Universidade Federal de São João Del Rei *Campus* Alto Paraopeba Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMBUSTÃO CATALÍTICA DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES CuCeO_x-HBETA

Aluno: ROMERO TORRES BUENO Orientador: Dr. MARCELO DA SILVA BATISTA

Ouro Branco, 2024

Universidade Federal de São João Del Rei *Campus* Alto Paraopeba Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

ROMERO TORRES BUENO

COMBUSTÃO CATALÍTICA DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES CuCeO_x-HBETA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

Ouro Branco, 2024

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)

B693c	Bueno, Romero Torres. Combustão catalítica de acrilonitrila sobre catalisadores CuCeOx-HBETA / Romero Torres Bueno ; orientador Marcelo da Silva Batista Ouro Branco, 2024. 69 p.
	Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2024.
	1. Acrilonitrila. 2. Combustão catalítica. 3. Catalisador. 4. Cobre. 5. Cério. I. da Silva Batista, Marcelo, orient. II. Título.

18/01/2024, 10:41

sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=982289



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

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 88 / 2023 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.050622/2023-01

Ouro Branco-MG, 22 de dezembro de 2023.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ROMERO TORRES** BUENO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 20 DE DEZEMBRO DE 2023.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 22/12/2023 16:55) DEMIAN PATRICK FABIANO PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1810291 (Assinado digitalmente em 23/12/2023 09:28) MARCELO DA SILVA BATISTA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1435340

(Assinado digitalmente em 24/12/2023 09:01) ANDRÉ GUSTAVO SATO ASSINANTE EXTERNO CPF: 259.423.028-63

Visualize o documento original em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 88, ano: 2023, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 22/12/2023 e o código de verificação: 506cc7b7c9

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais e meu irmão, pelo apoio incondicional em todos momentos da minha vida.

Aos amigos e familiares, pelo incentivo na busca pelos meus objetivos.

Ao prof. Dr. Marcelo da Silva Batista, pela orientação, ensinamentos e confiança.

Ao prof. Dr Eduardo Nunes e ao Himad Alcamand, pelo auxílio nas análises realizadas na UFMG.

Ao prof. Dr. Ernesto Urquieta-Gonzalez e ao João Emanuel, pelo auxílio nas análises realizadas no CPqMAE (UFSCAR).

À Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ).

Ao corpo docente, funcionários e colegas do PPGEQ/UFSJ.

À CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO

A acrilonitrila (ACN) é um dos monômeros mais utilizados na indústria química, sendo empregado na síntese de plásticos, borrachas e fibras acrílicas, por exemplo. No entanto, é também um composto orgânico volátil (COV) de elevada toxicidade, que está presente em gases de exaustão industriais. Esses gases, portanto, necessitam de tratamento adequado. Nesse contexto, a combustão catalítica seletiva (CCS) destaca-se como uma tecnologia altamente promissora para a remoção de ACN em efluentes gasosos industriais. Este método consiste na utilização de catalisadores visando a redução das temperaturas requeridas para a combustão e o controle da formação de subprodutos indesejados, como os óxidos de nitrogênio (NOx). Assim, este trabalho teve como objetivo o estudo de catalisadores à base de zeólita BETA, modificada com cobre e cério (CuCeOx-HBETA), na reação de CCS de ACN. Estes foram preparados por impregnação úmida e caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis) e redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂). Resultados de DRX mostraram que os óxidos de cobre e/ou cério estão presentes nos catalisadores como nanopartículas. O CeO₂ apresentou tamanhos de nanocristais (5,7-8,0 nm) menores que os nanocristais de CuO (~20 nm). Pelas análises de FTIR, notou-se grande semelhança entre os espectros dos catalisadores CuCeOx-HBETA e o da HBETA, indicando que sua estrutura foi preservada após o processo de impregnação úmida e tratamento térmico. Por DRS UV-Vis, foram observadas bandas relativas às espécies Cu²⁺, [Cu-O-Cu]²⁺, CuO, Ce³⁺ e Ce⁴⁺ nos espectros dos catalisadores CuCeOx-HBETA. Resultados de RTP-H₂ revelaram que a dispersão e a redutibilidade de CuO foram melhoradas devido a presença de CeO2. Por fim, os testes catalíticos mostraram que os catalisadores CuCeOx-HBETA atingiram altas conversões entre 300-350°C. A maior atividade dos catalisadores foi atribuída à presença das espécies de CuO altamente dispersas e íons Cu²⁺ isolados. O catalisador 10Cu10Ce-HBETA, com razão cobre/cério igual a 1, foi o mais ativo devido à melhor sinergia entre as espécies de cobre e cério. Além disso, os catalisadores apresentaram boa seletividade em relação à formação de N₂, visto que a formação de NOx foi insignificante.

Palavras-chave: Acrilonitrila. Combustão catalítica. Catalisador. Cobre. Cério.

ABSTRACT

Acrylonitrile (ACN) is one of the most used monomers in the chemical industry, being used in the synthesis of plastics, rubbers and acrylic fibers, for example. However, it is also a volatile organic compound (VOC) of high toxicity, which is present in industrial exhaust gases. These gases, therefore, require appropriate treatment. In this context, selective catalytic combustion (CCS) stands out as a highly promising technology for removing ACN in industrial gas effluents. This method consists of using catalysts to reduce the temperatures required for combustion and control the formation of unwanted by-products, such as nitrogen oxides (NOx). Thus, this study aimed to study catalysts based on BETA zeolite, modified with copper and cerium (CuCeOx-HBETA), in the ACN CCS reaction. These materials were prepared by wet impregnation and characterized by the techniques of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance spectroscopy in the visible ultraviolet region (DRS UV-Vis) and reduction with hydrogen at the programmed temperature (RTP-H2). The performance of these catalysts in ACN CCS was evaluated using catalytic tests. XRD results showed that copper and/or cerium oxides are present in the catalysts as nanoparticles. CeO₂ presented nanocrystal sizes (5.7-8.0 nm) smaller than CuO nanocrystals (~20 nm). Through FTIR analyses, a great similarity was noted between the spectra of the CuCeOx-HBETA catalysts and that of HBETA, indicating that their structure was preserved after the wet impregnation and heat treatment process. By UV-Vis DRS, bands related to Cu^{2+} , [Cu-O-Cu]²⁺, CuO, Ce³⁺ and Ce⁴⁺ species were observed in the spectra of CuCeOx-HBETA catalysts. RTP-H₂ results revealed that the dispersion and reducibility of CuO were improved due to the presence of CeO₂. Finally, catalytic tests showed that CuCeOx-HBETA catalysts achieved high conversions between 300-350°C. The greater activity of the catalysts was attributed to the presence of highly dispersed CuO species and isolated Cu²⁺ ions. The 10Cu10Ce-HBETA catalyst, with a copper/cerium ratio equal to 1, was the most active due to the best synergy between copper and cerium species. Furthermore, the catalysts showed good selectivity in relation to the formation of N₂, since the formation of NOx was insignificant.

Keywords: Acrylonitrile. Catalytic combustion. Catalyst. Copper. Cerium.

SUMÁRIO

LIST	A DE FIGURAS	iv
LIST	A DE TABELAS	vi
LIST	A DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	vii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Poluição atmosférica por compostos orgânicos voláteis (COV's)	3
2.2	Acrilonitrila	5
2.3	Zeólitas	8
2.3.1	Zeólita BETA	16
2.4	Catalisadores usados na combustão catalítica seletiva de nitrilas (CCS-N	l) 17
2.4.1	Mecanismo da CCS-N	19
2.5	Justificativa	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	Preparação dos catalisadores	23
3.2	Caracterização dos catalisadores	23
3.2.1	Difratometria de raios X	
3.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	24
3.2.3	Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível	DRS UV-
Vis)		25
3.2.4	Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂)	26
3.3	Testes catalíticos	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
5	CONCLUSÃO	
SUGI	ESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
APÊN	NDICE A – Deconvolução dos picos de redução das espécies de cobre	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da acrilonitrila6
Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de ACN via processo Sohio
Figura 3. Unidades primárias de construção (PBUs) das zeólitas
Figura 4. Unidades de construção secundárias (SBUs) das zeólitas9
Figura 5. Estrutura de quatro zeólitas selecionadas: Faujasita; ZSM-12; ZSM-5 e ZSM-22. 10
Figura 6. Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas11
Figura 7. Tipos de seletividade com zeólitas
Figura 8. Representação simplificada dos sítios ácidos de Bronsted
Figura 9. Formação dos sítios ácidos de Lewis14
Figura 10. Procedimento para a geração de acidez de Bronsted (a) Troca do íon sódio pelo íon
amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido
de Bronsted14
Figura 11. Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita BETA16
Figura 12. Estrutura e sistema de canais da zeólita BETA17
Figura 13. Mecanismo proposto por Nanba e colaboradores (2007) para a decomposição da
C ₂ H ₃ CN sobre catalisadores Cu-ZSM-520
Figura 14. Mecanismo proposto por Zhang e colaboradores (2022) para a combustão catalítica
da acetonitrila sobre catalisadores Cu-Ce/ZSM-521
Figura 15. Fluxograma da preparação dos catalisadores via impregnação úmida23
Figura 16. Difratograma de raios X dos catalisadores CuCeOx-HBETA28
Figura 17. Espectros de FTIR dos catalisadores CuCeOx-HBETA: a) HBETA; b) 20Cu-
HBETA; c) 20Ce-HBETA; d) 5Cu15Ce-HBETA; e) 10Cu10Ce-HBETA; f) 15Cu5Ce-
HBETA
Figura 18. Espectros de DRS UV-Vis dos catalisadores CuCeOx-HBETA: a) 20Ce-HBETA;
b) 5Cu15Ce-HBETA; c) 10Cu10Ce-HBETA; d) 15Cu5Ce-HBETA; e) 20Cu-HBETA; f)
HBETA
Figura 19. Perfis de redução com hidrogênio dos catalisadores CuCeOx-HBETA33
Figura 20. Perfil de redução com hidrogênio de 20Ce-HBETA (ampliado)35
Figura 21. Conversão da acrilonitrila sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA37
Figura 22. Correntes de produtos (NH ₃ , HCN, N ₂ , NO, CO ₂ , NO ₂ e H ₂ O) formados e consumo
de O ₂ sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA

Figura 23	. Mecanismo L-H	para a reação de	RCS-NH ₃ .	41
			1000 1011	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores CuCeOx-HBETA e da ar	mostra
HBETA	29
Tabela 2. Análise quantitativa sobre o consumo de hidrogênio sobre os catalisadores Cu	CeOx-
BETA	36
Tabela 3. Grau de redução das espécies de cobre nos catalisadores CuCeOx-HBETA	36
Tabela 4. Temperaturas T ₀ e T ₉₀ para cada catalisador	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ACN - Acrilonitrila

- *BEA Sigla para a estrutura da zeólita BETA
- CCS Combustão catalítica seletiva
- CCS-N Combustão catalítica seletiva de nitrilas

CT - Combustão térmica

- COV's Compostos orgânicos voláteis
- DRS UV-Vis Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta e Visível

DRX - Difratometria de raios X

FCC - Fluid Catalytic Cracking

- FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- IZA International Zeolite Association
- **OSHA** Occupational Safety and Health Administration

PAN - Poliacrilonitrila

- PBUs Unidades primárias de construção das zeólitas
- RTP-H2 Redução com hidrogênio à temperatura programada
- SBUs Unidades secundárias de construção das zeólitas
- **US EPA** United States Environmental Protection Agency

1 INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento social e econômico das comunidades, uma atenção crescente começou a ser dada ao tema da proteção ambiental, especialmente à purificação de poluentes atmosféricos tóxicos. Atualmente, em muitos países, grandes ações voltadas para o controle da poluição do ar têm sido implementadas, incluindo a criação e revisão de legislações ambientais referentes aos limites de emissão de poluentes (TSAI, 2023; SHADDICK *et al.*, 2020).

Os compostos orgânicos voláteis (COV's) englobam uma ampla gama de compostos químicos, sendo que a grande maioria destes são tóxicos e prejudicam a qualidade do ar quando lançados na atmosfera. As principais fontes de emissão de COV's são antrópicas (indústrias químicas, usinas de energia e emissões veiculares, por exemplo) e necessitam de tratamento adequado (GUO *et al.*, 2021).

A acrilonitrila (C_2H_3CN), assim como outros compostos nitrílicos (acetonitrila e ácido cianídrico), faz parte da família dos COV's e apresenta elevada toxicidade. Essa substância pode ser emitida para atmosfera durante seu próprio processo de produção industrial e de outros processos que a utilizam como intermediário.

O método mais largamente empregado pelas indústrias para o tratamento deste tipo de emissão é a combustão (ou incineração) térmica (CT), que é capaz de eliminar quase 100% dos gases nitrílicos presentes no efluente. No entanto, a CT apresenta aspectos negativos como a necessidade de elevadas temperaturas de operação (T > 900°C), o que implica em alto consumo de combustível. Além disso, grandes quantidades de óxidos de nitrogênio (NOx) são geradas por esse método, resultando em poluição secundária (LIU *et al.*, 2019; ZHANG et al., 2015).

Como alternativa, a combustão catalítica seletiva de nitrilas (CCS-N) tem se apresentado altamente promissora para substituir a CT nas indústrias. A CCS-N requer temperaturas de operação muito menores em relação à CT e pode converter totalmente a ACN em substâncias inofensivas como N₂, H₂O e CO₂ (WEI *et al.*, 2021). Entre os tipos de catalisadores sendo investigados para a CCS-N, pode-se destacar as zeólitas modificadas com um ou mais metais de transição. Em geral, estes catalisadores têm apresentado excelente atividade e boa seletividade para a formação de N₂ (ZHANG *et al.*, 2016; WEI *et al.*, 2021). Em especial, a zeólita BETA têm despertado grande interesse de pesquisa. Isso se deve à sua estrutura com ampla abertura de poros, sistema de canais tridimensionais, elevada área o número de pesquisas que envolvem a utilização da zeólita BETA como catalisador na CCS-N ainda é pequeno.

Assim, este trabalho propõe o estudo de catalisadores de cobre e cério suportados na zeólita BETA (CuCeOx-HBETA) para a combustão de acrilonitrila, visando a redução da emissão desse poluente nos gases de exaustão industrial.

Objetivo geral

Considerando a relevância de realizar a combustão catalítica de acrilonitrila, visando uma melhor qualidade do ar atmosférico, este trabalho tem como objetivo geral o estudo da CCS de acrilonitrila sobre catalisadores CuCeOx-HBETA.

Objetivos específicos

- Preparar catalisadores 20Cu-HBETA, 15Cu5Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA, 5Cu15Ce-HBETA e 20Ce-HBETA;
- Caracterizar os catalisadores por Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia por Refletância Difusa na Região do ultravioleta visível (UV-Vis) e Redução com hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H₂);
- Avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores CuCeOx-HBETA na reação de CCS da acrilonitrila, entre 100-600°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição atmosférica por compostos orgânicos voláteis (COV's)

A poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas. O crescimento industrial, o aumento do número de veículos nos grandes centros urbanos, a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e o desmatamento têm sido apontados como as principais causas do aumento da poluição. A preocupação com os efeitos da poluição tem levado os órgãos de controle ambiental de vários países a revisar legislações em vigor, estipulando limites cada vez mais rigorosos para as emissões de poluentes atmosféricos (CARDOSO; GOBBO; RIBEIRO, 2017).

Segundo Drumm e colaboradores (2014), a poluição atmosférica pode ser definida como a existência na atmosfera de substâncias, em quantidades capazes de alterar sua composição e equilíbrio, podendo causar impactos graves à saúde humana, à vida vegetal e animal, assim como a degradação de bens culturais de lazer e de recursos naturais. Dentre as matérias consideradas poluentes atmosféricos, destacam-se os gases e material particulado, provenientes principalmente de fontes antrópicas (GOMES, 2009).

Entre os poluentes químicos nocivos, capazes de deteriorar a qualidade do ar, estão os compostos orgânicos voláteis (COV's), que são compostos orgânicos com pontos de ebulição na faixa de 50 a 260°C. Tais poluentes são tipicamente originários de complexos petroquímicos, usinas de energia, emissões veiculares, entre outras fontes. Como exemplos de COV's pode-se citar: hidrocarbonetos halogenados, álcoois, aldeídos, aromáticos, alcanos, cetonas, olefinas, éteres, ésteres, parafinas e compostos contendo nitrogênio (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016).

Os COVs têm efeitos severos a longo prazo nos seres humanos, sendo muitos deles considerados carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos (MAUNG *et al.*, 2022). Em termos ambientais, alguns COV's podem contribuir para a formação do smog fotoquímico e ozônio (O₃) troposférico, assim como a depleção do ozônio estratosférico e o aumento do efeito estufa (GUO *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2013). Portanto, dado o impacto ambiental e toxicidade dos COV's, é de grande importância o desenvolvimento de métodos eficientes e aplicáveis para a redução das emissões globais dessa classe de poluentes.

Atualmente existem várias iniciativas de pesquisa em desenvolvimento para esse fim. Tecnologias de recuperação por coletores (adsorção, separação por membrana, condensação, etc.) e abordagens oxidativas (incineração térmica, combustão catalítica, degradação biológica, fotocatalítica, etc.) têm sido desenvolvidas (HE *et al.*, 2019; LEE *et al.*, 2020).

Cada uma dessas tecnologias, no entanto, apresenta limitações práticas, normalmente associadas à grande variedade de COV's e condições das fontes de emissão. Técnicas baseadas em adsorção são adequadas apenas para emissões altamente diluídas. A absorção, por sua vez, é um processo caro onde os poluentes são eliminados por um líquido e a eliminação do solvente usado é um problema comumente enfrentado. A separação por membrana é outro método para remoção de COV's, de simples operação e design compacto, porém é uma tecnologia de alto custo. A degradação fotocatalítica pode promover a oxidação completa de uma ampla gama de COV's à temperatura ambiente. No entanto, depende do fornecimento de luz UV ou solar, sendo um fator limitante para sua aplicação prática (HE *et al.*, 2019; KOŁODZIEJ; ŁOJEWSKA, 2005; TOKUMURA *et al.*, 2008).

A incineração ou combustão térmica (CT) é uma abordagem conveniente e eficiente, sendo uma das mais utilizadas no meio industrial. No entanto, requer altas temperaturas (> 900°C) para alcançar a oxidação completa de fluxos de COV's, além de materiais com alta resistência à temperatura. Devido à sua alta demanda de energia, esta tecnologia não é muito econômica, embora o calor liberado na incineração possa ser recuperado por integração energética. Além disso, a oxidação térmica incompleta de COV's pode produzir vários subprodutos indesejáveis, também tóxicos (HE *et al.*, 2019).

Nesse cenário, a combustão catalítica seletiva (CCS) vem ganhando destaque. Por meio desta tecnologia, os COV's podem ser destruídos completamente, em vez de serem transferidos para outra fase (como na condensação e adsorção). Nesta abordagem, os COV's são oxidados na presença de um catalisador adequado a temperaturas muito mais baixas (250 a 500°C) do que na CT (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2017; ZHANG *et al.*, 2023).

Embora a CC possa ser aplicada de forma eficaz para tratar fluxos de gases residuais com concentrações variadas de COV's e taxas de fluxo, é mais adequada para vazões moderadas e baixa concentrações. A técnica é mais ambientalmente amigável devido à sua operação de baixa temperatura e a formação de menos subprodutos nocivos (SPIVEY, 1987).

Um dos principais desafios da CCS de COV's é a seleção adequada dos catalisadores. Basicamente, dois tipos de catalisadores convencionais são utilizados: metais nobres e óxidos de metais não nobres (geralmente suportados). Catalisadores à base de óxidos metálicos são mais baratos e mais resistentes ao envenenamento, porém são menos duráveis e menos ativos em comparação com catalisadores de metais nobres suportados. Tipicamente, os óxidos do metal ativo são depositados em um suporte adequado. Vários tipos de suportes com boa estabilidade térmica e alta área de superfície têm sido usados, que incluem a alumina (Al₂O₃), zircônia (ZrO₂), titânia (TiO₂), CeO₂, Fe₂O₃, La₂O₃, materiais à base de carbono e zeólitas (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2017; LI et al., 2009; IMANAKA *et al*, 2008).

Os suportes exercem um papel fundamental no desempenho do catalisador. Estes podem ser classificados em dois tipos: ativos ou inertes. Os ativos possuem certa atividade na oxidação dos COV's (CeO₂, por exemplo) (TAN et al., 2015). Os inertes, por sua vez, não apresentam atividade catalítica. No entanto, são importantes para fornecer uma estrutura adequada para a dispersão uniforme dos componentes ativos. Além disso, o tipo de COV e as condições da reação catalítica como: concentração, vazão e velocidade do fluxo de gás, peso do catalisador, também influenciam na performance do sistema catalítico. Assim, tais fatores devem ser avaliados para a seleção ou design do catalisador mais adequado (GUO *et al.*, 2021).

2.2 Acrilonitrila

A acrilonitrila (ACN) é um composto químico com a fórmula molecular C₂H₃CN. Sua estrutura molecular consiste em um grupo vinil ligado a um grupo nitrila, como apresentado na Figura 1 (SILVA, 2014). Foi sintetizada pela primeira vez pelo químico francês Charles Moureau, em 1893, mas apenas se tornou comercialmente importante a partir de meados de 1930. Em condições normais de temperatura e pressão é um líquido incolor e apresenta um odor característico; é relativamente volátil, com uma pressão de vapor de 13,3 kPa (1,9 psi) a 25°C (77°F) e ponto de ebulição de 77,3°C (171,1°F). Além disso, a ACN acende facilmente e pode formar misturas explosivas com ar (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2015).

A ACN é um dos monômeros mais amplamente usados na indústria química, sendo um intermediário na produção plásticos, borrachas, resinas, fibras acrílicas e poliacrilonitrila (PAN), por exemplo (KARP *et al.*, 2017). A demanda global pela produção de ACN foi de 6,1 milhões de toneladas em 2020, com previsão de aumento para 7 milhões de toneladas anuais em 2027 (KUMAR *et al.*, 2023). Figura 1. Estrutura química da acrilonitrila.



Fonte: Silva (2014).

Atualmente, a produção industrial de ACN é realizada principalmente pelo processo *Sohio*, patenteado pela *Standart Oil of Ohio*, que converte propileno em ACN via amoxidação (Equação 1) sobre catalisadores à base de bismuto (KARP *et al.*, 2017). A Figura 2 mostra um fluxograma simplificado da produção da ACN via processo *Sohio*.

$$2CH_2 = CH - CH_3 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CH_2 = CH - CN + 6H_2O$$
(1)



Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de ACN via processo Sohio.

Segundo Segundo Cespi e colaboradores (2014), essa reação (Equação 1) é conduzida em reatores de leito fluidizado, onde as propriedades operacionais são: pressão variando de 30 a 200 kPa e temperatura de operação entre 400 e 500 °C. Como a reação é altamente exotérmica (Δ rHo = -515 kJ/mol), a configuração em leito fluidizado é necessária para retirar o calor em

Fonte: Cespi et al. (2014).

excesso, de modo a atingir uma conversão de propileno superior a 95% e rendimento seletivo para a acrilonitrila em torno de 80%. Os principais subprodutos gerados são a acetonitrila (CH₃CN) e o cianeto de hidrogênio (HCN), que podem ser recuperados e utilizados em outras aplicações, por exemplo, como solvente ou matéria-prima para determinado processo.

Durante a produção da ACN é possível que haja emissões atmosféricas da própria ACN, bem como dos outros gases nitrílicos (CH₃CN e HCN), gerados no processo como subprodutos. Nos processos que utilizam a ACN como matéria prima também existe essa possibilidade. Dessa maneira, existe a necessidade urgente de se realizar o controle dessas emissões, tendo em vista a natureza tóxica dessas substâncias (EPA, 2015; ZHANG et al., 2016).

Em particular, a toxicidade de ACN tem sido alvo de diversos estudos (EPA, 1984; FELTER; DOLLARHIDE, 1997). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificou a ACN como o terceiro poluente mais tóxico entre uma lista de 129 poluentes prioritários. A Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA) categorizou a ACN como um poluente cancerígeno. Além disso, estudos indicam que exposições de longo prazo a dosagens de acrilonitrila superiores a 2,5 mg/m³ podem resultar em redução significativa dos níveis de leucócitos, eritrócitos e hemoglobina no corpo humano, bem como outros efeitos adversos, incluindo icterícia, asfixia, náusea, dor de cabeça, fraqueza e inflamação pulmonar (KUMAR et al., 2023). Em razão disso, países como Estados Unidos, Japão e Taiwan estabeleceram limites de exposição no ambiente de trabalho (2 ppm) e emissão (35 ppm) extremamente restritos (TSAI, 2023).

Existem basicamente duas maneiras úteis de se tratar os gases de exaustão contendo ACN: combustão térmica (CT) e combustão catalítica seletiva (CCS) (WEI et al., 2020). Para a CT, a temperatura de operação é geralmente superior a 900°C, que é muito alta para se evitar a formação de óxidos de nitrogênio (NOx) devido à oxidação total de espécies contendo nitrogênio. Na CCS, por outro lado, a temperatura de operação é consideravelmente menor (300 – 500°C), sendo possível transformar eficientemente os átomos de N da ACN em N₂, reduzindo assim o consumo de energia e evitando a poluição secundária (LIU *et al.*, 2019; WEI et al., 2020). Assim, o desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes é o principal desafio para a CCS da ACN. Idealmente, tais catalisadores devem exibir excelente atividade, alta seletividade a N₂, boa estabilidade térmica, além de bom custo benefício (WEI *et al.*, 2020).

2.3 Zeólitas

A história das zeólitas se iniciou em 1756, quando o mineralogista sueco Axel F. Cronstedt descreveu as propriedades particulares de minerais encontrados em uma mina de cobre em Svappavari (Lapônia, Suécia) e em uma localidade não identificada em Islândia: quando os minerais eram aquecidos na chama de um maçarico, eles pareciam ferver. Devido a esta propriedade particular, Cronstedt cunhou o termo "zeólita" (derivado de duas palavras gregas, "zeo" e "lithos", que significa ebulir e pedra, respectivamente) a esses minerais. Alguns anos mais tarde, em 1862, St. Claire Deville reportou a primeira síntese hidrotérmica de zeólita, a levinita. Esta foi obtida a partir do aquecimento a 443 K de uma mistura aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (MORRIS *et al.*, 2017). Com a descoberta de que zeólitas poderiam ser obtidas por vias sintéticas, e não apenas como constituintes de rochas vulcânicas, surgiram aplicações em diversas áreas (AUERBACH et al., 2003).

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalinos terrosos como contra-íons. Estruturalmente, são formadas por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo [SiO₄] ou [AlO₄]⁻ e são chamados de unidades primárias de construção (PBUs – do inglês *Primary Build Units*) (Figura 3).



Figura 3. Unidades primárias de construção (PBUs) das zeólitas.

Fonte: Adaptado de Derbe et al. (2021).

Estes se ligam entre si através do compartilhamento de átomos de oxigênio dando lugar a estruturas poliédricas que constituem as unidades secundárias de construção (SBUs – do inglês *Secondary Build Units*) (JACOBS et al., 2001; GRECCO et al., 2013).

As SBUs podem assumir uma variedade de formas (anéis simples, anéis duplos, poliedros ou unidades mais complexas). A cela unitária da zeólita sempre contém um número inteiro de SBUs. A Figura 4 mostra a representação de algumas das SBUs mais comuns. Nesta, os tetraedros são representados por pontos e o número em parênteses indica a frequência de repetição da SBU na cela unitária (MOSHOESHOE *et al.*, 2017).



Figura 4. Unidades de construção secundárias (SBUs) das zeólitas.

Fonte: Moshoeshoe et al. (2017).

A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se devem às diferentes formas pelas quais as SBUs podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional (GRECCO *et al.*, 2013). Na Figura 5, estruturas de quatro diferentes zeólitas são representadas, podendo-se observar a evolução estrutural destas, partindo das unidades básicas (PBUs, SBUs) até a formação da estrutura final (MOSHOESHOE *et al.*, 2017).

Uma das maneiras de se classificar as zeólitas leva em consideração a topologia da estrutura, sem considerar a composição química. A Associação Internacional de zeólitas (IZA – sigla em inglês) indica a utilização de um código mnemônico de três letras para se referir a

uma estrutura zeolítica em específico. Esse código pode ter relação com o nome da estrutura da zeólita, como por exemplo, FER (Zeólita Ferrierita), MOR (Zeólita Mordenita), FAU (Zeólita Faujasita) ou pode ter relação com a empresa que desenvolveu a estrutura zeolítica, como é o exemplo da ZSM-5, desenvolvida pela *Zeolite Socony Mobil*. Caso haja alguma ressalva na estrutura, como por exemplo, a indicação de uma estrutura com polimorfismo devido ao intercrescimento de cristais, utiliza-se um asterisco (*). Este é o caso da zeólita BETA, que é representada por *BEA (SANTOS, 2021; KULPRATHIPANJA, 2010). De acordo com o *Atlas of Zeolite Framework Types*, feito pela Comissão de Estrutura da IZA, foram relatadas até 2020, cerca de 250 tipos de estruturas zeolíticas (SANTOS, 2021).





Fonte: Adaptado de Weitkamp (2000).

A fórmula estrutural de uma zeólita está baseada na cela unitária cristalográfica, a menor unidade de estrutura que apresenta todas as suas propriedades, representada por (JACOBS et al., 2001):

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$$
. wH₂O

Em que:

- n é a valência do cátion M;
- w é o número de moléculas de água por cela unitária;
- x + y é o número total de tetraedros por cela unitária;

e y/x é a razão Si/Al, que geralmente têm valores entre 1 e 5. No caso de zeólitas com alto teor de sílica, y/x está na faixa de 10 e 100. De acordo com a regra de Lowenstein, a razão Si/Al não pode ser inferior a 1, visto que a existência de tetraedros AlO⁴⁻ adjacentes não é favorável, devido à repulsão entre as cargas negativas (GRECCO *et al.*, 2013).

A substituição isomórfica de átomos de Si⁴⁺ por átomos de Al³⁺ na estrutura da zeólita introduz um desequilíbrio eletrônico, deixando a estrutura carregada negativamente. Assim, para preservar a neutralidade eletrônica da estrutura, faz-se necessária a presença de cátions extraestruturais, também chamados de cátions de compensação (Na⁺, K⁺, Ca⁺, Mg⁺, etc.). Esses cátions e moléculas de água estão localizados nos canais e cavidades e possuem certa liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível sem que haja alteração da estrutura zeolítica (JACOBS *et al.*, 2001; CARVALHO, 2013). Na Figura 6, pode-se observar a presença de cátions de compensação (Meⁿ⁺) no interior da zeólita.

Figura 6. Representação bi e tridimensional do arranjo estrutural das zeólitas.



Fonte: Valdés (2006).

Cada tipo de zeólita possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de diâmetros específicos. Sendo assim, os materiais zeolíticos também podem ser classificados quanto ao diâmetro (θ) de seus poros (MCCUSKER, 2001):

- Poros pequenos: $0,3 \text{ nm} < \theta < 0,5 \text{ nm};$
- Poros médios: $0,5 \text{ nm} < \theta < 0,6 \text{ nm};$

• Poros grandes: $0,6 \text{ nm} < \theta < 0,9 \text{ nm}$.

A presença de microporos uniformes com dimensões nanométricas acarreta várias restrições à difusão de reagentes e/ou produtos e, ainda, à formação de intermediários reacionais volumosos. Essa propriedade é conhecida por seletividade de forma ou seletividade geométrica, sendo os principais tipos representados na Figura 7 (CARVALHO, 2013).

Figura 7. Tipos de seletividade com zeólitas.

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: Adaptado de Smart e Moore (2012).

A seletividade de forma nas zeólitas foi demonstrada pela primeira vez por Paul Burg Weisz em 1960 (VIEIRA *et al.*, 2014). Essa descoberta culminou em outras pesquisas na síntese de novas estruturas zeolíticas baseadas nesta propriedade. O primeiro processo industrial que explorou a seletividade geométrica foi desenvolvido pela Mobil em 1968 e permitiu o craqueamento seletivo de alcanos lineares na produção de gasolina com uso da zeólita natural erionita (estrutura ERI). Atualmente, a maioria da gasolina mundial é produzida pelo processo de FCC (sigla em inglês para "*Fluid Catalytic Cracking*"), que utiliza a zeólita faujasita (estrutura FAU), a qual apresenta combinação adequada de propriedades: alta acidez e tamanhos de poros adequados ao craqueamento seletivo (VIEIRA *et al.*, 2014; MOTA, 1995).

A presença de átomos de Al na estrutura da zeólita exerce grande influência em suas propriedades físico-químicas. Conforme discutido anteriormente, a razão entre os átomos de Si e Al afeta diretamente a densidade de carga negativa na rede cristalina. A essas cargas negativas se associam cátions, que podem atuar como sítios ativos em reações catalíticas. Nesse sentido, quanto maior a quantidade de Al na rede, maior é a capacidade de troca iônica da zeólita (CARVALHO, 2013; MOSHOESHOE *et al.*, 2017).

Uma propriedade das zeólitas essencial em uma ampla gama de aplicações catalíticas, especialmente na indústria petroquímica, é sua forte acidez, que também é diretamente influenciada pela razão Si/Al. As características ácidas das zeólitas estão associadas a dois tipos de sítios: Bronsted e de Lewis (ZHANG *et al.*, 2016).

Os sítios de Bronsted (Figura 8) são formados através da neutralização dos centros de Al por prótons (H⁺). Esses são conectados aos átomos de oxigênio da estrutura e exibem forte acidez. Assim, quanto maior a quantidade de Al (ou menor razão Si/Al), maior é o número de sítios deste tipo (ZHANG *et al.*, 2016).





Fonte: Lassinantti (2001).

Os sítios de Lewis, por sua vez, são formados durante a calcinação a temperaturas acima de 500°C, devido à desidroxilação dos sítios ácidos de Bronsted, como pode ser observado na Figura 9. Esses sítios são receptores de elétrons e geralmente estão associados aos átomos de Al com coordenação octaédrica, localizados fora da rede cristalina (LI *et al.*, 2010).

Figura 9. Formação dos sítios ácidos de Lewis.



Fonte: Adaptado de Juzsakova et al. (2014).

Em aplicações catalíticas, os sítios ácidos de Bronsted são mais relevantes em relação aos de Lewis. Em diversos casos, é interessante realizar um controle desse tipo de acidez. Por exemplo, é possível aumentar os sítios ácidos de Bronsted em zeólitas seguindo um procedimento que envolve troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio, seguido de lavagem para retirada do cloreto residual, e calcinação (Figura 10) (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Figura 10. Procedimento para a geração de acidez de Bronsted (a) Troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Bronsted.



Fonte: Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009).

Além das propriedades já discutidas (seletividade geométrica, capacidade de troca iônica, possibilidade de criação e controle de sítios ácidos e metálicos), as zeólitas apresentam características como área superficial específica elevada; alta capacidade de adsorção; boa resistência térmica e resistência mecânica, entre outras. Em razão disso, são altamente eficientes em catálise e representam a classe de catalisadores mais importante da indústria química (CHEN *et al.*, 2012).

Outro aspecto interessante de se trabalhar com zeólitas é a possibilidade de se promover modificações pós-síntese, segundo estratégias variadas, de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade em certas reações catalíticas (LUNA *et al.*, 2001). Uma dessas estratégias é a incorporação de metais de transição e seus óxidos por impregnação, precipitação, mistura mecânica, entre outros métodos (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

Estudos relacionados à incorporação de metais de transição em zeólitas tiveram início no final da década de 1970 e demonstraram que esses metais, quando bem dispersos na estrutura zeolítica, seja pela introdução do metal na estrutura ou como espécies fora da rede (cátions e óxidos depositados no suporte, por exemplo), poderiam ser sítios ativos em diversos processos catalíticos (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018). Nesse sentido, a zeólita poderia atuar como um suporte, servindo de base para os constituintes ativos. Além disso, esse processo pode conferir ao novo material propriedades melhoradas de estabilidade mecânica e química, por exemplo, permitindo assim o reuso do catalisador em diversos ciclos reacionais (CLATWORTHY *et al.*, 2020).

Nesse contexto, o processo de impregnação é uma das técnicas mais utilizadas para a incorporação de metais em matrizes sólidas (suportes), por ser um processo de síntese simples e de baixo custo, além de proporcionar ao material sintetizado uma elevada área específica da fase ativa, devido a distribuição uniforme dessas espécies no suporte (PARIENTE; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, 2018).

A impregnação consiste, basicamente, em colocar o suporte sólido em contato com um determinado volume da solução precursora do metal. Precursores comuns incluem sais de metais inorgânicos, como sulfatos de metais, carbonatos, cloretos, nitratos ou acetatos e complexos de metais orgânicos, como acetilacetonatos metálicos. O solvente mais comumente empregado para sais inorgânicos é a água, por causa da alta solubilidade de muitos precursores, enquanto os solventes orgânicos são usados principalmente para precursores organometálicos. Após essa etapa, o solvente é evaporado e, por fim, o material é calcinado para a decomposição

do sal precursor do agente ativo e, consequentemente, formação do óxido de interesse (MUNNIK *et al.*, 2015).

2.3.1 Zeólita BETA

A zeólita BETA (*BEA) foi sintetizada pela primeira vez por Wadlinger e colaboradores (1967), em uma patente assinada pela *Mobil Oil Corporation*. Porém, sua estrutura foi completamente determinada apenas em 1988 (HIGGINS *et al.*, 1988). Sua composição química segue a seguinte fórmula de célula unitária (CORMA *et al.*, 2010):

$$Na_n[Al_nSi_{64-n}O_{128}]$$

Em que: 0,1 < n > 7.

A estrutura da zeólita BETA é complexa. Em sua formação, ocorre o intercrescimento de duas estruturas distintas denominadas polimorfos A e B, com a possibilidade de que exista uma terceira (polimorfo C) (PERGHER *et al.*, 2005). Esses três polimorfos estão representados na Figura 11.

Figura 11. Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita BETA.



Fonte: Pergher et al. (2005).

Esse arranjo resulta em um sistema de canais tridimensionais com anéis de 12 membros (Figura 12). Seus canais se interceptam em três dimensões, sendo dois canais ortogonais lineares, perpendiculares ao plano [001] com abertura de poros de aproximadamente 6,6 Å x 6,7 Å. E outro sistema de canais sinusoidal perpendiculares à direção [100] com abertura de aproximadamente 5,6 Å x 5,6 Å (BÁRCIA; SILVA; RODRIGUES, 2005).



Figura 12. Estrutura e sistema de canais da zeólita BETA.

Fonte: Adaptado de Bárcia, Silva e Rodrigues, 2005.

A razão Si/Al na zeólita BETA pode variar de 10 a 150, resultando em elevada estabilidade térmica. Geralmente, apresenta pequeno tamanho de cristal, na faixa de 20 a 50 nm (SHANJIAO *et al.*, 2007). Além disso, devido à combinação de suas características estruturais e ácidas, ou seja, estrutura de poros abertos e alta acidez, a *BEA tem sido utilizada como catalisador em muitas reações industrialmente importantes, como reações de craqueamento catalítico, alquilação e acilação de hidrocarbonetos aromáticos e hidroisomerização de alcanos (DO NASCIMENTO *et al.*, 2017; VLASENKO *et al.*, 2019).

2.4 Catalisadores usados na combustão catalítica seletiva de nitrilas (CCS-N)

Diversos tipos de catalisadores têm sido investigados para a CCS-N, com destaque para os metais nobres suportados, óxidos de metais de transição e zeólitas modificadas com metais de transição. Em geral, catalisadores de metais nobres suportados são aqueles que apresentam melhor atividade. No entanto, a seletividade a N₂ não tem sido satisfatória quando este tipo de catalisador é utilizado (HUNG; CHU, 2006; ZHANG et al., 2021). Por exemplo, Zhao e colaboradores (2006) sintetizaram um catalisador de Pt/Al_2O_3 e avaliaram seu desempenho na combustão de HCN. Foi observado uma conversão de HCN de 95% em uma temperatura de aproximadamente 250°C. Entretanto, a seletividade a N₂ foi inferior a 30%, resultando em alta formação de NOx. Em outro trabalho, Nanba e colaboradores (2008) investigaram uma série de catalisadores de prata (Ag suportado em ZSM-5, Al_2O_3 , TiO₂, MgO, ZrO₂ e SiO₂) para o abatimento catalítico de ACN. Embora tenham apresentado excelente atividade, quantidades substanciais de NOx foram formadas sobre esses catalisadores.

Vários óxidos de metais de transição têm sido relatados como altamente ativos na CCS de nitrilas. Apesar disso, a formação de NOx em temperaturas mais elevadas é um problema comum, principalmente quando esses óxidos são utilizados na forma mássica (NANBA et al., 2004; HU *et al.*, 2018). Nesse sentido, zeólitas e materiais mesoporosos modificados com metais de transição, com destaque para o cobre (Cu), têm recebido grande atenção por apresentarem boa atividade e seletividade a N₂ (ZHANG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2017). Nanba e colaboradores (2004), por exemplo, verificaram que o catalisador Cu/HZSM-5 converteu completamente a ACN com uma seletividade a N₂ de 80% em temperaturas acima de 350°C. A presença de espécies isoladas de Cu²⁺ foi considerada como a principal causa para a alta conversão e seletividade.

O grupo de Zhang e colaboradores (2014) prepararam uma série de catalisadores do tipo M-SBA-15 [M = metais de transição (Cu, Co, Fe, V, Mn) e metais nobres (Pd, Ag, Pt); SBA-15 = sílica mesoporosa] por impregnação. Estes foram avaliados na combustão de acetonitrila, sendo que o catalisador Pt-SBA-15 foi o que apresentou melhor atividade. Além do produto principal desejado de N₂, subprodutos indesejados (NO, NO₂, N₂O e NH₃) foram observados durante esta combustão catalítica. Dentre os catalisadores, o Cu-SBA-15 foi aquele que apresentou a melhor seletividade para formação de N₂.

Liu e colaboradores (2019) sintetizaram uma série de catalisadores a base de zeólitas microporosas (ZSM-5, BETA, MCM-22, MCM-49 e Y) modificadas com Cu (5% em massa), sendo estes testados na CCS de ACN. Dentre os catalisadores preparados, o Cu-ZSM-5 apresentou os melhores resultados de conversão (90% de conversão de ACN em T = 325° C) e seletividade (100% de formação de N₂ em T > 400°C). O Cu-BETA também apresentou resultados interessantes de conversão (90% de conversão de ACN em T = 440° C) e seletividade (100% de formação de N₂ em T > 450°C). Recentemente, Cu-BETA apresentou alta atividade e alto rendimento de N₂ na combustão de acetonitrila (CH₃CN). A fácil redutibilidade das

espécies de Cu altamente dispersas e o pequeno tamanho de cristalito das partículas de CuO desempenharam papéis fundamentais para a CCS de CH₃CN (PONCIANO; BATISTA, 2022).

Alguns estudos têm apontado que a introdução de cério (Ce) ou óxidos de cério (CeOx) em zeólitas modificadas com Cu pode resultar em uma melhoria da atividade catalítica e estabilidade hidrotérmica destes materiais (DU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020). Cao e colaboradores (2015), por exemplo, mostraram que a adição de Ce promoveu uma melhoria da redutibilidade do Cu-SAPO-34, contribuindo assim para seu desempenho na reação de redução catalítica de NOx com amônia (NH₃). No trabalho de Du e colaboradores (2019), por sua vez, foi observado que a dopagem de Cu-ZSM-5 com Ce melhorou o desempenho do catalisador na CCS de ACN, devido à melhoria na redutibilidade e também pela introdução de espécies de oxigênio ativo.

Wang e colaboradores (2020) prepararam catalisadores de CuCeOx-HZSM-5, que foram empregados na CCS de CH₃CN. Tais catalisadores exibiram excelente atividade (95% de conversão de CH₃CN em 225°C). Foi verificado também que a seletividade a N₂ de CuCeOx-HZSM-5 foi consideravelmente superior à do CuCeOx (sem a presença da zeólita). Na mesma linha, Zhang e colaboradores (2022) observaram que a adição de Ce em catalisadores Cu-ZSM-5 efetivamente melhorou a taxa de mineralização da acetonitrila e seletividade a N₂.

2.4.1 Mecanismo da CCS-N

A CCS-N sobre catalisadores de zeólitas modificadas por metal pode ocorrer por diferentes vias de reação, de acordo com as naturezas químicas dos metais carregados e suas proporções (ZHANG *et al.*, 2016). Nanba e colaboradores (2007), por exemplo, investigaram o mecanismo da combustão da acrilonitrila (C₂H₃CN) sobre catalisadores Cu-ZSM-5, com o auxílio da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância difusa (DRIFTIS – sigla em inglês) *in situ*. Os resultados revelaram que a decomposição de C₂H₃CN se iniciou pela oxidação do grupo vinil, formando produtos gasosos (HCN e NOx) e adsorvidos (-NCO e nitratos). Foi observado que as espécies -NCO podem sofrer hidrólise se convertendo em amônia (NH₃), que por sua vez gera N₂ por duas vias: reação com espécies de nitrato superficiais e oxidação catalítica seletiva. A Figura 13 mostra um esquema do mecanismo proposto.

20





Fonte: Nanba et al. (2007).

Liu e colaboradores (2017) também investigaram a CCS de C₂H₃CN sobre Cu-ZSM-5 por DRIFTIS *in situ*. Os autores concluíram que mecanismos de oxidação e hidrólise estão presentes na reação. Foi observado que a hidrolização de C₂H₃CN ocorre principalmente em temperaturas mais baixas (T < 300°C), gerando os intermediários -CONH₂ e NH₃. A oxidação de C₂H₃CN ocorreu majoritariamente em temperaturas mais elevadas (T > 300°C), formando espécies -NCO. Pela análise dos resultados de atividade do catalisador, foi razoável deduzir que a via oxidativa constitui o principal mecanismo durante a reação, visto que a conversão de C₂H₃CN aumenta rapidamente a partir de 300°C. As Equações 2-6 são as etapas de reação do mecanismo oxidativo, enquanto que as Equações 7 e 8 se referem ao mecanismo de hidrólise.

$$CH_2 = CH - CN(ad) \rightarrow CH = CH_2(ad) + CN(ad)$$
(2)

$$CN(ad) + O(ad) \rightarrow NCO(ad)$$
 (3)

$$NCO(ad) + O(ad) \rightarrow N_2(g) + CO_2(g)$$
(4)

$$CH=CH_2(ad) + O_2(ad) \rightarrow CxHyOz (C_2H_3OH, CH_3COOH)(ad)$$
(5)

$$CxHyOz + O_2(ad) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$$
(6)

$$N(ad) + H_2O(g) \rightarrow CONH_2(ad) \rightarrow NH_3(g)$$
(7)

$$NH_3(ad) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g)$$
(8)

Wang e colaboradores (2020) estudaram o comportamento da reação CCS de acetonitrila sobre catalisadores CuCeOx-HZSM-5. Resultados de DRIFTS *in situ* mostraram que ocorreram rotas de oxidação e hidrólise durante a degradação de acetonitrila. Os autores

C

propuseram um mecanismo interno que explica a importância da zeólita para a seletividade. Segundo este mecanismo, o gás nitrílico pode sofrer hidrólise nos sítios ácidos de *Bronsted* da zeólita, formando NH₃. Assim, o NOx gerado sobre os óxidos CuCeOx altamente dispersos na superfície da zeólita pode sofrer redução com NH₃, formando assim N₂. De acordo com os autores, esta reação de redução do NOx com NH₃ é catalisada principalmente pelos cátions isolados de Cu²⁺. Foi observado que a formação de NOx sobre os óxidos não suportados (CuCeOx) foi substancialmente maior em relação aos catalisadores CuCeOx-HZSM-5, ficando evidente que a introdução da zeólita como suporte foi fundamental para o controle da poluição secundária.

Baseado em resultados experimentais e em simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT – sigla em inglês), Zhang e colaboradores (2022) propuseram um mecanismo para a combustão catalítica de acetonitrila sobre catalisadores Cu-Ce/ZSM-5 (Figura 14).





Fonte: Zhang et al. (2022).

De acordo com os autores, depois que a acetonitrila é adsorvida na superfície do catalisador, ela pode reagir com água adsorvida para formar acetamida e ácido acético. O ácido acético pode ser então oxidado a CO_2 e H_2O , enquanto a acetamida pode ser hidrolisada,

formando NH₃ e H₂O. Ao mesmo tempo, as espécies -CN de acetonitrila são oxidadas para gerar espécies -NCO, que poderiam sofrem oxidação excessiva para formar NOx. O intermediário de hidrólise NHx e o intermediário de oxidação NOx, poderiam reagir gerando N₂.

2.5 Justificativa

A partir da pesquisa bibliográfica realizada, algumas considerações gerais podem ser feitas a respeito dos catalisadores para aplicação na CCS-N: i) metais nobres suportados apresentam excelente atividade, porém baixa seletividade a N₂ e custo elevado; ii) óxidos de metais de transição, especialmente CuO, apresentam boa atividade e melhor custo-beneficio em relação aos metais nobres; iii) CeO₂ pode atuar como promotor, melhorando a atividade de CuO; iv) a utilização de zeólitas como suporte pode resultar em aumento da atividade e seletividade a N₂; v) a zeólita BETA é uma boa candidata para atuar como suporte devido à ampla abertura de seus poros, alta área específica, estabilidade térmica e sistema de canais tridimensionais; vi) ainda é raro o número de pesquisas com catalisadores de cobre-cério na CCS de ACN, principalmente suportados em zeólita BETA.

Esses pontos levantados ajudam a justificar o estudo de catalisadores CuCeOx-HBETA neste trabalho. Assim, a proporção CuO-CeO₂ será variada com o objetivo de se encontrar a composição ideal.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores CuCeOx-HBETA foram preparados por impregnação úmida, utilizando uma zeólita NH₄-BETA comercial (TRICAT, SiO₂/Al₂O₃ = 24), nitrato de cobre II e nitrato amoniacal de cério. Os sais foram dissolvidos em água destilada e a zeólita BETA foi adicionada sob agitação por 10 h à temperatura ambiente. A água foi evaporada parcialmente por aquecimento (cerca de 2h a 70°C) e o sólido secado em estufa a 120°C por 1h. Após secagem, os materiais foram calcinados em mufla a 600°C por 2h, conforme esquema da Figura 15. A zeólita NH₄-BETA foi calcinada, nas mesmas condições, a fim de se obter a H-BETA.

Foram preparados catalisadores com 20% m/m de óxido total na zeólita BETA, a saber: 20Cu-HBETA, 15Cu5Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA, 5Cu15Ce-HBETA e 20Ce-HBETA. Foi escolhido o teor mássico de 20% de óxido total visando a formação de monocamada na superfície da zeólita BETA. As quantidades dos sais precursores para o preparo da solução inicial foram calculadas de acordo com as proporções de CuO e CeO₂ desejadas.







3.2.1 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização de materiais sólidos cristalinos. Esta se baseia no fenômeno da difração e permite

a obtenção de diversas informações estruturais sobre a amostra, incluindo a identificação das fases cristalinas, grau de cristalinidade e estimativa do tamanho médio dos cristalitos (CULLITY; STOCK, 2001).

No difratômetro, um feixe de raios X monocromáticos é usado para examinar as amostras (geralmente na forma de pó). Através da alteração contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X, um espectro de intensidade de difração versus 2θ (ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico que gera a difração) é registrado. A difratometria nos permite então identificar a estrutura e a qualidade do cristal, a partir da análise e comparação do espectro obtido com espectros padrões (cada fase cristalina apresenta um padrão de difração específico), os quais podem ser encontrados em bancos de dados (LENG, 2009).

As análises de DRX foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais. Foi utilizado um difratômetro Philips-PANalytical PW 1710 operando com radiação CuKa (1,54060 nm), a uma tensão de 35 kV e corrente de 50 mA. A velocidade utilizada no goniômetro foi de $0,06^{\circ}(2\theta)$.min⁻¹ com variação de ângulo de 3,03 a $89,91^{\circ}$ (2 θ).

Através da equação de Scherrer (Equação 9), o tamanho médio dos cristalitos nos catalisadores foi estimado (CULLITY; STOCK, 2001).

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{9}$$

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 = 0,15406 nm);

 θ = ângulo do maior pico no difratograma.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma das técnicas mais amplamente utilizadas para a caracterização estrutural de materiais zeolíticos. A FTIR pode ser usada, por exemplo, para obter informações sobre as vibrações estruturais e propriedades superficiais nas zeólitas (CHESTER; DEROUANE, 2009). Essa técnica se baseia fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho, proporcionando a determinação de grupos funcionais contidos em um determinado material. Cada grupo funcional ou ligação química absorve em uma frequência característica no infravermelho, e a absorbância relaciona-se com a transmitância através da Lei de Beer (Equação 10) (CALDEIRA, 2011).

$$A_b = \log_{10}\left(\frac{1}{T_r}\right) \tag{10}$$

Na Equação 3, A_b e T_r significam Absorbância e Transmitância, respectivamente.

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando um instrumento Bruker Alpha-P equipado com uma janela de cristal ATR de diamante de 4 mm². As amostras foram analisadas na forma de pó e previamente secas ao ar a 90 °C por 24 h. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 4000 cm⁻¹ a 360 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras.

3.2.3 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-Vis)

A espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta visível (DRS UV-Vis) é uma técnica espectroscópica baseada na reflexão de luz na região do ultravioleta e visível sobre uma amostra na forma de pó. Nesta técnica, a razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a luz espalhada por uma amostra de referência não absorvente é registrada em função do comprimento de onda. A iluminação da amostra por radiação incidente leva à sua iluminação difusa. Assim, a luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente espalhada (WECKHUYSEN; SCHOONHEYDT, 1999).

Através da técnica de DRS UV-Vis é possível obter informações sobre as espécies metálicas suportadas, tais como: transições eletrônicas entre os ligantes e íons metálicos, transições eletrônicas entre orbitais d em íons de metais de transição, estados de oxidação e geometrias de coordenação (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

As medidas de DRS UV-Vis foram obtidas no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) da UFSCar, utilizando um espectrômetro *Evolution 300* da *Thermo Scientific*. As análises foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando sulfato de bário (BaSO₄) como material de referência. A região espectral investigada foi: 200 a 800 nm. As reflexões resultantes foram tratadas com a função de Kubelka-Munk [F(R)] (Equação 11).

$$F(R) = \frac{100(1-R)^2}{2R}$$
(11)

Em que R é a razão entre a intensidade refletida pela amostra e a intensidade refletida pela referência, obtida diretamente pelo espectrômetro.

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

A redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de catalisadores redutíveis (REICHE; MACIEJEWSKI; BAIKER, 2000). Esta consiste, basicamente, em submeter o catalisador a um aumento de temperatura programado, enquanto uma mistura gasosa redutora (hidrogênio diluído em um gás inerte) passa pela amostra. No equipamento de RTP-H₂, o consumo de hidrogênio é monitorado por um detector de condutividade térmica (BOARO et al., 2003).

Os perfis de consumo de hidrogênio em função da temperatura podem fornecer diversas informações úteis como: o número e o tipo de espécies redutíveis presentes no catalisador, bem como a temperatura de redução destas espécies. Além disso, permite avaliar, por exemplo, a influência do suporte na redutibilidade de um metal (em catalisadores suportados) ou o papel de um segundo componente metálico (em catalisadores bimetálicos) (BOARO et al., 2003; PIROLA; GALLI; PATIENCE, 2018).

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics AutoChem II 2920, localizado no CPqMAE da UFSCAR. Para o experimento, uma amostra de 50 mg de catalisador foi inserida em um reator de quartzo do tipo U. Esta foi aquecida até 550°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob vazão de ar sintético (30 mL.min⁻¹). Ao atingir a temperatura, o material foi mantido nessas condições por 60 min e, após esse período, foi resfriada até 50°C sob vazão de He (30 mL.min⁻¹) como gás de arraste. Por fim, o material foi aquecido até 950 °C (10°C.min⁻¹) sob vazão de 10% H₂/N₂ (v/v). Para o monitoramento da concentração de hidrogênio foi usado um detector de condutividade térmica. O grau de redução das espécies metálicas suportadas na zeólita foi determinado pela Equação 12.

Grau de redução (%) =
$$\frac{H_2 \text{ experimental}}{H_2 \text{ teórico}}$$
. 100 (12)

3.3 Testes catalíticos

A avaliação dos catalisadores CuCeOx-HBETA na reação de CCS de acrilonitrila foi realizada em uma unidade multipropósito localizada no Laboratório de Engenharia Química (LEQ) da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba. Os testes foram conduzidos em fase gasosa utilizando um reator tipo "U" embutido com lã de quartzo e 50 mg de catalisador, alimentado com fluxo contínuo de 50 mL/min de uma mistura contendo 2,8% v/v de C₃H₃N em ar sintético. O reator foi operado à pressão atmosférica e a temperatura da reação foi variada de 100°C até 600°C. O reator foi acoplado em linha a um espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T da empresa Pfeiffer Vacuum para análise dos gases: N₂ (28), O₂ (32), NO (30), NO₂ (46), NH₃ (17), H₂O (18), HCN (27), C₃H₃N (53) e CO₂ (44). A conversão de C₃H₃N foi calculada através da Equação 13.

Conversão (%) =
$$\left(\frac{C_3H_3N(entra) - C_3H_3N(sai)}{C_3H_3N(entra)}\right)$$
. 100 (13)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 16 apresenta os resultados de difratometria de raios X dos catalisadores CuCeOx-HBETA.



Figura 16. Difratograma de raios X dos catalisadores CuCeOx-HBETA.

Os picos de difração em 2θ = 7,6° e 22,3°, característicos da zeólita BETA (JCPDS: 48-0074), estão presentes em todos os difratogramas (PEREIRA *et al.*, 2011). Isso indica que a incorporação de óxidos de cobre e/ou cério pelo método de impregnação úmida não alterou a estrutura cristalina da zeólita BETA. No entanto, comparando os difratogramas dos catalisadores CuCeOx-HBETA com o difratograma da HBETA nota-se uma redução na intensidade dos picos da zeólita causado, provavelmente, pela redução de massa de zeólita no catalisador (80% m/m) e/ou absorção de raios X pelos óxidos nos catalisadores (WEI *et al.*, 2021; CHOWDHURY; BHATTACHARYYA, 2019).

Os picos de difração localizados em $2\theta = 35,6^{\circ}$ e $38,9^{\circ}$ são característicos do CuO na fase cristalina monoclínica (JCPDS: 48-1548) (SIDDIQUI *et al.*, 2018). Esses picos podem ser claramente observados nos difratogramas de 20Cu-HBETA, 15Cu5Ce-HBETA e 10Cu10Ce-HBETA. Pode-se observar uma tendência de redução na intensidade desses picos com a redução do teor de CuO no catalisador. Por outro lado, não foi observado picos de CuO no difratograma

de 5Cu15Ce-HBETA. De acordo com Lee e colaboradores (2019), para cargas de cobre iguais ou inferiores a 5% em massa, geralmente não se observa picos característicos de CuO quando estas espécies estão presentes na forma de nanopartículas bem dispersas, o que seria o caso do 5Cu15Ce-HBETA.

A fase cúbica de CeO₂, por sua vez, apresenta picos característicos de difração em $28,68^{\circ}$; $33,08^{\circ}$; $47,83^{\circ}$ e $56,78^{\circ}$ (JCPDS: 34-0394) (LÓPEZ *et al.*, 2015). Pela análise da Figura 16, verifica-se a presença de picos referentes ao CeO₂ nos difratogramas de todos os catalisadores contendo Ce (20Ce-HBETA, 5Cu15Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA e 15Cu5Ce-HBETA), sendo que a intensidade dos picos decresce conforme o teor de Ce diminui. Portanto, confirmou-se a presença de CeO₂ nesses catalisadores.

O desempenho do catalisador pode, em alguns casos, ser influenciado pelo tamanho do cristalito (VICENTE *et al.*, 2016). A Tabela 1 apresenta os tamanhos médios dos cristalitos dos óxidos de cobre e cério impregnados nos catalisadores e, também da HBETA.

	1102111	
Catalisador	Fase cristalina	Tamanho cristalito (nm)
20Ce-HBETA	CeO ₂	8,0
5Cu15Ce-HBETA	CeO ₂ CuO	6,5 *ND
10Cu10Ce-HBETA	CeO ₂ CuO	6,4 19,8
15Cu5Ce-HBETA	CeO ₂ CuO	5,7 19,8
20Cu-HBETA	CuO	19,5
HBETA	Zeólita BETA	21,3

 Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores CuCeOx-HBETA e da amostra

 HBETA

*ND = Não detectado por DRX.

Na Tabela 1 pode-se observar que os óxidos de cobre e cério presentes nos catalisadores, bem como no suporte HBETA, são materiais nanocristalinos. O CeO_2 apresentou tamanhos de nanocristais entre 5,7 e 8,0 nm. Nota-se que houve um aumento no tamanho de cristalito do CeO_2 com o aumento do teor de cério, provavelmente devido ao processo de

aglomeração (CALDAS, 2013). O CuO apresentou tamanhos de cristalitos próximos a 20 nm, não apresentando variações significativas entre os catalisadores.

A Figura 17 mostra os espectros no infravermelho dos catalisadores CuCeOx-HBETA.

Figura 17. Espectros de FTIR dos catalisadores CuCeOx-HBETA: a) HBETA; b) 20Cu-HBETA; c) 20Ce-HBETA; d) 5Cu15Ce-HBETA; e) 10Cu10Ce-HBETA; f) 15Cu5Ce-



A banda em 1230 cm⁻¹ está relacionada com as vibrações de estiramento assimétrico entre os tetraedros TO₄ (T = Si, Al). Em torno de 1072 cm⁻¹, tem-se a banda mais intensa, referente às vibrações de estiramento assimétrico das ligações T-O. A banda em 792 cm⁻¹, por sua vez, corresponde à vibração de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Bandas em 520 e 570 cm⁻¹ são típicas dos anéis de cinco membros da zeólita BETA e estão relacionadas com a vibração de T-O-T. Por fim, a banda em 420 cm⁻¹ correspondente à deformação angular da ligação T-O-T (BOROŃ *et al.*, 2014; KIM *et al.*, 2013; PEREIRA et al., 2011; NASCIMENTO *et al.*, TOMLINSON, *et al* 2013; KWEON *et al.*, 2022). Na Figura 17 pode-se observar a presença dessas bandas, características da zeólita BETA, nos espectros de todas as amostras. Isso indica que a estrutura zeolítica foi preservada após a impregnação úmida dos óxidos de cobre e cério e o tratamento térmico, corroborando com os resultados de DRX. A banda em torno de 1360 cm⁻¹ provavelmente está relacionada com a presença de espécies de carbonato (CO_3^{2-}), resultantes da adsorção de moléculas de CO_2 presente no ar (SINGH *et al.*, 2016; STEVENS; SIRIWARDANE; LOGAN, 2008). A vibração na faixa de 1750-1550 cm⁻¹ é atribuída à flexão de ligações H-O-H, devido às moléculas de H₂O adsorvidas na superfície dos catalisadores (BOROŃ et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2017; HAO et al., 2015). As bandas entre 3750-3000 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento de ligações O-H de grupos hidroxila. Estas podem estar associadas a grupos silanóis, silicatos de alumínio hidratados, ou também às moléculas de H₂O adsorvidas (HADJIIVANOV, 2014; VIMONT; THIBAULT-STARZYK; LAVALLEY, 2000). Dentro dessa região do espectro, bandas entre 3600 e 3650 cm⁻¹ são características da acidez de Bronsted (Si-OH-Al) (AUERBACH.; CARRADO; DUTTA, 2003).

Bandas em torno de 487 e 601 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações das ligações Cu-O (RADHAKRISHNAN; BEENA, 2014; BENHAMMADA; TRACHE, 2022). A banda referente à vibração de estiramento de Ce-O ocorre em torno de 555 cm⁻¹ (CULICA *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2013). No entanto, na Figura 17 não foi possível identificar com clareza a presença dessas bandas, características dos óxidos CuO e CeO₂. Isso se deve, possivelmente, ao fato de que essas bandas coincidem com a região das bandas referentes às ligações T-O-T da zeólita, que compõem a maior parte dos catalisadores (cerca de 80% m/m). No entanto, a formação dos óxidos de cobre e cério foi confirmada pela análise de DRX.

Na Figura 18 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa nas regiões do ultravioleta e visível para os catalisadores CuCeOx-HBETA.

Para o catalisador 20Cu-HBETA, foi observado bandas no ultravioleta (200 – 380 nm) e também no visível (380 – 800 nm). De acordo com Teraoka e colaboradores (2000), bandas na faixa de 230 a 255 nm ocorrem tipicamente em zeólitas modificadas com cobre por troca iônica, e se devem à transferência de carga ligante-metal ($O^{2-}_{zeólita} \rightarrow Cu^{2+}$). Assim, a banda observada em torno de 240 nm está relacionada com espécies de Cu²⁺ isolados, trocados na zeólita. Bandas situadas entre 350 - 600 nm se devem à presença de centros diméricos de cobre, como [Cu-O-Cu]²⁺ (WANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2023). No entanto, na região de 350 – 450 nm também ocorrem bandas relacionadas com transições eletrônicas d-d em íons Cu²⁺ em configuração tetragonal de oxigênio, que podem ser atribuídas às espécies de CuOx bem dispersas (BIN *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2012). Por fim, a banda larga na região de 650 - 800 nm está relacionada com transições eletrônicas d-d em Cu²⁺ em configuração octaédrica de oxigênio, presentes na fase cristalina de CuO (CAO et al., 2015; MITTA *et al.*, 2018). **Figura 18**. Espectros de DRS UV-Vis dos catalisadores CuCeOx-HBETA: a) 20Ce-HBETA; b) 5Cu15Ce-HBETA; c) 10Cu10Ce-HBETA; d) 15Cu5Ce-HBETA; e) 20Cu-HBETA; f) HBETA.



Analisando o espectro de 20Cu-HBETA, verifica-se que as bandas entre 350 - 800 nm são consideravelmente mais intensas em relação a banda centrada em 240 nm, o que sugere que o CuO é a principal espécie de cobre presente em 20Cu-HBETA. Resultados de DRX e RTP-H₂ corroboram essa hipótese, pois foi possível observar claramente picos de difração e redução referentes à fase monoclínica de CuO.

O catalisador 20Ce-HBETA, por sua vez, apresentou bandas apenas na região do ultravioleta. A banda intensa em aproximadamente 300 nm pode ser atribuída à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{4+}$ em CeO₂, enquanto que a inflexão em torno de 240 nm está relacionada à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Ce^{3+}$ (GUO *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2021). A existência de Ce³⁺ em CeO₂ se deve à formação de vacâncias de oxigênio na rede da céria (HE *et al.*, 2014).

Em relação aos espectros dos catalisadores bimetálicos (15Cu5Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA e 5Cu15Ce-HBETA), pode-se observar nitidamente a presença de bandas relacionadas ao Ce⁴⁺ e Ce³⁺, entre 240 – 300 nm, independente do teor de óxido de cério impregnado. Além disso, nota-se que a intensidade das bandas na região de 350-800 nm decresce à medida que o teor de cobre reduz, indicando uma diminuição das espécies de CuO

e [Cu-O-Cu]²⁺. Não foi possível analisar de forma clara o comportamento dos cátions isolados de Cu²⁺ nesses catalisadores, uma vez que sua banda ocorre na região de absorção das espécies de cério, que apresentam bandas de elevada intensidade. Apesar disso, é muito provável que estas espécies estejam presentes, uma vez que o método de preparo envolveu uma etapa de troca iônica, em que o suporte foi mantido em contato sob agitação com a solução precursora de cobre.

O espectro de HBETA, por sua vez, apresentou apenas uma banda de baixa intensidade, em 272 nm, que pode ser atribuída à transferência de carga O \rightarrow Al³⁺ (GARBOWSKI; MIRODATOS, 1982).

Os perfis de redução com hidrogênio dos catalisadores CuCeOx-HBETA e do suporte HBETA estão exibidos na Figura 19.



Figura 19. Perfis de redução com hidrogênio dos catalisadores CuCeOx-HBETA

Fei e colaboradores (2014) observaram a presença de três picos de redução (254, 307 e 386°C) em catalisadores de CuO suportado em zeólita do tipo Y (25% m/m de CuO). Os autores atribuíram o primeiro pico à redução de espécies de CuO finamente dispersas sobre a superfície zeolítica. O segundo e o terceiro picos foram associados à redução de pequenos cristalitos de CuO e partículas maiores de CuO, respectivamente. De modo geral, o aumento do

tamanho da partícula de CuO leva a um aumento em sua temperatura de redução (AVGOUROPOULOS; IOANNIDES, 2003; LUO *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2002).

Assim como as espécies de CuO altamente dispersas, cátions de Cu²⁺ trocados na zeólita também podem sofrer redução em baixas temperaturas (tipicamente menores que 250°C). Vale destacar que esses cátions se reduzem em duas etapas. Primeiramente ocorre a redução de Cu²⁺ em Cu¹⁺ e, em temperaturas mais elevadas, Cu¹⁺ se reduz a Cu⁰. Esse comportamento é diferente dos cátions Cu²⁺ presentes em CuO, que se reduzem diretamente em Cu⁰ (BULÁNEK *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2019; NANBA *et al.*, 2005). Por exemplo, Wang e colaboradores (2019) estudaram a redutibilidade de catalisadores Cu-BETA preparados por troca iônica. Foi observado um pico em temperatura mais baixa (~ 220°C), sendo este atribuído à redução Cu²⁺ \rightarrow Cu¹⁺. Outro pico em temperatura mais elevada (279°C), por sua vez, foi relacionado com a redução Cu¹⁺ \rightarrow Cu⁰.

Conforme pode ser observado na Figura 19, o catalisador 20Cu-HBETA apresentou três picos de redução sobrepostos em 236°C (pico a), 278°C (pico β) e 315°C (pico γ). Baseando-se nos trabalhos citados e também nos resultados de DRX e DRS UV-Vis, é razoável atribuir o pico a à redução de CuO finamente disperso na superfície da zeólita BETA e também à redução de cátions isolados de Cu²⁺ em Cu⁺. Os picos β e γ , por outro lado, podem ser associados ao CuO mássico com diferentes tamanhos de partícula, sendo o pico γ relacionado a partículas maiores de CuO. É possível também que parte do consumo de H₂ no pico β esteja relacionado com a redução dos cátions Cu¹⁺ em Cu⁰, tendo em vista que a redução de cátions isolados de Cu²⁺

O perfil de redução de 20Ce-HBETA apresentou três picos de baixa intensidade (427°C, 542°C e 725°C), revelando que o consumo de hidrogênio sobre a céria suportada foi substancialmente inferior ao das espécies de cobre. A Figura 20 mostra o perfil de redução de 20Ce-HBETA ampliado, para melhor visualização. A literatura sugere que picos de redução abaixo de 560°C estão relacionados com a redução de ânions de oxigênio presentes nas camadas superficiais da céria. Acima desta temperatura, ocorre a redução de oxigênio estrutural, pertencente ao CeO₂ mássico (ANDREEVA *et al.*, 2002; ZHU *et al.*, 2004; GOŁĄBEK *et al.*, 2019). Portanto, os dois primeiros picos (427°C e 542°C) provavelmente estão relacionados à redução da céria superficial, enquanto que o pico mais largo, centrado em 725°C, está associado à redução da céria *bulk*. Há ainda um pico em torno de 237°C, que também foi observado no perfil de redução do suporte HBETA. A princípio, a zeólita não deveria apresentar picos de

redução por não possuir espécies redutíveis. Assim, este pico pode estar relacionado a alguma impureza em HBETA.



Figura 20. Perfil de redução com hidrogênio de 20Ce-HBETA (ampliado)

Nos perfis de redução de 15Cu5Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA e 5Cu15Ce-HBETA nota-se o desaparecimento do pico γ e uma redução gradativa do pico β conforme o teor de cobre é reduzido, enquanto o pico a se mantém elevado. Esses resultados são consistentes com as informações obtidas por DRX e indicam que a presença de CeO₂ contribuiu para a melhoria da dispersão de CuO (FEI *et a*l., 2014; ZHENG *et al.*, 2020). Outro fato observado foi o deslocamento do pico a para temperaturas inferiores nos catalisadores bimetálicos. Ainda que não tenha sido um deslocamento muito expressivo, tal resultado sugere que a introdução de CeO₂ melhorou a redutibilidade de CuO. Diversos trabalhos têm reportado que a interação CeO₂-CuO promove a redutibilidade das espécies de CuO, principalmente aquelas altamente dispersas (CAPUTO *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2022).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados quantitativos de consumo de H₂, obtidos através da decomposição gaussiana dos picos α , $\beta \in \gamma$ (Apêndice A). Os dados obtidos revelam que o consumo total de H₂ sobre os materiais é diretamente proporcional ao teor de cobre impregnado. Entretanto, a distribuição das espécies de cobre varia, sendo que a formação de CuO finamente disperso e cátions Cu²⁺ isolados é favorecida pela redução do teor de cobre e presença de CeO₂.

		Pico a	-	Pico β	-	Pico y
Catalisador	Temp. (°C)	Consumo H2 (µmol)	Temp. (°C)	Consumo H2 (µmol)	Temp. (°C)	Consumo H2 (µmol)
20Cu-HBETA	248	59,60	274	18,46	309	44,79
15Cu5Ce-HBETA	240	58,57	281	28,35		
10Cu10Ce-HBETA	228	52,77	277	7,33		
5Cu15Ce-HBETA	218	25,29	233	2,79		

Tabela 2. Análise quantitativa sobre o consumo de hidrogênio sobre os catalisadoresCuCeOx-BETA.

A Tabela 3 mostra o grau de redução das espécies de cobre dos catalisadores CuCeOx-HBETA. Os resultados mostram que os cátions Cu^{2+} (isolados ou presentes em CuO) apresentaram elevado grau de redução (próximo a 100%), sugerindo que os átomos de cobre nos catalisadores CuCeOx-HBETA são facilmente acessíveis às moléculas redutoras de H₂. A acessibilidade aos sítios é um parâmetro importante para o bom desempenho do catalisador (VICENTE *et al.*, 2016).

Catalisador	Consumo teórico de H2 (µmol)	Consumo real de H2 (µmol)	Grau de redução (%)
20Cu-HBETA	125,79	122,85	97,67
15Cu5Ce-HBETA	94,34	86,92	92,14
10Cu10Ce-HBETA	62,89	60,09	95,55
5Cu15Ce-HBETA	31,45	28,09	89,32

Tabela 3. Grau de redução das espécies de cobre nos catalisadores CuCeOx-HBETA.

A Figura 21 apresenta os resultados da combustão de ACN sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA e a amostra HBETA. Pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram atividade na reação de combustão de acrilonitrila e, com exceção de HBETA, atingiram altas conversões entre 300-350°C. Vale destacar que esse intervalo de temperatura é muito inferior comparado com as temperaturas requeridas para combustão térmica (T > 900°C). Como mostrado na Figura 21, a conversão de acrilonitrila sobre HBETA se inicia em torno de 500°C e não ultrapassa 45% em 600°C. Pode-se observar que esse resultado é substancialmente inferior aos demais catalisadores, evidenciando que a presença de óxido de cobre e/ou cério suportado na zeólita HBETA foi fundamental para a melhoria da atividade.

Para se estabelecer uma ordem de atividade dos catalisadores, as temperaturas de início de conversão (T₀) e as temperaturas para 90% de conversão de acrilonitrila (T₉₀) foram analisadas. Por este critério, quanto menor as temperaturas T₀ e T₉₀, maior é a atividade do catalisador. A Tabela 4 mostra as temperaturas T₀ e T₉₀ para os catalisadores CuCeOx-HBETA e a amostra HBETA. Dessa maneira, nota-se a seguinte ordem decrescente de atividade: 10Cu10Ce-HBETA > 20Cu-HBETA > 15Cu5Ce-HBETA > 20Ce-HBETA \approx 5Cu15Ce-HBETA > HBETA.



Figura 21. Conversão da acrilonitrila sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA.

Comparando as temperaturas T_0 e T_{90} dos catalisadores 20Cu-HBETA e 20Ce-HBETA, verifica-se que a atividade do 20Cu-HBETA foi superior. Assim, pode-se inferir que as espécies de cobre foram os sítios ativos mais relevantes para a reação de combustão de acrilonitrila, mesmo apresentando maior tamanho de cristalitos. Além disso, relacionando os resultados de RTP-H₂ com os do teste catalítico, pode-se inferir que as espécies de CuO altamente dispersos e íons Cu²⁺ isolados são aquelas que mais contribuem para a atividade dos catalisadores. Essa hipótese está de acordo com trabalhos recentes da literatura (ZHANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2022). Vale destacar que a baixa atividade do catalisador 20Ce-HBETA pode ter relação com a interação do CeO₂ com a estrutura da zeólita BETA. De acordo com Couto (2022), o CeO₂ interage fortemente com a zeólita BETA, o que leva a redução de sua capacidade redox. Os resultados de RTP-H₂ (Figura 19) revelaram baixa redutibilidade de 20Ce-HBETA comparada aos catalisadores contendo cobre.

Catalisador	$T_0(^{\circ}C)$	T ₉₀ (°C)
10Cu10Ce-HBETA	294	316
20Cu-HBETA	324	338
15Cu5Ce-HBETA	339	349
20Ce-HBETA	363	412
5Cu15Ce-HBETA	350	482
HBETA	496	-

Tabela 4. Temperaturas T₀ e T₉₀ para cada catalisador.

O catalisador 10Cu10Ce-HBETA foi aquele que apresentou melhor atividade. A conversão de ACN sobre 10Cu10Ce-HBETA se iniciou em aproximadamente 300°C e atingiu 90% em temperaturas inferiores a 320°C. Os resultados sugerem que a céria exerceu um efeito promotor na atividade deste catalisador, cuja proporção mássica entre cobre e cério é de 1:1.

O óxido de cério tem sido utilizado em diversos processos catalíticos e tem como uma de suas principais características a excelente capacidade de armazenar oxigênio em suas vacâncias. O íon cério em CeO₂ pode realizar a formação ou eliminação de vacâncias de oxigênio pela conversão reversível entre Ce⁴⁺ e Ce³⁺ (YANG *et al.*, 2021). Particularmente em catalisadores de cobre-cério, pode ocorrer uma sinergia entre esses dois componentes. Nesse sentido, a molécula orgânica a ser oxidada (nesse caso a acrilonitrila) ao ser adsorvida em Cu²⁺, uma espécie de oxigênio é extraída da superfície para oxidar a molécula adsorvida. Consequentemente, o íon cobre é reduzido a Cu⁺ ou diretamente a Cu⁰. O átomo de oxigênio subtraído é suprido pela céria, situada nas vizinhanças do cobre, que tem a capacidade de fornecer oxigênio reticular. Como consequência, o íon Ce⁴⁺ é reduzido a Ce³⁺ e o íon Cu⁺ e o Cu⁰ são reoxidados a Cu²⁺, sendo o óxido de cério restaurado pelo oxigênio oriundo da fase gasosa (SEDMAK; HOČEVAR; LEVEC, 2004; ZIEMBA *et al.*, 2021).

Além da atividade, os rendimentos de N_2 e CO₂ constituem outro critério de avaliação muito importante do desempenho dos catalisadores, visto que há a possibilidade de formação de subprodutos indesejáveis contendo nitrogênio (NO, NO₂, HCN e NH₃, por exemplo) nessa reação. Assim, o perfil de produtos foi analisado. A Figura 22 apresenta as correntes de produtos formados sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA e, também, sobre HBETA. Os seguintes compostos foram acompanhados: NH₃, HCN, N₂, NO, O₂, CO₂, NO₂ e H₂O.

39



Figura 22. Correntes de produtos (NH₃, HCN, N₂, NO, CO₂, NO₂ e H₂O) formados e consumo de O₂ sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA.

Em geral, nota-se que o O_2 é consumido rapidamente a partir do início da reação, seguido de alta taxa de formação de CO₂. Isso indica que a ACN foi convertida principalmente por reações de oxidação (LIU et al., 2017). Além do CO₂, os principais produtos formados foram N₂ e H₂O. Houve mínima formação de NH₃ e HCN, enquanto que a formação de NOx foi insignificante em todos os catalisadores. Portanto, os catalisadores CuCeOx-HBETA demonstraram ser capazes de transformar eficientemente a acrilonitrila em produtos desejados (CO₂, N₂ e H₂O), com formação mínima de subprodutos indesejados, sendo esse um dos principais objetivos da CCS.

Trabalhos recentes destacam a importância que o suporte zeolítico exerce na seletividade a N₂ (WANG *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023b). Esses autores estudaram o comportamento da reação de CCS de acetonitrila sobre catalisadores CuCeOx suportados em zeólita HZSM-5 e propuseram um possível mecanismo que favorece a formação de N₂. De acordo com esses estudos, a acetonitrila pode ser hidrolisada nos sítios ácidos de *Bronsted* da zeólita, formando NH₃. Por outro lado, NOx gerado sobre os óxidos CuCeOx altamente dispersos pode então reagir com NH₃, formando o N₂. Essa reação é conhecida como redução catalítica seletiva de NOx com NH₃ (RCS-NH₃).

Diversos estudos têm apontado que íons Cu^{2+} isolados e dímeros [Cu-O-Cu]²⁺ são as principais espécies ativas na reação de RCS-NH₃ em catalisadores zeolíticos modificados com cobre (ZHANG *et al.*, 2021b; YAO *et al.*, 2020; DEKA *et al.*, 2012; MOHAN; DINESHA; KUMAR, 2020). A maioria dos pesquisadores defende que essa reação ocorre por dois mecanismos: Langmuir-Hinshelwood (L-H) ou Eley-Rideal (E-R). Pelo mecanismo L-H, a amônia (NH₃) é primeiramente adsorvida em sítios ativos de Cu²⁺ e/ou sítios ácidos (sítios de *Bronsted* e *Lewis*). Então, NH₃ reage com espécies de nitrito e nitrato (geradas a partir da oxidação de NO em Cu²⁺), formando intermediários ativos (NH₄NO₂ e NH₄NO₃). Esses intermediários são rapidamente decompostos em N₂, H₂O e N₂O, conforme esquema da Figura 23. No mecanismo E-R, NH₃ adsorvido pode reagir diretamente com NO em fase gasosa. Nesse caso, são formados os intermediários NH₂NO e NH₃NO, que são finalmente decompostos em N₂ e H₂O. As divergências entre os pesquisadores decorrem principalmente de qual seria o mecanismo dominante e se os dois mecanismos existem simultaneamente (ZHANG *et al.*, 2021b).

Figura 23. Mecanismo L-H para a reação de RCS-NH₃.



Fonte: ZHANG et al., 2021b.

Vale ressaltar que a céria também atua como um componente ativo na RCS-NH₃. Especificamente, catalisadores à base de Ce modificados com TiO₂ e/ou CuO têm apresentado excelente desempenho nessa reação (CHEN *et al.*, 2014; CAO *et al.*, 2022; GUO *et al.*, 2017).

Portanto, é provável que o alto rendimento de N₂ e formação insignificante de NOx nos catalisadores CuCeOx-HBETA tenha relação com a reação de RCS-NH₃. Nesse sentido, o NOx formado sobre os óxidos altamente dispersos CuO-CeO₂ reagiriam com NH₃ proveniente da hidrólise de ACN nos sítios ácidos de *Bronsted*, formando principalmente N₂ e H₂O. Os resultados das caracterizações indicam a presença de espécies ativas na RCS-NH₃ (Cu²⁺ isolados, [Cu-O-Cu]²⁺ e CeO₂).

5 CONCLUSÃO

Esse trabalho avaliou o desempenho de catalisadores CuCeOx-HBETA na reação de CCS da acrilonitrila. De acordo com os resultados de DRX, os óxidos de cobre e/ou cério estão presentes nos catalisadores como nanopartículas. O CeO₂ apresentou tamanhos de nanocristais (5,7 - 8,0 nm) menores que os nanocristais de CuO (~20 nm). Nas análises de FTIR notou-se grande semelhança entre os espectros dos catalisadores CuCeOx-HBETA e o da HBETA. Esses resultados mostraram bandas características da zeólita BETA, indicando que sua estrutura foi preservada após o processo de impregnação úmida e tratamento térmico, corroborando com os resultados de DRX.

Os resultados de DRS UV-Vis indicaram a presença de Cu^{2+} isolados, $[Cu-O-Cu]^{2+}$, CuO, Ce^{3+} e CeO₂ nos catalisadores CuCeOx-HBETA. As análises de RTP-H₂ revelaram que o consumo de hidrogênio sobre a céria suportada foi baixo em relação às espécies de cobre. Apesar disso, a presença de CeO₂ contribuiu para a melhoria da dispersão e redutibilidade de CuO.

Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores CuCeOx-HBETA atingiram altas conversões entre 300-350°C, sendo muito mais baixas em relação às temperaturas requeridas pela combustão térmica (T > 900°C). A maior atividade dos catalisadores pode ser atribuída à presença das espécies de CuO altamente dispersos e íons Cu²⁺ isolados. O catalisador 10Cu10Ce-HBETA foi o mais ativo, sugerindo que a interação entre as espécies de cobre e cério, nessa proporção, pode efetivamente contribuir para a melhoria da conversão de acrilonitrila em baixas temperaturas. Além disso, verificou-se altos rendimentos de CO₂ e N₂ sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA, com formação insignificante de NOx. A boa seletividade para a formação de N₂ foi atribuída ao mecanismo interno de redução de NOx com NH₃, no qual o suporte zeolítico desempenha papel fundamental.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de se evitar a sinterização e aglomeração das partículas de óxido de cobre durante o preparo dos catalisadores, sugere-se avaliar a utilização de temperaturas menores de calcinação (< 600°C). Para isso, uma análise termogravimétrica com o sal precursor do óxido de cobre poderia ser realizada, a fim de se determinar a temperatura em que se dá a decomposição total do mesmo.

Para uma melhor compreensão da relação entre a estrutura e o desempenho dos materiais na combustão de acrilonitrila, seria interessante a utilização de outras técnicas de caracterização, tais como: i) Microscopia eletrônica de transmissão (MET), para avaliação de aspectos morfológicos, determinação mais precisa de tamanhos de partículas e avaliação da dispersão dos óxidos sobre a superfície da zeólita BETA; ii) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (XPS), para avaliação da composição química superficial e iii) Termodessorção programada de amônia (TPD-NH₃), com objetivo de se determinar a acidez dos catalisadores, tendo em vista que os sítios ácidos são importantes para a boa seletividade a N₂.

Por fim, seria importante a realização de testes de estabilidade com os catalisadores, visando avaliar se há redução na atividade após períodos longos de reação e/ou sob condições diferentes de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREEVA, D.; IDAKIEV, V., TABAKOVA, T., ILIEVA, L., FALARAS, P., BOURLINOS, A.; Travlos, A et al. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 72, n. 1-2, p. 51-57, 2002.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Handbook of zeolite science and technology. CRC press, 2003.

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, n. 1, p. 155-167, 2003.

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**, v. 79, n. 1-3, p. 145-163, 2005.

BENHAMMADA, A.; TRACHE, D. Green synthesis of CuO nanoparticles using Malva sylvestris leaf extract with different copper precursors and their effect on nitrocellulose thermal behavior. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, p. 1-16, 2022

BIN, F.; SONG, C.; LV, G.; SONG, J., WU, S.; LI, X. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over zirconium-doped copper/ZSM-5 catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 150, p. 532-543, 2014.

BOARO, M.; VICARIO, M.; DE LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: characterization of ceria-based, model three-way catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 407-417, 2003.

BOROŃ, P.; CHMIELARZ, L.; GURGUL, J.; ŁĄTKA, K.; GIL, B.; KRAFFT, J. M.; DZWIGAJ, S. The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N₂O decomposition. **Catalysis Today**, v. 235, p. 210-225, 2014.

BULÁNEK, R; WICHTERLOVÁ, B.; SOBALIK, Z.; TICHÝ, J. Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites: Effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 1, p. 13-25, 2001.

CALDAS, P. C. P. Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores de Cu e Cu-Ce suportados em alumina aplicados à reação de deslocamento gás-água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

CALDEIRA, V. P. S. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

CAO, Y.; ZOU, S.; LAN, L.; YANG, Z.; XU, H.; LIN, T.; CHEN, Y. Promotional effect of Ce on Cu-SAPO-34 monolith catalyst for selective catalytic reduction of NOx with ammonia. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 304-311, 2015.

CAO, J.; ROHANI, S.; LIU, W.; LIU, H.; LU, Z.; WU, H.; YAO, X. Influence of phosphorus on the NH₃-SCR performance of CeO₂-TiO₂ catalyst for NOx removal from co-incineration flue gas of domestic waste and municipal sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 610, p. 463-473, 2022.

CAPUTO, T.; LISI, L.; PIRONE, R.; RUSSO, G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 42-53, 2008.

CARDOSO, J. M.; GOBBO, C. A. R.; RIBEIRO, R. A. Comparação entre as estimativas de emissão de poluentes veiculares dos municípios de São Carlos (SP) e Ilha Solteira (SP). **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 13, p. 195-205, 2017.

CARVALHO, K. T. G. Zéolitas ZSM-12 mesoporosas textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2013.

CESPI, D.; PASSARINI, F.; NERI, E.; VASSURA, I.; CIACCI, L.; CAVANI, F. Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane. **Journal of cleaner production**, v. 69, p. 17-25, 2014.

CHEN, L.; Li, X. Y.; ROOKE, J. C.; ZHANG, Y. H.; YANG, X. Y., TANG, Y.; SU, B. L. Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17381-17403, 2012.

CHEN, L.; SI, Z., WU, X.; WENG, D. DRIFT study of CuO–CeO₂–TiO₂ mixed oxides for NOx reduction with NH₃ at low temperatures. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 11, p. 8134-8145, 2014.

CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. Zeolite characterization and catalysis. New York, EUA: Springer, 2009.

CHOWDHURY, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Use of Cu (II)-incorporated zeolite Y for decolourization of dyes in water: A case study with aqueous methylene blue and Congo red. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-9, 2019.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. S. Análise instrumental. Interciência, 2000.

CLATWORTHY, E. B.; KONNOV, S. V.; DUBRAY, F.; NESTERENKO, N.; Gilson, J. P.; MINTOVA, S. Emphasis on the Properties of Metal-Containing Zeolites Operating Outside the Comfort Zone of Current Heterogeneous Catalytic Reactions. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 44, p. 19582-19600, 2020.

CORMA, A.; ZONES, S.; CEJKA, J. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. John Wiley & Sons, 2010.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction, USA, v. third. ed., 2001.

CULICA, M. E.; CHIBAC-SCUTARU, A. L.; MELINTE, V.; COSERI, S. Cellulose acetate incorporating organically functionalized CeO₂ NPs: efficient materials for UV filtering applications. **Materials**, v. 13, n. 13, p. 2955, 2020.

DE MELO, L. M.; DA SILVA, P. L. L.; OLIVEIRA, H. S.; BATISTA, M. S. Combustão catalítica seletiva de acrilonitrila usando óxidos de cobre, níquel e cério. **Revista Thema**, v. 19, p. 390-399, 2021.

DEKA, U.; JUHIN, A.; EILERTSEN, E. A.; EMERICH, H.; GREEN, M. A.; KORHONEN, S. T.; BEALE, A. M. Confirmation of isolated Cu^{2+} ions in SSZ-13 zeolite as active sites in NH₃-selective catalytic reduction. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4809-4818, 2012.

DERBE, T.; TEMESGEN, S.; BITEW, M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. Advances in Materials Science & Engineering, v. 2021, p. 1-17, 2021.

DO NASCIMENTO, A. R.; DE FIGUEREDO, G. P.; SILVA, E. M. F.; MELO, M. A. F., MELO, D. M. A.; DE SOUZA, M. J. B. Synthesis, optimization and characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO₄ as secondary phases. **Rev. Virtual Quim**, v. 9, p. 1570-1582, 2017.

DRUMM, F. C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, p. 66-78, 2014.

DU, C.; CHEN, H.; ZHAO, X.; ZONG, H.; ZHOU, X. Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN. **Catalysis Communications**, v. 123, p. 27-31, 2019.

EPA. Estimating Air Emissions from Sources of Acrylonitrile. US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards: Washington, DC, USA, 1984.

FEI, Z.; LIU, H.; DAI, Y.; JI, W.; CHEN, X.; TANG, J.; QIAO, X. Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl₂ over the CuO–CeO₂ composite oxide supported on Y type zeolite. **Chemical engineering journal**, v. 257, p. 273-280, 2014.

FELTER, S. P.; DOLLARHIDE, J. S. Acrylonitrile: a reevaluation of the database to support an inhalation cancer risk assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 26, n. 3, p. 281-287, 1997.

GARBOWSKI, E. D.; MIRODATOS, C. Investigation of structural charge transfer in zeolites by UV spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 1, p. 97-102, 1982. GOŁĄBEK, K.; PALOMARES, A. E., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J.; TARACH, K. A.; KRUCZAŁA, K.; GIRMAN, V.; GÓRA-MAREK, K. Ce-modified zeolite BEA catalysts for the trichloroethylene oxidation. The role of the different and necessary active sites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 259, p. 118022, 2019.

GOMES, E. P. Levantamento das principais fontes de emissões atmosféricas na cidade de Manaus. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2009.

GRECCO, S. T.; RANGEL, M. D. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BANARES, M. A. Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. petrochemical route. **Catalysis Today**, v. 239, p. 25-30, 2015.

GUO, M.; LU, J.; WU, Y.; WANG, Y.; LUO, M. UV and visible Raman studies of oxygen vacancies in rare-earth-doped ceria. Langmuir, v. 27, n. 7, p. 3872-3877, 2011.

GUO, R.; Li, M. Y.; SUN, P.; PAN, W. G.; LIU, S. M.; LIU, J.; LIU, S. W. Mechanistic investigation of the promotion effect of Bi modification on the NH₃–SCR performance of Ce/TiO₂ catalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 49, p. 27535-27545, 2017.

GUO, Y.; WEN, M.; LI, G.; AN, T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 119447, 2021.

HADJIIVANOV, K. Identification and characterization of surface hydroxyl groups by infrared spectroscopy. In: Advances in Catalysis. Academic Press, 2014. p. 99-318.

HAO, C.; LI, J.; ZHANG, Z.; Ji, Y.; ZHAN, H.; XIAO, F.; SU, F. Enhancement of photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 17-26, 2015.

HE, C.; YU, Y.; YUE, L.; QIAO, N.; LI, J.; SHEN, Q.; HAO, Z. Low-temperature removal of toluene and propanal over highly active mesoporous CuCeOx catalysts synthesized via a simple self-precipitation protocol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 156-166, 2014.

HE, C.; CHENG, J.; ZHANG, X.; DOUTHWAITE, M.; PATTISSON, S.; HAO, Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. **Chemical reviews**, v. 119, p. 4471-4568, 2019.

HIGGINS, J. B.; LAPIERRE, R. B.; SCHLENKER, J. L.; ROHRMAN, A. C.; WOOD, J. D.; KERR, G. T.; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of zeolite beta. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints;(USA), v. 33, n. CONF-880939-, 1988.

HU, Y.; LIU, J.; CHENG, J.; WANG, L.; TAO, L.; WANG, Q.; NING, P. Coupling catalytic hydrolysis and oxidation of HCN over HZSM-5 modified by metal (Fe, Cu) oxides. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 843-850, 2018.

HUNG, W.; CHU, H. Catalytic incineration of acrylonitrile with platinum supported on Al₂O₃. Journal of Environmental Engineering, v. 132, n. 11, p. 1482-1488, 2006.

IMANAKA, N.; MASUI, T.; TERADA, A.; IMADZU, H. Complete oxidation of ethylene at temperatures below 100°C over a Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Chemistry letters**, v. 37, n. 1, p. 42-43, 2008.

JACOBS, P. A.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, 2001.

JUZSAKOVA, T.; CSAVDARI, A.; RÉDEY, Á.; FRÁTER, T.; DIÓSSY, L.; POPITA, G. E.; LAUER, J. Study on the alkylaton mechanism of isobutane with 1-butene using environmental friendly catalysts. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, n. 9, p. 2343-2347, 2014.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review. Atmospheric Environment, v. 140, p. 117-134, 2016.

KARP, E. M.; EATON, T. R.; SÀNCHEZ, V.; VOROTNIKOV, V.; BIDDY, M. J.; TAN, E. C.; BECKHAM, G. T. Renewable acrylonitrile production. **Science**, v. 358, p. 1307-1310, 2017.

KWEON, S.; KIM, Y. W.; SHIN, C. H.; PARK, M. B.; MIN, H. K. Nickel silicate beta zeolite prepared by interzeolite transformation: A highly active and stable catalyst for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133364, 2022.

KHAN, S. B.; FAISAL, M.; RAHMAN, M. M.; AKHTAR, K.; ASIRI, A. M.; KHAN, A.; ALAMRY, K. A. Effect of particle size on the photocatalytic activity and sensing properties of CeO₂ nanoparticles. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 8, p. 7284-7297, 2013.

KIM, J.; JENTYS, A.; MAIER, S. M.; LERCHER, J. A. Characterization of Fe-exchanged BEA zeolite under NH₃ selective catalytic reduction conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 986-993, 2013.

KOŁODZIEJ, A.; ŁOJEWSKA, J. Optimization of structured catalyst carriers for VOC combustion. Catalysis Today, v. 105, n. 3-4, p. 378-384, 2005.

KULPRATHIPANJA, S. Zeolites in industrial separation and catalysis. John Wiley & Sons, 2010.

KUMAR, A.; SHEIK, A. G.; PRASAD, B.; KUMARI, S.; BUX, F. Ultrasound-induced PMS activation for acrylonitrile degradation with series LTZ Perovskite-like catalysts: Synergistic and mechanistic insight. Journal of Environmental Chemical Engineering, p. 111246, 2023.

LASSINANTTI, M. Synthesis, characterization and properties of zeolite films and membranes. 2001. Tese de Doutorado. Luleå tekniska universitet.

LEE, K.; KOSAKA, H.; SATO, S.; YOKOI, T.; CHOI, B. Effect of Cu content and zeolite framework of n-C₄H₁₀-SCR catalysts on de-NOx performances. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 28-42, 2019.

LEE, J. E.; OK, Y. S.; TSANG, D. C.; SONG, J.; JUNG, S. C.; PARK, Y. K. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid processes: A critical review. **Science of The Total Environment**, v. 719, p. 137405, 2020.

LENG, Y. Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods. John Wiley & Sons, 2009.

LI, W. B.; WANG, J. X.; GONG, H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. **Catalysis today**, v. 148, n. 1-2, p. 81-87, 2009.

LI, S.; ZHENG, A.; SU, Y.; FANG, H.; SHEN, W.; YU, Z.; DENG, F. Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 15, p. 3895-3903, 2010.

LIANG, C.; LI, X.; QU, Z.; TADE, M.; LIU, S. The role of copper species on Cu/γ -Al₂O₃ catalysts for NH₃–SCO reaction. **Applied surface science**, v. 258, n. 8, p. 3738-3743, 2012.

LIN, L.; CHAI, Y.; ZHAO, B.; WEI, W.; HE, D.; HE, B.; TANG, Q. Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs. Journal of Inorganic Chemistry, v. 3, p. 1-12, 2013.

LIU, N.; YUAN, X.; CHEN, B.; LI, Y.; ZHANG, R. Selective catalytic combustion of hydrogen cyanide over metal modified zeolite catalysts: From experiment to theory. **Catalysis Today**, v. 297, p. 201-210, 2017.

LIU, N.; YUAN, X.; ZHANG, R.; XU, R.; LI, Y. Mechanistic insight into selective catalytic combustion of acrylonitrile (C₂H₃CN): NCO formation and its further transformation towards N₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 11, p. 7971-7979, 2017.

LIU, N.; SHI, D.; ZHANG, R.; LI, Y.; CHEN, B. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. **Catalysis Today**, v. 332, p. 201-213, 2019.

LÓPEZ, J. M.; GILBANK, A. L.; GARCÍA, T.; SOLSONA, B.; AGOURAM, S.; TORRENTE-MURCIANO, L. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 403-412, 2015.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

LUO, M. F.; SONG, Y. P.; WANG, X. Y.; XIE, G. Q.; PU, Z. Y.; FANG, P.; XIE, Y. L. Preparation and characterization of nanostructured $Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_{2-\delta}$ solid solution with high surface area and its application for low temperature CO oxidation. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 5, p. 834-838, 2007.

MAUNG, T. Z.; BISHOP, J. E.; HOLT, E.; TURNER, A. M.; PFRANG, C. Indoor air pollution and the health of vulnerable groups: a systematic review focused on particulate matter (PM),

volatile organic compounds (VOCs) and their effects on children and people with pre-existing lung disease. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 14, p. 8752, 2022.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2001. p. 37-67.

MITTA, H.; SEELAM, P. K.; OJALA, S.; KEISKI, R. L.; BALLA, P. Tuning Y-zeolite based catalyst with copper for enhanced activity and selectivity in vapor phase hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol. **Applied Catalysis A: General**, v. 550, p. 308-319, 2018.

MOHAN, S.; DINESHA, P.; KUMAR, S. NOx reduction behaviour in copper zeolite catalysts for ammonia SCR systems: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123253, 2020.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.

MORRIS, R. E.; MORRIS, R. E.; NACHTIGALL, P. Zeolites in catalysis: properties and applications. Royal Society of Chemistry, 2017.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. **Am. J. Mater. Sci**, v. 7, n. 5, p. 196-221, 2017.

MOTA, C. J. A. Química e tecnologia para o desenvolvimento, aplicações e necessidades da Petrobrás à produção de gasolina. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.

MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E.; DE JONG, K. P. Recent developments in the synthesis of supported catalysts. **Chemical reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.

NANBA, T.; MASUKAWA, S.; UCHISAWA, J.; OBUCHI, A. Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 259, p. 250-259, 2008.

NANBA, T.; MASUKAWA, S.; UCHISAWA, J.; OBUCHI, A. Screening of catalysts for acrylonitrile decomposition. Catalysis letters, v. 93, p. 195-201, 2004.

NANBA, T.; MASUKAWA, S.; OGATA, A.; UCHISAWA, J.; OBUCHI, A. Active sites of Cu-ZSM-5 for the decomposition of acrylonitrile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, n. 3-4, p. 288-296, 2005.

NANBA, T.; MASUKAWA, S.; UCHISAWA, J.; OBUCHI, A. Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu-ZSM-5. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 276, n. 1-2, p. 130-136, 2007.

PARIENTE, J. P.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. Structure and reactivity of metals in zeolite materials. Springer International Publishing, 2018.

PEREIRA, A. L. C.; GONZÁLEZ-CARBALLO, J. M.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; ROJAS, S.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. D. C. Effect of the mesostructuration of the beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 179-189, 2011.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, p. 751-755, 2005.

PIROLA, C.; GALLI, F.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction - TPR. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 11, p. 2317-2320, 2018.

PONCIANO, J.; BATISTA, M. S. Acetonitrile Combustion over Copper-Based Nanocatalysts: A Structure-Performance Relationship Study. **Catalysis Research**, v. 2, p. 1-12, 2022.

RADHAKRISHNAN, A. A.; BEENA, B. Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles. **Indian J. Adv. Chem. Sci**, v. 2, n. 2, p. 158-161, 2014.

REICHE, M. A.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Characterization by temperature programmed reduction. Catalysis today, v. 56, n. 4, p. 347-355, 2000.

SANTOS, G. M. **Modificação de Zeólita *BEA com óxido de ferro (III)**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2021.

SEDMAK, G.; HOČEVAR, S.; LEVEC, J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured $Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y}$ catalyst. Journal of Catalysis, v. 222, n. 1, p. 87-99, 2004.

SHADDICK, G. THOMAS, M. L.; MUDU, P.; RUGGERI, G. Half the world's population are exposed to increasing air pollution. **NPJ Climate and Atmospheric Science**, v. 3, n. 1, p. 23, 2020.

SHANJIAO, K.; YANJUN, G.; TAO, D.; YING, Z.; YANYING, Z. Preparation and characterization of zeolite beta with low SiO₂/Al₂O₃ ratio. **Petroleum Science**, v. 4, p. 70-74, 2007.

SILVA, L. D. **Catalisadores de óxidos metálicos contendo antimônio para a produção da acrilonitrila**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

SINGH, P. K.; KUMAR, P. A. N. K. A. J.; HUSSAIN, M. A. N. O. W. A. R.; DAS, A. K.; NAYAK, G. C. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles using strong base electrolyte through electrochemical discharge process. **Bulletin of Materials Science**, v. 39, p. 469-478, 2016.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry: an introduction. CRC press, 2012.

SPIVEY, J. J. Complete catalytic oxidation of volatile organics. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 26, n. 11, p. 2165-2180, 1987.

STEVENS, R. W.; SIRIWARDANE, R. V.; LOGAN, J. In situ Fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO₂ adsorption onto zeolite materials. **Energy & fuels**, v. 22, n. 5, p. 3070-3079, 2008.

TAN, H.; WANG, J.; YU, S.; ZHOU, K. Support morphology-dependent catalytic activity of Pd/CeO₂ for formaldehyde oxidation. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 14, p. 8675-8682, 2015.

TERAOKA, Y.; TAI, C.; OGAWA, H.; FURUKAWA, H.; KAGAWA, S. Characterization and NO decomposition activity of Cu-MFI zeolite in relation to redox behavior. **Applied Catalysis A: General**, v. 200, n. 1-2, p. 167-176, 2000.

TOMLINSON, S. R.; MCGOWN, T.; SCHLUP, J. R.; ANTHONY, J. L. Infrared spectroscopic characterization of CIT-6 and a family of* BEA zeolites. **Int. J. Spectrosc**, v. 2013, p. 961404, 2013.

TOKUMURA, M.; NAKAJIMA, R.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas–liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 73, n. 5, p. 768-775, 2008.

TSAI, W. A. Survey on Toxic Volatile Organic Compounds (VOCs): Toxicological Profiles, Health Exposure Risks, and Regulatory Strategies for Mitigating Emissions from Stationary Sources in Taiwan. **Atmosphere**, v. 14, n. 2, p. 242, 2023.

VALDÉS, M. G.; PEREZ-CORDOVES, A. I.; DIAZ-GARCIA, M. E. Zeolites and zeolitebased materials in analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 24-30, 2006.

VICENTE, J. G. P; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátions metilamônio. **Química Nova**, v. 39, p. 655-660, 2016.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, p. 1515-1524, 2014.

VIMONT, A.; THIBAULT-STARZYK, F.; LAVALLEY, J. C. Infrared spectroscopic study of the acidobasic properties of beta zeolite. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 2, p. 286-291, 2000.

VLASENKO, N. V.; KOCHKIN, Y. N.; TELBIZ, G. M.; SHVETS, O. V.; STRIZHAK, P. E. Insight into the active site nature of zeolite H-BEA for liquid phase etherification of isobutylene with ethanol. **RSC advances**, v. 9, n. 62, p. 35957-35968, 2019.

WANG, T.; LIU, H.; ZHANG, X.; GUO, Y.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; SUN, B. A plasmaassisted catalytic system for NO removal over CuCe/ZSM-5 catalysts at ambient temperature. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 199-205, 2017.

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**, v. 327, p. 295-307, 2019.

WANG, Y.; YING, Q.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; WU, Z. Reaction behaviors of CH_3CN catalytic combustion over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts: The mechanism of enhanced N_2 selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117373, 2020.

WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, n. 4, p. 441-451, 1999.

WEI, X.; WANG, S.; XU, D.; WANG, S. Mechanistic insights on the reaction behaviors of the acrylonitrile selective catalytic combustion over Cu-based UZM-9. Journal of hazardous materials, v. 392, p. 122497, 2020.

WEI, X.; WANG, S.; NI, C.; WANG, M.; WANG, S. Trade-off between redox ability and reactive behaviors for acrylonitrile selective catalytic combustion over the Cu-Ce-based UZM-9 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 610, p. 117960, 2021.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. Solid state ionics, v. 131, n. 1-2, p. 175-188, 2000.

YANG, X.; CHEN, Z.; GONG, H.; CHEN, L.; YU, H. Catalytic activity of Cu/H-ZSM-5 zeolite for the removal of oxygen in the landfill gas. **Biomass and Bioenergy**, v. 171, p. 106733, 2023.

YAO, W.; GANG-GANG, L.; SHAO-QING, Z.; XIN-YAN, Z.; XIN, Z.; ZHENG-PING, H. Promoting effect of Ce and Mn addition on Cu-SSZ-39 zeolites for NH₃-SCR reaction: Activity, hydrothermal stability, and mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 124782, 2020.

YANG, C.; LU, Y.; ZHANG, L.; KONG, Z.; YANG, T.; TAO, L.; WANG, S. Defect engineering on CeO₂-based catalysts for heterogeneous catalytic applications. Small Structures, v. 2, n. 12, p. 2100058, 2021.

ZHANG, S.; HUANG, W. P.; QIU, X. H.; LI, B. Q.; ZHENG, X. C.; WU, S. H. Comparative study on catalytic properties for low-temperature CO oxidation of Cu/CeO₂ and CuO/CeO₂ prepared via solvated metal atom impregnation and conventional impregnation. **Catalysis letters**, v. 80, p. 41-46, 2002.

ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CAO, Y.; CHEN, B. Mesoporous SBA-15 promoted by 3dtransition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 79-93, 2014.

ZHANG, R.; LIU, N.; LEI, Z.; CHEN, B. Selective transformation of various nitrogencontaining exhaust gases toward N_2 over zeolite catalysts. **Chemical reviews**, v. 116, p. 3658-3721, 2016.

ZHANG, R.; SHI, D.; LIU, N.; CHEN, B.; WU, L.; 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.

ZHANG, Y.; WANG, Y.; LIU, Y.; YING, Q.; WU, Z. 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, v. 584, p. 193-203, 2021a.

ZHANG, W.; CHEN, J. L.; Li, G. U. O.; ZHENG, W.; WANG, G. H.; ZHENG, S. K.; WU, X. Q. Research progress on NH₃-SCR mechanism of metal-supported zeolite catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 9, p. 1294-1315, 2021b.

ZHANG, X.; SUN, S.; LV, J.; TANG, L.; KONG, C.; SONG, X.; YANG, Z. Nanoparticleaggregated CuO nanoellipsoids for high-performance non-enzymatic glucose detection. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 10073-10080, 2014.

ZHANG, Y. WANG, Y.; LIU, Y.; XU, H.; YING, Q.; WU, Z. Insight into the Role of Cerium in the Enhanced Performances during Catalytic Combustion of Acetonitrile over Core–Shell-like Cu–Ce/ZSM-5 Catalysts. ACS ES&T Engineering, v. 2, n. 9, p. 1709-1721, 2022.

ZHANG, J.; XU, X.; ZHAO, S.; MENG, X.; XIAO, F. S. Recent advances of zeolites in catalytic oxidations of volatile organic compounds. **Catalysis Today**, v. 410, p. 56-67, 2023.

ZHAO, H.; TONKYN, R. G.; BARLOW, S. E.; KOEL, B. E.; PEDEN, C. H. Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 282-290, 2006.

ZHENG, J.; CHEN, Z.; FANG, J.; WANG, Z.; ZUO, S. MCM-41 supported nano-sized CuO-CeO₂ for catalytic combustion of chlorobenzene. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 9, p. 933-940, 2020.

ZHU, H.; QIN, Z.; SHAN, W.; SHEN, W.; WANG, J. Pd/CeO₂–TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 267-277, 2004.

ZIEMBA, M.; SCHILLING, C.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; HESS, C. Toward an atomic-level understanding of ceria-based catalysts: when experiment and theory go hand in hand. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 13, p. 2884-2893, 2021.

APÊNDICE A – Deconvolução dos picos de redução das espécies de cobre



Figura A1. Deconvolução dos picos de redução de 20Cu-HBETA.

Tabela A1. Deconvolução dos picos de redução de 20Cu-HBETA.

Picos	Área (u.a)	Centro (°C)
1	4,699	248,18
2	1,455	274,86
3	3,532	309,05

Figura A2. Deconvolução dos picos de redução de 15Cu5Ce-HBETA.



Picos	Área (u.a)	Centro (°C)
1	4,256	239,46
2	2,059	281,43

Tabela A2. Deconvolução dos picos de redução de 15Cu5Ce-HBETA.

Figura A3. Deconvolução dos picos de redução de 10Cu10Ce-HBETA.



Tabela A3. Deconvolução dos picos de redução de 10Cu10Ce-HBETA.

Picos	Área (u.a)	Centro (°C)
1	3,506	228,47
2	0,487	276,77



Figura A4. Deconvolução dos picos de redução de 5Cu15Ce-HBETA.

Tabela A4. Deconvolução dos picos de redução de 5Cu15Ce-HBETA.

Picos	Área (u.a)	Centro (°C)
1	2,028	218,07
2	0,228	232,90