e Pt/Al_2O_3 para a oxidação catalítica da acetonitrila e o efeito da temperatura na seletividade do óxido nítrico NO e para outros compostos nitrogenados. As atividades dos catalisadores foram avaliadas nas temperaturas entre 25 – 700 °C a uma taxa de 20 °C.min^{-1}, em espectrômetro de massa acoplado ao reator. Foram observadas altas conversões de acetonitrila, para todos os catalisadores, porém a oxidação da acetonitrila segue diferentes rotas dependendo da estrutura do catalisador. Foi observado que a decomposição da acetonitrila em espécies de cianeto segue etapas sequenciais produzindo ácido ciânico (HOCN) que é posteriormente oxidado em N_2, N_2O e NO. Alternativamente, a rota de hidrólise envolve a reação de espécies de cianeto com água produzindo NH_3 em uma faixa de temperatura entre 200 – 600 °C e a conversão de NH_3 foi completa em 700 °C, produzindo principalmente N_2, N_2O e NO. Observaram que catalisadores de Cu e $Cu-Ce/Al_2O_3$ produzem altas seletividades para o N_2.

Um método de preparação para catalisadores é a troca iônica em estruturas de suporte, com metais de interesse, o que pode ser feito por sucessivas trocas iônicas de um sal contendo o metal de interesse na estrutura de uma zeólita.

Na zeólita a troca catiônica surge em função das cargas negativas geradas pela substituição de Si^{4+} por Al^{3+}, e quanto menor for a razão SiO_2/Al_2O_3 maior é a capacidade de troca iônica na estrutura da zeólita. Na prática, a troca iônica na

zeólita depende do tamanho do íon e da dimensão dos canais, que seleciona se um determinado cátion pode adentrar em uma estrutura em particular, além da valência do cátion de troca na estrutura zeolítica (BITURINI, 2017).

Chen e colaboradores (2011) também prepararam Fe-Beta a partir de uma zeólita beta com razão SiO_2/Al_2O_3 = 30 e de uma solução de nitrato férrico para avaliação da decomposição direta de óxido nitroso sobre Fe-Beta.

Segundo Liu *et al* (2014), *apud* Biturini (2017) metais de transição ligados à zeólitas por troca iônica, principalmente ferro e cobalto, têm exibido propriedades singulares e fascinantes, amplamente utilizados na decomposição catalítica do óxido nitroso.

4. Materiais e Métodos

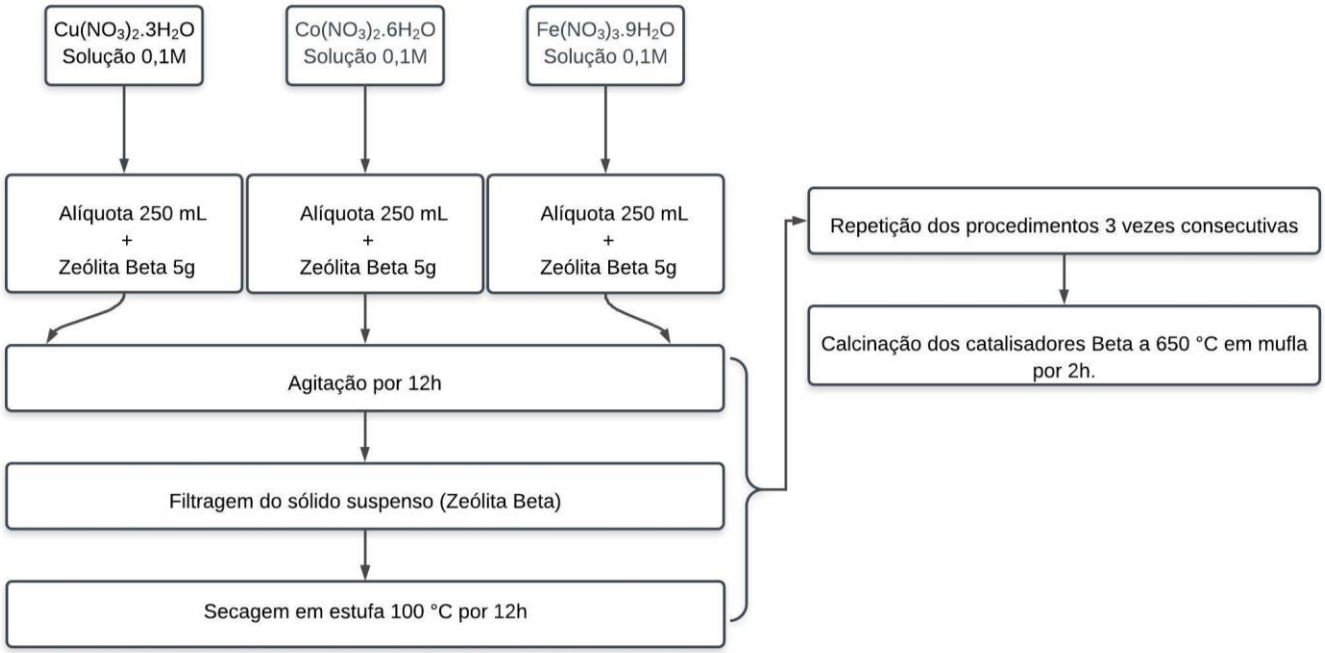
4.1. Preparação dos catalisadores

Neste trabalho foram preparados os catalisadores zeolíticos de cobre, cobalto e ferro, e catalisadores óxidos de cobre, cobalto e ferro para comparação dos resultados na reação de oxidação catalítica seletiva da acetonitrila.

Os catalisadores CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 foram preparados por calcinação dos seus respectivos nitratos, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ (Dinâmica), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Êxodo Científica) e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Vetec), por 2 horas a 650 °C, obtendo os óxidos anidros destes metais.

Os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Beta foram preparados por três trocas iônicas sucessivas. Foi utilizada a zeólita NH_4 – Beta comercial distribuída por TRICAT e fabricada por Eurecat com relação SiO_2/Al_2O_3 = 25. Foram preparadas três soluções 0,1M $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$. Para a troca iônica com os metais foi utilizado uma razão de 50 ml de solução dos metais por grama de zeólita beta. De cada solução foi retirada uma alíquota de 250 ml para 5g de zeólita beta, mistura que ficou sob agitação em temperatura ambiente por um período de 12h, em seguida a mistura foi filtrada e o sólido retido foi colocado em estufa a 100 °C por 12h. Este procedimento foi repetido por três vezes consecutivas. Após este período os catalisadores foram submetidos à calcinação em mufla a 650 °C por 2h. A Figura 4 apresenta o esquema da preparação dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta na forma de diagrama de blocos simplificado.

Figura 4. Diagrama de blocos para a preparação dos catalisadores zeolíticos



4.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores deste trabalho foram caracterizados antes dos testes catalíticos pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR – H_2) e por espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (UV-VIS).

4.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A técnica permite identificar a estrutura cristalina dos sólidos por meio de efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas de pequenos comprimentos de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas.

Nas análises por DRX foi verificada a estrutura da zeólita beta antes e após as trocas iônicas, foi também avaliada a presença dos compostos de óxidos de cobre, óxido de cobalto e óxido de ferro na estrutura da zeólita beta.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório da Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba, em difratômetro da marca RIGAKU (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuKα. A velocidade de análise do goniômetro foi de 2°(2θ).min^{-1}, com variação de ângulo entre 5° a 80°(2θ).

O tamanho médio dos cristais da zeólita beta e dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Óxidos e (Cu, Co e Fe) – Beta foram determinados utilizando a equação de Scherrer e está melhor representada pela Equação 5.

$$\tau = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad \text{Equação 5}$$

Onde:

β = largura medida à meia altura do pico de maior intensidade

k = constante de proporcionalidade. Admitiu-se uma geometria esférica com o valor de 0,9.

λ = comprimento de onda dos raios X (*λ* = CuKα = 1,54 Å)

θ: Ângulo de detecção do maior pico no gráfico de DRX

CuO = 17,7°; Co_3O_4 = 18,5°; Fe_2O_3 = 16,6°; Cu-Beta = 11,22°; Co-Beta = 11,35°; Fe-Beta = 11,26°.

4.2.2. Temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR – H_2)

A redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR – H_2) tem o objetivo de monitorar o consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa contendo um gás redutor (H_2) e um diluente (Ar) que escoa pelo catalisador sólido, enquanto a temperatura da amostra é aumentada linearmente. Esse processo pode ser aplicado sobre catalisadores com um ou mais óxidos metálicos redutíveis presentes.

O perfil da TPR – H_2 consiste de um pico ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto presente no catalisador sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Assim, a

quantidade de espécies redutíveis no catalisador e o seu grau de redução podem ser obtidos a partir da integração do consumo de hidrogênio.

As análises de TPR – H_2 foram realizadas no Laboratório da Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba, no equipamento SAMP3 (Termolab®). Para cada catalisador foi passado um fluxo de 30 $mL.min^{-1}$ de uma mistura gasosa de (2% H_2/Ar) que contou com uma variação de aquecimento da temperatura ambiente até 1000 °C. Com a TPR – H_2 foram verificadas espécies presentes na estrutura dos catalisadores zeolíticos e suas respectivas temperaturas de redução.

4.2.3. Fluorescência de raios X (FRX)

O princípio da técnica de fluorescência de raios X consiste na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada. Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua quantidade. Nesse processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante prévia calibragem.

A análise de FRX foi realizada num espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva modelo EDX 720/800HS da Shimadzu®**,** pertencente ao laboratório NanoLab do REDMAT, da Universidade Federal de Ouro Preto.

4.2.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-VIS)

A técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) (UV-VIS) consiste na excitação necessária para que ocorra a transição de elétrons entre orbitais moleculares. As transições eletrônicas são provocadas pela excitação dos elétrons, devido a absorção da radiação ultravioleta ou visível. Elétrons de valência passam do estado fundamental (baixa energia) para o estado excitado (alta energia) quando ocorrem as transições eletrônicas. Os comprimentos de onda λ dos picos de absorção

podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo, visto que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da ligação química. Além do que, as transições associadas com os centros metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série de transição (possuem elétrons em orbitais d parcialmente ocupados) são denominadas transições d-d e acontecem na faixa do visível. Estes metais fazem parte da composição de diversos catalisadores e, sendo assim, o conhecimento dos estados de oxidação e da geometria de coordenação é fundamental no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador (SCHMAL, 2011).

Em princípio, podem ser estudadas as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores, que é possível devido a área específica destes catalisadores causarem espalhamento de luz, gerando perturbações nos espectros de absorção. Pode-se obter do espectro no UV-VIS informações sobre as espécies presentes que constituem o catalisador (ALVES, 2001).

As análises de UV-VIS foram realizadas na Universidade Federal de Ouro Preto em um espectrômetro UV-VIS (Shimadzu UV 2700) com dados coletados no modo refletância difusa. Sulfato de bário ($BaSO_4$) foi utilizado como material de referência durante a análise.

4.3. Testes catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores de CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, e os catalisadores zeolíticos (Cu, Co e Fe) – Beta foi avaliada na reação de oxidação seletiva catalítica para a acetonitrila. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei no Campus Alto Paraopeba.

Os testes foram conduzidos em fase gasosa num reator em “U” de quartzo com leito fixo de lã de vidro e acoplado ao espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®), contendo 8,6 mg de metal na amostra, à pressão atmosférica local.

Os testes de atividade catalítica, tanto para os catalisadores mássico quanto para os zeolíticos, na reação de oxidação seletiva da acetonitrila foram realizados passando uma mistura gasosa de ar sintético e acetonitrila 2,8% (v/v) a uma vazão

de 50 mL.min^{-1}, com a temperatura do banho termostático a -1 °C e uma taxa de aquecimento no reator de 10 °C.min^{-1}, entre 100 – 600 °C. A conversão da acetonitrila foi calculada a partir da Equação 6.

$$\text{Conversão}_{CH_3CN}(\%) = \frac{C_{entrada} - C_{saída}}{C_{entrada}} x100 \qquad \text{Equação 6}$$

Onde: C = corrente (A)

O valor da corrente de entrada da acetonitrila foi medida após estabilização da mesma no espectrômetro de massas. Essa estabilização da corrente foi feita passando somente corrente gasosa de acetonitrila 2,8%(v/v) no sistema.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Difratometria de raios X

As análises de DRX foram realizadas para identificar as fases e cristalinidade das amostras e os resultados estão mostrados na Figura 5 e Figura 6.

Os padrões de DRX dos catalisadores, na Figura 5, mostraram picos característicos das estruturas cristalinas de CuO (PDF 41-0254), Co_3O_4 (PDF 01-1152) e Fe_2O_3 (PDF 01-1053) (ZHANG, *et al.*, 2017; SAID, *et al.*, 2016; AHMAD, *et al.,* 2011)

A Figura 6 mostra os difratogramas dos catalisadores de Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta onde se observa picos característicos da zeólita beta em 2θ = 7,6º e 22,3º (PDF 48-0074), indicando que a presença dos metais cobre, cobalto ou ferro no catalisador zeolítico não alterou a estrutura cristalina da zeólita beta. Na estrutura do catalisador Cu-Beta foram observados picos característicos de CuO em 2θ = 35,5º; 38,6º; 48,7°; 61,4°, 66,2° e 68,0°, e que confirmam a presença deste óxido na estrutura do catalisador zeolítico. Para o catalisador Fe-Beta o difratograma mostra picos característicos de Fe_2O_3 em 2θ = 33,2°, 35,7°, 40,8°, 43,7°, 49,5°, 54,1°, 62,5° e 64,0° e que comprova nanocristais deste óxido na estrutura do catalisador. O difratograma do Co-Beta exibiu pequenos picos referente ao CO_3O_4 na estrutura do catalisador em 2θ = 33°, 44,5° e 61° e está de acordo com a literatura (CHENG, *et al.*, 2018).

A presença destes óxidos nas estruturas dos catalisadores de Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta indica que durante a preparação destes catalisadores houve, além da troca iônica, a deposição de espécies na estrutura da zeólita beta e que quando calcinadas formaram os óxidos de cobre, cobalto e ferro.

Figura 5. Difratograma de raios X dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Óxidos.

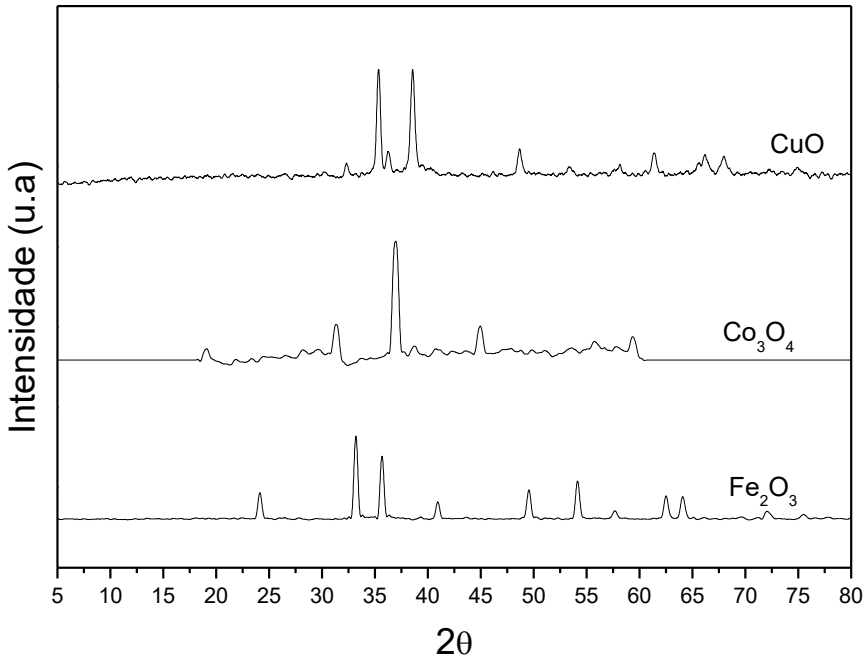
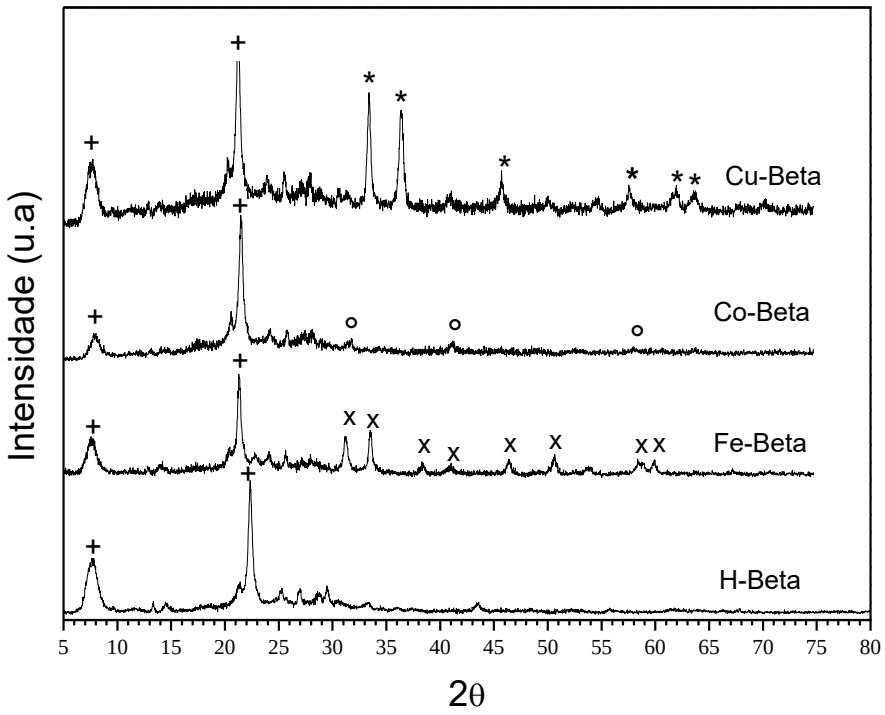


Figura 6. Difratograma de raios X dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta

(+) picos de zeólita beta (*) picos de CuO (°) picos de Co_3O_4 e (x) picos de Fe_2O_3.



Na Tabela 4 observa-se que a deposição dos óxidos de cobre, cobalto e ferro não alterou significativamente a estrutura da zeólita beta. Através do tamanho de

cristais para Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta e quando comparados com o tamanho das partículas dos catalisadores mássicos, pode predizer que estes óxidos não se encontram necessariamente sobrepostos à estrutura da zeólita beta. Nota-se também que Co-Beta foi o catalisador zeolítico de menor tamanho entre Cu-Beta e Fe-Beta, pelo fato de Co_3O_4 apresentar menor cristalito entre os catalisadores mássicos.

Tabela 4. Tamanho dos cristais da zeólita beta e catalisadores mássicos e zeolíticos.

Catalisador	Tamanho dos cristais do catalisador (nm)
H-Beta	18,4
Cu-Beta	24,0
Co-Beta	19,4
Fe-Beta	25,3
CuO	20,0
Co_3O_4	14,0
Fe_2O_3	21,3

5.1.2. Temperatura programada de redução com hidrogênio (TPR – H_2)

Uma ampla área de consumo de H_2 que varia de 200 a 400 °C, Figura 7, caracterizou o perfil de redução do CuO, com um pico máximo de consumo de H_2 em 353 °C, e que implica na redução em dois estágios do CuO, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ a temperaturas mais baixas (~280 °C) e $Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$ em 358 °C (TURSUNOV, *et al.,* 2017).

A superfície abaixo da curva de redução com H_2 para o catalisador Co_3O_4 pode ser vista numa faixa de temperatura entre 200 e 430 °C, na Figura 7, onde estão exibidos dois picos de redução, a 359 e 400 °C. À temperatura mais baixa (359 °C) foi atribuída à redução das espécies $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$, e a 400 °C à redução sucessiva das espécies $Co^{2+} \rightarrow Co^{0}$, respectivamente (HU, *et al.*, 2015).

Figura 7. Perfis de TPR – H_2 para os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Óxidos.

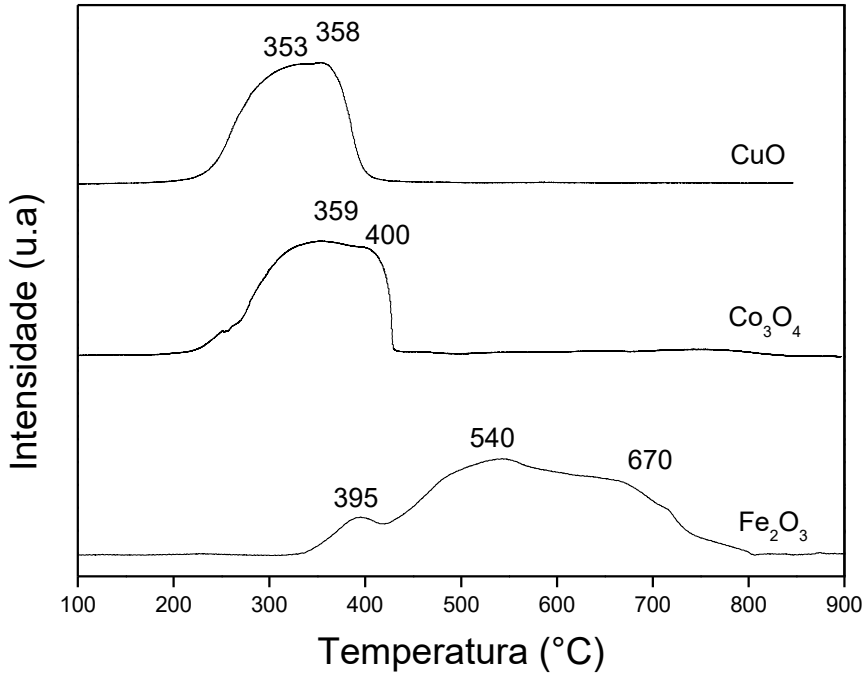
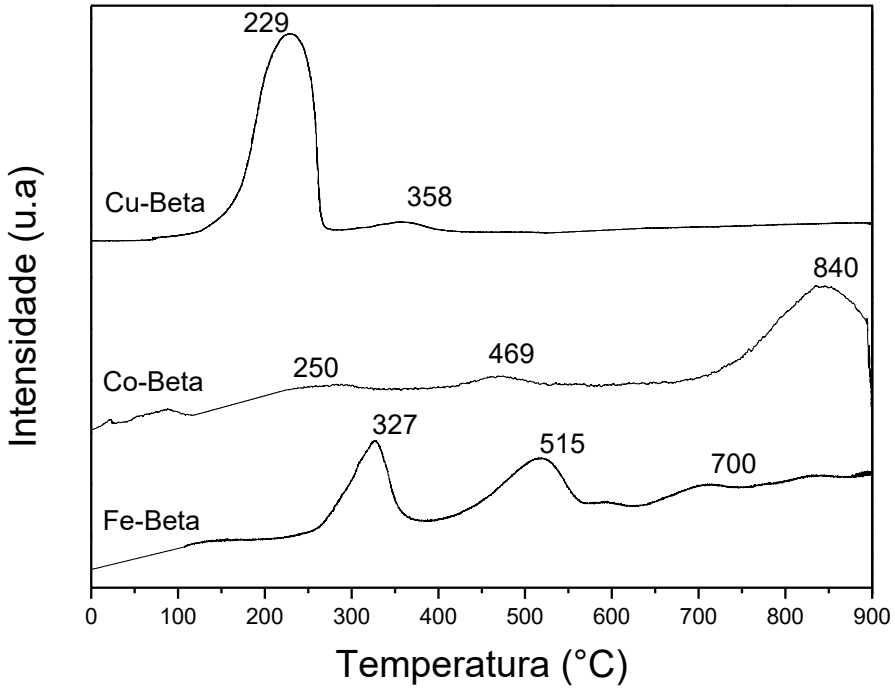


Figura 8. Perfis de TPR – H_2 para os catalisadores de (Cu, Co e Fe) – Beta.



No perfil de redução de Fe_2O_3, na Figura 7, observam-se três regiões abaixo da curva de TPR-H_2 com dois picos em 395, 540 e 670 °C. A região do pico de menor temperatura está relacionado ao primeiro estágio de redução de

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, e que segundo Kuo *et al.,* 2012 *apud* Shafazila *et al.,* 2016 a partir de 350 °C começa a ocorrer a redução com hidrogênio da hematita (Fe_2O_3) para a magnetita (Fe_3O_4) e que está melhor visualizada na Equação 7. A ampla área sob o picos de redução a 540 e 670 °C corresponde simultaneamente a redução das espécies $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ e $FeO \rightarrow Fe^0$, respectivamente, conforme Equações 8 e 9. Resumidamente, a redução do Fe_2O_3 ocorre em três estágios ($Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO/Fe$) e o processo inteiro foi concluído a 900 °C. A Equação 7 mostra que a primeira redução deste catalisador é termodinamicamente favorável a baixas temperaturas e a redução na Equação 8 e Equação 9 é termodinamicamente favorável às temperaturas mais altas, de acordo com a Tabela 5 (SHAFAZILA, *et al.,* 2016).

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O \qquad \text{Equação 7}$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O \qquad \text{Equação 8}$$

$$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O \qquad \text{Equação 9}$$

Tabela 5. Valores de entalpia (ΔH) e energia livre (ΔG) para a redução com hidrogênio do Fe_2O_3.

Reação envolvida	ΔH ($kJ.mol^{-1}$)	ΔG ($kJ.mol^{-1}$)	T (°C)	Reação
$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O$	-6	-33	25	Favorável a baixas temperaturas
$Fe_3O_4 + H_2 \longrightarrow 3FeO + H_2O$	+61	-22	600	Favorável a altas temperaturas
$FeO + H_2 \longrightarrow Fe + H_2O$	+31	+10	600	Favorável a altas temperaturas

Fonte: Shafazila, *et al.,* (2016). Adaptado

Perfis de TPR-H_2 para os catalisadores de Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta são mostrados na Figura 8. A área de consumo de H_2 que está compreendida entre 100 – 270 °C para Cu-Beta, e que apresenta um pico de consumo de H_2 em 229 °C foi atribuída à redução, em baixas temperaturas, da espécie dispersa Cu^{2+} para Cu^{+}, e em temperaturas moderadas entre 229 – 270 °C ocorre a redução direta de partículas de CuO ($CuO \rightarrow Cu^0$) presentes na estrutura do catalisador e que está de acordo com os picos característicos de óxido de cobre encontrados em análise de DRX na Figura 6. Em temperaturas mais altas foi observado um pico em 358 °C

e a área sob este pico foi atribuída à redução dos íons Cu^{+} para Cu^{0} (WANG, *et al.,* 2018).

O perfil de TPR-H_2 para Co-Beta foi verificado em três regiões diferentes na Figura 8. Em temperaturas mais baixas entre 200 – 320 °C com pico de maior redução a 250 °C foi atribuído a Co^{3+} em Co_2O_3 reduzindo a Co^{2+}. Em temperaturas na faixa entre 400 – 530 °C corresponde a Co^{3+} em Co_3O_4 se reduzindo a Co^{2+}, e em temperaturas acima de 700 °C foi atribuído à redução de espécies de Co^{2+}, em CoO, para Co^{0} (CHENG *et al*., 2018). Combinando os resultados de TPR-H_2 do Co-Beta com aqueles de DRX, Figura 6, para o mesmo catalisador, os três picos encontrados referentes a Co_3O_4 coincidem com as três regiões de redução para Co-Beta, porém estes picos apresentaram baixa intensidade e que indica pouca espécie de Co_3O_4 na estrutura do catalisador. Os dois primeiros picos de redução de Co-Beta (250°C e 469 °C) apresentam uma área pequena de redução indicando poucas espécies de cobalto reduzidas, porém o último pico a 840 °C apresenta uma área maior de espécies reduzidas a altas temperaturas e que não corresponde completamente com a quantidade de espécies de cobalto reduzidas na faixa referente aos picos em 250 °C e 469 °C. Tudo indica que as espécies de cobalto interagem fortemente com o suporte e que pode ser verificado pela intensidade do pico característico da zeólita beta em 2θ = 7,6°, Figura 6, que apresentou menor intensidade. As espécies identificadas para Co-Beta estão de acordo com àquelas espécies encontradas na análise de UV-VIS deste catalisador na Figura 10.

Para o catalisador Fe-beta e de acordo com os cristais de Fe_2O_3 encontrados na análise de DRX, Figura 6, a redução do óxido de ferro ocorreu em três faixas de temperaturas. A primeira região do pico de menor temperatura (327 °C) correspondeu à redução de Fe^{3+}, em Fe_2O_3, em Fe^{2+}. A segunda região na faixa de 400 – 650 °C, o pico de maior consumo de hidrogênio a 515 °C, é referente a Fe^{3+}, em Fe_3O_4, reduzindo a Fe^{2+}. E acima de 650 °C foi atribuído à espécie Fe^{2+}, em FeO, reduzida a Fe^{0} (CHENG *et al*, 2018). O pico referente à zeólita beta em 2θ = 7,6°, Figura 6, para este catalisador também apresentou menor intensidade em relação a H-Beta e Cu-Beta, indicando que as espécies de ferro estão interagindo fortemente com o suporte e que foram reduzidas à temperatura mais alta.

5.1.3. Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores do metal cobre, cobalto e ferro na estrutura dos catalisadores Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta, respectivamente, obtidos por FRX, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Teores dos metais nos catalisadores (Cu, Co e Fe) – Beta e (Cu, Co e Fe) – Óxidos.

Amostra	Teor metal %(m/m)
Cu-Beta	17,9
Co-Beta	5,8
Fe-Beta	21,0
CuO	*79,9
Co_3O_4	*73,4
Fe_2O_3	*69,9

*Obtido por relações estequiométricas

Na Tabela 6 a concentração de cobre no catalisador Cu-Beta excede a capacidade de troca iônica na zeólita beta. A razão SiO_2/Al_2O_3 prediz que a quantidade máxima de cobre, considerando que Cu^{2+} precisa de dois locais no sítio de troca iônica na zeólita, é estimado em ~3% (m/m). Contudo considerando a relação das áreas de consumo de hidrogênio observadas sob os picos de Cu-Beta na Figura 8, foi obtida 3,6% (m/m) de Cu^{2+} disperso no catalisador antes da redução e que também está de acordo com a literatura (WANG *et al.*, 2018; RAGA-BLANCH, N, *et al.*, 2016).

No catalisador de Fe-Beta o íon Fe^{3+} precisa de mais locais de troca na posição de intercâmbio na zeólita beta, e a relação entre as áreas de consumo de H_2 sob os picos de redução em 327 e 515 °C no Fe-Beta, na Figura 8, retornou um valor de 5% (m/m) de espécies de Fe^{3+} dispersas na estrutura do catalisador.

Os resultados de FRX para os catalisadores Cu-Beta e Fe-Beta revelam que as espécies detectadas durante a análise correspondem às intercambiadas nos sítios de troca na zeólita beta e também de espécies destes metais que foram depositadas durante a preparação destes catalisadores.

5.1.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

A quantidade de metal na estrutura do catalisador desempenha um papel importante na atividade catalítica da conversão da acetonitrila. Para uma investigação melhor das espécies de metal na estrutura dos catalisadores foram realizadas análises por espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta/visível (UV-VIS) e os resultados são mostrados nas Figura 9 e Figura 10.

De acordo com a Figura 10, há três picos notáveis de absorção que foram observados para Cu-Beta. O pico próximo a 212 nm corresponde a Cu^{2+} isolados devido a transição de transferência de carga ligante-metal do oxigênio da rede ($O_2 \rightarrow Cu^{2+}$) provenientes de Cu coordenado a átomos de oxigênio na estrutura da zeólita beta, enquanto que o ombro próximo ao pico em 244 nm foi atribuído a espécies CuO, indicando que os íons Cu^{2+} não estão mais no seu estado completamente isolados. A faixa de absorção centrada em 250 nm também pode ser atribuída às espécies isoladas de Cu^{+} (LEE, *et al.,* 2019). A larga faixa absorção entre 400 – 800 nm representam as transições d-d, na região do visível, de Cu^{2+} em uma configuração octaédrica em CuO (XING *et al.*, 2018). A faixa entre 380 – 600 nm também pode ser atribuída às espécies $(Cu\text{-}O\text{-}Cu)^{2+}$ ou bis(μ-oxo)dicobre, indicando a presença de íons Cu^{2+} isolado compensando a carga negativa gerada na estrutura da zeólita beta (WANG *et al.*, 2018).

Em Co-Beta, Figura 10, a coordenação de íons de Co^{2+} e Co^{3+} é refletida nas transições d-d e pode ser vista numa ampla faixa entre 400 – 700 nm (KIM, *et al.*, 2013), e que foram atribuídos à coordenação tetraédrica e octaédrica de Co^{2+} e Co^{3+}, respectivamente, em espécies Co_3O_4 bem ordenadas, enquanto que na absorção entre 300 – 400 nm revelam íons Co^{3+} em ambiente distorcido e traços de CoO_x no Co-Beta (LIU *et al*., 2012; RUTKOWSKA, *et al.*, 2015). Durante a troca iônica a espécie de cobalto existe exclusivamente como complexo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ e dois sítios na zeólita beta podem ser equilibrados por esse complexo. Após a desidratação da zeólita beta, íons Co^{2+} estarão distribuídos em sítios individuais no suporte (KIM, *et al.*, 2013). A faixa de absorção entre 200 – 250 nm foi atribuída à transferência de carga entre cobalto e oxigênio ($O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$) (LIU *et al*., 2012; CHEN, *et al.* 2004). Combinando estes resultados com aqueles apresentados por

TPR-H_2 pode-se dizer que as espécies de cobalto em Co-Beta estão principalmente na forma de Co_3O_4 dispersos na superfície da zeólita beta.

O espectro UV-VIS para o catalisador Fe-Beta na Figura 10, exibiram bandas de absorção na faixa de 200 – 600 nm. Estas bandas correspondem a Fe^{3+} monoméricos em coordenação tetraédrica (λ<250 nm) ou octaédrica (250<λ<300 nm), espécies muito pequenas oligoméricas de Fe_xO_y (300<λ<400 nm) e nanopartículas de Fe_2O_3 (λ>400 nm) indicando uma quantidade relativamente maior de Fe_2O_3 que foi depositada, possivelmente na superfície externa do catalisador (RUTKOWSKA *et al*., 2015). Estas afirmações realmente estão de acordo com o resultado encontrado por FRX, na Tabela 6, onde dos 21% detectados das espécies de ferro, 16% correspondem a aglomerados de ferro, em especial Fe_2O_3.

A banda acima de 300 nm no geral é muito larga e pode ser interpretada como a superposição às bandas atribuídas à quantidade de espécies oligoméricas de Fe_xO_y e espécies maiores de Fe_2O_3, e também reflete a distribuição de aglomerados com diferenças geométricas pequenas e não a uma quantidade de aglomerados diferentes (BRITO, 2015). Finalmente, os resultados encontrados na espectroscopia UV-VIS para Fe-Beta estão de acordo com a literatura e também coincidem com as espécies reduzidas por TPR-H_2 para este catalisador.

A Figura 9 mostra as curvas de UV-VIS para os catalisadores de CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3. De acordo com a curva para CuO (Figura 9), Cu-Beta (Figura 10) tem espécies presentes tanto na região de absorção do ultravioleta quanto na região do visível, indicando a presença das espécies de cobre características em cada banda de absorção e já listadas anteriormente, e uma banda mais larga entre 400 – 700 nm, característica para CuO e encontrada em Cu-Beta, mostrando que em Cu-Beta há maior presença de espécies, na região do visível, que representam as transições d-d de Cu^{2+} em configuração octaédrica, além de espécies de íons Cu^{2+} isolados em intercâmbio na estrutura da zeólita beta.

A curva de UV-VIS característica para Co_3O_4 mostra uma larga faixa de maior absorção de espécies de cobalto na região do visível (400 – 800 nm) e menor absorção na região do ultravioleta (200 – 380 nm). No entanto, à curva de

Figura 9. Espectros de UV-VIS para CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3.

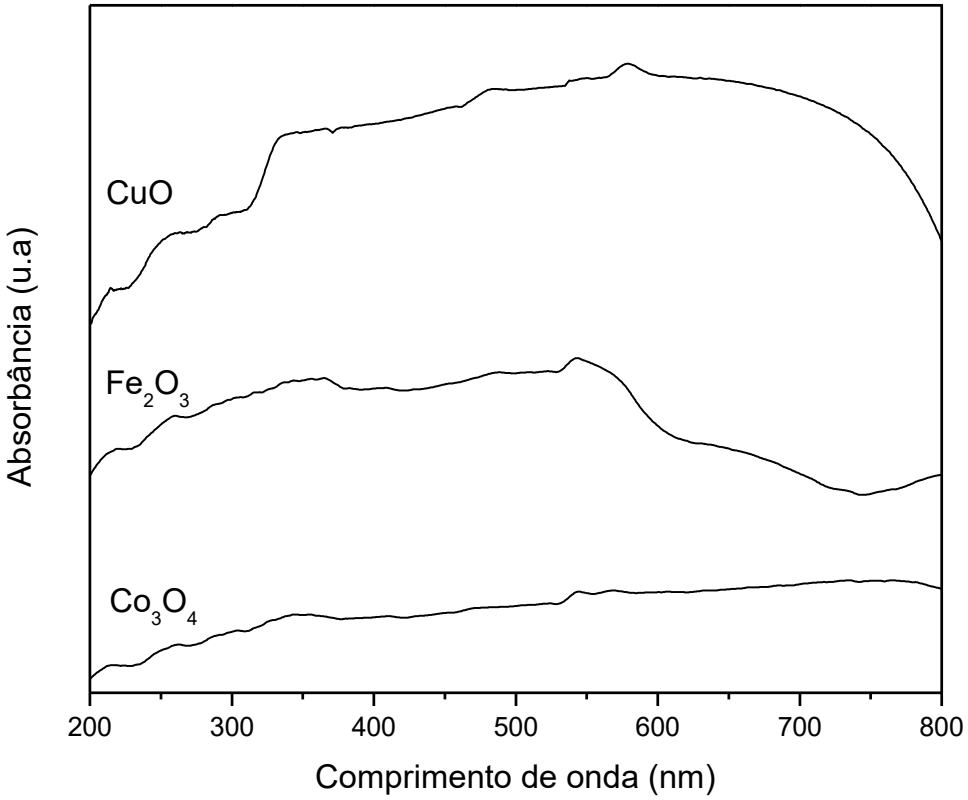
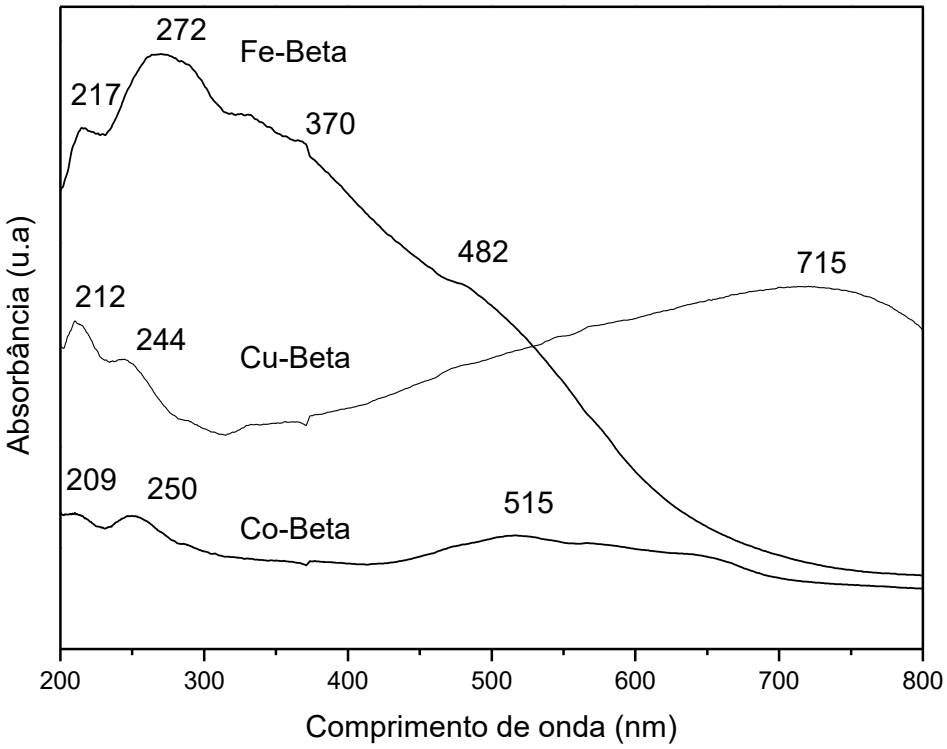


Figura 10. Espectros de UV-VIS para Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta.



UV-VIS para Co-Beta, Figura 10, apresentou maior absorção na faixa da radiação ultravioleta, indicando deposição destas espécies na estrutura do catalisador, com menor comprimento de onda, e que foram reduzidas a maior temperatura, de acordo com a curva de TPR-H_2 para Co-Beta (Figura 8).

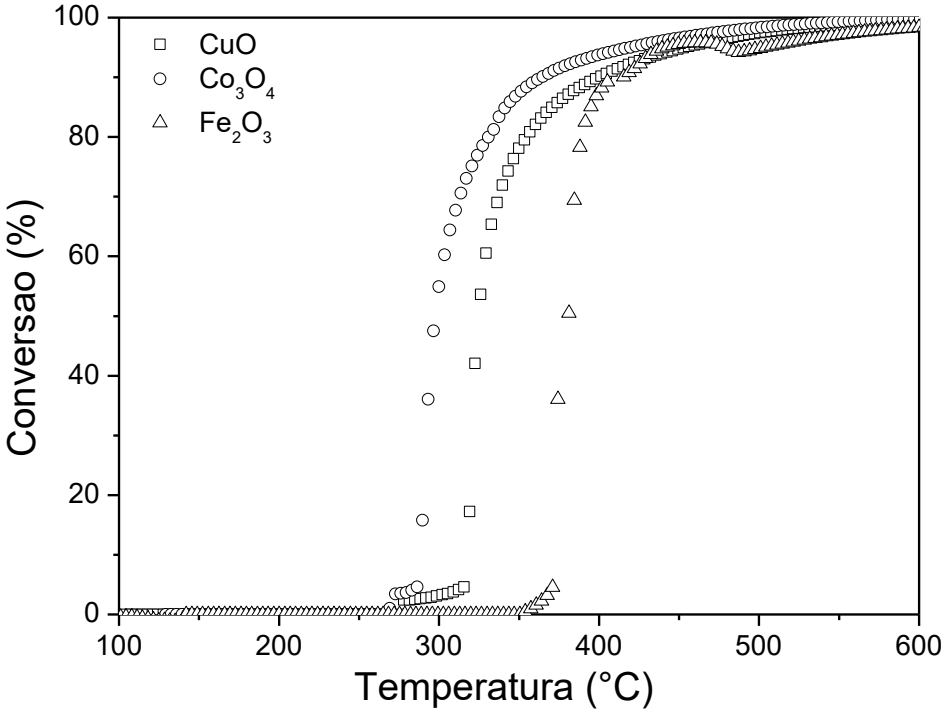
A amostra de Fe_2O_3, Figura 9, apresentou forte capacidade de absorção tanto na região de luz ultravioleta quanto na região de luz visível com uma banda de absorção menor que 650 nm. Fe-Beta também apresentou absorção similar, tanto na faixa de luz ultravioleta quanto na região do visível com banda de absorção menor que 650 nm (ZHANG, Fei *et al.*, 2015).

5.2. Testes catalíticos

Na Figura 11 são apresentadas as curvas de conversão da acetonitrila para os catalisadores de CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 em função da temperatura de análise. Observa-se o início da conversão para a acetonitrila em 264 °C, 269 °C e 350 °C para os catalisadores CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3, respectivamente. Co_3O_4 exibiu melhor atividade catalítica em menor temperatura, onde em 300 °C quase 55% da massa de toda acetonitrila já havia sido convertida, e conversão de 100% pode ser vista em 570 °C. CuO apresentou atividade catalítica similar ao Co_3O_4 em baixas temperaturas. Em 312 °C, 54% da acetonitrila já havia sido convertida e acima de 595 °C já é possível ter 100% de conversão. Fe_2O_3 foi o catalisador com menor atividade catalítica em menor temperatura, 50% de acetonitrila foi convertida em 378 °C e 98% de acetonitrila convertida a 600 °C, e este comportamento está de acordo com a Figura 7 onde a maior área de redução das espécies de Fe ocorrem em temperaturas mais altas e que está de acordo com os resultados de UV-VIS para este catalisador, Figura 9, onde a maior absorção das espécies de ferro ocorre na região do visível (região de transição mais energética) do que para os catalisadores de cobre e cobalto. Para todos os catalisadores mássicos alta conversão à acetonitrila foi observada em baixa temperatura e a 500 °C as conversões se tornam praticamente constantes. Em resumo, a ordem de atividade catalítica segue para Co_3O_4 > CuO > Fe_2O_3. De acordo com a Tabela 6, apesar de CuO apresentar uma maior porcentagem em massa do metal cobre na sua estrutura, Co_3O_4 mostrou que este catalisador promoveu maior conversão da acetonitrila e que está de acordo com os perfis de redução na Figura 7, onde a

redução de Co_3O_4 com hidrogênio apresentou uma área, à baixa temperatura, um pouco maior em relação ao CuO.

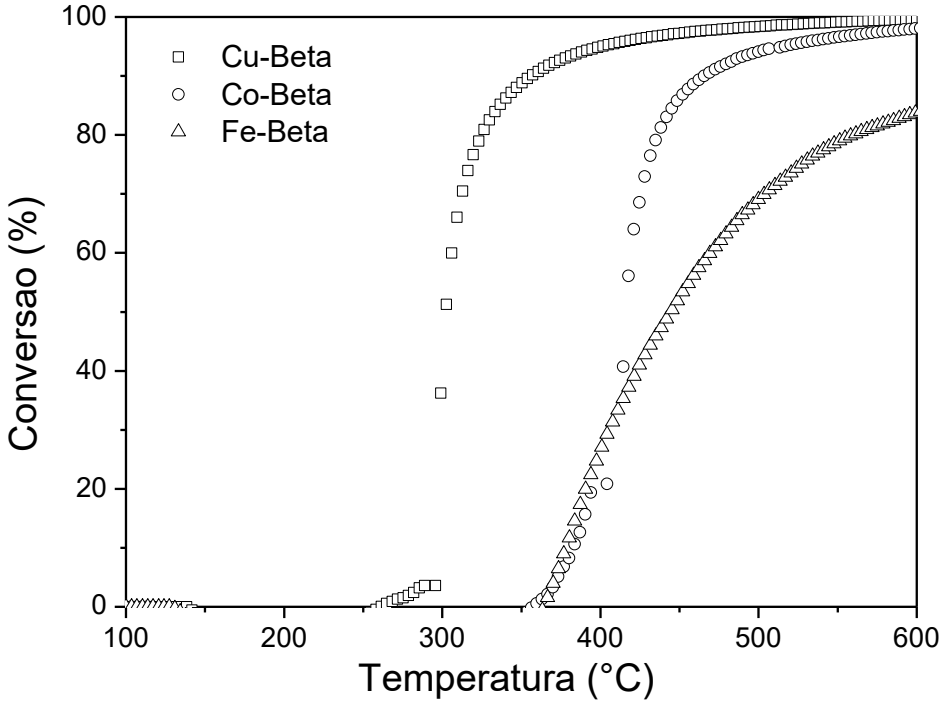
Figura 11. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3. Condições: 2,8% (v/v) de CH_3CN e 8,6 mg de metal na amostra.



Na Figura 12 têm-se as curvas referentes as conversões da acetonitrila sobre os catalisadores zeolíticos em função da temperatura. Cu-Beta iniciou a conversão da acetonitrila em 265 °C e foi o catalisador que apresentou melhor atividade catalítica de conversão à baixas temperaturas, onde em 299 °C quase 51% de toda acetonitrila já havia sido convertida no sistema e 100% de conversão foi observada antes do fim da reação em 586 °C. Estas observações para Cu-Beta está de acordo com a análise de TPR-H_2, Figura 8, pois foi o catalisador que apresentou temperaturas mais baixas de redução das espécies de cobre em sua estrutura.

Co-Beta iniciou a conversão da acetonitrila em 360 °C e 50% do reagente convertido em produtos aconteceu a 400 °C e ao fim da reação em 600 °C foi averiguada, de acordo com a Figura 12, 98% de conversão de toda acetonitrila.

Figura 12. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta. Condições: 2,8% (v/v) de CH_3CN e 8,6 mg de metal na amostra.



O resultado de TPR-H_2, Figura 8, para Co-Beta, indicou pouco consumo de hidrogênio sob o pico em 250 °C e uma área um pouco maior (entre 400 – 530 °C) sob o pico a 469 °C onde praticamente se iniciou a conversão da acetonitrila para este catalisador, mostrando as poucas espécies reduzidas à temperatura mais baixa e que não obtiveram êxito na conversão da acetonitrila, comportamento previsto de acordo com os teores de cobalto mostrados pelos poucos picos e de baixa intensidade de Co_3O_4 encontrados por DRX na Figura 6. A análise de TPR-H_2 do Co_3O_4, Figura 7, mostrou que a área sob o pico a 400 °C foi atribuído à redução de espécies $Co^{2+} \rightarrow Co^0$, segundo Hu *et al.*, 2015, e que estão presentes nesta temperatura para Co-Beta, e se mostrou mais ativa na conversão da acetonitrila à temperatura mais alta. Este comportamento catalítico se confirma também pelo fato de as espécies de cobalto interagirem mais fortemente com o suporte e se reduzirem a alta temperatura.

No catalisador Fe-Beta, Figura 12, a conversão se iniciou a 367 °C e 50% de acetonitrila convertida foi observada a 445 °C e ao fim da temperatura de análise, 600 °C, foi convertida 84% de acetonitrila. Concomitante aos resultados de TPR-H_2 para Fe-Beta, Figura 8, este catalisador exibiu uma maior área de espécies reduzidas entre 400 e 600 °C, sob o pico em 515 °C, faixa de temperatura que

Fe-Beta apresentou melhores conversões para a acetonitrila. A redução de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{0}$ em FeO acontece a temperatura acima de 650 °C, de acordo com a Figura 8, e portanto não pode ser avaliada a atividade desses íons na SCC – CH_3CN neste trabalho onde a reação aconteceu na faixa de temperatura entre 100 – 600 °C. De acordo com os resultados apresentados, pode-se predizer que as espécies de Fe^{3+} na magnetita presente em Fe-Beta (Fe_3O_4), se mostraram mais ativas na oxidação da acetonitrila do que as nanopartículas de Fe_2O_3 na estrutura da zeólita beta. De acordo com o TPR-H_2 para Fe_2O_3, Figura 7, a redução de nanopartículas de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 ocorre a partir de 350 °C e a conversão da acetonitrila em Fe_2O_3 e Fe-Beta se iniciaram em 350 e 367 °C, respectivamente, afirmando mais uma vez que a espécie magnetita é mais ativa, em alta temperatura, na SCC – CH_3CN do que a espécie Fe_2O_3. As espécies de ferro também possuem maior interação com o suporte. Estas afirmações confirmam a baixa atividade catalítica para Fe_2O_3 e Fe-Beta.

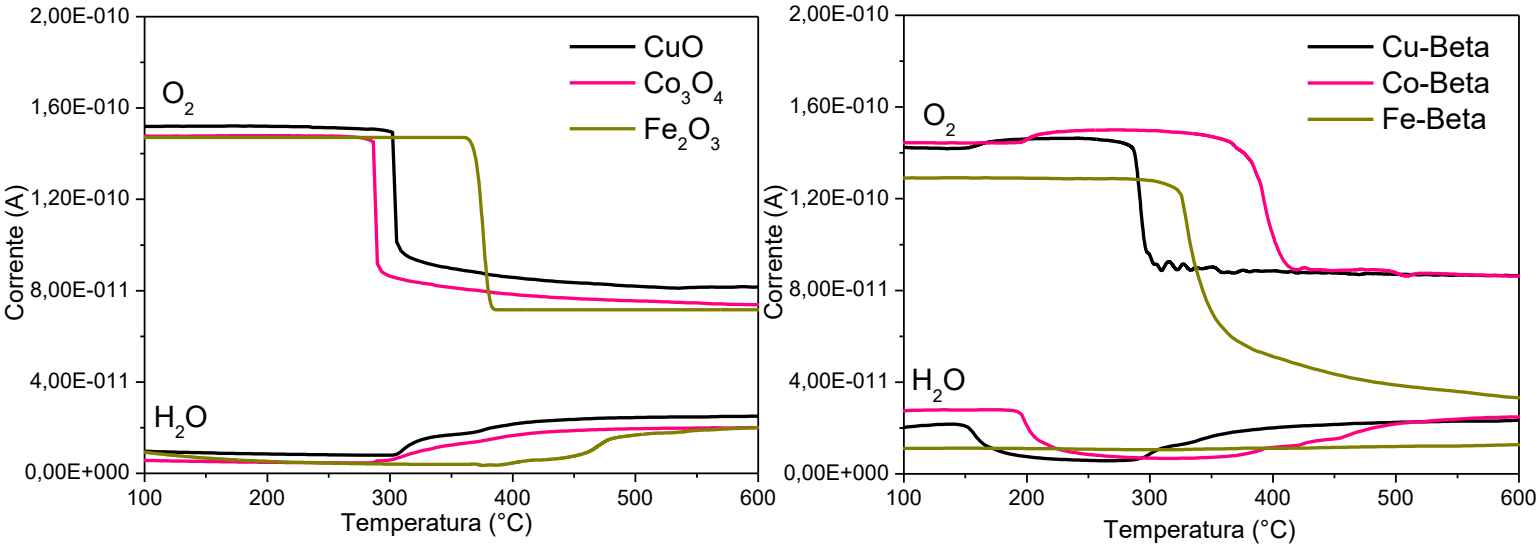
As curvas de conversão à acetonitrila ascenderam rapidamente pra Cu-Beta e Co-Beta a baixa temperatura, e entre 450 – 600 °C para estes catalisadores as curvas são praticamente constantes enquanto para Fe-Beta essa curva ainda se mostrava em ascendência.

Em resumo a ordem de atividade catalítica referente à conversão da acetonitrila pode ser escrita para: Cu-Beta>Co-Beta>Fe-Beta.

Na Figura 13 estão as curvas de consumo de oxigênio (O_2) e formação de água (H_2O) na combustão catalítica seletiva da acetonitrila para os catalisadores mássicos e zeolíticos. Ressalta que as curvas de consumo de O_2 ocorrem em temperaturas concomitantes ao início da conversão da acetonitrila, de acordo com as Figura 11 e Figura 12. Pode-se observar, também, que as temperaturas de início de consumo de O_2 são as mesmas temperaturas de início de formação de H_2O, produto típico das reações de combustão em compostos orgânicos.

Além de alta conversão para a acetonitrila, alto rendimento ao N_2 e CO_2 é requerido para escolha do catalisador ideal, devido à formação de outros possíveis subprodutos indesejáveis contendo nitrogênio N(NO, NO_2, HCN, N_2O e NH_3) na SCC – CH_3CN.

Figura 13. Correntes de consumo de O_2 e formação de H_2O na SCC-CH_3CN



Na Figura 14 estão apresentados os produtos contendo N(N_2, NO, NO_2, HCN e NH_3) e CO_2 formados na SCC-CH_3CN sobre os catalisadores (Cu, Co e Fe) – Óxidos e (Cu, Co e Fe) – Beta.

Nota-se, a partir das correntes, na Figura 14, maior formação ao N_2 nos catalisadores Cu-Beta, Co-Beta e Fe_2O_3, respectivamente. Cu-Beta e Co-Beta apresentaram valores próximos de corrente para formação de N_2, porém a formação deste se inicia primeiro sobre Cu-Beta em baixa temperatura e se mantém praticamente constante na faixa de temperatura entre 300 – 600 °C.

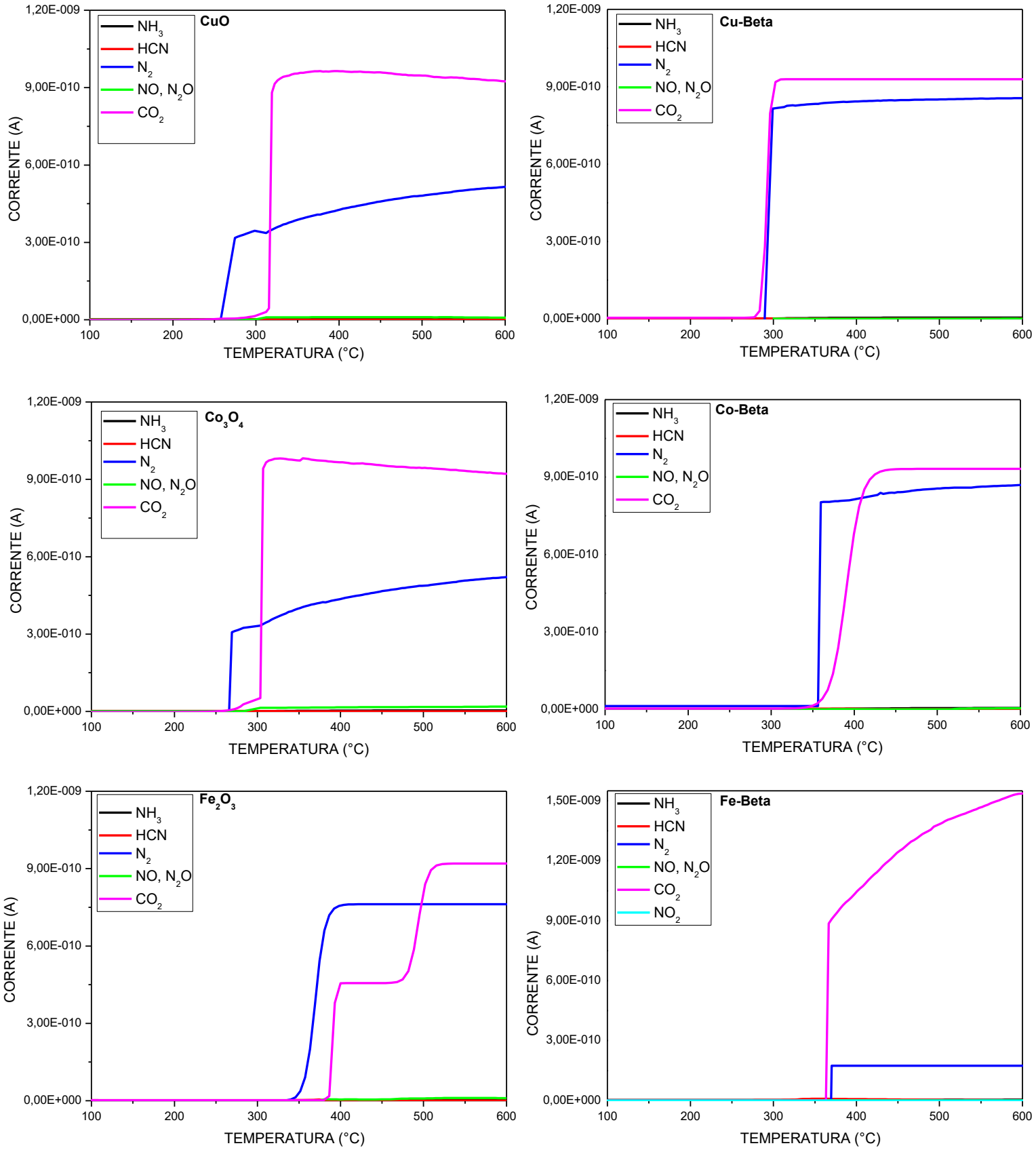
Contudo Cu-Beta se mostrou como o catalisador que apresentou uma maior formação à baixa temperatura na SCC – CH_3CN para o N_2, indicando que as espécies de cobre intercambiadas e outras espécies de cobre disperso na estrutura da zeólita beta, e que estão de acordo com as análises de DRX, TPR-H_2 e UV-VIS avaliadas para este catalisador e que exibiram uma melhor seletividade à formação do nitrogênio (N_2), e que pode ser atribuído à melhor característica deste metal na estrutura do suporte já que este possui propriedades melhoradas, como grande área específica a partir de poros tridimensionais, em relação ao CuO puro. Em seu trabalho, (ZHANG *et al.,* 2014), estudou os efeitos do metal cobre suportado em estrutura mesoporosa SBA-15 para SCC – CH_3CN, e obteve uma seletividade ao N_2 de 80% e 90% para CO_2 com 2% de cobre em SBA-15, mostrando que o metal cobre suportado em estruturas porosas tem se mostrado promissor para o tratamento das emissões da acetonitrila. Em outro trabalho, Liu *et al*., (2017)

estudou o mecanismo de formação de N_2 na oxidação catalítica seletiva para HCN e verificou que N_2 é gerado em três rotas distintas em sítios de Cu^+ na estrutura da zeólita beta: formação de NCO → formação de NO → formação de N_2, e estes compostos são gerados a partir da interação do radical CN proveniente da molécula do HCN com o catalisador. Mecanismo semelhante pode ser atribuído à SCC – CH_3CN pelo fato da acetonitrila também conter o radical CN que participa das reações para a formação de compostos nitrogenados.

A formação de CO_2, produto das reações de oxidação de compostos orgânicos, foi verificada e em baixa temperatura há maior conversão ao CO_2, de acordo com Figura 14, para Co_3O_4, CuO e Cu-Beta, respectivamente. À alta temperatura foi observada maior corrente do composto CO_2 para Fe-Beta, Co-Beta e Fe_2O_3, respectivamente. Concomitante com a formação do CO_2 (m/z = 44) outro produto que pode ser formado, na SCC – CH_3CN, o composto nitrogenado N_2O (óxido nitroso) que possui mesma massa molecular que o CO_2.

Outros subprodutos indesejáveis foram investigados na SCC – CH3CN (NO, NO_2, NH_3 e HCN) e estão ampliados na Figura 15. Apesar de detectada baixa corrente de formação destes subprodutos em relação ao N_2 e CO_2, pode-se destacar que os catalisadores mássicos se mostraram mais seletivos à formação do óxido nítrico (NO) e Co_3O_4 foi o catalisador que apresentou maior formação deste composto numa ampla faixa de temperatura, que se iniciou a 290 °C, apresentando um pico de maior formação a 600 °C, seguido de CuO onde a formação de NO se inicia a baixa temperatura (~300 °C) e se mantém praticamente constante durante toda extensão da reação, e posteriormente Fe_2O_3 que apresentou uma conversão mais significativa ao NO a uma faixa menor em alta temperatura, tendo um pico máximo deste subproduto a 540 °C. Juntamente com a formação de NO tem-se a formação da segunda massa deste composto que corresponde ao N_2O. Nos catalisadores Cu-Beta e Fe-Beta praticamente não houve formação de NO, observada maior formação para Co-Beta entre 500 – 600 °C, e está de acordo com a literatura, onde estes metais na estrutura da zeólita beta promovem a dissociação do NO (ZHANG *et al*., 2016).

Figura 14. Produtos formados na SCC-CH_3CN sobre os catalisadores CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta



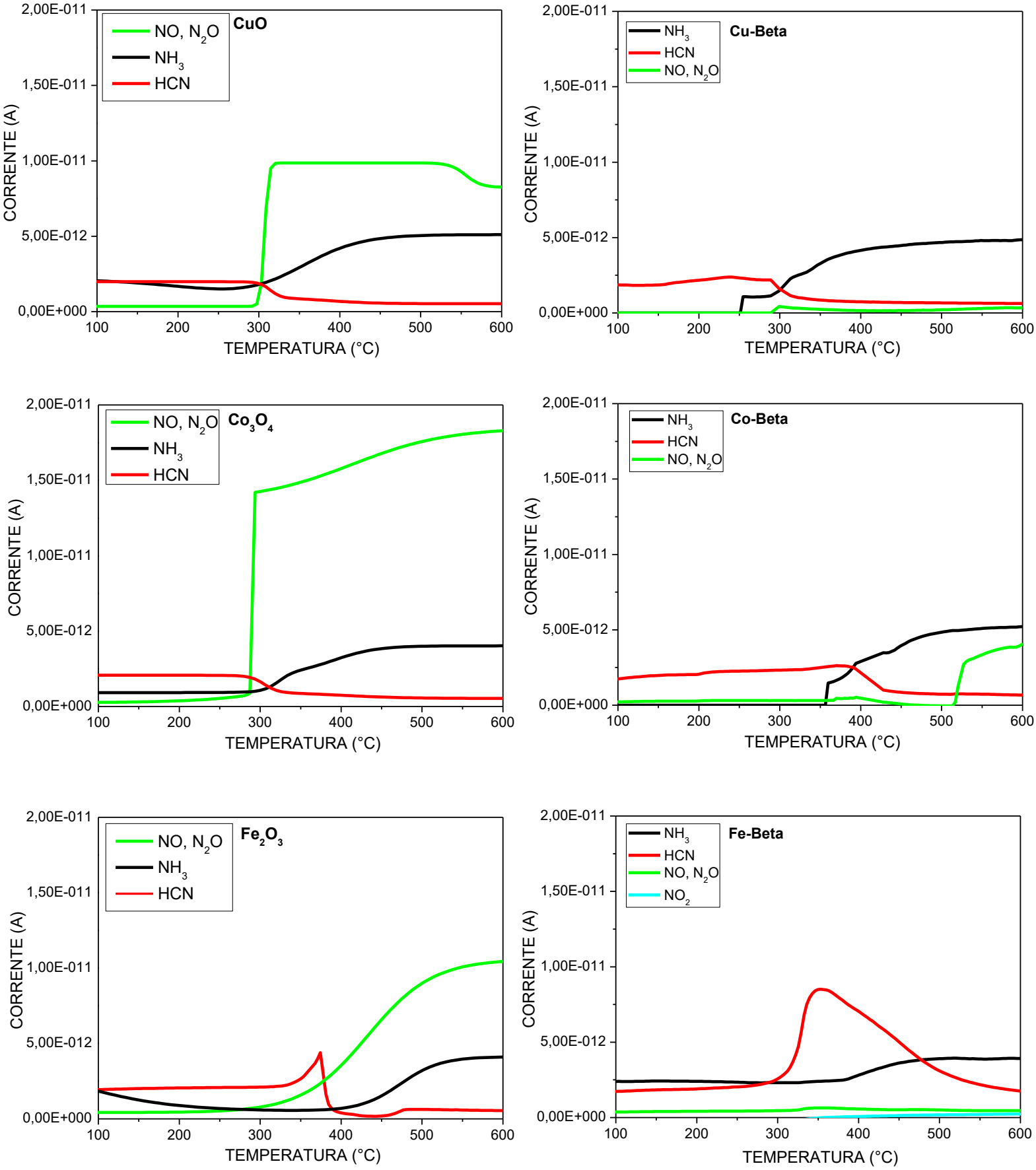
Em outro trabalho, Liu *et et al.,* (2017) propôs um mecanismo de formação do NO para a combustão catalítica seletiva do HCN sobre Cu-Beta e que pode ser uma boa aproximação para SCC – CH_3CN. Onde o radical NCO gerado pode ser adicionalmente oxidado, por um único atomo de oxigênio dissociado, em NO e CO. Posteriormente, como já mencionado, o NO gerado reage com o radical NCO produzindo N_2 e CO_2, e que foi sugerido como o mecanismo de formação de N_2 na SCC–CH_3CN . Estas afirmações estão de acordo com os resultados encontrados para o catalisador de Cu-Beta onde praticamente não foi detectada massa referente ao NO, e também pode explicar menor formação de N_2 em CuO, sugerindo que neste catalisador mássico o NO produzido, Figura 15, não foi convertido a N_2.

A decomposição da acetonitrila produz ácido cianídrico (HCN), que, em etapas sequenciais, reage produzindo o ácido ciânico (HCNO) que posteriormente é hidrolisado formando amônia (NH_3) (Equação 10) (KARAKAS e SEVINC, 2018).

$$\mathrm{HCNO} + \mathrm{H_2O} \Rightarrow \mathrm{NH_3} + \mathrm{CO_2}$$ Equação 10

Este mesmo mecanismo foi estudo em Cu-Beta para oxidação catalítica seletiva do HCN por Liu *et et al.,* (2017) onde foi observado que HCN, numa primeira rota, é oxidado a HCNO em três etapas através de espécies Cu^+ e $[Cu\text{-}O\text{-}Cu]^{2+}$. Na segunda rota da reação, HCNO é oxidado, em três etapas, gerando CO_2 e radical NH. E numa terceira rota de reação, o radical NH é hidrolisado, em cinco etapas, para produzir NH_3. Estes estudos podem ser sugeridos para a avaliação na SCC–CH_3CN já que a acetonitrila se assemelha quimicamente ao HCN por ter em sua estrutura o radical cianeto (CN). De acordo com os resultados obtidos por espectrofotometria de massas foi observada formação de ácido cianídrico (HCN), pela decomposição da acetonitrila, entre 100 – 300 °C para os catalisadores CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3.

Figura 15. Ampliação das correntes de NO, N_2O, NH_3 e HCN para os catalisadores CuO, Co_3O_4, Fe_2O_3, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta



Ao atingir a temperatura de início de conversão para acetonitrila, foi observado um pico máximo de formação de HCN (ainda que em baixas correntes), e que posteriormente valores desta corrente de formação de HCN foram descendendo enquanto, na mesma faixa de temperatura, houve formação de NH_3. Tais observações indicam que além do HCN ser formado pela decomposição da acetonitrila à baixas temperaturas, também foi formado nas temperaturas de conversão à acetonitrila. Fe_2O_3 foi o catalisador que exibiu maior formação do HCN numa faixa de temperatura mais ampla, com pico máximo de formação em 370 °C. CuO foi o catalisador onde houve maior formação de amônia numa curta faixa de temperatura (270 – 400 °C) e que se manteve praticamente constante entre 400 – 600 °C, indicando que, a partir da baixa formação de HCN para este catalisador, também houve formação de amônia proveniente da oxidação da acetonitrila na SCC – CH_3CN e não somente daquela proposta pela Equação 10.

Nos catalisadores de Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta também foi observada a formação do ácido cianídrico (HCN), e Fe-Beta se mostrou o catalisador com maior formação ao HCN na faixa de temperatura entre 100 – 600 °C, e alcançou um pico máximo de formação do composto HCN à 370 °C. Entretanto Cu-Beta também apresentou o mesmo comportamento que o catalisador CuO para formação da amônia, sendo Cu-Beta o catalisador que exibiu maior formação da amônia numa extensão mais ampla na SCC–CH_3CN (ainda que em baixa intensidade).

De todos os catalisadores avaliados neste trabalho, somente Fe-Beta exibiu baixa formação para o composto nitrogenado NO_2, conforme Figura 14.

6. Conclusão

A partir dos resultados de caracterização obtidos, pode-se concluir que além das trocas iônicas no suporte utilizado, houve também deposição de espécies de cobre, cobalto e ferro. Os resultados encontrados para os catalisadores de Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta exibiram a presença de espécies cobre, cobalto e ferro e que foram importantes na conversão e formação de produtos na SCC-CH_3CN. A presença dos metais em zeólita beta não alterou significativamente sua estrutura. Também os resultados de caracterização mostrados para os catalisadores de CuO, Co_3O_4 e Fe_2O_3 indicaram a presença de espécies de cobre, cobalto e ferro, respectivamente, e que também foram efetivas na SCC-CH_3CN.

De acordo com os resultados dos catalisadores, foram verificadas a presença de espécies de cobre, cobalto e ferro em suas estruturas, sendo as espécies de cobre em CuO e Cu-Beta redutíveis a temperatura mais baixa em relação aos catalisadores de cobalto e ferro. As análises de DRX mostraram que as espécies de cobalto e ferro interagem mais fortemente com o suporte.

Em relação à atividade catalítica pode-se concluir que apesar de Co_3O_4 ter apresentado melhor conversão em baixa temperatura, foi o catalisador que exibiu maior formação de NO, e que tanto CuO quanto Co_3O_4 converteram 100% da acetonitrila. Fe_2O_3 foi o catalisador com pior atividade catalítica a baixa temperatura além de ter exibido maior formação de HCN na extensão da reação. Cu-Beta foi o catalisador que exibiu melhor conversão à acetonitrila a baixa temperatura, atingindo 100% de conversão, e também foi o catalisador com maior formação de N_2 e CO_2 a baixa temperatura e que não apresentou formação expressiva de outros subprodutos indesejáveis. Co-Beta apresentou altas conversões em temperatura mais alta e conversão de 98% da acetonitrila, e foi o catalisador que apresentou maior formação de NO a alta temperatura. Fe-Beta exibiu pior atividade catalítica em baixa temperatura e foi o catalisador que apresentou maior formação de HCN durante toda a faixa de extensão da reação.

De uma forma geral, pode-se concluir que o suporte utilizado neste trabalho teve grande influência na atividade catalítica na SCC–CH_3CN, e que o metal cobre na zeólita beta se mostra promissor no tratamento das emissões da acetonitrila quando comparados com os outros catalisadores avaliados neste trabalho.

Sugestões para trabalhos futuros

Em continuidade a este trabalho, são sugeridas algumas propostas, como:

a) Quantificação dos produtos da reação
b) Avaliação de outros catalisadores como CeO_2 na SCC-CH_3CN
c) Avaliação da capacidade redox dos catalisadores na SCC-CH_3CN

Referências Bibliográficas

AFONSO, J.C.; PONTES, A.B.; SANTOS, E.S.; SOUSA, M.; AGUIAR. R.M. **Reciclagem Química De Zeólitas Comerciais Desativadas**. Química Nova, v. 27, n. 2, p. 315–319, 2004.

ALIHOSSEINI, M.; VAHEDPOUR, M.; YOUSEFIAN, M.; **New Trace Of Secondary Organic Aerosol From Oxidation Of Acetonitrile With Radical Hydroxyl**. Computational and Theoretical Chemistry, v. 1113, p. 72–81, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2017.04.019>.

ALVES, L. **Caracterização de Catalisadores por UV-Vis DRS**. Métodos, Processos e Técnicas. Unicamp. p. 1–22, 2001. Disponível em: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_catalis_uvvis.pdf. Acesso em: 02/2019.

BITURINI, N.F. **Avaliação De Catalisadores (Co, Fe)-ZSM-5 E (Co, Fe)-BETA Na Decomposição De Óxido Nitroso Na Presença De O2, CO2, H2O E CH4**. Dissertação de Mestrado. UFSJ, 2017.

BRACHT, F. **Acetonitrila**. Revista Virtual de Quimica, v. 3, n. 1, p. 51–52, 2011. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v3n1a06.pdf>. Acesso em: 04/2018.

BRITO, M. **Redução Catalítica Seletiva De Óxido Nítrico Por Amônia Sobre Catalisadores De Ferro E Titânio**. Dissertação de mestrado. UFBA, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/19114/1/Marina Menezes de Brito.pdf>. Acesso em: 02/2019.

CALDEIRA, V. **Síntese E Caracterização De Zeólita Beta Hierarquizada E Materiais Híbridos Micro-Mesoporosos Aplicados No Craqueamento De PEAD**. UFRN, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17784>. Acesso em 04/2018.

CARVALHO, D. **Preparação De Zeólita Beta Nanoestruturada Através Da Funcionalização De Sementes Com Organossilanos**. Dissertação de mestrado. UFBA, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufba.br:8080/ri/bitstream/ri/11727/1/Dissertação - Diego Rodrigues de Carvalho.pdf>. Acesso em: 11/2018.

CHEN, B.; LIU, N.; LIU, X.; ZHANG, R.; LI, YA.; LI, YI.; SUN, X. **Study On The Direct Decomposition Of Nitrous Oxide Over Fe-Beta Zeolites: From**

Experiment to Theory. Catalysis Today, v. 175, n. 1, p. 245–255, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.04.010.

CHEN, H.; SHEN. S.; CHEN, X.; KAWI, S. **Selective Catalytic Reduction Of No Over Co / Beta-Zeolite : Effects Of Synthesis Condition Of Beta-Zeolites , Co Precursor , Co Loading Method And Reductant.** Science Direct, v. 50, p. 37–47, 2004; doi: 10.1016/j.apcatb.2003.10.005.

CHENG, X.; SU, D.; WANG, Z.; MA, C. **Catalytic Reduction Of Nitrogen Oxide By Carbon Monoxide , Methane And Hydrogen Over Transition Metals Supported On BEA Zeolites. International Journal of Hydrogen Energy**. Science Direct, v. 43, n. 48, p. 21969–21981, 2018; doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.206.

COMANA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. **Resolução Nº 23, De 12 De Dezembro De 1996 Publicada No Dou Nº 13**. Diário Oficial da União. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1996_023.pdf>. Acesso em: 04/2018.

COSTA, A. **Modificação de Zeólitas com Trióxido de Tungstênio para Aplicações em Catálise e Adsorção**. Universidade de Brasília UNB, 2011. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/33540040.pdf>. Acesso em 11/2018.

DAMASCENO.L.S. **Catalisadores de Óxidos Metálicos Contendo Antimônio para a Produção da Acrilonitrila**. SALVADOR: [s.n.], 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/18833/1/Dissertação Laio Damasceno.pdf>. Acesso em 04/2018.

EURECAT. **Eureca**. Disponível em: <https://www.eurecat.com/>. Acesso em: 11/2018.

FERREIRA, R.; DEGER, C.A.; DAEMME, L.C.; NADOLNY, M.S. **Proposição De Uma Nova Metodologia Para Redução Do Uso De Acetonitrila Utilizada Em Ensaios Para Determinação Dos Aldeídos Presentes Nas Emissões Veiculares**. v. 1, 2014. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/engineeringproceedings/simea2014/88.pdf>. Acesso em 04/2018.

HU, H.; CAI, S.; LI, H.; HUANG, L; SHI, L.; ZHANG, D. **In Situ Drifts Investigation Of The Low-Temperature Reaction Mechanism Over Mn-Doped Co3O4 for the Selective Catalytic Reduction of NOx with NH3**. Physical Chemistry , 2015; doi:

10.1021/acs.jpcc.5b06057.

KARAKAS, G.; SEVINC, A. **Catalytic Oxidation Of Nitrogen Containing Compounds For Nitrogen Determination. Catalysis Today**, n. February, p. 0–1, 2018; doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.058.

KIM, J.; JENTYS, A.; MAIER, S.M.; LERCHER, J.A. **Characterization Of Fe-Exchanged BEA Zeolite Under NH3 Selective Catalytic Reduction Conditions**. Physical Chemistry, 2013; doi: 10.1021/jp309277n.

LEE, K.; KOSAKA, H.; SATO, S.; YOKOI, T.; CHOI, B.; KIM, D. **Effects Of Cu Loading And Zeolite Topology On The Selective Catalytic Reduction With C3H6 Over Cu / Zeolite Catalysts**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 72, p. 73–86, 2019; doi: 10.1016/j.jiec.2018.12.005.

LIU, N.; SHI, D.; ZHANG, R.; LI, Y.; CHEN, B. **Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites**. Catalysis Today, n. February, p. 0–1, 2018. doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.054.

LIU, N.; YUAN, X.; ZHANG, R.; LI, Y.; CHEN, B. **Mechanistic Insight Into Selective Catalytic Combustion Of HCN Over Cu-BEA: Influence Of Different Active Center Structures.** Physical Chemistry , v. 19, n. 35, 2017; doi: 10.1039/c7cp04604a

LIU, N.; ZHANG, R.; CHEN, B.; LI, Y.; LI, YIN. **Comparative Study On The Direct Decomposition Of Nitrous Oxide Over M (Fe, Co, Cu)-BEA Zeolites.** Journal of Catalysis, v. 294, p. 99–112, 2012; doi: 10.1016/j.jcat.2012.07.008.

LONGATI, A.; FERREIRA, W.; QUINTAO, C.M.F.; MALONCY, M.L.; BATISTA, M.S. **Conversão Química De No E Co Sobre Catalisadores À Base De Óxidos De Cobalto Ou De Ferro.** Quimica Nova, v. 37, n. 2, p. 221–225, 2014. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v37n2a05.pdf>. Acesso em: 04/2018.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9ª. [s.l.: s.n.], 2013.

PERGHER, S. **Síntese de Zeólitas : Estudos de Casos.** 2015. Disponível em: <http://www.quimica.ufrn.br/quimica/download/SinteseZeolitasCOMPLETO.pdf>. Acesso em: 04/2018.

RAGA-BLANCH, N.; PALOMARES, A.E.; TRIGUERO-MARTINEZ, J.; VALENCIA, S. **Cu And Co Modified Beta Zeolite Catalysts For The Trichloroethylene Oxidation.** Applied Catalysis B, Environmental, v. 187, p. 90–97, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.029>. Acesso em: 02/2019.

RUTKOWSKA, M.; PIWOWARSKA, Z.; MICEK, E.; CHMIELARZ, L. **Hierarchical Fe- , Cu- And Co-Beta Zeolites Obtained By Mesotemplate-Free Method . Part I : Synthesis And Catalytic Activity In N2O Decomposition**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 209, p. 54–65, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.011>. Acesso em 02/2019.

SAID, A.E.A; EL-WAHAB, M.; GODA, M.N. **Synthesis And Characterization Of Pure And (Ce , Zr , Ag) Doped Mesoporous Cuo-Fe2O3 As Highly Efficient And Stable Nanocatalysts For CO Oxidation At Low Temperature.** Applied Surface Science, v. 390, p. 649–665, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.114>. Acesso em: 02/2019.

SHAFAZILA, T.; SAHARUDDIN, T.; SAMSURI, A.; SALLEH, F.; OTHAMAN, R.; BIN, M. **Studies On Reduction Of Chromium Doped Iron Oxide Catalyst Using Hydrogen And Various Concentration Of Carbon Monoxide. International** Journal of Hydrogen Energy, v. 42, n. 14, p. 9077–9086, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.151>. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.151.

SILVESTRE, A.; VIEIRA, E.; BARRETO, L. **Importância Das Zeólitas Na Indústria Do Petróleo E No Craqueamento Em Leito Fluidizado (FCC).** Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, p. 63–75, 2012. Disponível em: <http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/view/2396> . Acesso em: 11/2018.

TOXNET. **U.S. National Library of Medicine**. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+75-05-8>. Acesso em: 04/2018.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; TILYABAEV, Z. **Methanol Synthesis From The Catalytic Hydrogenation Of CO 2 Over Cuo – Zno Supported On Aluminum And Silicon Oxides**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 78, p. 416–422, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.049>. Acesso em: 01/2019.

WANG, H.; XU, R.; JIN, Y.; ZHANG, R. **Zeolite Structure Effects On Cu Active Center , SCR Performance And Stability Of Cu-Zeolite Catalysts**. Catalysis Today, n. December 2017, p. 0–1, 2018; doi: 10.1016/j.cattod.2018.04.035.

XING, X.; LI, N.; SUN, Y.; WANG, G.; CHENG, J.; HAO, Z. **Selective Catalytic**

Oxidation Of N- Butylamine Over Cu-Zeolite Catalysts. Catalysis Today N. December, P. 1–8, 2018. doi: 10.1016/j.cattod.2018.12.001.

ZHANG, F.; LI. X.; ZHAO, Q.; ZHANG, Q.; TADÉ. M.; LIU. S. **Fabrication of α-Fe2O3/In2O3 composite hollow microspheres : A novel hybrid photocatalyst for toluene degradation under visible light.** Journal Of Colloid And Interface Science, v. 457, p. 18–26, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.008>. Acesso em 03/2019.

ZHANG, Q.; WANG, H.; NING, P.; SONG, Z.; LIU, X.; DUAN, Y. **In Situ Drifts Studies On Cuo-Fe 2 O 3 Catalysts For Low Temperature Selective Catalytic Oxidation Of Ammonia To Nitrogen**. Applied Surface Science, v. 419, p. 733–743, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.056>. Acesso em: 02/2019.

ZHANG, R.; LIU, N.; LEI, Z.; CHEN, B. **Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases toward N2 over Zeolite Catalysts.** Chemical Reviews, v. 116, n. 6, p. 3658–3721, 2016. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00474.

ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CHEN, B.; WU, L.; WU, LI.; YANG, W. **Catalytic Purification Of Acrylonitrile-Containing Exhaust Gases From Petrochemical Industry By Metal-Doped Mesoporous Zeolites.** Catalysis Today, v. 258, p. 17–27, 2015. doi: 10.1016/j.cattod.2015.03.021.

ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CAO, YU.; CHEN, B. **Mesoporous SBA-15 Promoted By 3d-Transition And Noble Metals For Catalytic Combustion Of Acetonitrile**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 146, p. 79–93, 2014. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.03.028.