

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COMBUSTÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-BETA

RAICK SUEL PINHEIRO

OURO BRANCO - MG 2021

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

RAICK SUEL PINHEIRO

COMBUSTÃO CATALÍTICA SELETIVA DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-BETA

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

> ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO – MG 2021

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)

P654c Pinheiro, Raick Suel. Combustão catalítica seletiva de acrilonitrila sobre catalisadores (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta / Raick Suel Pinheiro ; orientador Marcelo da Silva Batista. --Ouro Branco, 2021. 74 p.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2021.
1. Combustão. 2. acrilonitrila. 3. catalisador.
4. ZSM-5. 5. zeólita Beta. I. Batista, Marcelo da Silva, orient. II. Título.

01/12/2021 18:04

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=616712



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

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 34 / 2021 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.044006/2021-41

Ouro Branco-MG, 29 de novembro de 2021.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **RAICK SUEL PINHEIRO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 29 DE NOVEMBRO DE 2021.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 30/11/2021 15:11) JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO COORDENADOR DE CURSO - TITULAR PPGEQ (13.13) Matrícula: 1759475 (Assinado digitalmente em 29/11/2021 19:21) MARCELO DA SILVA BATISTA PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR COENQ (12.57) Matrícula: 1435340

(Assinado digitalmente em 29/11/2021 20:08) WAGNER LUÍS DA SILVA FARIA ASSINANTE EXTERNO CPF: 082.647.377-65

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 34, ano: 2021, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 29/11/2021 e o código de verificação: 7d47dedfdd

Dedico este trabalho aos meus pais, minha esposa Fernanda e meu filho Arthur pelo amor, apoio e compreensão durante esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para vencer as dificuldades que surgiram no decorrer dessa caminhada;

À minha esposa Fernanda e meu filho Arthur pelo amor, apoio e compreensão dos momentos roubados do nosso convívio;

Aos meus pais Milton e Maria Aparecida que contribuíram durante toda minha vida, o que propiciou a realização desse sonho;

Aos pais da minha esposa que nos acolheu durante certo período com muito amor;

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo pela paciência, incentivo, sugestões, orientações e colaboração para conclusão deste trabalho;

Aos meus colegas, companheiros de trabalho da UFVJM, Eurivaldo, Maria Gisenilda e Sandra pelo incetivo na realização desse sonho, bem como pelo apoio e compreensão nos períodos que estive afastado;

A todos os amigos que contribuíram direto ou indiretamente pela concretização deste trabalho;

E por fim, À Universidade Federal de São João Del Rei pela oportunidade concedida e aos professores do PPGEQ pela disponibilidade e ensinamentos.

À CAPES:

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

RESUMO

A acrilonitrila (AN) é amplamente utilizada na produção de borrachas e resinas, mas também é considerado um poluente perigoso em gases de exaustão industrial. Acrilonitrila é cancerígena para humanos e tem um limite de emissão muito baixo. A combustão catalítica seletiva (CCS) apresenta vantagens na eliminação dos resíduos de AN, devido à menor temperatura de operação e à transformação da AN em produtos inofensivos como N2 e CO2. Para isso, uma série de catalisadores zeolíticos, (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta foram preparados pelo método de troca iônica e avaliados na Combustão Catalítica Seletiva da acrilonitrila (CCS-AN). Propriedades físico-químicas desses materiais foram caracterizadas por DRX, FRX, RTP-H₂ e espectroscopia UV-Vis. Pelas análises de DRX verificou-se que a morfologia das zeólitas Beta e ZSM-5 foram preservadas. Também foi possível identificar a presença de CuO nos catalisadores de Cu-Beta e Cu-ZSM-5 e Fe₂O₃ nos catalisadores de Fe-Beta e Fe-ZSM-5. Para Co-Beta e Co-ZSM-5 não foi possível identificar espécies de óxido de cobalto, possivelmente estão intercambiados e compensando carga nas zeólitas. Com relação às análises de RTP-H2 foi possível identificar duas ou mais etapas de redução para os catalisadores de (Cu e Fe)-Beta e (Cu e Fe)-ZSM-5. Pela UV-Vis detectou-se bandas relativas a Cu²⁺, CuO e [Cu-O-Cu]²⁺ para Cu-Beta e Cu-ZSM-5, enquanto para Fe-Beta e Fe-ZSM-5 identificou-se íons isolados de Fe³⁺, e Co-Beta e Co-ZSM-5 apresentou bandas relativas a Co²⁺. A combustão de acrilonitrila aumentou com o aumento da temperatura de reação e a ordem de atividade foi Cu-ZSM-5 > Cu-Beta > Fe-ZSM-5 > Fe-Beta > Co-Beta > Co-ZSM-5. A conversão de 90% de acrilonitrila foi alcançada entre 300-450 °C. Os catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-Beta foram os mais ativos e mostraram a maior formação de N2 e CO2. Esse melhor desempenho foi atribuído aos íons isolados de Cu²⁺, que foram os principais sítios ativos na CCS-AN. Portanto, foi possível concluir que Cu-ZSM-5 e Cu-Beta foram os catalisadores mais eficientes na CCS-AN.

Palavras-chaves: combustão; acrilonitrila; catalisador; ZSM-5; zeólita Beta.

ABSTRACT

Acrylonitrile (AN) is widely used in the production of rubbers and resins, but it is also considered a hazardous pollutant in industrial exhaust gases. Acrylonitrile is carcinogenic to humans and has a very low emission limit. Selective catalytic combustion (SCC) has advantages in the elimination of AN residues, due to the lower operating temperature and the transformation of AN into harmless products such as N₂ and CO₂. For this, a series of zeolitic catalysts, (Co, Cu and Fe)-ZSM-5 and (Co, Cu and Fe)-Beta were prepared by the ion exchange method and evaluated in the Selective Catalytic Combustion of Acrylonitrile (SCC-AN). Physicochemical properties of these materials were characterized by XRD, XRF, H₂-TPR and UV-Vis spectroscopy. The XRD analysis showed that the morphology of Beta and ZSM-5 zeolites were preserved. It was also possible to identify the presence of CuO in the Cu-Beta and Cu-ZSM-5 catalysts and Fe₂O₃ in the Fe-Beta and Fe-ZSM-5 catalysts. For Co-Beta and Co-ZSM-5 it was not possible to identify species of cobalt oxide, possibly being interchanged and compensating charge in the zeolites. Regarding the H₂-TPR analysis, it was possible to identify two or more reduction steps for the (Cu and Fe)-Beta and (Cu and Fe)-ZSM-5 catalysts. By UV-Vis, bands related to Cu²⁺, CuO and [Cu-O-Cu]²⁺ were detected for Cu-Beta and Cu-ZSM-5, while for Fe-Beta and Fe-ZSM-5 ions were identified isolates of Fe³⁺, and Co-Beta and Co-ZSM-5 showed bands related to Co²⁺. Acrylonitrile combustion increased with increasing reaction temperature and the order of activity was Cu-ZSM-5 > Cu-Beta > Fe-ZSM-5 > Fe-Beta > Co-Beta > Co-ZSM-5. 90% acrylonitrile conversion was achieved between 300-450 °C. The Cu-ZSM-5 and Cu-Beta catalysts were the most active and showed the highest formation of N₂ and CO₂. This better performance was attributed to isolated Cu²⁺ ions, which were the main active sites in SCC-AN. Therefore, it was possible to conclude that Cu-ZSM-5 and Cu-Beta were the most efficient catalysts in CCS-AN.

Keywords: combustion; acrylonitrile; catalyst; ZSM-5; Beta zeolite.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	14
INTRODUÇÃO	15
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 Acrilonitrila	17
1.1.1 Acrilonitrila como agente de risco e poluente	19
1.2 Zeólitas	20
1.2.1 Zeólita ZSM-5	26
1.2.2 Zeólita Beta	28
1.3 Métodos de tratamento da acrilonitrila (C ₂ H ₃ CN)	31
1.4 Catalisadores utilizados na CCS-C ₂ H ₃ CN	32
CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS	35
2.1 Preparação de Catalisadores	35
2.2 Caracterização dos Catalisadores	36
2.2.1 Difratometria de Raios X - (DRX)	36
2.2.2 Redução com hidrogênio a Temperatura Programada (RTP -	- H ₂)37
2.2.3 Fluorescência de Raios X – (FRX)	38
2.2.4 Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultr visível–(DRS-UV-Vis)	avioleta 39
2.3 Teste catalíticos	39
CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Caracterização dos Catalisadores	42
3.1.1 Difratometria de Raios X – (DRX)	42
3.1.2 Redução com hidrogênio a temperatura programada –	(RTP –
H ₂)	46

REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
CON	ICLUSÃO	68
3.2	Testes Catalíticos	55
	3.1.4 Espectroscopia por Refletância Difusa na região do visível – (DRS-UV-Vis)	ultravioleta 51
	3.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de produção de acrilonitrila / Processo SOHIO.19
Figura 2. Estrutura selecionada de algumas zeólitas, sistemas de microporos e
dimensões23
Figura 3. Tipos de seletividades com peneiras moleculares
Figura 4. (a) Unidade de oito ciclos de cinco tetraedros; (b) lâmina da estrutura
pentasil; (c) estrutura tridimensional da zeólita ZSM-527
Figura 5. Estrutura e sistema de poros da zeólita Beta
Figura 6. Projeções dos Polimorfos A, B e C30
Figura 7. Fluxograma para preparação dos catalisadores zeolíticos35
Figura 8. Fluxograma exemplificativo da reação de combustão catalítica da
acrilonitrila41
Figura 9. Difratometria de raios X de amostras de (Na, Co, Cu e Fe)-ZSM-542
Figura 10. Difratometria de raiox X de amostras de (NH ₃ , Co, Cu e Fe)-Beta44
Figura 11. Perfis de curvas de RTP-H2 para catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5
Figura 12. Perfis de curvas de RTP-H2 para catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta49
Figura 13. Espectros no UV-Vis para os catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-551
Figura 14. Espectros no UV-Vis para os catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta54
Figura 15. Espécies presentes em Co-Beta e Co-ZSM-5 a partir da decomposição
gaussiana dos espectros de UV-Vis55
Figura 16. Conversão da acrilonitrila utilizando catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-
5 com 8,6 mg de metal56
Figura 17. Conversão da acrilonitrila utilizando catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta
com 8,6 mg de metal58
Figura 18. Conversão da acrilonitrila utilizando catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-
5 e (Co, Cu e Fe)-Beta60
Figura 19. Perfis de consumo de O ₂ e formação de H ₂ O utilizando catalisadores (a)
(Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (b) (Co, Cu e Fe)-Beta62
Figura 20. Correntes de produtos e subprodutos na CCS-AN utilizando catalisadores
de (a) Cu-ZSM-5; (b) Cu-Beta; (c) Fe-ZSM-5; (d) Fe-Beta; (e) Co-ZSM-5; (f) Co-Beta

Figura 21. Mecanismo de decomposição da acrilonitrila para foi	rmar N2 sobre Cu-
ZSM-5	65
Figura 22. Esquema de mecanismo de combustão catalítica sele	tiva da Acrilonitrila
sobre Cu/, Fe/SBA-15	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da acrilonitrila	18
Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares	24
Tabela 3. Massa de catalisadores (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 utiliza	das
no reator	40
Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos	45
Tabela 5. Teores dos metais nos catalisadores (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e I	Fe)-
ZSM-5	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BEA Sigla para estrutura da zeólita BETA
- COVs Compostos orgânicos voláteis
- CCS Combustão Catalítica Seletiva
- CCS/C2H3CN Combustão Catalítica Seletiva da Acrilonitrila
- CT Combustão Térmica
- DRX Difratometria de raios X
- FRX Fluorescência de raios X
- IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada
- IZA International Zeolite Association
- MFI sigla para a estrutura da zeólita ZSM-5
- m/z razão massa/carga
- RTP-H₂ Redução com hidrogênio à temperatura programada

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

- TC Transferência de Carga
- TCLM Transferência de carga ligante-metal

INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um tema bastante pesquisado nos últimos anos devido às várias consequências que podem gerar ao meio ambiente, a saúde humana, os ecossistemas e os materiais. E, uma maneira que contruibui para essa poluição está relacionada à emissão de certos gases para a atmosfera, o que pode gerar sérios problemas – como efeito estufa, chuva ácida, poluição fotoquímica, destruição da camada de ozônio. Com isso, a pesquisa extensiva em relação ao tema tem como objetivo a preservação do meio ambiente, bem como a implementação de um desenvolvimento sustentável, reduzindo-se assim o impacto ambiental (CONTE, 2007; FENG, et. al, 2016; RUTKOWSKA, M. et al., 2015).

Existe uma faixa de poluentes atmosféricos tóxicos, que são denominados Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), que incluem hidrocarbonetos, compostos aromáticos e moléculas que contém oxigênio, nitrogênio, enxofre e halogênio, que são gerados principalmente pela descarga de gases em processos industriais (BALZER, 2014). Dentre esses poluentes, a acrilonitrila faz parte desse grupo de compostos orgânicos voláteis, considerado assim uma substância perigosa, e é gerada por meio da produção industrial de vários produtos químicos e poliméricos (ZHANG et al., 2015).

Para remoção desse gás nitrílico dois métodos principais podem ser utilizados, a Combustão Térmica (CT) e a Combustão Catalítica Seletiva (CCS), as quais apresentam resultados distintos (ZHANG et al., 2016). A combustão catalítica seletiva se apresenta como um método promissor porque transforma gases nitrílicos como ácido cianídrico, acetonitrila e acrilonitrila em produtos inofensivos como N₂, CO₂ e H₂O. Esse método constitui basicamente da utilização de catalisadores, em que vários materiais têm sido amplamente estudados. Dentre eles destacam-se os metais nobres (Pd e Pt), óxidos metálicos e zeólitas, cada qual apresenta resultados distintos relativo à atividade catalítica e formação de N₂ (LIU et al., 2017b; ZHANG et al., 2016). Diante disso, há uma busca incessante por materiais catalíticos que apresentam alta atividade catalítica, elevada formação de N₂ e que também sejam de baixo custo.

Devido a essas evidências e características vantajosas que a combustão catalítica seletiva oferece, propõe-se neste trabalho avaliar outros materiais catalíticos

em que poucos estudos têm sido realizados, no que se refere ao tratamento da acrilonitrila. Propõe-se avaliar a conversão desse composto e as correntes de produtos e subprodutos gerados, principalmente, durante a CCS.

Objetivo Geral

Realizar o estudo da Combustão Catalítica Seletiva da Acrilonitrila sobre catalisadores modificados por cobalto (Co), cobre (Cu) e ferro (Fe) intercambiados nas zeólitas ZSM-5 (Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5 e Fe-ZSM-5) e Beta (Co-Beta, Cu-Beta e Fe-Beta).

Objetivos Específicos

- Preparar catalisadores de Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-Beta, Cu-Beta e Fe-Beta;
- ii) Caracterizar os catalisadores por Difratometria de Raios-X (DRX), Redução com hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂), Fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis)
- iii) Avaliar a atividade, bem como a formação de produtos e subprodutos utilizando os catalisadores Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Co-Beta, Cu-Beta e Fe-Beta, na reação de combustão catalítica seletiva de acrilonitrila no intervalo de 100 a 600 °C.

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo aborda-se a teoria geral do processo de utilização de zeólitas como catalisadores para tratamento de substâncias consideradas perigosas e prejudiciais à saúde humana. Inicia-se com uma breve exposição sobre as propriedades e aplicações da acrilonitrila como matéria-prima no setor industrial, bem como discorre-se sobre a potencialidade dessa substância como agente de risco e poluente. Logo depois, uma breve revisão é realizada sobre propriedades e aplicações das zeólitas como catalisadores. E por fim, são apresentados métodos utilizados para tratamento e os principais catalisadores utilizados na Combustão Catalítica Seletiva (CCS) da acrilonitrila.

1.1 Acrilonitrila

A acrilonitrila, também conhecida como cianeto de vinil, cianetoetileno, ou por propenonitrila, foi sintetizada pela primeira vez em 1893 por Charles Moureau, mas só se tornou um produto importante a partir de meados de 1930. É considerado um produto valioso. Dentre as nitrilas é uma das mais importantes, bastante utilizada como intermediário para a preparação de borrachas sintéticas, resinas sintéticas e fibras acrílicas. As características básicas desse composto são: líquido em temperatura ambiente (ponto de ebulição 77 °C); é um líquido límpido; incolor a amarelo pálido; volátil e inflamável com odor desagradável em concentrações acima do nível de exposição que é permitido; e levemente solúvel em água e solúvel na maioria dos solventes orgânicos (GUERRERO-PÉREZ; BAÑARES, 2015). A Tabela 1 relaciona suas propriedades principais.

Este monômero é utilizado principalmente na produção de vários polímeros de interesse como poliacrilonitrila, estireno acrilonitrila (SAN), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliestireno-acrilonitrila (SAN) ou acrilonitrila butadieno (NBR). Esses plásticos são utilizados principalmente na indústria automobilística, de bens de consumo, aeronáutica, pois, apresentam propriedades úteis como resistência térmica, resistência ao impacto e dureza. Mais de 6,35 milhões de toneladas de acrilonitrila são produzidas anualmente para produção desses polímeros. Como exemplo, o mercado de fibras de carbono oriundo da poliacrilonitrila projeta-se crescimento entre

11 a 18% anualmente, isso está atrelado à redução do peso de veículos e aeronaves porque aqueles podem ser substitutos de outros materiais que são normalmente utilizados (KARP et al., 2017).

Sinônimos	Cianeto de vinil, cianetoetileno, propenonitrila
Fórmula molecular	C ₂ H ₃ CN
Estrutura	CH2=CH-C=CN
Massa molar	53,06 g/mol
Densidade (20 ºC)	0,8060 g/cm ³
Ponto de Ebulição (1013 mbar)	77,3 °C
Viscosidade (25 °C)	0,34 mPa s
Calor de combustão (25 ºC)	- 1761,89 kJ/mol
Calor de vaporização (25 ºC)	32,65 kJ/mol
Capacidade calorífica molar	2,09 kJ/kg K
Entalpia de formação (25 °C)	184,93 kJ/mol
Energia livre de formação (25 °C)	150,21 kJ/mol

Tabela 1. Propriedades da acrilonitrila

Fonte: Guerrero-pérez e Bañares (2015)

A produção de acrilonitrila se dá em sua maior parte, em torno de 90%, pelo processo denominado *Standard Oil of Ohio* (SOHIO), no qual é baseado na amoxidação de propileno. Essa reação é altamente seletiva e rápida, além disso, chega-se a eficientes rendimentos, mesmo não necessitando de etapas de reciclo. (CESPI et al., 2014).

Segundo Cespi e colaboradores (2014), a reação de amoxidação consiste na oxidação catalítica de hidrocarbonetos na presença de amônia para formar nitrilas orgânicas e água, em que uma mistura de óxidos metálicos com ou sem suporte são utilizados como catalisadores. Esses catalisadores utilizados são denominados de Molibdato de Metal Múltiplo (MMM), que apresentam em sua composição elementos como Mo, Bi, Fe, Ni, Co e aditivos como Cr, Mg, Rb, K, Cs, P, B, Ce, Sb e Mn. Especificamente para o processo SOHIO, ocorre a oxidação catalítica do propeno na presença de amônia e ar conforme Equação 1.

$$CH_3CHCH_2 + \frac{3}{2}O_2 + NH_3 \to CH_2CHCN + 3H_2O$$
 (1)

A Figura 1 mostra um fluxograma da produção de acrilonitrila bem como o processo SOHIO.



Figura 1. Fluxograma do processo de produção de acrilonitrila / Processo SOHIO

Essa reação 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 ($\Delta_r H_o = -515$ kJ/mol), a configuração em leito fluidizado é necessária para retirar o calor em excesso, de modo a atingir uma conversão de propileno superior a 95% e rendimento seletivo para a acrilonitrila em torno de 80%. A acrilonitrila produzida é recuperada da fase orgânica e posteriormente é purificada para retirar traços de HCN e impurezas pesadas. Os principais subprodutos gerados são a acetonitrila e o cianeto de hidrogênio, que podem ser recuperados e utilizados em outras aplicações, por exemplo, como solvente ou matéria-prima para determinado processo (CESPI et al., 2014).

1.1.1 Acrilonitrila como agente de risco e poluente

Fonte: Cespi et al. (2014)

Gases nitrílicos como a acrilonitrila (C₂H₃CN), acetonitrila (CH₃CN) e ácido cianídrico (HCN), como mencionado anteriormente, são denominados compostos orgânicos voláteis (COVs) contendo nitrogênio, materiais esses considerados perigosos que são gerados por meio da produção industrial de vários produtos químicos e polímeros (ZHANG et al., 2015).

Estudos sobre a toxicidade da acrilonitrila têm sido reportados há vários anos, já era bem conhecida a toxicidade aguda dessa substância, os efeitos altamente irritantes sobre a pele e como um potencial cancerígeno (FLEMING; BOND, 1983).

Devido à sua propriedade extremamente tóxica, a Agência de Proteção do Meio Ambiente considera a acrilonitrila como material perigoso de primeiro grau. Esse monômero é gerado, em sua maioria, a partir do gás residual da planta de produção de acrilonitrila. Se não houver um tratamento adequado poderá trazer riscos à saúde humana, assim como para o meio ambiente (LIU et al., 2019).

Zhang e colaboradores (2015) destacam que essa substância é um poluente que em fase gasosa afeta a saúde humana e pode ser letal dependendo da quantidade de substância disponível no ar. A acrilonitrila apresenta características como pressão de vapor equivalente a 100 mmHg a 23,6 °C e tempo de meia-vida na atmosfera estimado entre 2 e 3 dias, esses valores são maiores do que para o benzeno, que é considerado um produto cancerígeno. Nos Estados Unidos e Japão o limite de exposição no ambiente de trabalho é limitado a 2 ppm (NANBA et al., 2008).

Diante disso, Nanba e colaboradores (2008) salientam que é evidente a necessidade de desenvolvimento de sistemas de tratamento desses gases de escape no ambiente de trabalho. Além disso, torna-se urgente e obrigatório o desenvolvimento de técnicas ou processos que irão de alguma maneira previnir a emissão desses gases para a atmosfera (LIU et al., 2019). Dentre esses sistemas para tratamento, os materiais denominados zeólitas são considerados promissores para tratamento de gases poluentes. Os tópicos seguintes discorrem sobre as propriedades e características que os tornam promissores.

1.2 Zeólitas

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez no ano de 1756 pelo barão sueco Axel Frederick Cronstedt a partir da descoberta da estilbita (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Conforme Clifton (1987) apud Luz (1995), o termo zeólita é de origem grega, composto pelas palavras zeo (ferver) e lithos (pedra). Cronstedt observou que esse material tinha a capacidade de liberar vapor d'água sob aquecimento. Em 1845, Way verificou que determinados tipos de solos proporcionavam a propriedade de reter sais de amônia, e Breck observou que silicatos hidratados de alumínio no solo seriam provavelmente responsáveis pela troca iônica. Posteriormente, em 1925, Weigel e Steinhoff foram os primeiros a verificar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as moléculas maiores. Esse fenômeno foi denominado por McBain em 1932 como peneiramento molecular. Não obstante, foi somente no período de 1940 a 1950 que as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas se intensificaram, principalmente nos laboratórios de Barrer no Imperial College em Londres. Por meio de seus trabalhos, Barrer conseguiu reconhecer vários tipos de peneiras moleculares, realizar estudos quantitativos sobre peneiramento molecular, assim como observar a utilização da capacidade de troca iônica. O conhecimento das propriedades das zeólitas surgiam como materiais promissores para utilização em processos industriais.

As zeólitas podem se formar por processo natural, denominadas zeólitas naturais, assim como podem ser sintetizadas em laboratório, correspondem às zeólitas sintéticas. Como exemplo de zeólitas naturais têm-se a faujasita, mordenita, offretita, ferrietita, erionita e chabazita. Os materiais zeolíticos naturais são de grande interesse para os processos de catálise, todavia, possuem algumas limitações, como: 1) apresentam-se na sua composição na maioria das vezes impurezas indesejáveis; 2) a composição química varia de um depósito para outro, e em determinados casos de um estrato para outro em um mesmo depósito; e 3) a natureza não otimizou suas propriedades para aplicações catalíticas (WEITKAMP, 2000). Diante disso, torna-se inviável a aplicação comercial em grande escala. Por conseguinte, a indústria direciona seus investimentos para a produção de catalisadores zeóliticos sintéticos, haja vista uma maior uniformidade em composição, alta pureza e possibilidade de modelar suas propriedades, possibilitando assim otimizá-las para atender às aplicações industriais específicas (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). De acordo com Caldeira (2013), a IZA

(International Zeolite Association) contabiliza mais de cento e oitenta (180) estruturas de zeólitas sintéticas, sendo que para aplicações industriais as zeólitas A (LTA), Y (FAU), X (FAU), ZSM-5 (MFI) e mordenita sintética (MOR) são consideradas as mais importantes.

A definição clássica de zeólitas é dada por Auerbach, Carrado e Dutta (2003), que as denominam como aluminossilicatos cristalinos microporosos, compostos de tetraedros do tipo TO₄ em que (T = Si, Al) e os vértices são interligados por átomos de oxigênio. A rigor, apenas esses materiais podem ser definidos como zeólitas, não obstante, é conveniente admitir que a utilização desse termo pode compreender outras estruturas análogas contendo tetraedros de outros elementos como PO₄ e GaO₄ (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Estruturalmente as zeólitas são formadas por uma rede tridimensional de tetraedros interconectados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Essas unidades geométricas são constituídas por unidades do tipo [SiO₄] e [AIO₄]⁻ por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção. Durante a substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na estrutura dos materiais zeolíticos surgem-se cargas negativas, as quais são compensadas por íons positivos, que são denominados de cátions de compensação que se reorganizam de maneira a minimizar a energia livre do sistema; a distribuição desses cátions são dependentes da temperatura, do tratamento térmico, das espécies catiônicas e do grau de hidratação da zeólita. A quantidade de átomos de silício e de alumínio que se ligam na rede de uma zeólita pode variar em uma ampla faixa, em que a razão de Si/Al compreende um valor unitário até um valor infinito, que representam os materiais contendo somente átomos de silício, como SiO2. Contudo, é importante salientar que a maioria das zeólitas apresentam uma extensão de razão de Si/Al limitada, dependente da estrutura. Pela regra de Lowenstein a razão Si/Al não pode ser menor que 1, isto se dá porque a formação de tetraedros AlO₄⁻ adjacentes são impossibilitadas de acontecer devido à repulsão entre as cargas negativas (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Quanto à cela unitária, as zeólitas podem ser representados pela seguinte fórmula:

$$A_{y/m}^{m+} [(SiO_2)_x \cdot (AlO_2^{-})_y] \cdot zH_2 O (2)$$

A é o cátion com carga m, (x + y) é o número de tetraedros por cela cristalográfica unitária e x/y é a razão atômica Si/Al, também denominada relação silício/alumínio (n_{Si}/n_{Al}) e assume valor maior ou igual a 1 como dito anteriormente, ou seja, $n_{Si}/n_{Al} \ge$ 1. Átomos de alumínio e silício em compostos zeolíticos são denominados átomos T (WEITKAMP, 2000).

A Figura abaixo mostra as estruturas de algumas zeólitas selecionadas, seus respectivos sistemas de vazios e dimensões de poros. Conforme Calderia (2013), a várias formas de rearranjos dos poliedros diversificam a formação das zeólitas, definindo estrutura e sistema de canais pertinente a cada zeólita.



Figura 2. Estrutura selecionada de algumas zeólitas, sistemas de microporos e dimensões

Fonte: Caldeira (2013)

São representações usualmente utilizadas, os átomos denominados T estão localizados nos vértices e as linhas interligadas representam as ligações T - 0 - T (WEITKAMP, 2000).

De acordo Luna e Schuchardt (2001), uma outra forma de classificação das zeólitas é estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC que as classifica com base em códigos de três letras baseado apenas na estrutura, independente da composição química, conforme mostra a Tabela 2. Os materiais zeolíticos são classificados conforme o tamanho da seguinte maneira:

- i) Poros pequenos: < 0,4 nm;
- ii) Poros médios: 0,4 0,6 nm;
- iii) Poros grandes: 0,6 0,8 nm;
- iv) Poros supergrandes: > 0,8 nm;
- v) E por fim, peneiras moleculares com poros maiores que 2 nm, são denominadas mesoporosas.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro / nm	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*	Maior molècula adsorvível
Pequeno	0,41	Zeólita A	LTA	3	N-hexano
	0,53 x 0,56	TS-1, ZSM-5	MFI	3	Cicloexano
Médio	0,39 x 0,63	A1PO-11	AEL	1	Cicloexano
	0,55 x 0,62	ZSM-12	MTW	1	
	0,73	A1PO-5	AFI	1	Neopentano
Grande	0,74	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamina
	~0,6 x ~0,7	Zeólita β	BEA	3	
	0,79 x 0,87	A1PO-8	AET	1	
Supergrande	1,21	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
	1,32 x 0,40	Clorevita	CLO	3	
Mesoporo	1,5 – 10,0	MCM-41		1	

Tabela 2. Características dos poros de algumas peneiras moleculares

*Dimensionalidade 1 = canais unidirecionais. 2 = canais cruzados. 3 = canais nas três direções x, y e z

Fonte: Luna e Schuchardt (2001)

As zeólitas apresentam atributos estruturais e propriedades únicas que os tornam excepcionais (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013), como:

i) elevada área específica e capacidade de adsorção;

 ii) uma complexa rede de poros, canais e cavidades que lhes proporcionam diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição, conforme destacado na Figura 3;

 iii) capacidade de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;

iv) proporciona facilidade na separação de reagentes e produtos;

 v) uma estrutura que permite modelar a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, de forma que a concentração seja controlada de acordo com a aplicação desejada; vi) permite-se pré-ativar as moléculas dentro dos poros devido à existência de campos elétricos elevado e do confinamento molecular, e por fim;
 vii) possui características ácidas e básicas.

Figura 3. Tipos de seletividades com peneiras moleculares

Seletividade de reagente:



Seletividade de produto:



Seletividade do estado de transição:



Fonte: Luna e Schuchardt (2001)

Neste contexto o termo seletividade refere-se à capacidade das zeólitas conduzirem uma reação catalítica na direção do produto desejado de modo a evitar reações paralelas indesejadas (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Além de todas essas propriedades, conforme Luna e Schuchardt (2001), as zeólitas são considerados catalisadores eficientes porque possibilita a diminuição da energia de ativação suficiente para que ocorra a catálise, e isso se dá devido à

existência de uma aproximação entre moléculas reagentes que é influenciada por fortes potenciais eletrostáticos existentes dentro dos canais e cavidades da zeólita.

Diante de todo empenho que se verificou no decorrer da história pelo conhecimento e análise das propriedades das zeólitas fica claro o objetivo de aumentar e otimizar os processos catalíticos com a utilização desses materiais. De acordo com Braga e Morgon (2007), estima-se que, se não fosse utilizado na catálise do refinamento de petróleo materiais zeóliticos, teria aumento do custo adicional anual em torno de 10 bilhões de dólares. Portanto, verifica-se o quão importante é a utilização desses materiais nos processos industriais.

Pode-se destacar o uso das zeólitas como catalisadores nas indústrias de refino de petróleo, química, petroquímica e no controle ambiental (DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO; DO CARMO RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013). Já Braga e Morgon (2007) destacaram o seu uso no desenvolvimento de processos alternativos para conversão de metanol proveniente do gás natural, em compostos que possuem maior valor agregado como as olefinas (etileno, propileno e buteno); útil também na obtenção de parafinas lineares, como o dodecil, matéria-prima para produção de surfactantes utilizados em detergentes; na produção de oxigênio puro para hospitais no tratamento de enfermidades como enfisema ou doenças de obstrução pulmonar crônica, dentre outros processos.

E não menos importante, as propriedades seletivas das zeólitas não só estão presentes no tratamento de efluentes, como também no controle de poluentes, sendo este último o objetivo deste trabalho. Esses materiais podem ser utilizados na redução de óxido nítrico (NO_x) na atmosfera chegando a consideráveis rendimentos em altas temperaturas em que a utilização de platina e vanádio não atinge resultados satisfatórios; também é usado no controle da emissão dos denominados compostos orgânicos voláteis que prejudicam a camada de ozônio; a aplicação desses materiais pode reduzir até 70% da emissão, liberando-se gases menos agressivos e em quantidades menores (BRAGA; MORGON, 2007). Dentre os materiais zeolíticos existentes, dois deles apresentam propriedades bastante versáteis na utilização de vários processos. Suas propriedades são apresentadas nos tópicos seguintes.

1.2.1 Zeólita ZSM-5

A cristalização da zeólitia ZSM-5 foi relatada pela primeira vez em 1978. A ZSM-5 tipicamente é cristalizada em um sistema ortorrômbico, no qual pertence ao grupo Pnma, com os seguintes parâmetros: a = 2,01 nm, b = 1,97 nm e c = 1,31 nm. É por certo que zeólita ZSM-5 seja o catalisador sólido ácido mais versátil conhecido até o momento e um dos motivos que o caracterizam como um material bastante versátil é devido à ampla faixa de composições que podem ser preparados, que compreendem razões de Si/AI que vai de 8 ao infinito. Além disso, ainda é possível sintetizar tais materiais utilizando B, Ga, Fe, Ti, Co, dentre outros átomos na estrutura, possibilitando assim aplicações variadas em catálise (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Segundo Mccusker e Baerlocher (2007), a zeólita ZSM-5 (*zeolite synthetic Mobil*) também é conhecida com MFI ("Mobil-five"), possui alta porcentagem de silício em sua estrutura e pode ser construída a partir de unidades secundárias 5-1[5⁴] ou de uma maneira mais simples utilizando unidades pentasil [5⁸]. Com a associação dessas unidades formam-se cadeias e quando combinadas entre si produz as lâminas características das zeólitas pentasil, e por fim, com a combinação dessas lâminas é possível formar a estrutura tridimensional dessa zeólita conforme mostra a Figura 4.



Figura 4. (a) Unidade de oito ciclos de cinco tetraedros; (b) lâmina da estrutura pentasil; (c) estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5



De acordo com a International Zeolite Association – IZA a fórmula química da ZSM-5 é dada por:

I Na_x (H₂O)₁₆ [Al_xSi_{96-x}O₁₉₂], em que (x<27)

A estrutura da ZSM-5 é constituída de poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais. O primeiro canal, com geometria um pouco elíptica, é formado por canais retos, paralelo à vista [1 0 0], cujas dimensões dos poros são 0,51 x 0,55 nm. Já o segundo sistema, de geometria também elíptica, constitui-se de canais senoidais (vista [0 1 0]), com abertura de poros de dimensões 0,53 x 0,56 nm. Estes canais se entrecruzam formando cavidades em torno de 0,9 nm (BRAGA; MORGON, 2007).

Conforme Costa (2011), a zeólita ZSM-5 é produzida em grande escala a nível industrial ultimamente e pesquisas com tais materiais na última década tem se intensificado, haja vista a publicação de mais de 100 patentes/ano relacionados aos métodos sintéticos e processos que utilizam tal zeólita.

1.2.2 Zeólita Beta

A zeólita Beta foi sintetizada pela primeira vez nos Laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento da Mobil e os resultados mostraram melhor estabilidade térmica e ácida em relação aos materiais zeóliticos que foram previamente sintetizados. As primeiras evidências da estrutura desse material foram previstas por meio de análise de propriedades físicas e químicas em 1988. Os pesquisadores verificaram que as isotermas de troca iônica de Na-Beta a 25º indicava que cátions com tamanho equivalente a tetraetilamônio (TEA⁺) eram trocados completamente no sistema de poros. Esse comportamento possibilitou prever que a zeólita Beta era composta por anéis de 12 membros em forma de canais, pois que o tretraetilamônio considerado um cátion grande não poderia ser trocado por anéis de 10 membros como na zeólita ZSM-5. Assim, pode-se concluir que a troca completa de cátions na zeólita Beta indicava a presença de canais em vez de gaiolas (HIGGINS et al., 1988).

Segundo Mihailova e colaboradores (2005), a zeólita Beta é denominada uma peneira molecular com alto teor de sílica e possui poros grandes, o rearranjo desses poros consiste em um sistema tridimensional e apresenta propriedades catalíticas elevadas. Na síntese da zeólita Beta utiliza-se como agente direcionador da sua estrutura hidróxido de tetraetilamônio, sendo que a temperatura de cristalização varia entre 75 e 200 °C com um tempo de síntese em torno de 40 dias para temperaturas baixas e de até 6 dias quando a temperatura de trabalho for de 150 °C. A razão de Si/Al para a zeólita Beta geralmente compreende um valor entre 10 e 100, não obstante, pode-se obter amostras com razão altas, como 150 (CALDEIRA, 2013).

Acerca de sua estrutura, a zeólita Beta possui uma característica de dualidade em relação à estrutura, possui uma forma ordenada e desordenada ao mesmo tempo e existem três canais que se entrecruzam. Essa estrutura tridimensional é formada por um sistema de canais retos de 12 membros com dimensões que possuem uma abertura livre de 0,66 x 0,67 nm ao longo da direção [1 0 0] e de 0,56 x 0,56 nm ao longo da direção [0 0 1] que são os canais tortuosos (BÁRCIA; SILVA; RODRIGUES, 2005). A Figura abaixo mostra os sistemas de poros da zeólita Beta.



Figura 5. Estrutura e sistema de poros da zeólita Beta

Fonte: Bárcia, Silva e Rodrigues (2005)

Esta estrutura tridimensional é devido a um intercrescimento de dois polimorfos, chamados de A e B, com frequência de falha de empilhamento bastante elevada. Os

dois membros ordenados da estrutura do tipo Beta são construídos pelas mesmas unidades, entretanto, estão ligados entre si em uma sequência diferente. Ou seja, arranjos ininterruptos com empilhamento tipo mão direita ou mão esquerda forma-se o polimorfo A. Já o empilhamento de maneira sequencial para a esquerda e para a direita tem-se o polimorfo B. A diferença na conexão entre as unidades resulta em uma simetria espacial diferente. Isto é, o polimorfo A é tetragonal, formado por um par de enantiômeros, pertencentes aos grupos espaciais $P4_122$ e $P4_322$ e o polimorfo B é monoclínico (C_2/c) (MIHAILOVA et al., 2005).

A Figura 6 mostra a representação os polimorfos A e B existentes na estrutura da zeólita Beta.



Figura 6. Projeções dos Polimorfos A, B e C

Fonte: Mihailova et al. (2005)

Segundo Mihailova e Colaboradores (2005), uma terceira estrutura, denominada polimorfo C, que está intimamente relacionada aos polimorfos A e B foi idealizada teoricamente. O polimorfo C foi sintetizado com sucesso como fase única utilizando germanato. Essa estrutura não possui deslocamento lateral, constituindose em uma forma tetragonal (P4₂/mmc). A Figura 6 representa a estrutura desse polimorfo.

De uma forma geral, os dois modos de conexão entre os polimorfos A e B são igualmente possíveis, a geometria e a conectividade das unidades são tais que, independentemente da forma de empilhamento, uma estrutura tridimensional de 12 anéis será sempre formada e essas propriedades faz com que a zeólita Beta seja bastante utilizada nos processos de catálise (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Diante dessas características e propriedades, a zeólita Beta é vista com atenção especial pela comunidade científica, devido à sua acidez superficial e estabilidade hidrotérmica. Apresenta propriedades catalíticas diferenciais como atividade, seletividade e resistência à desativação mesmo em longos tempos de uso (DO NASCIMENTO et al., 2017). Assim, esse material zeólitico é considerado um dos catalisadores mais comumente utilizados em processos industriais, como alquilação aromática; na alquilação do benzeno com propileno para se produzir cumeno; e por fim, catalisadores Beta promovidos por metais podem ser utilizados na redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com amônia (MIHAILOVA et al., 2005).

1.3 Métodos de tratamento da acrilonitrila (C₂H₃CN)

Visando o tratamento dos gases gerados nas plantas de produção de acrilonitrila, alguns processos são utilizados para remoção desses poluentes. Segundo Liu e colaboradores (2019), os principais métodos de tratamento da acrilonitrila são a Combustão Térmica (TC - Thermal Combustion) e a Combustão Catalítica Seletiva - CCS (Selective Catalytic Combustion – SCC). Os dois métodos apresentam propriedades distintas, a temperatura de operação da combustão térmica normalmente é superior a 850 °C e isso acarreta a formação de grandes quantidades de óxidos de nitrogênio (NOx), ou seja, causa uma poluição secundária do ar. Além disso, há um alto custo operacional, o que inclui não só a manutenção de equipamentos como também o alto consumo de energia, e isso torna essa técnica inviável. Por outro lado, a temperatura de operação da CCS é em torno de 300 a 500 ^oC e pode transformar a acrilonitrila em N₂, CO₂ e H₂O eficientemente. A temperatura de operação da CCS relativamente baixa associada a uma menor quantidade formada de NO_x torna essa tecnologia apropriada e eficaz para a eliminação desse poluente, ou seja, é considerada uma técnica promissora para remoção de C₂H₃CN (ZHANG et al., 2014).

Porém, para tornar a técnica CCS altamente eficiente é necessário atuar no desenvolvimento de materiais catalíticos altamente eficientes (ZHANG et al., 2015). E, além do desenvolvimento de materiais com alta capacidade catalítica, também no

desenvolvimento de materiais que sejam altamente seletivos a N₂, isso compreende o principal desafio da CCS-C₂H₃CN (LIU et al., 2019).

1.4 Catalisadores utilizados na CCS-C₂H₃CN

Os principais catalisadores utilizados nas reações de CCS-C₂H₃CN são os metais nobres suportados (Pd, Pt), óxidos metálicos [MOx], em que M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ga, e por fim as zeólitas. Geralmente, os metais nobres apresentam desempenho superior em relação aos metais de transição, todavia, a geração de subprodutos como NO_x é inevitável devido à forte oxidação (WEI et al., 2020). Liu e Colaboradores (2017) relataram que os catalisadores de Pt e Pd apresentam características como alta atividade catalítica, mas baixa seletividade a N₂ (<20%) e alto custo, o que dificulta sua aplicação nesse tipo de processo. Enquanto isso, o catalisador de óxido de metal possui relativamente alta seletividade a N₂, sobretudo entre 20% a 40% em relação aos metais nobres, no entanto, ainda é difícil de atender a legislação atual cada vez mais rigorosa em relação às emissões de NO_x. Com isso, atualmente cada vez mais é dada atenção aos catalisadores zeolíticos devido às propriedades excelentes que esses materiais possuem, como já destacado, proporcionando assim alta conversão de nitrilas e seletividade a N₂ (LIU et al., 2017b).

Várias investigações foram realizadas com a utilização de zeólitas na reação CCS-C₂H₃CN. Nanba e colaboradores (2007) observaram que o metal Cu suportado em zeólita ZSM-5 (Cu-ZSM-5), 2,3% em massa, apresentou elevada atividade catalítica, chegando a 100% de conversão a temperaturas T > 350 °C e seletividade a N₂ maior que 80% a T > 300 °C na reação de combustão catalítica seletiva da acrilonitrila. Neste trabalho propõe-se realizar uma avaliação em que o teor de Cu na zeólita ZSM-5 é superior àquele, o equivalente a 8,64%.

A prata (Ag) também foi investigada como catalisador suportado em vários materiais para remoção da acrilonitrila. Dentre os suportes utilizados, Ag-ZSM-5 apresentou a menor conversão de acrilonitrila, entretanto, formou produtos contendo nitrogênio em quantidades substanciais, como HCN, HNCO, CH₃CN e NH₃ (NANBA et al., 2008).

Zhang e colaboradores (2015) estudaram uma série de catalisadores mesoporosos monofuncionais de Cu/, Co/, Fe/, Pt/SBA-15, Cu/KIT-6 e Cu/SBA-16 (2% em massa) na SCC-C₂H₃CN e concluíram que o catalisador Cu/SBA-15 obteve melhor rendimento a N₂ e apresentou elevada atividade catalítica na conversão de acrilonitrila, considerando-se assim um catalisador promissor na redução desse tipo de nitrila.

Já Liu e colaboradores (2017b) avaliaram uma série de metais de transição, como Cu, Fe e Co, suportados em zeólita ZSM-5 (1% em massa) na reação CCS-C₂H₃CN. Os pesquisadores concluíram, de modo não surpreso, que o catalisador de Cu-ZSM-5 não apenas possui elevada atividade para conversão da acrilonitrila, mas também melhor seletividade a N₂. Enquanto neste trabalho será avaliado utilizando-se a massa de óxido de metal constante (8,6 mg), àquele manteve-se constante o teor de metal (1%) na amostra.

Investigou-se também uma série de catalisadores de Cu intercambiados nas zeólitas microporosas ZSM-5, Beta, MCM-49, MCM-22 e Y (5% em massa) na avaliação da reação CCS utilizando acrilonitrila, e mais uma vez, Cu-ZSM-5 apresentou maior atividade catalítica na conversão de C₂H₃CN bem como elevado rendimento a N₂ dentre os materiais analisados (LIU et al., 2019).

E recentemente, Wei e colaboradores (2020) analisaram uma série de catalisadores UZM-5 à base de Cu, em que esses materiais foram preparados com quantidades diferentes de Cu, a saber: 1,5, 6,5, 9,0 e 11,5% em massa. Dentre esses catalisadores, Cu-11,5 mostrou melhor atividade e seletividade a N₂, superior a 98% em todas as temperaturas analisadas. O estudo fez um comparativo entre Cu-ZSM-5 e puderam mostrar que os catalisadores UZM-9 à base de cobre apresentaram melhor desempenho em relação a Cu-ZSM-5 na reação SCC-C₂H₃CN.

Portanto, de acordo com essa breve revisão as zeólitas constituem-se como materiais excelentes capazes de contribuir para o aumento da eficiência catalítica de reações e obtenção de elevado rendimento ao produto desejado, especialmente na reação de CCS-C₂H₃CN. Vários materiais já foram analisados e apresentaram resultados promissores, não obstante, pouca atenção se tem dado para catalisadores suportados em zeólita Beta modificados com Co, Cu e Fe, bem como não foi encontrado na literatura relatos que se faz uma comparação da atividade catalítica,

conversão, produtos e subprodutos formados entre esses catalisadores e catalisadores ZSM-5 modificados com Co, Cu e Fe. Logo, a pesquisa desses materiais se faz necessária para melhor compreensão do comportamento desses catalisadores frente a CCS-C₂H₃CN.

CAPÍTULO 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados incialmente o método de preparação dos catalisadores, quais materiais foram utilizados e suas características principais e como se deu a preparação. Posteriormente, expõe-se os métodos para caracterização desses catalisadores, incluindo não só uma breve teoria sobre cada técnica, mas ainda quais equipamentos que foram utilizados para as caracterizações e as condições de operação. Por fim, apresenta-se como foi feito os testes catalíticos, os equipamentos utilizados, as condições de operação e intervalo de medições.

2.1 Preparação de Catalisadores

Foram preparados catalisadores de cobre, cobalto e ferro intercambiados nas zeólitas Beta e ZSM-5 com o objetivo de estudar o desempenho desses catalisadores na reação de combustão catalítica seletiva da acrilonitrila (CCS-C₂H₃CN).

Para obtenção dos catalisadores foram utilizados como material de partida as zeólitas Na-ZSM-5 comercial (Alsi-PENTA, SN-27, com razão Si/Al = 12,5) e NH₄-Beta comercial (TRICAT) com uma razão de Si/Al = 12. A Figura 7 apresenta um fluxograma da preparação dos catalisadores (Cu, Co e Fe) – ZSM-5 e (Cu, Co e Fe) – Beta.



Figura 7. Fluxograma para preparação dos catalisadores zeolíticos

Esses catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica em que se realizou três trocas iônicas consecutivas. Preparou-se três soluções 0,1 (mol/L) de nitrato de cobre II (Cu(NO₃)₂.3H₂O), nitrato de cobalto II (Co(NO₃)₂.6H₂O), e nitrato de ferro III (Fe(NO₃)₃.9H₂O), todos reagentes de alta pureza (entre 98 a 99%). Nas trocas iônicas utilizou-se uma razão de 50 mL de solução/g de zeólita no qual cada troca ocorreu em temperatura ambiente sob agitação por um período de 12h. Após cada troca, a suspensão foi filtrada e seca em estufa a 110 °C. Esse procedimento foi realizado três vezes para cada catalisador. Após a preparação as amostras foram submetidas à calcinação em mufla a 650 °C por 2 h.

2.2 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores (Cu, Co e Fe)–ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)–Beta foram caracterizados por meio de diferentes técnicas com a finalidade de determinar suas propriedades estruturais e físico-químicas. Esses catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Difratometria de Raios X – (DRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada – (RTP – H₂), Fluorescência de Raios X - (FRX) e Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis). A seguir, descrevem-se sucintamente as técnicas a serem utilizadas, bem como as condições de análise que foram estabelecidas nas medições.

2.2.1 Difratometria de Raios X - (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de caracterização que permite determinar a estrutura dos materiais. É frequentemente utilizada para análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

O fenômeno de difração ocorre quando os raios X, que são ondas eletromagnéticas, são espalhados por meio de um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina). Nesse processo de espalhamento, as cargas elétricas que oscilam produzem radiação em que, cada carga que existe em um material irradiado passa a se comportar como uma nova fonte de radiação X com mesmo
comprimento de onda e com uma relação definida de fase em relação à radiação incidente (SCHMAL, 2011).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba pelo método em pó, em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuK α , com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. A velocidade de análise do goniômetro foi de 2°(2 θ).min⁻¹ com variação de ângulo de 5° a 80°(2 θ).

O tamanho médio dos cristalitos nos catalisadores (Cu, Co e Fe)–Beta e (Cu, Co e Fe)–ZSM-5 foram estimados por meio da equação de Scherrer (Equação 3) (HARGREAVES, 2016).

$$d = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}(3)$$

Em que:

 λ = comprimento de onda da fonte de raios X aplicada (λ = CuK α = 0,154 nm);

 β = largura da reflexão (2 θ), medida à meia altura do pico de maior intensidade;

K = 0,9 é fator de forma para partículas esféricas;

 $\theta = \hat{a}$ ngulo de Bragg.

2.2.2 Redução com hidrogênio a Temperatura Programada (RTP – H₂)

Redução com temperatura programada é um método bastante utilizado na caracterização de catalisadores e consiste na passagem de um gás redutor, normalmente hidrogênio (H₂) diluído com inerte sobre o catalisador, de forma que a temperatura da amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura. A taxa de redução é medida constantemente pela composição do gás de saída do reator (SCHMAL, 2011).

Os resultados obtidos mostram um ou mais picos, o que depende da facilidade de redução dos componentes presentes no catalisador, isso representa o consumo de hidrogênio em cada temperatura. De forma geral, os perfis podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, bem como pode indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e

parâmetros cinéticos. A interpretação dos resultados de redução é limitada pela temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de H₂ (SCHMAL, 2011).

As análises de RTP – H₂ foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del Rei – Campus Alto Paraopeba. O equipamento utilizado foi o SAMP3 fabricado pela Termolab Equipamentos Ltda. Para cada catalisador efetuou-se a passagem de um fluxo de 30 mL/min de uma mistura gasosa com uma razão de 2% de H₂/Ar, em que se submeteu ao aumento programado de temperatura, a taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde a ambiente até 1000 °C. Esse método possibilitou verificar as espécies presentes na estrutura dos catalisadores zeóliticos bem como as respectivas temperaturas de redução.

2.2.3 Fluorescência de Raios X – (FRX)

Com o intuito de determinar a composição química dos suportes e catalisadores (quantitativo em percentagem de massa de Co, Cu e Fe) utilizou-se da técnica de Fluorescência de Raios X - (FRX). A técnica consiste na detecção dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra depois de sua excitação por uma fonte de raios X (KHOURY et al., 2019). Essa indução promove transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radições eletromagnéticas de energia adequada que podem resultar na emissão de radiações X característicos. As intensidades medidas destes raios X característicos (números de fótons detectados/unidade de tempo) correspondem às concentrações dos elementos na amostra.

A análise de FRX foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva modelo EDX 720/800HS da Shimadzu® pertencente ao laboratório NanoLab da REDMAT da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Utilizou-se o método de energia dispersiva e nas análises semiquantitativas foram utilizados 200 mg de catalisador na forma de pó fino e fluxo de 200 mL/min de He de alta pureza.

2.2.4 Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis)

A técnica de caracterização denominada Espectroscopia por reflectância difusa é um método de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190–380 nm) e do visível (380-800 nm) e é bastante utilizada para caracterizar catalisadores. O fenômeno de absorção de luz está diretamente relacionado com a mudança do nível de excitação dos elétrons entre orbitais moleculares, em que os elétrons de valência passam do estado fundamental de baixa energia para um estado de energia mais elevada. Como a absorção da radiação provoca a excitação dos elétrons participantes da ligação química é possível correlacionar os tipos de ligações das espécies em análise com os comprimentos de onda λ dos picos de absorção (SCHMAL, 2011).

Além das transições associadas à sistemas moleculares, na faixa do UV-Vis pode-se observar transições relacionadas com centros metálicos que envolvem metais da primeira e segunda série, denominados metais de transição d. Vários compostos contendo estes metais de alguma maneira faz parte ou participa da composição de diversos catalisadores. Portanto, o conhecimento dos estados de oxidação e das geometrias de coordenação são imprescindíveis para entendimento das propriedades e desempenho da ação catalítica (ALVES, 2001).

As análises DRS-UV-Vis foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais em um espectrômetro Shimadzu UV 2700 e os dados foram coletados no modo refletância difusa. Previamente a análise, as amostras foram secas a 120 °C por 2h para remover moléculas de água, assim como grupos OH. Como material de referência utilizou-se o sulfato de bário (BaSO₄).

2.3 Teste catalíticos

A avaliação dos catalisadores (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta na reação de combustão catalítica seletiva (SCC) da acrilonitrila foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei, no Campus Alto Paraopeba.

Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa e a pressão atmosférica em um reator de quartzo tipo "U" onde inseriu-se uma pequena quantidade de lã de quartzo dentro do reator, formando-se assim um leito de sustentação, e sobre esse depositou-se a massa da amostra do respectivo catalisador contendo 8,6 mg de óxido de metal, isto é, a proporção massa de catalisador/teor de metal manteve-se constante para cada material. A Tabela 3 mostra o quantitativo em massa (mg) utilizado para cada catalisador. O teor de metal foi obtido pela Fluorescência de Raios X - FRX.

Amostra	Teor	Massa de catalisador (mg)
Cu-ZSM-5	8,64	100
Fe-ZSM-5	5,3	165
Co-ZSM-5	5,8	149
Cu-Beta	19,7	43
Fe-Beta	7,3	118
Co-Beta	5,8	149

Tabela 3. Massa de catalisadores (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 utilizadas no reator

Em relação à temperatura de operação, realizou-se a análise da reação em estudo variando a temperatura no intervalo de 100 a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Sobre as amostras incidiu-se um fluxo contínuo de 40 mL/min de uma mistura pré-aquecida contendo 2,8% v/v de C₂H₃CN em ar sintético, em que a temperatura de banho termostático foi de 0 °C (temperatura na qual ocorre a vaporização da acrilonitrila).

O reator foi acoplado em linha a um espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®) para análise dos produtos e subprodutos da reação, dentre eles: N₂, O₂, NO, N₂O, NH₃, H₂O, HCN, C₂H₃CN e CO₂. Na análise da corrente de N₂ foi excluído o N₂ contido no ar sintético, com o intuito de se obter um dado fidedigno. A conversão de C₂H₃CN foi calculada através da Equação 4, em que C₂H₃CN_(entra) é dado pela corrente do reagente na entrada do reator e C₂H₃CN_(sai) a corrente de saída do reator após ter ocorrido a reação.

$$Conversão_{C_2H_3CN}(\%) = \left(\frac{C_2H_3CN(entra) - C_2H_3CN(sai)}{C_2H_3CN(entra)}\right) \cdot 100$$
(4)

Um fluxograma exemplificativo da reação de combustão catalítica da acrilonitrila, condições de operação, possíveis produtos e subprodutos gerados são apresentados na Figura 8. Todos os catalisadores utilizados nos testes catalíticos não foram previamente pré-tratados, ou seja, foram utilizados logo após o preparo.



Figura 8. Fluxograma exemplificativo da reação de combustão catalítica da acrilonitrila

CAPÍTULO 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo expõe-se primeiramente os resultados e a discussão das informações geradas pela utilização das técnicas de caracterização propostas. Foi possível compreender, fazer correlações e extrair conclusões a partir de dados já publicados na literatura. Logo depois, são apresentados dados dos testes catalíticos, em que foi possível extrair informações sobra a atividade catalítica dos catalisadores, formação de produtos, subprodutos e possíveis intermediários na reação de combustão catalítica seletiva da acrilonitrila, bem como fazer correlações destes dados com àqueles obtidos nas caracterizações.

3.1 Caracterização dos Catalisadores

3.1.1 Difratometria de Raios X – (DRX)

Com o objetivo de identificar fases e a cristalinidade das amostras foram realizadas análises de DRX e esses resultados são apresentados na Figura 9 e 10.



Figura 9. Difratometria de raios X de amostras de (Na, Co, Cu e Fe)-ZSM-5

Partindo para uma análise por tipo de catalisador verifica-se que Cu-ZSM-5 apresentou CuO (PDF 41-0254) com picos característicos equivalentes a 20 = 35,6°, 38,9° e 48,7°, que são identificados por "o" (KANNGAN; TOBOONSUNG, 2016). Os picos claramente observados de óxido de cobre (CuO) podem ser atribuídos à quantidade elevada de cobre na amostra, equivalente a 8,6% em massa – na literatura 10% em massa é considerada carga elevada para este tipo de catalisador. Por outro lado, em carregamentos inferiores a 5% em massa não se observa nenhum pico correspondente a CuO porque as espécies presentes constituem de materiais que estão bem dispersos. A intensidade desses picos é elevada com o aumento da carga de cobre (LEE et al., 2019a).

Para o catalisador de Fe-ZSM-5, foram observados pequenos picos em 2θ = 33,2°, 35,5°, 49,5°, 53,9°, 62,2° e 63,9° que podem estar relacionados à Fe₂O₃ (CHEN et al., 2018; SHI et al., 2018). Por outro lado, nenhuma espécie de óxido metálico foi observada nos padrões de DRX do catalisador de Co-ZSM-5 conforme mostra a Figura 9. A ausência de picos de trióxido de cobalto (Co₃O₄) no difratograma pressupõe a presença de espécies de Co trocadas na estrutura da zeólita (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019). Entretanto, Yan e colaboradores (2014) detectaram picos bem pequenos compatíveis com os padrões de difração de Co₃O₄ cúbico cristalino em 2θ = 36,5°, 45°, 52,6° e 65,7° (JSPDS:42-1467). Estes picos relativamente pequenos correspondentes ao óxido disperso na superfície da zeólita ZSM-5 foram atribuídos à boa dispersão e pelo pequeno tamanho. Portanto, a inexistência de óxidos metálicos não deve ser totalmente descartada porque tais espécies podem estar bem dispersas ou de certo modo o seu conteúdo pode estar abaixo do limite de detecção (LIU et al., 2017a).

A Figura 10 mostra os padrões de DRX dos catalisadores Co-Beta, Cu-Beta e Fe-Beta. A identificação da estrutura da zeólita Beta (PDF 48-0074), representado pelo símbolo " Δ ", apresenta picos característicos em torno de 20 = 7,6° e 22,3°. Da mesma forma que a zeólita ZSM-5, os picos de difração da zeólita Beta são nítidos e intensos, condizente com uma natureza altamente cristalina (LI et al., 2018). Verifica-se também pela Figura 10 que a estrutura cristalina da zeólita Beta foi preservada mesmo após o preparo dos catalisadores.



Figura 10. Difratometria de raiox X de amostras de (NH₃, Co, Cu e Fe)-Beta

No catalisador de Cu-Beta observa-se picos atribuídos ao óxido de cobre (CuO) em 2θ = 35,5°, 38,7° e 48,7°, assinalados pelo símbolo "o". Similarmente ao catalisador de Cu-ZSM-5, os picos de CuO podem ser atribuídos à quantidade elevada de cobre na amostra analisada (19,7% em massa), quantidade superior a 10% em massa onde se verificou picos bem definidos de estudos já consagrados na literatura. Similarmente ao catalisador Cu-ZSM-5, em carregamentos inferiores a 5% em massa não se observa nenhum pico correspondente a CuO porque as espécies de CuO presentes constituem de materiais que estão bem dispersos sobre a estrutura da zeólita. A intensidade dos picos aumenta com a elevação da carga de cobre na amostra (LEE et al., 2019a).

Na Figura 10 observa-se também para o catalisador de Fe-Beta picos atribuídos a óxidos de ferro, especificamente, Fe₂O₃ (código 01-1053) em 2 θ = 33,2°, 35,6°, 40,9°, 49,5°, 54,1°, 62,5°, 64,1°, assinalados com o com "*" (SHI et al., 2018).

Assim como para o catalisador Co-ZSM-5, não foram atribuídos picos característicos de CoO ou Co₃O₄ no catalisador de Co-Beta. É possível inferir que os cátions de cobalto estão intercambiados e compensando carga na zeólita Beta, se

reorganizam de maneira a minimizar a energia livre do sistema (ROMEROS RABELO; BATISTA, 2016). A ausência de picos de Co₃O₄ no difratograma pressupõe a presença de espécies de Co trocadas na estrutura da zeólita (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019).

É importante destacar que o desempenho dos catalisadores é fortemente dependente de alguns fatores, dentre eles destaca-se o tamanho dos cristalitos, de maneira que essa característica pode afetar a difusão intracristalina de moléculas reagentes. Catalisadores com cristais pequenos possuem maior atividade devido à sua grande área de superfície externa e caminho de difusão curtos (MOHAMMADPARAST; HALLADJ; ASKARI, 2015). A Tabela 4 mostra o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores em estudo e os óxidos presentes, nos quais foram calculados pela equação de Scherrer utilizando óxido de cobre (CuO) como padrão.

	Ângulo (2θ)	Tamanho	Ângulo (20)	Tamanho
Catalisadores	usado no cálculo	médio dos	usado no cálculo	médio dos
	de cristalitos das	cristalitos -	de cristalitos dos	cristalitos -
	zeólita	zeólita (nm)	óxidos	óxidos (nm)
Na-ZSM-5	23,02°	6,41		
Cu-ZSM-5	23,11º	6,74	35,58°	6,96
Fe-ZSM-5	22,93°	16,03	33,11°	16,4
Co-ZSM-5	22,93°	6,41		
NH ₄ -Beta	22,26°	10,67		
Cu-Beta	22,43°	9,80	38,8°	11,09
Fe-Beta	22,43°	16,10	32,94°	11,01
Co-Beta	22,22°	10,67		

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos

O tamanho médio do cristal das zeólitas ZSM-5 e Beta são equivalentes a 6,41 e 10,67, respectivamente. Nos catalisadores modificados por Cu o cristalito de CuO apresentou tamanho próximo aos cristais da zeólita ZSM-5 e Beta. Entretanto, o tamanho do cristal da zeólita do catalisador modificado com Fe teve um aumento significante. Isso aconteceu, possivelmente, porque houve precipitação do ferro em

cluster um pouco maiores o que levou ao recobrimento da superfície da zeólita e, por conseguinte, o aumento do tamanho cristais (DE OLIVEIRA et al., 2016).

3.1.2 Redução com hidrogênio a temperatura programada – (RTP – H₂)

A presença de cátions metálicos de transição acrescenta propriedades redox ao catalisador, as quais são consideradas configurações importantes que pode determinar o grau de conversão de certa espécie. A influência da quantidade e da natureza destes cátions em catalisadores pode ser avaliada pela técnica de redução a temperatura programada (RTP – H₂) (JOUINI et al., 2018).

Nesta etapa, RTP – H₂ foi avaliada sobre os catalisadores (Cu, Co e Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)-Beta não só com o intuito de determinar o estado químico de tais espécies de metal carregadas mas ainda avaliar a redutibilidade das amostras das zeólitas preparadas (LIU et al., 2017a; LIU et al., 2019). A Figura 11 mostra os perfis de RTP – H₂ dos catalisadores Co-ZSM-5, Cu-ZSM-5 e Fe-ZSM-5.



Figura 11. Perfis de curvas de RTP-H2 para catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5

Para Cu-ZSM-5, como ilustrado na Figura 11 (a), pela decomposição gaussiana observa-se três picos de consumo de H₂ em torno de 220, 240 e 350 °C relativo à redução de espécies de Cu. Esses resultados estão de acordo com o trabalho publicado por Liu e colaboradores (2019), em que a redução de espécies de Cu foram localizadas em três regiões. São elas: região I a T = 200-250 °C; região II a T = 250-320 °C; e região III a T = 320-400 °C. Como mostra a Figura 11 (a), a decomposição gaussiana apresentada pico de redução centrado em 220 °C, equivalente a região I, que é atribuído à redução de cátions isolados de Cu²⁺ \rightarrow Cu⁺; o pico centrado em 240 °C, equivalente a região II, está relacionado à redução de agregados de CuO para Cu⁰; já o terceiro pico, centrado em 350 °C e localizado na região III refere-se à redução de espécies catiônicas Cu¹⁺ \rightarrow Cu⁰ (LIU et al., 2019).

Conforme descrito por Liu e Colaboradores (2019), a redução de íons de Cu²⁺ podem ser caracterizados por dois mecanismos diferentes. Essa redução inclui monômeros de Cu²⁺ e dímeros (Cu²⁺ -O²⁻ -Cu²⁺)²⁺. Esses caminhos são mostrados nas Eq. 5 e 6.

 $Cu^{2+} + 1/2H_2 \rightarrow Cu^+ + H^+$ (5) $Cu^+ + 1/2H_2 \rightarrow Cu^o + H^+$ (6)

Por outro lado, as espécies de CuO são reduzidas em uma única etapa, de acordo com a Eq. 7.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^o + H_2O (7)$$

O perfil de RTP – H₂ do catalisador Fe-ZSM-5 apresentou três picos de redução centrados em 363, 486 e 770 °C conforme mostra a Figura 11 (b). Esses resultados correspondem a estudos já realizados anteriormente. O primeiro pico correspondente à zona de consumo de hidrogênio, compreendido entre 300-400 °C, é atribuído à redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) → Fe₃O₄ (Fe²⁺) os quais constituem-se de íons isolados, *clusters* oligoméricos ou espécies bem dispersas. Logo em seguida, o segundo pico, entre 450-550 °C, é atribuído à redução de Fe₃O₄ (Fe²⁺) → FeO, sendo *clusters* oligoméricos ou espécies bem dispersas. E por fim, o terceiro pico (>700 °C) corresponde à redução de espécies bem dispersas de FeO_x → Fe⁰ (FENG et al., 2016; YANG et al., 2019).

Entre as espécies zeóliticas ZSM-5, o catalisador de Fe-ZSM-5 apresenta um pico de redução com elevada temperatura, superior a 700 °C, isto pode estar relacionado com as elevadas interações entre a espécies Fe e a zeólita, inibindo assim a redução de FeO_x a Fe⁰, já que a redução a ferro metálico acontece por meio de colisões da estrutura zeolítica, resultando assim em um amplo pico de redução para esta reação em altas temperaturas (ROMERO-SÁEZ et al., 2016; YANG et al., 2019).

Por outro lado, o perfil de RTP – H₂ do catalisador Co-ZSM-5, Figura 11 (c), não apresentou picos de redução durante a análise e isto condiz com os resultados de DRX. Esses resultados também estão de acordo com estudos já realizados anteriormente. A reduzida ou nenhuma redutibilidade pode estar associada à forte interação entre a espécie cobalto e o suporte (WANG; ZHAO; LI, 2015). Martínezhernández e colaboradores (2015) verificaram a existência de apenas um pico de redução isolado atribuído a Co²⁺, que aparece em elevada temperatura, caracterizado assim pela forte interação entre as espécies constituintes.

As curvas de RTP – H₂ refletindo a capacidade de redução dos catalisadores de Co-Beta, Cu-Beta e Fe-Beta aparecem na Figura 12. Para Cu-Beta dois picos de redução foram claramente observados em 229 °C e 356 °C, mostrando assim que o processo de redução ocorreu em duas etapas. Estes resultados estão de acordo com o trabalho publicado por Liu e colaboradores (2019) que encontraram picos de redução em regiões cujas temperaturas estão compreendidas entre T = 200-250 °C e T = 320-400 °C, respectivamente. O pico centrado em 229 °C pode ser atribuído à redução de Cu²⁺ \rightarrow Cu⁺, enquanto isso, o pico centrado em 356 °C pode estar relacionado à redução de Cu¹⁺ \rightarrow Cu⁰ (BLANCH-RAGA et al., 2016; VALDEZ LANCINHA PEREIRA; NICOLLE; BERTHOUT, 2015). Fazendo um comparativo entre os catalisadores de Cu-ZSM-5 e Cu-Beta, observa-se que a temperatura de redução de ambos os picos deste é inferior àquele. Isso pode estar relacionado a melhor interação entre as espécies de Cu presentes na zeólita Beta em relação às espécies presentes na zeólita ZSM-5.

Para a espécie Fe-Beta é possível verificar a presença de três picos de redução localizados em 407, 445 e 616 °C. Estes picos correspondem à Fe³⁺ em Fe₂O₃ transformando Fe²⁺, Fe³⁺ em Fe₃O₄ se transformando em Fe²⁺, e por fim, Fe²⁺ em FeO se transformando em Fe, respectivamente (CHENG et al., 2018).



Figura 12. Perfis de curvas de RTP-H₂ para catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta

Por fim, para o catalisador de Co-Beta não foi observado picos de redução durante a análise, confirmando assim a ausência de óxidos de cobalto na superfície, nos poros e em todo o catalisador. Verifica-se que essa informação é consistente por estar de acordo com o que foi mensurado na análise de DRX. Normalmente as espécies de Co existem na forma de Co²⁺ nos locais de troca iônica e a redução atribuída a transformação de Co²⁺ em Co⁰ acontece em temperatura superior a 1000 °C (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019). Além disso, pode-se afirmar que os cátions de Co²⁺ são pouco redutíveis, e isto está relacionado ao ambiente de boa estabilidade, cuja estrutura é formada por esses cátions em coordenação com os átomos de oxigênio da rede zeolítica. A redução acontece em temperaturas elevadas, necessitando assim de maior energia de ativação (ROMEROS RABELO; BATISTA, 2016).

3.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)

Pela análise de FRX foi possível obter os teores de metal de Co, Cu e Fe na estrutura dos catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e Fe)-ZSM-5, conforme mostra Tabela 5.

Amostra	Consumo de Hidrogênio (mol)	H ₂ /Metal	Teor de metal %(m/m)
Cu-ZSM-5	6,39 x 10 ⁻⁵	0,99	8,64
Fe-ZSM-5	3,88 x 10 ⁻⁵	1,16	5,3
Co-ZSM-5			5,8
Cu-Beta	1,06 x 10 ⁻⁴	0,99	19,7
Fe-Beta	1,24 x 10 ⁻⁵	0,54	7,3
Co-Beta			5,8

Tabela 5. Teores dos metais nos catalisadores (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e Fe)-ZSM-5

Utilizando-se dos dados de composição química mensurados pela FRX e dos perfis de RTP-H₂ foi possível mensurar o consumo de hidrogênio das espécies de cobre e ferro, assim como a razão H₂/Cu para as zeólitas Cu-Beta e Cu-ZSM-5 e a razão de H₂/Fe para as zeólitas Fe-Beta e Fe-ZSM-5. O consumo de hidrogênio nas medições de TPR foi quantificado pela integração da área sob os picos de redução, com o intuito de verificar se a redução do metal foi completa (BLANCH-RAGA et al., 2016). Os resultados encontrados são mostrados na Tabela 5.

Verifica-se que para Cu-ZSM-5 a relação de H₂/Cu total foi próxima a 1, isso significa que, de acordo com a estequiometria (valor teórico de H₂/Cu = 1) praticamente todas as espécies de Cu²⁺ foram reduzidas a Cu⁰ neste catalisador (LIU *et al.*, 2019). Resultado similar foi obtido para Cu-Beta, H₂/Cu = 0,99, isto é, praticamente todos os íons de cobre foram reduzidos a Cu⁰. Essa pequena parcela que não foi reduzida pode estar relacionada a íons de Cu²⁺ situados em posições ocultas da zeólita, que estão fortemente coordenados com os átomos de oxigênio da estrutura, o que dificulta o acesso, por conseguinte, apresenta dificuldade de redução (BLANCH-RAGA et al., 2016; LIU et al., 2012). A estimativa da quantidade de ferro presente no estado de oxidação Fe³⁺ nos catalisadores de Fe pode ser avaliada pela razão de H₂/Fe. Conforme a estequiometria, o valor teórico de H₂/Fe equivalente a 1,5 mostra que todas as espécies de ferro foram incorporadas como Fe³⁺ e são totalmente reduzidas a Fe⁰. Para Fe-ZSM-5 observa-se H₂/Fe = 1,16, portanto, praticamente todas as espécies de Fe³⁺ foram reduzidas a Fe⁰. Por outro lado, para Fe-Beta, verifica-se que H₂/Fe = 0,54, as espécies de Fe³⁺ foram parcialmente reduzidas, isso

indica que a maioria do ferro presente na amostra está sob a forma de Fe³⁺ e se reduz Fe²⁺ (ROMERO-SÁEZ et al., 2016; FERNANDES 2005);

3.1.4 Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis)

Com o objetivo de investigar a natureza das espécies metálicas presentes nos catalisadores utilizou-se a técnica de Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis). Os espectros resultantes são mostrados na Figura 13 e 14. Conforme Figura 13, para o catalisador de Cu-ZSM-5 é possível identificar bandas em 217, 253, 310, 370 e 655 nm. Wang e colaboradores (2019) subdividiram os espectros em três regiões. São elas: região I (200 – 300 nm) que se refere aos íons de Cu⁺ e Cu²⁺ que estão estabilizados na estrutura da zeólita – este autor correlacionou a banda de 250 nm ao íon de Cu⁺ e de 270 nm aos íons Cu²⁺. Portanto, o comprimento de onda de 217 nm relativo a esta análise pode ser atribuído aos íons de Cu⁺, bem como 253 nm pode ser atribuído a banda de Cu²⁺. Enquanto isso, a região II compreende a banda entre 380 e 600 nm, atribuída às espécies CuO e [Cu-O-Cu]²⁺, são os picos de 310 e 370 nm. E por fim, o comprimento de onda superior a 560 nm corresponde a Região III, que está relacionada a transições eletrônicas de Cu²⁺ em ambiente octaédrico.





Uma observação que pode ser feita é relativa ao que se denomina como bandas de transferência de carga (TC). Isto consiste em bandas observadas em comprimentos de onda menores que 350 nm que são muito intensas e estão relacionadas com transições permitidas. Essa transferência de carga resulta do processo de redistribuição da densidade de carga entre o metal e seu ligante, e devese ao fato de que o elétron se move de um orbital com contribuição predominante do ligante para um orbital molecular, com contribuição principal do metal (SCHMAL, 2011).

As bandas de 217 e 253 nm correspondente aos íons Cu²⁺ ocorrem devido à transição de transferência de carga ligante-metal (TCLM) do oxigênio da rede ($O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$) surgindo do Cu coordenado para átomos de oxigênio das estruturas da zeólita. Já os picos de 310 e 370 nm atribuído a CuO e [Cu-O-Cu]²⁺ indica que alguns dos íons Cu²⁺ não estão mais em seu estado completamente isolado. E por fim, a banda equivalente a 655 nm pode representar a transição d-d dos íons Cu²⁺ em uma configuração octaédrica de oxigênio como dito anteriormente, bem como uma configuração de espécies de CuO_x tetragonalmente modificadas (LEE et al., 2019b).

O espectro de refletância difusa UV-Vis do catalisador de Fe-ZSM-5 mostra forte absorção entre 200 e 800 nm, revelando a existência de variadas espécies iônicas de Fe na amostra conforme Figura 13. Foram observadas bandas em 217, 270, 330, 370 e 550 nm. As bandas próximas a 250 nm, 217 e 270 nm, normalmente são atribuídas a íons isolados de Fe³⁺ em coordenação tetraédrica ou octaédrica. Por outro lado, a banda que compreende comprimentos de onda entre 300 e 400 nm é atribuída a *clusters* oligoméricos de Fe_xO_y em superfícies internas ou externas da zeólita. Por fim, em torno de 500 nm é atribuída a espécies bem dispersas de Fe₂O₃ na superfície externa do cristal da zeólita (FENG et al., 2016; JOUINI et al., 2018; ROMERO-SÁEZ et al., 2016).

Observa-se que as bandas localizadas em 217, 270 e 330 nm correspondem a uma típica transferência de carga ligante \rightarrow metal (TCLM), isto é, O \rightarrow Fe(III) (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019; YOU et al., 2020). Além disso, pelo espectro de Fe-ZSM-5, superior a 550 nm, foi caracterizado pela baixa intensidade de absorção de luz, o que sugere baixa concentração de espécies bem dispersas de óxido de ferro, e isso é consistente com dados de DRX para esta espécie. Para Co-ZSM-5 a análise de espectroscopia UV-Vis mostra bandas em localizadas em 217, 335 e 370 nm. Esses valores encontrados são consistentes com trabalhos anteriores, a banda atribuída a 217 nm corresponde às transições dos átomos de oxigênio para os íons de Co²⁺ nos sítios catiônicos, por outro lado, a banda atribuída à 335 nm está associada a transferência de carga de ligante para metal (TCLM) O \rightarrow Co²⁺ de espécies de Co –oxo dinucelar. Por fim, a banda atribuída a 370 nm corresponde a ampla absorção na região das transições d-d dos íons Co²⁺ octaédricos em posição de troca iônica (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019)

Os espectros resultantes dos catalisadores de Cu-Beta, Fe-Beta e Co-Beta são mostrados na Figura 14. Conforme Figura 14, para o catalisador de Cu-Beta verificase bandas em torno de 210, 245 e 717 nm. Esses resultados são compatíveis com trabalhos já reportados anteriormente. Xing e colaboradores (2020) observaram bandas centradas entre 200-250 nm, 300-350 nm e em torno de 750 nm. Diante dessas informações, a banda em torno de 210 nm corresponde a uma transição de transferência de carga envolvendo a estrutura isolada Cu²⁺, é possível inferir que alguns íons de Cu²⁺ são incorporados à estrutura da matriz, interagindo com o oxigênio da estrutura da zeólita. Já a banda em torno de 245 nm é associada à banda de transferência de carga de ligante para metal (TCLM), isto é, $O_2 \rightarrow Cu^{2+}$, contudo com CuO agrupado. Enquanto isso, a terceira banda que é em torno de 717 nm pode ser atribuída às transições d-d de Cu²⁺ em uma configuração octaédrica distorcida, o que caracteriza uma dispersão bastante elevada das espécies de cobre depositadas sobre a zeólita (RUTKOWSKA et al., 2015; XING et al., 2020). Fazendo um comparativo entre o catalisador Cu-ZSM-5 e Cu-Beta é possível verificar que a intensidade da banda de Cu²⁺ isolado diminui de Cu-ZSM-5 > Cu-Beta. Isso indica que mais espécies de Cu existem na forma de Cu²⁺ isolado em Cu-ZSM-5 em relação à Cu-Beta.

Os espectros de UV-Vis para as amostras modificadas com Fe também são apresentados na Figura 13, onde é possível identificar bandas em 215, 270, 370 e 482 nm. Rutkowska e colaboradores (2015) realizaram o desdobramento dos espectros em quatro sub-bandas Gaussianas e atribuiu às regiões de comprimento de onda equivalentes a λ < 250 nm, 250 < λ < 300 nm, 300 < λ < 400 nm e λ > 400 nm. Por meio desta subdivisão a banda atribuída a 215 nm corresponde aos íons de Fe³⁺ monoméricos em coordenação tetraédrica (λ < 250 nm), enquanto isso a banda atribuída a 270 corresponde à coordenação octaédrica (250 < λ < 300 nm). Já a banda de 370 nm é relativo à pequenas espécies oligoméricas de Fe_xO_y (300 < λ < 400 nm) e por fim, 482 nm, corresponde às espécies bem dispersas de Fe₂O₃ (λ > 400 nm). Verifica-se, portanto, que os resultados encontrados são consistentes com trabalhos já reportados anteriormente.

A absorção abaixo de 300 nm indica transições de transferência de carga ligante metal (TCLM), $O_2 \rightarrow Fe^{3+}$ isolado, e a posição desta banda depende do número de coordenação do ferro. Importante também salientar é que a banda de absorção abaixo de 250 é associada a íons Fe³⁺ tetraedricamente coordenados, ou seja, em posições de estrutura ou em outras matrizes, já as bandas localizadas entre 250 e 300 nm são atribuídas a íons Fe³⁺ coordenados de forma octaédrica nas posições extras da estrutura (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019; LIU et al., 2012; RUTKOWSKA et al., 2015).



Figura 14. Espectros no UV-Vis para os catalisadores de (Co, Cu e Fe)-Beta

Por fim, o catalisador de Co-Beta apresenta bandas em 210, 250 e 516 nm conforme mostra a Figura 14. A banda atribuída a 210 nm é relativo às transições de átomos de oxigênio para íons de Co²⁺ em locais catiônicos, enquanto isso, a banda

atribuída à 250 nm está associada a transferência de carga de ligante para metal (TCLM) O \rightarrow Co²⁺ de espécies de Co –oxo dinucelar. Por fim, a banda atribuída a 516 nm corresponde a ampla absorção na região das transições d-d dos íons Co²⁺ octaédricos em posição de troca iônica. Esses valores encontrados são consistentes com trabalhos anteriores (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2019).

Para uma análise mais detalhada realizou-se a decomposição gaussiana das bandas de adsorção dos catalisadores de Co-Beta e Co-ZSM-5, visto que os resultados de DRX e RTP-H2 não nos deram detalhes das espécies presentes no catalisador. Diante dos resultados, verifica-se as espécies presentes nesses catalisadores. As porcentagens de cada banda e sua alocação para as espécies de Co obtidas após decomposição dos espectros de UV-Vis são mostrados na Figura 15.



Figura 15. Espécies presentes em Co-Beta e Co-ZSM-5 a partir da decomposição gaussiana dos espectros de UV-Vis

Conforme mostra na Figura 15, as principais espécies de Co-Beta são transições de átomos de oxigênio para íons de Co²⁺ em locais catiônicos e transições d-d dos íons Co²⁺ octaédricos. Já para Co-ZSM-5 são transições de átomos de oxigênio para íons de Co²⁺ em locais catiônicos e transferência de carga de ligante para metal de espécies de Co –oxo dinucelar. A quantidade de espécies de Co²⁺ pode estar relacionada a melhor eficiência na conversão da acrilonitrila, isto é, o catalisador de Co-Beta poderá apresentar melhor conversão em relação a Co-ZSM-5.

3.2 Testes Catalíticos

Neste tópico serão apresentados os testes catalíticos realizados com os catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta para a reação de combustão catalítica seletiva da acrilonitrila, que a partir de agora será abreviado para CCS-AN. Na Figura 16 são apresentadas as curvas de conversão da acrilonitrila para os catalisadores de Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 e Co-ZSM-5. É possível identificar que o início da conversão desse composto orgânico situa-se em 251 °C, 309 °C e 392 °C, respectivamente. Como mostra na Figura 16 a conversão de acrilonitrila é claramente maior para os catalisadores de Cu- e Fe-ZSM-5. Para Cu-ZSM-5, em torno de 305 °C já se tinha convertido quantidade superior a 50% de AN e conversão de cerca de 98% a 589 °C. Observa-se também pelos resultados que após atingir T₉₀ = 350 °C há um crescimento gradativo até atingir a conversão próxima aos 99%. Para Fe-ZSM-5, em torno de 380 °C já se tinha convertido 50% de AN e quase que sua totalidade, 99%, a 503 °C. Enquanto isso, o catalisador de Co-ZSM-5, que apresenta menor atividade catalítica converteu 50% da AN em torno de 450 °C e atingiu 99% a 506 °C. Observando a parte final do processo de conversão de ambos os catalisadores é possível verificar que praticamente toda a acrilonitrila foi convertida em temperaturas praticamente iguais, superior a 550 °C.



Figura 16. Conversão da acrilonitrila utilizando catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 com 8,6 mg de metal

De acordo com os dados de DRX, RTP – H₂ e UV-Vis já era esperado que a atividade catalítica de Cu-ZSM-5 > Fe-ZSM-5 > Co-ZSM-5. Nanba e colaboradores (2007) avaliaram Cu-ZSM-5 na decomposição da acrilonitrila e acreditam que os sítios ativos para a decomposição de AN são os íons isolados de Cu²⁺ e a reação redox entre Cu²⁺ e Cu⁺ também são indispensáveis. Além disso, os íons do tipo quadrado planar são conhecidos por promover elevada atividade catalítica, pressupõe-se também que aqui os sítios de Cu²⁺ foram necessários para a oxidação de AN. Para o catalisador modificado por Cu foi possível identificar picos atribuídos a óxidos metálicos na análise de DRX. Da mesma forma na análise UV-Vis também foi possível identificar bandas relativas a Cu²⁺ isolados entre os comprimentos de onda de 200-300 nm, e nos dados obtidos por RTP – H₂ pode-se identificar três zonas de redução, nas quais uma delas, compreendida entre 200-300 °C é atribuída à redução de Cu2+ \rightarrow Cu⁺, que se constitui de íons isolados, esse intervalo corresponde praticamente a conversão de toda acrilonitrila do processo. Pode-se inferir aqui que as espécies Cu²⁺ exibem a melhor propriedade redox no catalisador de Cu-ZSM-5. De modo semelhante, Feng e colaboradores (2016) identificaram que as espécies Fe³⁺ foram os principais sítios ativos na Redução Catalítica Seletiva de NO com NH₃, exibindo a melhor propriedade redox no catalisador de Fe-ZSM-5. Para o catalisador modificado por Fe foi possível identificar picos atribuídos à óxidos metálicos na análise de DRX, da mesma forma na análise UV-Vis também foi possível identificar bandas relativas a Fe³⁺, e nos dados obtidos por RTP – H₂ pode-se identificar três zonas de redução, nas quais uma delas, compreendida entre 350-450 °C é atribuída à redução de Fe³⁺ → Fe²⁺, que se constitui de íons isolados, *clusters* oligoméricos ou espécies bem dispersas, esse intervalo corresponde praticamente a conversão de toda acrilonitrila do processo, conclui-se, portanto, que as espécies Fe³⁺ exibem a melhor propriedade redox no catalisador de Fe-ZSM-5.

Por outro lado, a análise de DRX não identificou picos atribuídos a óxidos metálicos em Co-ZSM-5, nem picos de redução na análise de RTP – H₂, confirmando a ausência de óxidos de cobalto, e isso pode influenciar na atividade catalítica desse catalisador, que irá necessitar de temperaturas mais elevadas para conversão total da acrilonitrila.

Análise semelhante foi realizada para os catalisadores modificados com a zeólita Beta. Na Figura 17 são apresentadas as curvas de conversão da acrilonitrila

para os catalisadores de Cu-Beta, Fe-Beta e Co-Beta. Verifica-se que os catalidadores em análise apresentaram resultados semelhantes em relação à ordem de atividade dos catalisadores modificados com a zeólita ZSM-5. A ordem de atividade utilizando a zeólita Beta se dá da seguinte maneira: Cu-Beta > Fe-Beta > Co-Beta. É possível identificar o início da conversão da acrilonitrila em 261 °C, 290 °C e 319 °C, respectivamente. Para Cu-Beta, em torno de 308 °C já se tinha convertido quantidade superior a 50% de AN e conversão de cerca de 98% a 589 °C. Já a conversão de AN para o catalisador de Fe-Beta se inicia em torno de 290 °C, e em um intervalo curto de temperatura, a 421 °C, já converteu mais de 50%, ou melhor 54%, e a 510 °C, 99% da acrilonitrila já havia sido convertida. Ao contrário do catalisadores de (Fe e Co)-ZSM-5, Co-Beta mostrou temperaturas de conversão muito próximas em relação a Fe-Beta. A conversão para esse catalisador se inicia em 319 °C, a 411 °C mais de 50% da acrilonitrila já tinha sido convertida, e a 522 °C atingiu o patamar de conversão de 99%.





Similarmente a Cu-ZSM-5, para Cu-Beta, os principais sítios ativos na decomposição da AN são as espécies de íons isolados de Cu²⁺, bem como a elevada

habilidade de redução também pode estar relacionada ao bom desempenho desse catalisador na CCS-AN (LIU et al., 2019). Essa informação é consistente com os dados de DRX que mostrou espécies bem dispersas de CuO, pelo RTP-H₂ observouse a boa habilidade de redução das espécies presentes e pela análise UV-Vis verificou-se bandas correlacionadas a íons isolados de Cu²⁺.

Análise similar pode ser feita para compreender o motivo de Fe-Beta ter maior eficiência catalítica em relação a Co-Beta. Cheng e colaboradores (2018) relataram que a dispersão do metal na superfície do catalisador pode determinar sua atividade. A presença de Fe₂O₃ (Fe³⁺) dispersas na superfície de Fe-Beta pode atuar na melhor atividade catalítica na CCS-AN. Pela análise de DRX foi possível verificar espécies metálicas de Fe₂O₃ (Fe³⁺), da mesma forma na UV-Vis verificou-se bandas relativas a íons isolados de Fe³⁺, e por fim, na análise de RTP – H₂ constatou-se três picos de redução, sendo que o pico em 407 °C refere-se à redução de Fe³⁺ confirmando a maior atividade catalítica em relação a Co-Beta. Por outro lado, para o catalisador de cobalto não foi possível identificar picos atribuídos às espécies metálicas, bem como na análise de RTP – H₂ não se identificou picos de redução, e pela UV-Vis não foi constando espécies de Co₃O₄ (Co³⁺), portanto, se justifica a atividade catalítica reduzida em relação a Fe-Beta. Cheng e colaboradores (2018) relataram que Co₃O₄ contribuiu para a redução de NO, portanto, há um forte indício que a ausência dessa espécie também pode contribuir para a reduzida atividade de Co-Beta na CCS-AN.

A Figura 18 mostra a atividade catalítica de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta. A atividades destes catalisadores é reduzida na seguinte ordem: Cu-ZSM-5 > Cu-Beta > Fe-ZSM-5 > Fe-Beta > Co-Beta > Co-ZSM-5. Para os catalisadores mais ativos, Cu-ZSM-5 e Cu-Beta, a diferença na atividade catalítica é bem pequena, mas existe. Esse resultado apresentado em que Cu-ZSM-5 apresenta melhor conversão do que Cu-Beta é consistente. Liu e colaboradores (2019) também concluíram que Cu-ZSM-5 apresentou melhor atividade catalítica em relação a Cu-Beta na CCS-AN. Os catalisadores de Cu-ZSM-5 não apenas possuem maiores quantidades de cátions de Cu²⁺, mas também exibe melhor habilidade de redução em relação a Cu-Beta e isso possibilita um melhor desempenho na decomposição da AN. É possível verificar também que o metal utilizado como espécie modificadora na zeólita é primordial para melhorar a atividade catalítica, ou seja, depende do sítio catalítico. É possível observar que a conversão final para zeólitas diferentes, no entanto, com mesmo metal

modificador apresenta atividade catalítica similar, principalmente quando a conversão atinge o patamar de 90% ou superior. E esse resultado é consistente conforme relatado por Wang e colaboradores (2019). Segundo eles, o tamanho e a forma das partículas do material zeolítico fornecem baixa influência na atividade catalítica, exceto na estabilidade hidrotérmica do catalisador.

Figura 18. Conversão da acrilonitrila utilizando catalisadores de (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (Co, Cu e Fe)-Beta



Silveira (2020) realizou análise utilizando os mesmos catalisadores para conversão da acetonitrila e os resultados encontrados neste trabalho são semelhantes aos encontrados por aquela. E isso faz bastante sentido, visto que a acrilonitrila e acetonitrila são compostos que apresentam propriedades semelhantes, é de se esperar que as curvas de conversão para todos os catalisadores apresentem perfis parecidos. Além disso, verifica-se também que as temperaturas iniciais de conversão também são relativamente próximas.

Uma característica interessante que se observa nos perfis de conversão dos catalisadores é que para os catalisadores modificados por Cu e Fe seguiram um certo

padrão. Verifica-se que Cu-ZSM-5 apresentou melhor conversão do que Cu-Beta, e isso também é válido para Fe-ZSM-5 e Fe-Beta, ou seja, a conversão desses é: Fe-ZSM-5 > Fe-Beta. Todavia, apresentaram comportamento diferente os catalisadores modificados por Co, a conversão se deu da seguinte forma: Co-Beta > Co-ZSM-5. Os resultados de DRX e TPR-H₂ não foram suficientes para nos mostrar por que se deu esta diferença, mas pelos resultados de DRS-UV-VIS e pela decomposição gaussiana das bandas de adsorção dos catalisadores de Co-Beta e Co-ZSM-5, já abordados na Figura 15, verificou-se que as espécies de Co²⁺ em locais catiônicos são mais abundantes em Co-Beta do que em Co-ZSM-5, portanto, conclui-se que possivelmente são as espécies que mais contribuíram para conversão da acrilonitrila, consequentemente apresentando melhor atividade catalítica em relação a Co-ZSM-5.

Considerado a avaliação da atividade catalítica, todos os catalisadores apresentaram resultados satisfatórios, visto que a técnica tradicional, combustão térmica, normalmente se trabalha em temperaturas superiores a 850 °C, enquanto a CCS-AN utilizando tais catalisadores operou-se em temperaturas bem inferiores para atingir a conversão da acrilonitrila. A princípio, utilizando-se então essa técnica é possível obter menor consumo enérgico para tratamento da acrilonitrila.

Outras informações também podem ser extraídas para melhor compreensão da reação de CCS-AN. Uma avaliação pode ser feita para o consumo de oxigênio (O₂) e a formação de água (H₂O) para os catalisadores ZSM-5 e Beta, produto típico das reações de combustão de compostos orgânicos. Pela Figura 19 é possível verificar que a temperatura de consumo de O₂ e formação de H₂O são equivalentes às temperaturas de início da conversão da acrilonitrila. Essa análise não é surpresa, visto que a ocorrência de temperaturas parecidas era esperada. Outro detalhe que pode ser extraído dos perfis de H₂O refere-se à redução na corrente de água que posteriormente é elevada gradativamente assim que se inicia a conversão da acrilonitrila. Provavelmente antes de a reação acontecer havia água adsorvida nos catalisadores, após início do aquecimento, mas anterior ao início da reação foi dessorvida, posteriormente, assim que a reação se inicia ocorre a formação desse componente. Isso ocorreu, possivelmente, porque não foi realizado pré-tratamento das amostras. Os catalisadores foram utilizados nos testes catalíticos assim que

preparados. O pré-tratamento poderia ser uma etapa para remover a traços de água adsorvida nos catalisadores.



Figura 19. Perfis de consumo de O₂ e formação de H₂O utilizando catalisadores (a) (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 e (b) (Co, Cu e Fe)-Beta

Apesar de a avaliação catalítica ser importante, não é suficiente para identificar se um determinado catalisador é ideal ou não, outros fatores devem ser analisados. Conforme Zhang e colaboradores (2014), além da conversão ser um indicador crucial para avaliar o desempenho de catalisadores, a formação de N₂ e CO₂ também constitui outro critério de avaliação importante para estimar o desempenho catalítico, bem como a avaliação da liberação de outros subprodutos indesejados como NO, NO₂, N₂O, NH₃ e CO durante o processo de combustão também se faz necessária.

A Figura 20 mostra os perfis de formação dos produtos contendo N₂, NO, N₂O, NO₂, NH₃, HCN e CO₂ na CCS-AN de cada um dos catalisadores avaliados neste trabalho. Esses produtos foram identificados pelo espectrômetro de massas acoplado ao reator de teste catalítico.

É possível verificar que todos os catalisadores analisados obtiveram maior formação de N₂ e CO₂, produtos esses considerados desejáveis para esta reação. Contudo, uma análise mais criteriosa pode ser feita, principalmente para N₂. Observase pela Figura 20 (a) e (b), que Cu-ZSM-5 e Cu-Beta foram os catalisadores que mais formaram N₂. Essa formação de N₂ de ambos os catalisadores inicia em torno de 325 °C e segue com um aumento gradual até atingir 600 °C. Na terceira opção, Fe-ZSM-5 aparece como catalisador que obteve maior formação de N₂, em que inicia a formação desse produto em torno de 300 °C e segue com um aumento gradual até 500 °C, e a partir dessa temperatura se mantém constante, obtendo-se assim melhor rendimento em relação a Co-ZSM-5. Segundo Liu e colaboradores (2017), o menor rendimento a N₂ com Co-ZSM-5 é devido à elevada capacidade de oxidação desse. Além disso, a elevada capacidade de oxidação leva a formação de NO_x e N₂O, resultando em uma poluição secundária, mesmo que em pequena quantidade, como se observa na Figura 20 (e) (ZHANG et al., 2015).

Figura 20. Correntes de produtos e subprodutos na CCS-AN utilizando catalisadores de (a) Cu-ZSM-5; (b) Cu-Beta; (c) Fe-ZSM-5; (d) Fe-Beta; (e) Co-ZSM-5; (f) Co-Beta



Quanto a Fe-Beta, esse mostra comportamento bem parecido na formação de produtos em relação a Fe-ZSM-5. Apresenta temperatura reduzida na formação de N₂ (em torno de 250 °C), crescimento gradual até atingir cerca de 450 °C e se mantém quase que constante até a temperatura final de avaliação.

Dentre os catalisadores analisados, Co-Beta obteve a menor formação de produtos desejáveis (N₂ e CO₂), pode-se inferir neste caso que a elevada habilidade de oxidação resulta em baixo rendimento a N₂. Esse comportamento foi relatado para a combustão catalítica do HCN para Co-ZSM-5, e para investigação da SCC-C₂H₃CN e CH₃CN- em zeólitas SBA-15 modificadas com Co (LIU et al., 2017b; ZHANG et al., 2014).

Pelos perfis das curvas mostradas na Figura 20, pode-se verificar a presença ou não de subprodutos indesejáveis, que geram uma poluição secundária. Não se verificou traços de produtos indesejáveis como NO₂, NO e N₂O, exceto NH₃, em Cu-ZSM-5, Cu-Beta, Fe-ZSM-5, Fe-Beta e Co-Beta. Apenas Co-ZSM-5 apresentou quantidade bem pequena, mas significativa, de NO e N₂O.

Como dito anteriormente, a amônia apareceu como subproduto, principalmente nos catalisadores modificados por Cu e Fe. Observa-se pelos perfis das curvas dos produtos da reação em avaliação a formação desse componente, para todos os catalisadores existe uma corrente que se refere a essa espécie, mesmo que em pequena quantidade. Silveira (2020) também identificou tais compostos durante a reação de oxidação catalítica da acetonitrila. A presença de NH₃ na reação de CCS-AN não é uma surpresa, já que esses compostos orgânicos são similares.

Contudo, a presença de NH₃, HCN, bem como a não presença de CO não pode ser afirmado com absoluta certeza sobre a formação ou não desses compostos pelos dados gerados pelo espectrofotômetro de massas. Para HCN, por exemplo, uma das fragmetações da acrilonitrila é relativa à razão massa/carga (m/z = 27), ou seja, aquela talvez seja uma fragmetação da acrilonitrila, isto é, não é HCN, mas corrente relativa à conversão de acrilonitrila. Para CO, uma das fragmentações de CO₂ está relacionada à m/z = 28, ou seja, a corrente de CO₂ talvez não seja totalmente relacionada a formação desse composto, mas parte esteja relacionado a formação de CO. No entanto, Liu e Colabordores (2017) observou baixa formação de CO para Fe-ZSM-5 na CCS-AN, mas para Cu e Fe-ZSM-5 não foi observado a formação desse

composto. Já Nanba (2007), observou baixa formação de CO para Cu-ZSM-5 na CCS-AN, apenas entre 250 a 400 °C. Enquanto Liu e Colaboradores (2019) verificaram baixa formação de CO para Cu-Beta, entre 275 e 475 °C, e apenas traços de CO para Cu-ZSM-5 na CCS-AN. Diante desses resultados é possível inferir que apenas formou CO₂ com os catalisadores em análise.

Outra forma de interpretação para a presença de HCN e NH₃ como produtos nos catalisadores relaciona-se ao mecanismo de decomposição. Kröcher e Elsener (2009) propuseram dois tipos de mecanismos para investigação da performance de vários catalisadores na remoção catalítica de HCN. Foram denominados de: i) mecanismo de oxidação, onde N₂ e CO₂ são os principais produtos formados, juntamente com N₂O, NO_x e CO como subprodutos; e ii) mecanismo de hidrólise, onde NH₃, CO e H₂O são comumente formandos (KRÔCHER; ELSENER, 2009).

A espécie HCN está presente na reação, contudo não aparece no final da reação, apontando para um mecanismo de reação onde o HCN possivelmente se comporta como um intermediário. Nanba e colaboradores (2007) verificaram a presença de HCN como intermediário no mecanismo de decomposição da acrilonitrila como mostra a Figura 21.



Figura 21. Mecanismo de decomposição da acrilonitrila para formar N₂ sobre Cu-ZSM-5

Fonte: Nanba et al. (2007)

A decomposição da acrilonitrila é inicializada pela oxidação do grupo vinil para formar HCN e NO_x gasosos, e espécies –NCO e nitrato adsorvidas. Posteriormente a espécie isocianato é hidrolisada a NH₃. O N₂ é formado pela reação entre o NH₃ adsorvido e o nitrato, e pela oxidação do NH₃ adsorvido (NANBA et al., 2007).

Para os catalisadores modificados por Cu verifica-se que os principais produtos formados foram N₂ e CO₂, além disso, HCN aparece na reação também como um possível intermediário. Liu e colaboradores (2019) observaram que na decomposição da acrilonitrila utilizando Cu-ZSM-5, N₂ e CO₂ aparecem como os principais produtos formados. Concluindo, portanto, que se trata do mecanismo de oxidação. É possível inferir que Cu-Beta também segue o mesmo mecanismo, já que os produtos formados majoritariamente formados foram N₂ e CO₂ em detrimento de NH₃.

Enquanto HCN aparece na reação como intermediário, quantidades significativas de NH₃ estão presentes como subprodutos na CCS-AN para os catalisadores modificados com Fe, logo é possível inferir que se trata de um mecanismo de hidrólise. Zhang e colaboradores (2015) avaliaram a zeólita SBA-15 modificada com ferro na remoção da acrilonitrila e obteve como subproduto NH₃, caracterizando o mecanismo como de hidrólise, onde envolve acilamino (-CONH₂) como intermediário. A Figura 22 apresenta o mecanismo de hidrólise e oxidação para a acrilonitrila sobre Cu/, Fe/SBA-15.



Fonte: Zhang et al. (2015)

Em contrapartida, os catalisadores modificados por Co possivelmente têm como mecanismo de decomposição a oxidação conforme proposto por Kröcher e Elsener (2009). Para Co-ZSM-5, por exemplo, há formação mesmo que pequena, mas significante, de NO e N₂O, e reduzida quantidade de amônia em relação aos catalisadores modificados com Fe. O mesmo raciocínio é válido para Co-Beta, exceto quanto à formação de NO e N₂O, que não foi verificada.

CONCLUSÃO

O presente trabalho se propôs a investigar uma série de catalisadores modificados com Co, Cu e Fe nas zeólitas microporosas ZSM-5 e Beta. Foram preparados catalisadores (Co, Cu e Fe)-Beta e (Co, Cu e Fe)-ZSM-5 pelo método de troca iônica, os quais foram caracterizados por Difratometria de Raios X - DRX, Fluorescência de Raios X – FRX, Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio – RTP – H₂ e Espectroscopia por Refletância Difusa na região do ultravioleta visível – (DRS-UV-Vis), e utilizados na avaliação da reação de Combustão Catalítica Seletiva para tratamento de um Composto Orgânico Volátil – COV denominado Acrilonitrila (CCS-AN).

Pelos resultados de DRX verificou-se que a morfologia das zeólitas Beta e ZSM-5 foram preservadas após o preparo dos catalisadores. Além disso, foi possível identificar a presença de CuO nos catalisadores de Cu-Beta e Cu-ZSM-5 e Fe₂O₃ nos catalisadores de Fe-Beta e Fe-ZSM-5. Quanto aos catalisadores de Co-Beta e Co-ZSM-5 não foi possível identificar espécies de óxido de cobalto, possivelmente estão intercambiados e compensando carga nas zeólitas.

Com relação às análises de RTP – H₂ foi possível identificar duas ou mais etapas de redução para os catalisadores (Cu e Fe)-Beta e (Cu e Fe)-ZSM-5. Catalisadores modificados com Cu apresentou reduções de Cu²⁺ \rightarrow Cu⁺, espécie essa capaz de promover maior atividade catalítica, enquanto para os catalisadores modificados com Fe verificou-se a redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) \rightarrow Fe₃O₄ (Fe²⁺), que são os principais sítios ativos na CCS-AN. Já os catalisadores modificados com Co não apontou picos de redução, resultado compatível com o DRX. Pela DRS-UV-Vis detectou-se bandas relativas a Cu²⁺, CuO e [Cu-O-Cu]²⁺ para os catalisadores modificados com Cu, enquanto para os catalisadores de Fe identificou-se íons isolados de Fe³⁺, e por fim, os catalisadores modificados com Co apresentaram bandas relativas a Co²⁺.

Os catalisadores modificados com Cu foram os mais ativos na CCS-AN, essa atividade foi atribuída à íons isolados de Cu²⁺ e a reação redox entre Cu²⁺ e Cu⁺. Na sequência de atividade aparecem os catalisadores modificados com Fe, em que as espécies de Fe³⁺ foram os principais sítios ativos da reação. Por outro lado, os

catalisadores modificados com Co apresentaram menor atividade catalítica, que foi atribuída à espécie Co²⁺ nos catalisadores Co-Beta e Co-ZSM-5. Portanto, a ordem de atividade dos catalisadores foi: Cu-ZSM-5 > Cu-Beta > Fe-ZSM-5 > Fe-Beta > Co-Beta > Co-ZSM-5. Com a utilização desses catalisadores foi possível reduzir bastante a temperatura de conversão em relação a combustão convencional, o que é um dos propósitos da CCS-AN.

Além disso, a formação de produtos desejáveis como N₂ e CO₂ também foi alcançada, sendo que alguns apresentaram melhores resultados. Cu-ZSM-5 e Cu-Beta foram os catalisadores que mais formaram N₂ e CO₂ seguido por Fe-ZSM-5. Já Co-ZSM-5 apontou bons resultados na formação de N₂ e CO₂, contudo, pequena quantidade de NO e N₂O foi detectada. Enquanto isso, Fe-Beta apresentou significativa formação de NH₃ como subproduto e para Co-Beta não foi detectada à formação de NO e N₂O.

Com isso é possível inferir que Cu-ZSM-5 e Cu-Beta apresentaram os melhores resultados para a CCS-AN porque foi possível aliar boa conversão, temperatura reduzida, elevada formação de N₂ e CO₂ e baixa formação de subprodutos indesejáveis. Os catalisadores (Co e Fe)-Beta e (Co e Fe)-ZSM-5, de alguma forma tiveram menor atividade catalítica, menor formação de N₂ e CO₂, ou geraram algum tipo de poluição secundária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, O. L. Caracterização de Catalisadores por UV-Vis DRS. Métodos, Processos e Técnicas, p. 1–22, 2001.

ARMSTRONG, R. D. et al. The Role of Copper Speciation in the Low Temperature Oxidative Upgrading of Short Chain Alkanes over Cu/ZSM-5 Catalysts. **ChemPhysChem**, v. 19, n. 4, p. 469–478, 2018.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. Zeolites-science and technology. [s.l: s.n.].

BALZER, R. Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação catalítica total de BTX (Benzeno, Tolueno e Orto-xileno) e transformação química de monoterpenos, 2014, Florianópolis, 166 p. Tese (Química). Centro de Ciências Exatas e Naturais.

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.

BITURINI, N. F.; SANTOS, A. P. N. M.; BATISTA, M. S. Influence of co-fed gases (O 2, CO 2, CH 4, and H 2 O) on the N 2 O decomposition over (Co, Fe)-ZSM-5 and (Co, Fe)-BETA catalystsReaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019.

BLANCH-RAGA, N. et al. Cu and Co modified beta zeolite catalysts for the trichloroethylene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 90–97, 2016.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, p. 178–188, 2007.

CALDEIRA, V. P. D. S. Síntese e caracterização de zeólita Beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD, 2013, Natal, 143 p. Tese (Química). Instituto de Química.

CESPI, D. et al. 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, M. et al. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Co-Fe/ZSM-5. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 113, n. 1, 2018.

CHENG, X. et al. Catalytic reduction of nitrogen oxide by carbon monoxide, methane and hydrogen over transition metals supported on BEA zeolites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 48, p. 21969–21981, 2018.

CONTE, C. H. Utilização de catalisadores de Cobre e Cobalto suportados em CeO2, TiO2 e matrizes de CeO2-TiO2, para redução de NO com CO na ausência ou presença de O2, 2007, São Carlos, 100 p. Dissertação (Físico-Química). Instituto de Química.

COSTA, A. A. Modificação de Zeólitas com Trióxido de Tungstênio para Aplicações em Catálise e Adsorção, 2011, Brasília, 205 p. Tese (Química). Instituto de Química.

DE OLIVEIRA, J. S. et al. Preparação do sistema Fe2O3/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton. **Ceramica**, [s. *l*.], v. 62, n. 363, p. 281–287, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1590/0366-69132016623632022

DE TARSO FIGUEIREDO GRECCO, S.; DO CARMO RANGEL, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.

DO NASCIMENTO, A. R. et al. Synthesis, optimization and characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSiO4 as secondary phases. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 4, p. 1570–1582, 2017.

ELLMERS, I. et al. SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 - The influence of the Fe content. **Catalysis Today**, v. 258, p. 337–346, 2015.

FENG, B. et al. Size controlled ZSM-5 on the structure and performance of Fe catalyst in the selective catalytic reduction of NOx with NH3. **Catalysis Communications**, v. 80, p. 20–23, 2016.

FLEMING, I.; BOND, J. aphrodisiac.8. p. 1983, 1983.

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

HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis**, **Structure and Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.

HIGGINS, J. B. et al. The framework topology of zeolite beta. **Zeolites**, v. 8, n. C, p. 446–452, 1988.

JOUINI, H. et al. Characterization and NH3-SCR reactivity of Cu-Fe-ZSM-5 catalysts prepared by solid state ion exchange: The metal exchange order effect. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 260, n. May 2017, p. 217–226, 2018.

KANNGAN, S.; TOBOONSUNG, B. Electrical and optical properties of nanocrystalline-Cu-doped TiO 2 prepared by precipitation. v. 8, p. 133–137, 2016.

KARP, E. M. et al. Renewable acrylonitrile production. **Science**, v. 358, n. 6368, p. 1307–1310, 2017.

KHOURY, Helen Jamil *et al.* Fluorescência De Raios X Por Dispersão De Energia Aplicada À Caracterização De Tijolos De Sítios Históricos De Pernambuco. **CLIO Arqueológica**, [*s. l.*], v. 34, n. 1, p. 163, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.20891/clio.v34n1p163-193

LEE, K. et al. Effect of Cu content and zeolite framework of n-C4H10-SCR catalysts on de-NOx performances. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 28–42, 2019a.

LEE, K. et al. Effects of Cu loading and zeolite topology on the selective catalytic reduction with C3H6 over Cu/zeolite catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 73–86, 2019b.

LI, C. et al. Highly efficient and selective production of acrylic acid from 3hydroxypropionic acid over acidic heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 183, p. 288–294, 2018. LIU, M. et al. The promotion effect of nickel and lanthanum on Cu-ZSM-5 catalyst in NO direct decomposition. **Catalysis Today**, [*s. l.*], v. 327, n. January 2018, p. 203–

LIU, N. et al. Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)-BEA zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 99–112, 2012.

LIU, N. et al. Selective catalytic combustion of hydrogen cyanide over metal modified zeolite catalysts: From experiment to theory. **Catalysis Today**, v. 297, n. March, p. 201–210, 2017a.

LIU, N. et al. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. **Catalysis Today**, [s. *l*.], v. 332, n. April 2018, p. 201–213, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.054

LIU, N. et al. 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, 2017b.

LIU, M. et al. The promotion effect of nickel and lanthanum on Cu-ZSM-5 catalyst in NO direct decomposition. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 327, n. January 2018, p. 203–

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

LUZ, Adão Benvido da. **Zéolitas:** Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro: [*s. n.*], 1995. ISSN 0103-7382.

MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.; FUENTES, G. A.; GÓMEZ, S. A. Applied Catalysis B : Environmental Selective catalytic reduction of NO x with C 3 H 8 using Co-ZSM5 and Co-MOR as catalysts : A model to account for the irreversible deactivation promoted by H 2 O. **"Applied Catalysis B, Environmental"**, v. 166–167, n. x, p. 465–474, 2015.

MCCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, C. Zeolite structures. In: CEJKA, J. et al. (Eds.). Introduction to zeolite science and practice. 3^a ed. Amsterdam: [s.n.].

MIHAILOVA, B. et al. Interlayer stacking disorder in zeolite beta family: A Raman spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 14, p. 2756–2763, 2005.

MOHAMMADPARAST, F.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. The Crystal Size Effect of Nano-Sized ZSM-5 in the Catalytic Performance of Petrochemical Processes: A Review. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 4, p. 542–556, 2015.

NANBA, T. et al. Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu-ZSM-5. **Journal** of **Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. *l*.], v. 276, n. 1–2, p. 130–136, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.06.023

NANBA, T. et al. Effect of support materials on Ag catalysts used for acrylonitrile decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 250–259, 2008.

ROMEROS RABELO, N. M.; BATISTA, M. D. S. Estudo Da Eficiência Catalítica Do Cálcio E Do Cobalto Em Zeólita Beta Na Decomposição De Óxido Nitroso Na Presença De Oxigênio Ou Vapor De Água. **E-Xacta**, v. 9, n. 2, p. 33–39, 2016.

ROMERO-SÁEZ, M. *et al.* Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior. **Applied Catalysis B: Environmental**, [*s. l.*], v. 180, p. 210–218, 2016. Disponível em:
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.027

RUTKOWSKA, M. et al. Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N2O decomposition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 54–65, 2015.

SCHMAL, M. Métodos de Caracterização. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHI, J. et al. Effect of alumina and zirconia as binders on the activity of Fe-BEA for NH3-SCR of NO. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 2–8, 2018.

SILVEIRA, B. C. S. **Tratamento das emissões de acetronitrila sobre catalisadores** (**Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co ou Fe)-Beta**. 2020. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2020.

URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. et al. Identification of Extra-Framework Species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSM-5 Catalysts Typical Microporous Molecular Sieves with Zeolitic Structure. **Materials Research**, v. 5, n. 3, p. 321–327, 2002.

VALDEZ LANCINHA PEREIRA, M.; NICOLLE, A.; BERTHOUT, D. Hydrothermal aging effects on Cu-zeolite NH3-SCR catalyst. **Catalysis Today**, v. 258, p. 424–431, 2015.

WANG, H. et al. Zeolite structure effects on Cu active center, SCR performance and stability of Cu-zeolite catalysts. **Catalysis Today**, [s. *l*.], v. 327, n. December 2017, p. 295–307, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.035

WANG, Y.; ZHAO, W.; LI, Z. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer – Tropsch cobalt catalysts. p. 339–345, 2015.

WEI, X. et al. Mechanistic insights on the reaction behaviors of the acrylonitrile selective catalytic combustion over Cu-based UZM-9. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, n. March, p. 122497, 2020.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. Solid State lonics, v. 131, p. 175–188, 2000.

XING, X. et al. Selective catalytic oxidation of n-butylamine over Cu-zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v. 339, n. November 2018, p. 192–199, 2020.

YAN, Y.; WANG, L.; ZHANG, H. Catalytic combustion of volatile organic compounds over Co/ZSM-5 coated on stainless steel fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, p. 195–204, 2014.

YANG, M. et al. Conversion of lignin into light olefins and aromatics over Fe/ZSM-5 catalytic fast pyrolysis: Significance of Fe contents and temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 137, n. November 2018, p. 259–265, 2019.

YOU, Y. et al. Low-temperature selective catalytic reduction of N2O by CO over Fe-ZSM-5 catalysts in the presence of O2. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, n. January 2019, p. 121117, 2020.

ZHANG, R. et al. Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 142–154, 2016.

ZHANG, R. et al. Mesoporous SBA-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 79–93, 2014.

ZHANG, R. et al. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. **Catalysis Today**, v. 258, p. 17–27, 2015.

ZHANG, R. et al. M(Fe, Co)-BEA washcoated honeycomb cordierite for N2O direct decomposition. **Catalysis Today**, v. 273, p. 273–285, 2016.