

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COMBUSTÃO DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu ou Ce)-ÓXIDO e (CuO ou CeO₂)-BETA

EDUARDO ZANITTI ÁVILA COUTO

OURO BRANCO - MG 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO ZANITTI ÁVILA COUTO

COMBUSTÃO DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu ou Ce)-ÓXIDO e (CuO ou CeO₂)-BETA

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

> ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO – MG 2022

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)

C871c	Couto, Eduardo Zanitti Avila. COMBUSTÃO DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu ou Ce) - ÓXIDO e (CuO ou CeO2) - BETA / Eduardo Zanitti Avila Couto ; orientador Marcelo da Silva Batista Ouro Branco, 2022. 41 p.
	Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.
	 Estudo da oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila visando a diminuição da emissão de poluentes atmosféricos e gasto energético I. da Silva Batista, Marcelo, orient. II. Título.

21/03/2022 17:43

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=655624



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 16 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.007428/2022-16

Ouro Branco-MG, 05 de março de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EDUARDO ZANITTI ÁVILA COUTO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 05 DE MARÇO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 08/03/2022 00:56) JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO COORDENADOR DE CURSO - TITULAR PPGEQ (13.13) Matrícula: 1759475 (Assinado digitalmente em 05/03/2022 18:23) MARCELO DA SILVA BATISTA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR COENQ (12.57) Matrícula: 1435340

(Assinado digitalmente em 05/03/2022 22:52) ANDRÉ GUSTAVO SATO ASSINANTE EXTERNO CPF: 259.423.028-63

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 16, ano: 2022, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 05/03/2022 e o código de verificação: 3a6721f4b3

Dedico este trabalho a toda minha família e a minha namorada que me apoiaram em toda essa trajetória

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Elaine e Carlos, que me ensinaram a perseverar sempre, correr atras dos meus objetivos e nunca desistir, que no final valerá a pena. Meus exemplos de companheirismo e responsabilidade.

Às minha irmãs Bárbara e Lívia, que estavam sempre ao meu lado durante todo o processo, me motivando e amparando nos momentos difíceis.

Também agradeço a minha namorada Ana Júlia que esteve ao meu lado durante todo o período, sendo minha melhor amiga, confidente, e dando suporte emocional.

Aos membros da "república 69" pela amizade e momentos de descontração.

Em especial ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista, muito obrigado por todos os ensinamentos. Esteve sempre em prontidão para sanar as minhas dúvidas e contribuir com a pesquisa.

Ao Henrique que me auxiliou na realização de alguns testes, muito obrigado, sem ele esse trabalho não seria possível.

Aos membros da banca examinadora, tanto de qualificação quanto de defesa, pelas indicações de melhoria no trabalho.

Á todos os professores da Pós-Graduação em engenharia química pelos ensinamentos durante todo o período.

Agradeço também a todo o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

E, finalmente a todos que contribuíram direta ou indiretamente para essa conquista, muito obrigado.

À CAPES:

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

RESUMO

A emissão da acrilonitrila resultante da sua produção gera graves problemas ambientais e consequentemente à saúde humana. A oxidação catalítica seletiva vem mostrando ser um método pertinente para a solução desse problema, sendo mais eficiente que a combustão convencional. Esse método consiste na utilização de catalisadores capazes de diminuir a energia de ativação da reação e selecionar o produto desejado, minimizando ao máximo os danos causados no processo. Neste trabalho foram utilizados os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA na oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila com o objetivo de diminuir a temperatura de operação (<800°C) e mitigar os danos ambientais obtendo seletivamente os produtos CO₂ e N₂. Os catalisadores mássicos de CuO e CeO₂ foram obtidos de forma comercial, enquanto que os suportados (CuO-BETA e CeO₂-BETA) foram preparados pelo método de impregnação incipiente. Posteriormente, os quatro catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de DRX, RTP-H₂ e espectroscopia no UV-Vis (com exceção do CeO₂-BETA). Os resultados de DRX mostraram picos característicos dos óxidos de cobre (CuO) e de cério (CeO₂) nos catalisadores mássicos, porém nos suportados, devido à alta dispersão no suporte, não foi possível identificar os picos. A adição de CuO e CeO₂ ao suporte pelo método de impregnação incipiente não alterou a morfologia da zeólita BETA. Os perfis de RTP-H₂ indicaram que o óxido de cobre suportado na zeólita BETA levou à uma leve diminuição da temperatura de redução das espécies de cobre, enquanto que para os catalisadores de cério, a utilização do suporte elevou a temperatura dos picos de redução. As análises de espectroscopia no UV-Vis identificaram a presença dos íons Cu2+, [Cu-O-Cu]2+ e Ce4+, além de nanopartículas de CuO no catalisador CuO-BETA. Os ensaios catalíticos mostraram que os catalisadores apresentam boa atividade para a oxidação catalítica seletiva de acrilonitrila, ocasionando em diminuição significativa da temperatura de reação, sendo o CeO2 o mais promissor dentre todos eles por apresentar menor temperatura de reação e maior seletividade para formação de $N_2 e CO_2$.

ABSTRACT

The emission of acrylonitrile resulting from its production generates serious environmental problems and consequently to human health. Selective catalytic oxidation has been shown to be a relevant method for solving this problem, being more efficient than conventional combustion. This method consists of the use of catalysts capable of reducing the activation energy of the reaction and selecting the desired product, minimizing as much damage as possible to the damage caused in the process. In this work, CuO, CeO₂, CuO-BETA and CeO₂-BETA catalysts were used in the selective catalytic oxidation of acrylonitrile in order to decrease the operating temperature (<800°C) and mitigate environmental damage by selectively obtaining CO₂ and N₂ products. The catalysts of CuO and CeO₂ were obtained commercially while the supported ones (CuO-BETA e CeO₂-BETA) were prepared by the incipient impregnation method. Subsequently, the four catalysts were characterized by XRD, TPR-H₂ and UV-VIS spectroscopy techniques (with the exception of CeO₂-BETA). The XRD results showed characteristic peaks of copper oxides (CuO) and cerium oxides (CeO₂) in the catalysts, but in the supported ones, due to the high dispersion in the support, it was not possible to identify the peaks. The addition of these oxides to the support by the incipient impregnation method did not modify the zeolite's-BETA morphology. TPR-H₂ profiles indicated that the copper oxide supported in zeolite-BETA led to a slight decrease in the reduction temperature of copper species, while for cerium catalysts, the use of the support raised the temperature of the reduction peaks. UV-Vis spectroscopy analyses identified the presence of Cu²⁺ ions, [Cu-O-Cu]²⁺ and Ce⁴⁺, as well as CuO nanoparticles in the CuO-BETA catalyst. The catalytic tests showed that the catalysts present good activity for selective catalytic oxidation of acrylonitrile, causing a significant decrease in reaction temperature. The CeO₂ showed to be the most promising catalyst among them for presenting lower reaction temperature and higher selectivity for N2 and CO₂ formation.

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	iv
1 - INTRODUÇÃO	5
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 - Acrilonitrila	7
2.2 – Zeólita BETA (BEA)	10
2.3 - Oxidação catalítica seletiva (OCS) de nitrilas	13
2.3.1 - Catalisador a base de cobre	14
2.3.2 - Catalisador a base de cério	16
2.4 - Justificativa	17
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 - Preparo dos catalisadores	18
3.2 - Caracterização dos catalisadores	18
3.2.1 - Difratometria de Raios X (DRX)	19
3.2.2 - Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)	20
3.2.3 - Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-vi (UV-VIS)	sível 20
3.3 - Testes catalíticos	21
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 - Difratometria de raios X	22
4.2 - Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H2)	24
4.3 - Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visív VIS)	/el (UV- 27
4.4 - Testes catalíticos	28
5 - CONCLUSÂO	35
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da acrilonitrila7
Figura 2. Produção e estimativa mundial de acrilonitrila Adaptado de (IGTPAN, 2020)
Figura 3. Ilustração esquemática das estruturas polimórficas(a) A (tetragonal) e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção periódicas da zeólita Beta: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b (visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior) (CARVALHO, 2012)
Figura 4. Perspectiva da Zeólita BETA sob diferentes planos. Adaptado (BÁRCIA et al., 2005)
Figura 5. Difratometria de raios X dos catalisadores CuO, CuO-BETA, CeO ₂ ,
CeO ₂ -BETA e H-BETA
Figura 6. Perfis de curvas de RTP-H2 para os catalisadores de CuO e CuO- BETA
Figura 7. Perfis de curvas de RTP $-H_2$ para os catalisadores CeO ₂ e CeO ₂ - BETA
Figura 8. Espectros de UV-Vis para CeO ₂ , CuO e CuO-BETA 28
Figura 9. Conversão de acrilonitrila sobre os catalisadores CuO, CeO ₂ , CuO- BETA e CeO ₂ -BETA
Figura 10. Consumo de O ₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CuO
Figura 11. Consumo de O ₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CeO ₂
Figura 12. Consumo de O ₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CuO-BETA
Figura 13. Consumo de O ₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CeO ₂ -BETA

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites de percepção e toxidade de alguns compostos odoríferos(Base Molar) Adaptado de (SCHIRMER, 2004)	9
Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares	
Adaptado (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)	11
Tabela 3. Tamanho médio dos cristais dos catalisadores mássicos, zeólita BETA e catalisadores suportados	. 24
Tabela 4. Áreas dos picos de RTP-H ₂ para os catalisadores CeO ₂ e CeO ₂ - BETA	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BEA Sigla para estrutura da zeólita BETA
- CONV Compostos orgânicos nitrogenados voláteis
- DRX Difratometria de raios X
- RTP-H₂ Redução com hidrogênio à temperatura programada

UV-Vis - Sigla usada para denominar o método espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível.

- OCS Oxidação catalítica seletiva
- COVs Compostos orgânicos voláteis
- CCS Combustão Catalítica Seletiva
- CCS/C2H3CN Combustão Catalítica Seletiva de Acrilonitrila
- CT Combustão Térmica
- IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada
- m/z Razão massa/carga
- TC Transferência de Carga
- TCLM Transferência de carga ligante-metal

1 - INTRODUÇÃO

A acrilonitrila foi primeiramente relatada pelo químico francês Charles Moureu em 1893 e o método mais utilizado para a sua obtenção é a amoxidação catalítica do propileno, rota desenvolvida pela *Standard Oil of Ohio,* dando o nome ao processo de SOHIO. Quase 5 milhões de toneladas de acrilonitrila são produzidas mundialmente devido à sua alta aplicabilidade, sendo a fabricação de fibras acrílicas responsável por 33% do seu consumo além de sua utilização na produção de plástico ABS e Poliacrilamida (IGTPAN, 2020).

O tratamento da emissão de compostos provenientes da produção da acrilonitrila se faz cada vez mais necessária e urgente devido à formação de compostos orgânicos nitrogenados voláteis (CONV) que, além de prejudicar o meio ambiente, possuem propriedades carcinogênicas. Com meia vida estimada de 2 a 3 dias, maior que a do formaldeído e benzeno, a sua liberação de CONV no meio ambiente se torna ainda mais preocupante. Atualmente a combustão de CONV vem sendo utilizada para minimizar esse problema (LIU *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2016; ZHANG, R. *et al.*, 2016). No entanto, a incineração da acrilonitrila exige temperaturas acima de 800°C e pode gerar poluição secundária como a formação de NO_x, além da liberação de ácido cianídrico na atmosfera (NANBA *et al.*, 2004). Como alternativa, catalisadores capazes de realizar a combustão seletiva de acrilonitrila vêm sendo estudados para diminuir a temperatura de operação com redução de gasto energético e, ainda, promover a formação preferencial de N₂, CO₂ e H₂O.

Catalisadores a base de óxido de cobre vem sendo amplamente estudados para a combustão seletiva da acrilonitrila promovendo diminuição da temperatura da reação e seletividade para produção de N₂, enquanto o óxido de cério é muito utilizado como catalisador automotivo e, não foram encontrados estudos de CeO₂ na combustão da acrilonitrila. O óxido de cobre suportado em zeólitas tem se destacado como catalisador na combustão da acrilonitrila por apresentar maior seletividade a N₂. A zeólita BETA é uma boa candidata como suporte dos catalisadores por possuir uma ampla abertura dos poros, elevada área superficial e sistema de canais tridimensionais, além disso, poucos estudos são encontrados usando essa zeólita (LONGATI et al, 2014).

<u>Objetivos</u>

Objetivo Geral

Diante do exposto, o objetivo desse trabalho foi estudar catalisadores de CuO e CeO₂ mássicos e suportados em zeólita BETA na reação de oxidação seletiva de acrilonitrila, visando diminuir a temperatura de operação (<800°C) e mitigar os danos ambientais obtendo seletivamente os produtos CO₂ e N₂.

Objetivos Específicos

Preparar catalisadores suportados contendo aproximadamente 5%m/m de CuO e CeO₂;

Caracterizar os catalisadores por difratometria de raios X (DRX), redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂) e espectroscopia no UV-Vis, visando relacionar a estrutura do catalisador com a performance catalítica;

Avaliar a atividade dos catalisadores e os produtos formados na oxidação seletiva de acrilonitrila.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Acrilonitrila

A acrilonitrila é uma substância química com fórmula molecular C₃H₃N. Na Figura 1 é apresentada sua estrutura molecular constituída de um grupo nitrila ligado a um grupo vinil.





Fonte: Pessoal

A reação de amoxidação do propileno (1) para produção de acrilonitrila foi primeiramente desenvolvida pela SOHIO no início da década de 60, e se tornou o processo responsável por milhões de toneladas anuais desse material no mercado.

$$CH_3CN = CH_2 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{Cat.}{400-460^\circ C} CH_2 = CHCN + 3H_2O$$
 (1)

Esse composto é um dos monômeros mais utilizados na indústria química, sendo produzidos mais de 6,3 milhões de toneladas anualmente. É um dos principais produtos para produção de fibras de poliacrilonitrila e carbono, além de resinas ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) e SAN (acrilonitrila-estireno) (IGTPAN, 2020). A Figura 2 mostra os maiores produtores mundiais de acrilonitrila.



Figura 2 – Produção e estimativa mundial de acrilonitrila

Na Figura 2 pode-se observar que a capacidade mundial total de produção de acrilonitrila é de mais de 7 milhões de toneladas, sendo a China responsável por quase 30% de toda produção. A produção de acrilonitrila através da amoxidação do propeno tem como subprodutos: ácido cianídrico, acetonitrila, acroleína, dióxido de carbono e monóxido de carbono que podem ser prejudiciais ao ser humano. A acrilonitrila pode causar dano ao contato direto com a pele ou mucosa, além de ser comprovadamente cancerígena. Caso entre no organismo, grupos cianeto podem se ligar a enzimas responsáveis pela respiração impedindo que façam a sua função de forma adequada (KARP *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2016).

Fonte: Adaptado (IGTPAN, 2020)

A Tabela 1 mostra os limites de percepção pelo odor e toxidade de diferentes compostos.

Composto	Limite de Toxidade (ppm)	Limite de percepção (ppm)
Acetaldeído	78,0	0,21
Ácido Acético	8	1
Ácido clorídrico	4	10
Ácido sulfídrico	8	0,00047
Acrilonitrila	16	21,4
Amoníaco	20	46,8
Anilina	4	1
Benzeno	10	4,68
Cloro	0,08	0,314
Fenol	4	0,047

Tabela 1 - Limites de percepção e toxidade de alguns compostos odoríferos (Base Molar)

Fonte: Adaptado (SCHIRMER, 2004)

Na Tabela 1 pode-se observar que compostos como benzeno e fenol, amplamente conhecidos pela sua toxidade ao ser humano, possuem um limite de percepção ao odor muito abaixo ao de toxidade, ou seja, é perceptível a presença desse composto no ar antes que seja tóxico ao organismo, enquanto a acrilonitrila tem um limite de percepção ao odor acima do limite de toxidade, tornando-a ainda mais perigosa, pois no momento em que for possível perceber pelo odor a presença deste composto no ar, o organismo já está sendo intoxicado pela substância.

Devido aos problemas que a emissão de gases proveniente da produção de acrilonitrila pode causar ao ser humano, o estudo sobre o seu tratamento vem se tornando cada vez mais importante. A incineração pode ser uma solução para esse problema, contudo a temperatura exigida para esse processo é acima de 800°C, necessitando de uma demanda enérgica muito grande para essa operação. Além disso, esse procedimento pode ocasionar poluição secundária por meio da emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) no ar. A utilização de

catalisadores se mostra interessante, possibilitando a diminuição da temperatura de operação no processo de combustão, além de promover seletividade para a formação de CO₂ e N₂ que são menos prejudiciais ao meio ambiente (ZHANG, R. *et al.*, 2016).

2.2 – Zeólita BETA (BEA)

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de estrutura aberta, formada por tetraedros de do tipo TO₄ (T = Si e Al) interligados por átomos de oxigênio formando uma rede tridimensional de canais e cavidades de dimensões moleculares (SILVESTRE, VIEIRA, BARRETO, 2012). O conceito de peneira molecular foi criado por McBain no ano de 1932, definição atribuída a sólidos porosos capazes de adsorver as moléculas de maneira seletiva. Há quase cinco décadas as zeólitas começaram a ser utilizadas como catalisadores para variadas reações químicas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001) e seus estudos vêm crescendo e se mostrando promissores.

As diferentes estruturas das zeólitas permitem que sejam classificadas segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) com um código de 3 letras. A Tabela 2 relaciona o diâmetro do poro com seu nome, símbolo estrutural, dimensionalidade e maior molécula adsorvida.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (nm)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*
Pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	3
	0,53 X 0,56	TS-1, ZSM-5	MFI	3
Médio	0,39 X 0,63	AIPO-11	AEL	1
	0,55 X 0,62	ZSM-12	MTW	1
	0,73	AIPO-5	AFI	1
Grande	0,74	Zeólita X,Y	FAU	3
	~0,6 X ~0,7	Zeólita β	BEA	3
	0,79 X 0,87	AIPO-8	AET	1
Supergrande	1,21	VPI-5	VFI	1
	1,32 X 0,4	Cloverita	CLO	3
Mesoporoso	1,5 - 10	MCM-41	-	1

Tabela 2 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares

* Dimensionalidade 1 = Canais unidirecionais, 2 = Canais cruzados, 3 = Canais nas três dimensões

Fonte: Adaptado (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

Dentre as diversas zeólitas existentes, a BETA se destaca por suas características estruturais, e propriedades particulares.

A zeólita BETA (BEA) foi primeiramente estudada em 1967, e por muitos anos foi a única zeólita conhecida por possuir grandes poros compostos por anéis de 12 membros formando uma estrutura tetraédrica (CALDEIRA, 2013; CAMBLOR *et al.*, 2001).

Esse material é classificado como microporoso, apresentando poros grandes com diâmetro médio entre 0,6 e 0,7nm (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), além de sítios ácidos de concentração variável, muito útil para reações catalíticas (DE JESUS, 2016). Este material vem sendo amplamente estudado devido à sua estabilidade térmica e hidrotérmica, porém pode ocorrer o fenômeno de desativação decorrente da deposição de coque, que obstruem os canais microporoso e envenenam os sítios ativos. As unidades periódicas de construção da BEA são formadas por quatro anéis de seis membros ou 8 anéis de 5 membros que se conectam de duas maneiras, formando os polimorfos A e B mostrados na Figura 3 (CARVALHO, 2012).

Figura 3 – Ilustração esquemática das estruturas polimórficas(a) A (tetragonal)
e (b) B (monoclínica) e Ilustração esquemática das unidades de construção
periódicas da zeólita BETA: (c) ao longo do eixo c e (d) ao longo do eixo b
(visão superior); ao longo do eixo a (visão inferior)



Fonte: (CARVALHO, 2012)

As unidades de construção da zeólita BETA se conectam por meio das faces pentagonais para formar cadeias ao longo da direção [001] e completam um plano estrutural através de ciclos de 4 membros (CALDEIRA, 2013). A BEA possui canais retos com abertura de 0,67nm x 0,67nm e canais tortuosos de 0,56nm x 0,56nm formando sua rede tridimensional como mostra a Figura 4 (MIGNONI, 2012).



Figura 4 – Perspectiva da zeólita BETA sob diferentes planos

Fonte: Adaptado (BÁRCIA et al., 2005)

2.3 - Oxidação catalítica seletiva (OCS) de nitrilas

A OCS de nitrilas se faz necessária para redução dos impactos ambientais provenientes da poluição secundaria ocasionada pela emissão de óxidos de nitrogênio na atmosfera, além de diminuir a temperatura de reação tornando o processo mais eficiente. Estudos envolvendo diversos catalisadores nessas reações vêm sendo realizados ao longo dos anos para estipular os catalisadores com melhor atividade e seletividade, assim como as melhores condições de trabalho para a realização do procedimento.

Catalisadores a base de metais nobres como Pt, Pd e Rh inicialmente se mostraram promissores devido à sua atividade em baixa temperatura, porém o custo desses catalisadores e a formação de N₂O os tornaram inviáveis. Por outro lado, catalisadores a base de óxido de cobre suportado em peneiras moleculares (SBA-15, SBA-16, KIT-6) ou titânio se mostraram promissores para catalisar a combustão seletiva de nitrilas. O sítio ativo do catalisador identificado como Cu²⁺ mostrou alta atividade e seletividade para formação de N₂ na combustão da acrilonitrila utilizando Cu/ZSM-5 (ZHANG, R. *et al.*, 2015).

Alguns autores realizaram pesquisas relacionadas a oxidação seletiva de acrilonitrila utilizando como catalisadores vários componentes metálicos (Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pd, Ag, Pt) suportados em diferentes óxidos metálicos (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MgO₂) e zeólita ZSM-5 (NANBA *et al.*, 2004). O catalisador Cu-ZSM-5 se mostrou mais promissor com 100% de conversão à temperaturas acima de 350°C e uma seletividade de aproximadamente 80% para N₂, diminuindo a formação de moléculas de NO_x no processo.

2.3.1 - Catalisador a base de cobre

Um estudo envolvendo a combustão seletiva da acrilonitrila mostrou resultados interessantes. Testes catalíticos foram efetuados comparando variados catalisadores de óxido cobre suportados em diferentes zeólitas microporosas (ZSM-5, MCM-49, MCM-22, BETA e Y), utilizando um reator de leito fixo de quartzo com aproximadamente 0,15g de catalisador. Resultados mostraram que o CuO-ZSM-5 e CuO-MCM-49 obtiveram maior conversão dentre os demais, com T₉₀ = 325°C enquanto o CuO-BETA mostrou menor porém também eficiente conversão de T₉₀ = 440°C (LIU *et al.*, 2019).

Além da conversão, a seletividade também é uma característica importante a ser avaliada, devido aos poluentes provenientes da combustão da acrilonitrila. O Cu-ZSM-5 demonstrou ser o melhor catalisador, produzindo 100% de N₂ a temperaturas superiores à 400°C, porém o Cu-MCM-49 e Cu-MCM-22, apesar da elevada conversão, apresentaram formação significante de NO e NO₂ tendo produzidos 80% de N₂. O catalisador Cu-BETA formou 100% de N₂ a temperaturas acima de 450°C, e apesar de apresentar menores conversões, se mostrou um bom candidato juntamente com o Cu-ZSM-5 devido à sua seletividade (LIU *et al.*, 2019).

A adição de metais de transição como Ce e Fe em catalisadores a base de cobre também tem mostrado grande melhora da atividade catalítica, o que pode ser atribuída à mudança na capacidade de redução e oxidação da superfície, além de sua acidez, ambas características consequentes da interação entre Cu, Fe e Ce (DU *et al.*, 2019).

Vários pesquisadores investigaram a atividade e seletividade do catalisador Cu-UZM-9 na reação de combustão seletiva da acrilonitrila. Diferentes catalisadores foram sintetizados com variadas porcentagem em massa de Cu (1,5-6,5-9,0 e 11,5) e caracterizados por difratometria de Raios X. A fase de óxido de cobre não foi detectada nos três catalisadores com menores proporções de cobre 1,5-6,5-9,0 %m, o que pode ser explicado por uma dispersão mais uniforme do CuO pelos canais do catalisador. No entanto, o pico indicado no difratograma aponta a presença de CuO na superfície do catalisador Cu-11,5. A zeólita está contida em todos os catalisadores devido à presença dos picos correspondes aos padrões de difração expressos na literatura (WEI *et al.*, 2020). Teste catalíticos foram realizados a fim de avaliar a conversão e a seletividade dos catalisadores Cu-UZM-9 e apresentaram resultados promissores.

Os teste realizados por (WEI *et al.*, 2020) mostram que a seletividade de N₂ para esses catalisadores (>98%) foi ótima e a temperatura a 100% de conversão para Cu-11,5 foi de 275°C apontando uma diminuição expressiva na temperatura do processo que era acima de 800°C. Estes autores também informam que o cobre é um ótimo candidato devido à sua facilidade de redução e que a adição de outros metais como Ce e Fe podem aumentar sua eficiência.

Estudos realizados por (SILVEIRA; DA SILVA BATISTA, 2020) utilizando Cu, Co e Fe suportados por zeólitas ZSM-5 e BETA para a oxidação seletiva da acetonitrila mostraram que os catalisadores a base de cobre foram os mais ativos e apresentaram comportamentos semelhantes, Cu-ZSM-5 com conversão estabilizada em torno de 98% e aumentando até atingir 99,9% na faixa de temperatura de 450 – 600°C, e Cu-BETA com conversão entre 98 – 99,4% na faixa de 499 – 599°C. Os catalisadores a base de Fe levaram a formação de HCN durante a reação enquanto os catalisadores a base de Co apresentaram os piores resultados dentre todos os estudados. Avaliando a corrente de produtos formados na oxidação da acetonitrila, observou-se que a utilização do Cu-ZSM-5 inicia a formação de N₂ por volta de 325°C que cresce até o fim da reação e um abrupto aumento de CO₂ em 300°C, porém há a formação de subprodutos nitrogenados, N₂O + NO, na faixa entre 500 e 600°C, enquanto o catalisador Cu-BETA mostrou formação preferencial de N₂ e CO₂ nas mesmas temperaturas. O Cu-BETA foi o catalisador que apresentou a melhor relação entre conversão e seletividade, o que pode estar relacionado com a morfologia do suporte e sua interação com o metal.

2.3.2 - Catalisador a base de cério

Considerando todos os compostos de Ce⁴⁺, o dióxido de cério apresenta maior estabilidade devido à sua estrutura cúbica tipo fluorita. Esse material possibilita uma alta mobilidade de oxigênio na sua rede cristalina e possui alta afinidade com compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre, além de alta faixa de potencial redox. Essas propriedades fazem com que o CeO₂ tenha um grande potencial para aplicações em variadas vertentes tecnológicas. Este catalisador possui interessante aplicação em sistemas para depuração de emissões automotivas atuando como armazenador de oxigênio e estabilizador térmico/estrutural, possibilitando a oxidação dos hidrocarbonetos e redução dos NO_x em N₂ provenientes da emissão dos automóveis (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).

Segundo pesquisadores, os catalisadores de cério e a base de cério são eficientes para a combustão de compostos orgânicos voláteis (COVs) devido à sua excelente redutibilidade e seletividade catalítica. O composto orgânico considerado mais difícil de ser oxidado é o metano (CH₄), e vários estudos utilizando o cério para esse fim foram publicados utilizando cério puro e mistura de óxidos, como por exemplo CeO₂-ZrO₂. Resultados mostraram diminuição da temperatura de conversão para a oxidação do gás metano, e que o catalisador CeO₂-ZrO₂ possui máxima conversão com composição Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, porém a

atividade diminui com o aumento da concentração de zircônio no catalisador (TIZIANO MONTINI, MICHELE MELCHIONNA, MATTEO MONAI, 2016).

Estudo comparando três diferentes catalisadores (CuO, CeO₂, NiO) utilizados na oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila chegou a resultados interessantes. O catalisador CeO₂ mostrou maior atividade para a reação, promovendo o início da combustão da acrilonitrila na temperatura próxima de 225°C, enquanto que com o CuO o início da oxidação ocorreu em torno de 350°C, seguido pelo NiO à 400°C. Avaliando a produção de N₂, os catalisadores CuO e CeO₂ apresentaram resultados semelhantes, enquanto o NiO produziu menos N₂. Porém, os resultados obtidos com CuO e NiO mostraram maiores formações de compostos indesejados (NO/N₂O) em comparação ao CeO₂, indicando que o catalisador CeO₂ possa ser o mais promissor dentre os estudados (DE MELO *et al.*, 2021).

2.4 - Justificativa

Vários estudos mostraram resultados atrativos para a utilização do óxido de cobre mássico e suportado em peneiras moleculares na OCS de acrilonitrila, os quais proporcionaram redução na temperatura de reação e maior seletividade a N₂. Porém, poucos são os estudos envolvendo a zeólita BETA como suporte para esse catalisador, que apresenta poros grandes, sistema de canais tridimensional semelhante à zeólita ZSM-5 e elevada área específica.

O óxido de cério possui aplicações na OCS de compostos orgânicos voláteis, inclusive para reduzir as emissões automotivas e diminuir os impactos ambientais. No entanto, escassos são os estudos envolvendo o CeO₂ para a OCS da acrilonitrila, e por isso, se faz interessante o estudo da sua atividade e seletividade, como catalisador mássico e suportado na zeólita BETA, para efeito de comparação com o CuO que já se mostrou bastante efetivo na OCS de acrilonitrila.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparo dos catalisadores

Nesse trabalho foram utilizados catalisadores mássicos de CuO e CeO₂ de origem comercial enquanto os suportados na zeólita, CuO-BETA e CeO₂-BETA, foram preparados utilizando o método de impregnação incipiente. Foi utilizado como material de partida a zeólita NH₄-BETA comercial (TRICAT) com relação SiO₂/Al₂O₃ = 24, e reagentes de alta pureza: nitrato de cobre II (Cu(NO₃)₂.3H₂O) e nitrato de cério IV e amônio (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆].

No preparo dos catalisadores CuO-BETA e CeO₂-BETA foi utilizado nitrato de cobre II, nitrato de cério IV e amônia e a zeólita BETA. Aos sais foi adicionado a quantidade mínima de água para dissolver e possibilitar a interação entre os materiais. Essa solução concentrada foi gotejada sobre zeólita BETA e macerada até coloração uniforme. Os sólidos impregnados com sais foram submetidos à calcinação em mufla (ZEZIMAQ), iniciando à 100°C aumentando a temperatura gradativamente 10°C/min até 650°C, e mantido a 650°C por 2 h. Os catalisadores foram preparados com aproximadamente 5%m/m de óxido de cobre ou de cério sobre a zeólita BETA.

3.2 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA foram caracterizados por Difratometria de Raios X (DRX), Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H₂) e Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-VIS).

3.2.1 - Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria 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.

Estas análises foram realizadas no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ, pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuKα. A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2º(2θ).min⁻¹, com variação do ângulo na faixa de 5º a 80º(2θ). Os difratogramas foram analisados por meio de comparação com o banco de dados XPERT.

A equação de Scherrer (4) foi utilizada para determinar o tamanho médio dos cristalitos dos óxidos e da zeólita.

$$\tau = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \tag{4}$$

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 = CuK α = 0,154 nm)

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

3.2.2 - Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

Essa análise tem como objetivo o monitoramento do consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa contendo o gás redutor (H₂) e um diluente (Ar) que escoa pelo catalisador sólido enquanto a temperatura da amostra é aumentada linearmente. Esses dados são armazenados no sistema para posterior análises dos picos obtidos. Cada pico no perfil de RTP-H₂ consiste num processo de redução envolvendo uma espécie do catalisador. O perfil é resultante da variação da concentração do gás redutor em relação à temperatura. Assim, a integração do consumo de hidrogênio nos fornece a quantidade de espécies redutíveis no catalisador e o seu grau de redução.

As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.), instalado no laboratório de reatores do DEQUI/CAP/UFSJ. Em cada análise, um fluxo (30 mL/min) de gás (2% H₂/Ar) passou pela amostra que foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10°C/min.

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

Ocorrem quatro fenômenos com a incidência de luz sobre uma amostra, parte é absorvida, parte é refletida pelos grãos da superfície de forma especular, parte atravessa a superfície mas é refletida de forma difusa e parte passa através dos grãos (CARIOCA, 2010). A absorção na região do ultravioleta (190-380nm) e do visível (380-800nm) resulta no fornecimento de energia para que ocorra a transição eletrônica entre os orbitais moleculares dos elétrons de valência de um estado fundamental de baixa energia para um estado de alta energia. Por meio dessa análise podem-se estudar as propriedades do sólido e características da superfície dos catalisadores através da captação dos espalhamentos difusos de luz que geram perturbações nos espectros de absorção.

As análises de espectroscopia no UV-VIS foram realizadas na UFMG e possibilitam identificar a coordenação dos metais de transição nas amostras.

3.3 - Testes catalíticos

Os catalisadores CuO e CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA foram avaliados na reação de combustão seletiva de acrilonitrila, utilizando um reator tipo "U" embutido com lã de quartzo. Foram utilizados 10 mg de óxido e o reator foi alimentado com fluxo contínuo de 40 mL/min de uma mistura contendo 2,8% v/v de C₂H₃CN em ar sintético e operado a pressão atmosférica. A temperatura da reação foi variada de 100°C até 800°C com aquecimento de 10°C/min. O reator foi acoplado em linha a um espectrômetro de massas (THERMO) para análise dos gases: N₂ (28), HCN (27), O₂ (32 e 16), NO (30 e 14), N₂O (44, 30), NH₃ (17), H₂O (18), CH₃CN (41) C₂H₃CN (53) e CO₂ (44). A conversão de C₂H₃CN foi calculada através da Equação 5 e as correntes dos produtos serão acompanhadas no espectrômetro de massas.

Conversão (%) =
$$\left(\frac{C_2H_3CN(entra) - C_2H_3CN(sai)}{C_2H_3CN(entra)}\right) x \mathbf{100}$$
 (5)

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste tópico são discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores de óxido de cobre e de cério mássicos e suportados na zeólita BETA, além da sua avaliação na oxidação catalítica seletiva de acrilonitrila.

4.1 - Difratometria de raios X

A identificação das fases e a cristalinidade dos catalisadores foi realizada por meio da difratometria de raios X e os picos característicos foram sinalizados nos gráficos, como mostra a Figuras 5. Nessa figura a presença dos picos característicos das estruturas de CeO₂ em 2 θ = (28,68°, 33,08, 47,83°, 56,78°, 69,40°, 76,70°, 88,41°), sinalizados pelo símbolo "*", e CuO em 2 θ = (35,74°, 35,87°, 38,95°, 49,21°, 58,26°, 61,53°, 66,22°, 68,42°) sinalizados pelo símbolo "+", identificados nas fichas 34-0394 e 48-1548, respectivamente, comprovam que as amostras utilizadas na análise são os óxidos de cobre e de cério.

Nas difratometrias dos catalisadores CuO-BETA e CeO₂-BETA expostas na Figura 5 pôde-se observar a presença de picos característicos da zeólita BETA em $2\theta = (7,6^{\circ} e 22,3^{\circ})$ sinalizados pelo símbolo "o", indicando que a presença do óxido metálico não afetou a estrutura da zeólita. Porém, os picos correspondes aos óxidos de cério e cobre não foram observados com a presença do suporte, indicando que esses componentes estão muito bem dispersos na estrutura zeolítica.



Figura 5 – Difratometria de raios X dos catalisadores CuO, CuO-BETA, CeO₂, CeO₂-BETA e H-BETA

O tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores foi calculado pela equação de Scherrer como mostra a Tabela 3. Pode-se observar uma diferença grande no tamanho médio dos cristais de CuO (20,7 nm) e CeO₂ (3,2 nm), podendo indicar mais espécies na superfície e melhor atividade esperada para catalisador de cério. De de óxido acordo com а literatura 0 (MOHAMMADPARAST; HALLADJ; ASKARI, 2015), o menor tamanho de cristalitos leva à melhora da atividade catalítica devido à facilidade de difusão. As dimensões dos cristalitos de CuO-BETA e CeO2-BETA não foram possíveis de serem identificados devido à ausência de picos referentes aos óxidos.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristais dos catalisadores mássicos, zeólita BETA e catalisador suportado.

Catalisador	Tamanho dos cristalitos (nm)
CuO	20,7
CeO ₂	3,2
H-BETA	18,4

Fonte: Pessoal

4.2 - Redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂)

Foi observado uma área de consumo de hidrogênio entre 150 e 400°C. Na Figura 6 são apresentados os perfis de redução com hidrogênio a temperatura programada dos catalisadores CuO e CuO-BETA. O CuO resultou em dois picos de redução (293°C e 298°C), indicando que o processo ocorreu em duas etapas. O pico de menor temperatura pode ser atribuído a redução da espécie de Cu²⁺ em Cu⁺ a 293°C seguido da redução do Cu⁺ em Cu⁰ a 298°C. Segundo LIU et al., 2019 o perfil de redução do CuO-BETA pode ser dividido em 3 etapas: i Cu²⁺ \rightarrow Cu⁺; ii CuO \rightarrow Cu⁰; iii Cu⁺ \rightarrow Cu⁰. Portanto atribui-se ao primeiro pico (227°C) a redução das espécies $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$ e também a redução direta do $CuO \rightarrow Cu^{0}$, já que a amostra apresenta somente dois picos de intensidade bem distintas. O segundo pico (361°C), portando, representa a redução das espécies $Cu^+ \rightarrow Cu^0$, que necessitam de temperaturas mais elevadas para a redução. Também podese observar que a adição de óxido de cobre ao suporte zeolítico proporcionou a diminuição da temperatura de redução das espécies mais ativas, indicando que a atividade do catalisador pode ter sido aprimorada pela alta dispersão desse óxido. (TURSUNOV; KUSTOV; TILYABAEV, 2017).



Figura 6 - Perfis de curvas de RTP-H₂ para os catalisadores CuO e CuO-BETA

As curvas de RTP-H₂ referentes aos catalisadores CeO₂ e CeO₂-BETA estão presentes na Figura 7. Pode-se observar dois picos distintos para CeO₂-BETA, o primeiro a aproximadamente 600°C corresponde a redução do oxigênio presente na superfície (Ce⁴⁺-O) enquanto o outro pico a 800°C indica a redução do oxigênio armazenado na estrutura do catalisador mudando o estado de Ce⁴⁺ para Ce³⁺ (CRUZ-PACHECO *et al.*, 2019; WANG, K. *et al.*, 2020). Característica que pode ser explicada pela forte interação com o suporte, a interação do óxido de cério com a zeólita BETA pode ter dificultado a redução desse óxido. Para o catalisador CeO₂ foi observado diminuição na temperatura de redução em comparação ao catalisador suportado (CeO₂-BETA), o que pode indicar maior facilidade das propriedades redox e, consequentemente maior atividade catalítica. Trabalhos publicados mostram picos de redução em 410 e 510°C correspondentes a redução do oxigênio da superfície do catalisador e o oxigênio armazenado na estrutura, respectivamente. Como exposto na Figura 7, o catalisador mássico CeO₂ mostrou picos em 350 e 575°C, o que pode ser explicado pelo menor diâmetro de partícula em comparação aos trabalhos da literatura. O menor tamanho de partícula ocasiona o aumento da área e tende a melhorar a atividade por facilitar a difusão do reagente no sólido, proporcionando diminuição na temperatura de redução (CRUZ-PACHECO *et al.*, 2019; MOHAMMADPARAST; HALLADJ; ASKARI, 2015; WATANABE; MA; SONG, 2009)



Figura 7 - Perfis de curvas de RTP–H₂ para os catalisadores CeO₂ e CeO₂-BETA

Para estimar a quantidade de oxigênio superficial e estrutural dos catalisadores a base de Ce, se fez interessante decompor os picos e integrá-los para entender melhor a proporção dessas espécies nos catalisadores (Tabela 4). Note que os catalisadores CeO₂ e CeO₂-BETA mostraram proporções semelhantes de oxigênio superficial e estrutural. No entanto, os resultados

mostram que esses catalisadores apresentam maior quantidade de oxigênio superficial.

Tabela 4 – Áreas dos picos de RTP-H₂ para os catalisadores CeO₂ e CeO₂-BETA

Picos de RTP	CeO ₂	CeO ₂ -BETA
1 – Oxigênio superficial	1,0809 * 10 ⁻⁹ (62%)	3,0379 * 10 ⁻⁹ (69%)
2 – Oxigênio estrutural	0,64583 * 10 ⁻⁹ (38%)	1,3725 * 10 ⁻⁹ (31%)

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

A quantidade de metal presente no catalisador interfere na sua atividade catalítica. A técnica de espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível auxilia na investigação das espécies do metal presentes como mostra a Figura 8. A banda larga de absorção do CuO nos comprimentos de onda entre 340 nm e 750 nm pode ser explicada pela transição eletrônica no orbial 3d (d-d) na estrutura cristalina do óxido, enquanto a faixa entre 200 nm e 300 nm pode ser atribuída à transição de transferência de carga ligante metal (TCLM) (STIEDL et al., 2019). As bandas localizadas em 212 nm e 244 nm no CuO-BETA são associadas respectivamente a Cu²⁺ isolados devido à transição de TCLM do oxigênio da rede, oriundo da coordenação do Cu e os átomos de oxigênio na estrutura zeolítica, e espécies de CuO, indicando a diminuição das espécies Cu²⁺ isoladas na estrutura. O catalisador CuO-BETA também apresenta uma larga banda de absorção entre 400 nm e 800 nm, representando a transição d-d de íons Cu²⁺ em configuração octaédrica de oxigênio ou espécies CuO_x em configuração tetragonal distorcida (LEE et al., 2019; XING et al., 2020). De acordo com (WANG, H. et al., 2019) a banda entre 380 nm e 600 nm do CuO-BETA também pode ser atribuída as espécies CuO e [Cu-O-Cu]²⁺. Em CeO₂ a faixa de absorção entre 300 nm e 450 nm corresponde à transição de TCLM do orbital (2p) do O²⁻ para os orbitais (4f) do Ce⁴⁺. Essa interação do Ce⁴⁺ com o O²⁻

é a chave para a atividade desse catalisador, reduzindo o O₂ da superfície do catalisador e realimentando a superfície com o oxigênio armazenado dentro da estrutura cristalina (ANSARI, 2010; MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007).



Figura 8 – Espectros de UV-Vis para CeO₂, CuO e CuO-BETA

4.4 - Testes catalíticos

A Figura 9 apresenta a conversão de acrilonitrila em função da temperatura sobre os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA. Nota-se que a conversão se inicia à temperatura de aproximadamente 210°C para CeO₂ e 340°C para CuO. Percebe-se que com o catalisador CeO₂, 90% de conversão pôde ser atingida na temperatura de 270°C, enquanto para atingir essa conversão com o catalisador CuO foi necessária temperaturas superiores a

370°C. Considerando os catalisadores suportados, utilizando o CuO-BETA houve uma leve diminuição na temperatura de início de conversão em comparação ao CuO (300°C) e temperatura para 90% de conversão foi aumentada para 400°C indicando que a interação do suporte com o óxido possa ter dificultado a conversão de acrilonitrila. Analisando o catalisador CeO₂-BETA, ele resultou na temperatura mais alta de início de conversão de 575°C além de uma temperatura de aproximadamente 620°C para 90% de conversão. Esperava-se uma melhor atividade dos catalisadores suportados em comparação aos não suportados devido ao aumento da área que o suporte provém, porém a interação dos óxidos com o suporte dificultou a ação do catalisador aumentando a temperatura de conversão.

Esses resultados indicam que o catalisador CeO₂ é bastante promissor para a oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila, podendo realizá-la mais eficientemente em menores temperaturas, diminuindo o gasto energético empregado na reação. A maior atividade do catalisador CeO₂ pode ser atribuída à sua capacidade de estocar oxigênio e estabilização térmico/estrutural, além do tamanho bem menor dos seus cristais comparado ao catalisador de CuO, promovendo maior superfície de contato (MARTINS; HEWER; FREIRE, 2007). A maior temperatura de conversão observada para o catalisador CeO₂-BETA pode ser atribuída à forte interação do óxido de cério com a zeólita, que dificultou as propriedades redox desse catalisador, conforme observada também no RTP-H₂.



Figura 9 – Conversão de acrilonitrila sobre os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA

Os produtos da combustão de acrilonitrila sobre os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA e CeO₂-BETA são apresentados nas Figuras 10,11, 12 e 13. Por se tratar de uma reação de combustão já é esperado um grande consumo de O₂ e, consequentemente, a formação de CO₂ e H₂O, nessa reação em específico também pode correr a formação desejada de N₂ e indesejada de NO_x, HCN, e NH₃.

Pode-se observar na Figura 10 que a formação dos produtos com o catalisador CuO se iniciou em aproximadamente 340°C, levando a uma grande produção de CO₂, já esperada pela reação de combustão, e N₂, interessante para a emissão dos gases da reação por não contribuir para a poluição atmosférica. Porém, houve formação indesejada de NO + N₂O (compostos tóxicos) que levam a poluição secundária. Mas, outros produtos indesejados como NO₂, HCN e NH₃ tiveram formação irrelevantes.



Figura 10 - Consumo de O₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CuO

Na Figura 11 nota-se que a formação dos produtos se iniciou em aproximadamente 220°C, fazendo do catalisador CeO₂ o mais vantajoso por exigir menor gasto energético para a ocorrência da reação. Houve também preferência na produção de CO₂ e N₂, porém a produção de N₂ ocorreu em menor taxa quando comparado ao catalisador de CuO. Apesar disso, o catalisador CeO₂ promoveu menor formação de NO e mínima formação de NH₃, compostos indesejados na reação, tornando este catalisador mais promissor para a oxidação catalítica seletiva de acrilonitrila.



Figura 11 - Consumo de O₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CeO₂

Pode-se observar na Figura 12 que a conversão se iniciou em aproximadamente 300°C e que a presença da zeólita BETA como suporte resultou em formação preferencial e considerável de N2 além do CO2 que já era esperado pela reação de combustão, e ainda diminuiu a temperatura para início da conversão do material. Houve mínima formação de compostos indesejados como HCN e NH₃, e a formação de NO/N₂O foi insignificante no processo. A reação de hidrólise pode efetivamente acontecer em sítios ácidos da zeólita BETA para gerar NH₃ (WANG, Y. et al., 2020; ZHANG, Y. et al., 2021). E NO_x gerado por oxidação excessiva de CH₃CN poderia ser reduzido por NH₃ através da reação SCR interna uma vez que as espécies Cu²⁺ foram consideradas os principais sítios ativos para reação NH₃-SCR por muitos estudos (ZHANG, Y. et al., 2021). No entanto, os resultados mostram que o NO_x foi consumido e sobrou NH₃, conforme mostrado na Figura 12. Isso sugere que o teor de cobre poderia ser aumentado para reduzir a acidez do zeólita BETA e diminuir NH₃ no produto da reação. Essas características fazem do CuO-BETA um catalisador interessante para a reação de oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila

contribuindo para a diminuição da emissão de poluentes e redução de gastos energéticos.



Figura 12 - Consumo de O₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitrila sobre CuO-BETA

Analisando a formação dos produtos da oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila com o catalisador CeO₂-BETA pode-se observar na Figura 13 que a conversão começou a ocorrer em torno de 575°C e houve formação preferencial de N₂ e CO₂. A formação de NO/N₂O foi indetectável para este catalisador mostrando que o suporte favoreceu a diminuição da formação de NO_x quando comparado ao mesmo catalisador sem o suporte. Após o início da reação há uma pequena produção de HCN que decai no decorrer do processo, e formação de NH₃, produtos indesejáveis para essa reação. HCN parece ser um intermediário da reação de oxidação e que poderia ser convertido em NO_x e N₂. Conforme já comentado, a reação de hidrólise pode efetivamente acontecer em sítios ácidos da zeólita BETA para gerar NH₃ (WANG, Y. *et al.*, 2020; ZHANG, Y. *et al.*, 2021). Note que o catalisador CeO₂-BETA não levou a formação de NO_x. Conforme observado na Figura 11, o NO_x e NH₃ estão presentes nos

produtos do catalisador CeO₂. Logo, CeO₂ parece não ser sítios ativos para reação SCR de NO_x com NH₃. Resultados corroboram com a análise de que a forte interação do óxido com o suporte prejudicou as propriedades redox do catalisador, aumentando consideravelmente a temperatura de conversão, e ocasionando a formação de produtos indesejáveis.

Figura 13 - Consumo de O₂ e perfil de produtos da oxidação de acrilonitri sobre CeO₂-BETA



Analisando os catalisadores suportados, as características de acidez e alcalinidade podem ter interferido na sua atividade. A zeólita BETA possui um carácter ácido, portanto, sua interação com óxidos de caráter mais básico tende a ser mais intensa como foi o caso do CeO₂ que teve drástica diminuição da sua atividade com a utilização do suporte. O CuO tendo um caráter bem menos básico que o CeO₂ propiciou uma menor interação com o suporte, promovendo menor variação na sua atividade.

5 - CONCLUSÂO

Os catalisadores CuO, CeO₂, CuO-BETA, CeO₂-BETA foram preparados e caracterizados pelas técnicas de DRX, RTP-H₂ e espectroscopia no UV-Vis, e o seu uso na reação de oxidação catalítica seletiva de acrilonitrila foi estudado. Os resultados de DRX mostraram picos característicos da presença dos catalisadores mássicos (CuO e CeO₂), e o uso desses óxidos suportados não alterou a morfologia da zeólita BETA usada como suporte. A análise de RTP-H₂ mostrou a presença de espécies iônicas e CuO no catalisador CuO-BETA, além disso, esse catalisador apresentou uma pequena diminuição da temperatura de redução das espécies. Essa mesma técnica aplicada aos catalisadores a base de cério mostrou que a presença do suporte ocasionou o deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais elevadas, indicando que a interação das moléculas de óxido com o suporte dificultou a redução. Os catalisadores CeO₂ e CeO₂-BETA apresentaram maior quantidade de oxigênio superficial do que oxigênio estrutural.

A caracterização por espectroscopia no UV-Vis permitiu identificar as espécies Cu²⁺ isolada e (Cu-O-Cu)²⁺, bem como CuO na estrutura do catalisador CuO-BETA. Também foi possível observar uma larga banda proveniente da transição eletrônica no orbital 3d da estrutura do CuO, além disso, notou-se a transição de transferência de carga ligante-metal para o catalisador CeO₂.

Os testes catalíticos mostraram que o CeO₂ apresentou menores temperaturas para conversão da acrilonitrila, atingindo 90% de conversão à 270°C, enquanto que usando os catalisadores CuO, CuO-BETA e CeO₂-BETA essa conversão foi atingida a aproximadamente 370°C, 400°C e 620°C respectivamente. Em ambos os catalisadores suportados CuO-BETA e CeO₂-BETA houve a formação de HCN e NH₃, porém demonstraram formação preferencial de N₂ e CO₂ e nenhuma de NO_x. Esse NOx gerado por oxidação excessiva de CH₃CN poderia ser reduzido a N₂ usando o NH₃ gerado em sítios ácidos da zeólita BETA, através da reação NH₃-SCR em sítios de cobre. A fraca interação do CuO com o suporte, devido à sua menor alcalinidade, ocasionou em uma pequena diferença na temperatura para altas conversões, enquanto o CeO₂ demonstrou uma forte interação com o suporte, pela sua maior basicidade,

que prejudicou sua capacidade de redução e aumentou a temperatura de conversão.

O catalisador CuO produziu N₂ em maior taxa que o CeO₂, porém houve a formação de NO_x, indesejáveis ao processo. A maior eficiência do catalisador CeO₂ foi atribuída em grande parte ao seu estoque de oxigênio e menor tamanho de partícula. Além disso, sua capacidade de armazenar oxigênio em sua rede cristalina e alta afinidade ao nitrogênio favorecem a menos formação de compostos nitrogenados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados obtidos se faz interessante o estudo dos catalisadores CuO-BETA e CeO₂-BETA com diferentes proporções de óxidos, a fim de determinar a quantidade ótima para melhor performance do catalisador. Estudos envolvendo a determinação da meia vida dos catalisadores também auxiliariam na sua aplicabilidade, assim como trabalhos envolvendo a viabilidade econômica, considerando análises de custo, fornecimento e produção de acordo com os resultados de atividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANSARI, Anees A. Optical and structural properties of sol-gel derived nanostructured CeO2 film. **Journal of Semiconductors**, [s. *l*.], v. 31, n. 5, p. 0530011–0530015, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1674-4926/31/5/053001

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite.
Microporous and Mesoporous Materials. Vol.79, p.145-163, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.10.037

CALDEIRA, Vinícius Patrício da Silva. Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. [*s. l.*], p. 143, 2013. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/17784

CAMBLOR, Miguel A. et al. High silica zeolites with three-dimensional systems of large pore channels. **Microporous and mesoporous materials**, v. 48, n. 1-3, p. 11-22, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00325-0

CARIOCA, Ana Cláudia. Caracterização de minérios de ferro por espectroscopia de refletancia difusa. [s. l.], p. 88, 2010. Disponível em: http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2344

CRUZ-PACHECO, Andrés F. *et al.* Effect of Pr on the electrical and chemical properties of cerium oxide prepared by combustion method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, [*s. l.*], v. 16, n. 6, p. 2482–2492, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1111/ijac.13295

CARVALHO, Diego Rodrigues de. Preparação de zeólita beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos. 2012. Disponível em: https://repositorio.ufba.br/handle/ri/11727

DE MELO, L. M.; DA SILVA, P. L. L.; OLIVEIRA, H. S.; DA SILVA BATISTA, M. Combustão catalítica seletiva de acrilonitrila usando óxidos de cobre, níquel e cério. **Revista Thema**, 2021 Disponível em:

https://doi.org/10.15536/thema.V19.2021.390-399.1975

DE JESUS, ALINE SIMOURA. Preparo de Catalisadores de Níquel Suportados em Óxido de Magnésio/Zeólita Beta Avaliados na Reforma Seca do Metano. 2016. **Tese de Doutorado. Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química)– Universidade Federal de São João del-Rei, UFSJ, Ouro Branco.

DU, Chenhao *et al.* Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN. **Catalysis Communications**, [s. *l.*], v. 123, n. January, p. 27–31, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.013

INSTITUTO GRANADO DE TECNOLOGIA DA POLIACRILONITRILA (IGTPAN). **Os principais produtores do mundo em 2020**. Disponível em: http://www.igtpan.com/acrilonitrila.asp. Acesso em: 10 de Ago. 2020

KARP, Eric M. *et al.* Renewable acrylonitrile production. **Science**, [*s. l.*], v. 358, n. 6368, p. 1307–1310, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1126/science.aan1059

LEE, Kyungseok *et al.* Effects of Cu loading and zeolite topology on the selective catalytic reduction with C3H6 over Cu/zeolite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. *l*.], v. 72, p. 73–86, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.12.005

LIU, Ning *et al.* Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. **Catalysis Today**, [*s. l.*], v. 332, n. February, p. 201–213, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.054

LONGATI, Andreza A. et al. Conversão Química de NO e CO sobre Catalisadores à Base de Óxidos de Cobalto ou de Ferro. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 221-225, 2014. Disponível em:

https://www.scielo.br/j/qn/a/NXYvk4hYYC5sR8vc3LVLcdr/?lang=pt

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, [*s. l.*], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027

MA, Yang et al. The experimental study on the incineration of the acrylonitrile

effluent in the CFB boiler burning oil shale. **Oil Shale**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 58– 68, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.3176/oil.2016.1.05

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago L. R.; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, [*s. l.*], v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000800035

MIGNONI, M. L.; Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade. Porto Alegre – RS, UFRS, 2012. 168 p. **Tese** (Doutorado em Química). Instituto de Química, 2012.

MOHAMMADPARAST, Farshid; HALLADJ, Rouein; ASKARI, Sima. The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review. **Chemical Engineering Communications**, [*s. l.*], v. 202, n. 4, p. 542–556, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1080/00986445.2014.952815

NANBA, Tetsuya *et al.* Screening of catalysts for acrylonitrile decomposition. **Catalysis Letters**, [s. *l*.], v. 93, n. 3–4, p. 195–201, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1023/b:catl.0000017076.63005.56

SCHIRMER, Waldir Nagel. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. 139 f. 2004. [*s. l.*], 2004.

Disponível em:

https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87401/208762.pdf?sequ ence=1

SILVEIRA, Bruna Carla Santos; DA SILVA BATISTA, Marcelo. TRATAMENTO DAS EMISSÕES DE ACETONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 e (cu, Co ou Fe)-BETA. **Revista Valore**, v. 5, p. 5044, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.22408/reva502020462e-5044

SILVESTRE, A. H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (FCC). **Bolsista de Valor**, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.

STIEDL, Jan *et al.* Auger electron spectroscopy and UV–Vis spectroscopy in combination with multivariate curve resolution analysis to determine the Cu2O/CuO ratios in oxide layers on technical copper surfaces. **Applied Surface Science**, [*s. l.*], v. 486, n. January, p. 354–361, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.028

TIZIANO MONTINI, MICHELE MELCHIONNA, MATTEO MONAI, and Paolo Fornasiero. Chemical Review -2016 Fundamentals and Catalytic Applications of CeO2-Based Materials. [*S. l.:* s. n.], 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603

TURSUNOV, Obid; KUSTOV, Leonid; TILYABAEV, Zaid. Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO2 over CuO–ZnO supported on aluminum and silicon oxides. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 78, p. 416–422, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.049

WANG, Hao *et al.* Zeolite structure effects on Cu active center, SCR performance and stability of Cu-zeolite catalysts. **Catalysis Today**, [*s. l.*], n. March, p. 295–307, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.035

WANG, Keliang *et al.* Catalytic Oxidation of Toluene over Manganese and Cerium Complex Oxide Supported on Zeolite. Journal of Physics:
Conference Series, [s. *l*.], v. 1676, n. 1, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1742-6596/1676/1/012064

WANG, Yuxing *et al.* Reaction behaviors of CH3CN catalytic combustion over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts: The mechanism of enhanced N2 selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117373, 2020. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117373

WATANABE, Shingo; MA, Xiaoliang; SONG, Chunshan. Characterization of structural and surface properties of nanocrystalline TiO2-CeO2 mixed oxides by XRD, XPS, TPR, and TPD. Journal of Physical Chemistry C, [s. l.], v. 113, n. 32, p. 14249–14257, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1021/jp8110309

WEI, Xiaoli *et al.* Mechanistic insights on the reaction behaviors of the acrylonitrile selective catalytic combustion over Cu-based UZM-9. **Journal of Hazardous Materials**, [*s. l.*], v. 392, p. 122497, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122497

XING, Xin *et al.* Selective catalytic oxidation of n-butylamine over Cu-zeolite catalysts. **Catalysis Today**, [*s. l.*], v. 339, n. August 2018, p. 192–199, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.001

ZHANG, Runduo *et al.* Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. **Catalysis Today**, [*s. l.*], v. 258, p. 17–27, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.021

ZHANG, Runduo *et al.* Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study. **Applied Catalysis B: Environmental**, [*s. l.*], v. 196, p. 142–154, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.025

ZHANG, Yaoyu *et al.* Catalytic combustion of acetonitrile over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts with different mass ratios: The synergism between oxidation and hydrolysis reactions. Journal of Colloid and Interface Science, [s. *l*.], v. 584, p. 193–203, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.091