



Universidade Federal
de São João del-Rei

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

SÍNTESE DE CATALISADORES DE Ce/Cu/Nb, PELO MÉTODO DE
POLIMERIZAÇÃO EM UMA ETAPA, APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
SELETIVA DA ACETONITRILA

THALITA ANDRADE TEIXEIRA

OURO BRANCO – MG
2024

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

THALITA ANDRADE TEIXEIRA

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE Ce/Cu/Nb, PELO MÉTODO DE
POLIMERIZAÇÃO EM UMA ETAPA, APLICADOS NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
SELETIVA DA ACETONITRILA**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Prado Baston.

**OURO BRANCO – MG
2024**

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

T365s Teixeira, Thalita.
 Síntese de Catalisadores de Ce/Cu/Nb, pelo Método
de Polimerização em Uma Etapa, Aplicados na Reação de
Oxidação da Acetonitrila / Thalita Teixeira ;
orientador Eduardo Prado Baston. -- Ouro Branco,
2024.
 65 p.

 Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química) -- Universidade Federal de São
João del-Rei, 2024.

 1. Catálise . I. Prado Baston, Eduardo, orient.
 II. Título.



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

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 97 / 2024 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.036272/2024-42

Ouro Branco-MG, 29 de outubro de 2024.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **THALITA ANDRADE TEIXEIRA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 29 DE AGOSTO DE 2024.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 29/10/2024 20:16)
DEMIAN PATRICK FABIANO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1810291

(Assinado digitalmente em 05/11/2024 12:23)
EDUARDO PRADO BASTON
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1863340

(Assinado digitalmente em 30/10/2024 13:53)
JORGE DAVID ALGUIAR BELLIDO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1759475

(Assinado digitalmente em 29/10/2024 19:05)
ANDRÉ GUSTAVO SATO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 259.423.028-63

Visualize o documento original em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **97**, ano: **2024**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **29/10/2024** e o código de verificação: **93b2bb48e0**

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ser meu refúgio, fortaleza e sustento. À minha família, por ser minha base, inspiração e modelo, por sempre me apoiarem e entenderem. Agradeço ao Vitor por todo apoio e parceria e aos meus amigos por sempre me incentivarem. Ao PPGEQ, professores e técnicos pelo ensino e suporte, em especial aos professores Jorge Bellido e Eduardo Baston, pela paciência e ajuda. Agradeço ao CAPES e à UFSJ.

RESUMO

Este estudo foi realizado no Laboratório de Engenharia Química, campus Alto Paraopeba, Universidade Federal de São João del-Rei, e teve por objetivo avaliar o nióbio como um agente significativo presente em catalisadores de Ce/Cu/Nb, em diferentes proporções, durante a reação de oxidação seletiva de acetonitrila. Os compostos utilizados foram selecionados devido às suas propriedades catalíticas e capacidade de promover a oxidação de acetonitrila. O método utilizado foi a polimerização em uma etapa, uma vez que o processo permite a formação de materiais poliméricos catalíticos, os quais foram projetados para apresentar alta atividade e seletividade, fornecendo uma ferramenta importante para a produção de produtos químicos a partir da reação em questão. Os catalisadores foram preparados contendo 0, 15, 30, 50 e 75% m/m de nióbio para a razão 1:1 de Ce/Cu e apresentaram altas conversões de acetonitrila. Dentre os catalisadores apresentados, o CeCuNb15 (catalisador contendo 15% de Nb) foi o que apresentou conversão superior a 98%, enquanto os catalisadores CeCuNb50 e CeCuNb75 exibiram altas seletividades para N₂. De forma geral, os resultados das análises de caracterização indicaram que os catalisadores obtidos foram consistentes com o esperado e foram cruciais para os resultados da reação.

Palavras-chave: Polimerização em uma etapa, catálise, oxidação seletiva, acetonitrila.

ABSTRACT

This study was carried out at the Chemical Engineering Laboratory, Alto Paraopeba campus, Federal University of São João del-Rei, and aimed to evaluate niobium as a significant agent present in Ce/Cu/Nb catalysts in different proportions during the selective oxidation reaction of acetonitrile. The compounds used were selected due to their catalytic properties and ability to promote the oxidation of acetonitrile. The method used was one-step polymerization, since the process allows the formation of catalytic polymeric materials, which were designed to present high activity and selectivity, providing an important tool for the production of chemical products from the reaction in question. The catalysts were prepared containing 0, 15, 30, 50 and 75% w/w of niobium for the 1:1 ratio of Ce/Cu and presented high conversions of acetonitrile. Among the catalysts presented, CeCuNb15 (catalyst containing 15% Nb) was the one that presented conversion that exceeded 98%, while the CeCuNb50 and CeCuNb75 catalysts exhibited high selectivities for N₂. In general, the results of the characterization analyses indicated that the catalysts obtained were consistent with what was expected and were crucial for the reaction results.

Keywords: *One-step polymerization, catalysis, selective oxidation, acetonitrile.*

Sumário

LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Acetonitrila	15
2.2. Catálise Heterogênea	17
2.3. Método de polimerização em uma etapa	19
2.4. Oxidação catalítica seletiva	21
2.5. Óxidos de cobre, cério e nióbio	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Preparação e síntese dos catalisadores	33
3.2. Caracterização dos catalisadores	36
3.2.1. Análise DRX	36
3.2.2. Análise RTP-H ₂	38
3.3. Testes catalíticos	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Caracterização dos catalisadores	42
4.1.1 DRX	42
4.1.2. RTP-H ₂	45
4.2. Testes catalíticos	48
4.3. Seletividade	51
5. CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estrutura ideal da perovskita, contendo cátion A no centro da célula e o cátion B no centro do octaedro. Os vértices representam os ânions de oxigênio. 20
- Figura 2:** Diagrama comparativo do perfil de energia de ativação relacionado à oxidação de COV's, relacionado à utilização ou não de um catalisador 24
- Figura 3:** Interação entre Nb e Ce e suas capacidades redox e ácida em uma reação catalítica de redução de NO com NH₃. 31
- Figura 4:** Diagrama de blocos do processo de síntese dos catalisadores. 33
- Figura 5:** Difratoograma de raios X para os catalisadores utilizados no presente estudo. 41
- Figura 6:** Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores. 44
- Figura 7:** Conversão da acetonitrila de acordo com cada catalisador utilizado. 48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos classificados para o preparo de perovskitas.	12
Tabela 2: Exemplos de diferentes formas de obtenção da acetonitrila.	16
Tabela 3: Razões molares dos óxidos de Ce, Cu e Nb utilizados para as sínteses dos catalisadores.	32
Tabela 4: Tamanho dos cristalitos e diâmetro médio referentes aos ângulos de referência de cada um dos catalisadores (nm).	43
Tabela 5: Conversão máxima da acetonitrila referente a cada um dos catalisadores utilizados.	49
Tabela 6: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCu.	50
Tabela 7: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb15.	50
Tabela 8: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb30	51
Tabela 9: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb50	51
Tabela 10: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb75	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ag – Prata;

Al – Alumínio;

Al_2O_3 – Óxido de alumínio;

Au – Ouro;

C – Carbono;

Ca – Cálcio;

$CaCO_3$ – Carbonato de cálcio;

CCS – Combustão catalítica seletiva;

Ce – Cério;

Ce_2O_3 – Óxido de cério (III);

CeO_2 – Dióxido de cério;

CH_3CN – Acetonitrila;

Cl – Cloro;

Co – Cobalto;

COV – Composto orgânico volátil;

Cr – Cromo;

Cu – Cobre;

CO_2 – Dióxido de carbono;

Co_3O_4 – Tetraóxido de cobalto;

$Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ – Nitrato de Cobre;

Fe – Ferro;

Ga – Gálio;

H_2O – Água;

HCN – Ácido Cianídrico;

NH_3 – Amônia;

Mg – Magnésio;

MgO – Óxido de magnésio;

Mn – Manganês;

N_2 – Nitrogênio molecular;

N_2O – Óxido nitroso;

Nb – Nióbio;

Nb_2O_5 – Óxido de nióbio;

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ – Nitrato de cério;

Ni – Níquel;

NO – Óxido nítrico;

NO_2 – Dióxido de nitrogênio;

NO_x – Óxidos nitrogenados;

OC – Oxidação catalítica;

OCS – Oxidação catalítica seletiva;

Pd – Paládio;

Pt – Platina;

RCS – Redução catalítica seletiva;

S – Enxofre;

Sb – Antimônio;

SiO_2 – Dióxido de Silício;

SO_2 – Dióxido de enxofre;

Ti – Titânio;

TiO_2 – Dióxido de titânio;

V – Vanádio;

Zn – Zinco;

ZrO_2 – Dióxido de zircônio.

1. INTRODUÇÃO

A acetonitrila é um composto orgânico volátil (COV). Dentre as características constituintes desses compostos pode-se citar alta difusividade, volatilidade e toxicidade. Quando liberados no ar, podem ser seriamente críticos para o ambiente, causando sérias poluições (PÖSCHL; SHIRAIWA, 2015). Dentre compostos que apresentam estas características e são classificados como COV's, tem-se os gases de efeito estufa, os quais podem causar sérios problemas ambientais, como aquecimento global, neblina, chuva ácida e, além disso, até o fim de seres vivos (ZHANG *et al.*, 2016).

Durante os últimos anos, os óxidos mistos de perovskita foram amplamente analisados devido às suas propriedades eletroquímicas, quanto à atividade catalítica e pela condutividade. Eles proporcionam uma ampla variabilidade de compostos que possuem diferentes propriedades químicas e físicas. A atividade catalítica depende da composição, do método utilizado para calcinação e, também, da temperatura, o que interfere na morfologia superficial, assim como na existência de defeitos (SANTOS, 2016).

O uso de óxidos para a preparação de perovskitas podem mudar a propriedade a depender do método utilizado para a síntese desse material, pois são preparadas a partir das especificações das necessidades catalíticas. Os métodos envolvidos para o preparo de óxidos do tipo perovskitas envolvem algumas reações líquido-sólido e sólido-sólido (OBERNBERGER; BRUNNER; BÄRNTHALER, 2006), que são citadas na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos classificados para o preparo de perovskitas.

Reação	Método de Síntese
Sólido-Sólido	Cerâmico
Líquido-Sólido	Citrato ou Pechini; Citrato amorfo; Combustão; Complexação ou Sol-gel; Co-precipitação; Processo Glicerina-Nitrato (GNP)

Fonte: (OBERNBERGER; BRUNNER; BÄRNTHALER, 2006).

O método Pechini, ou mesmo método Cítrato ou Rota do Complexo Polimerizável utiliza, geralmente, do ácido cítrico como um complexante de íons metálicos, sem que seja necessário a execução de etapas de ajuste de pH ou de envelhecimento. O método possui algumas vantagens para a síntese de óxidos metálicos, como mistura uniforme dos compostos, controle estequiométrico, baixa temperatura de cristalização, homogeneidade microestrutural e execução descomplicada (OBERNBERGER; BRUNNER; BÄRNTHALER, 2006).

A estrutura dos óxidos metálicos das perovskitas é do tipo cristalina e é dada pela fórmula ABO_3 , sendo A os sítios ocupados por metais alcalinos terrosos, ou alcalinos ou terras-raras, enquanto os sítios B são compostos por cátions metálicos de transição (DE LIMA; ASSAF, 2007).

Segundo estudos anteriores (PONCIANO; BATISTA, 2022; TOLLEFSON, 1970; ZHANG *et al.*, 2016), a combustão catalítica seletiva (CCS) da acetonitrila em direção ao N_2 e CO_2 é considerada a rota mais eficiente e ambientalmente amigável. Isso se deve à sua alta eficiência de purificação, baixo custo de operação em temperaturas mais baixas e menor produção de poluentes secundários.

O presente projeto teve por objetivo geral a preparação, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores à base de $CeO_2/CuO/Nb_2O_5$, possuindo diferentes proporções de óxido de nióbio (0%, 15%, 30%, 50%, 75% m.m), obtidos pelo método de polimerização em uma etapa e aplicados na reação de oxidação da acetonitrila.

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolvimento de um catalisador heterogêneo que apresentasse comportamento catalítico, conversão e seletividade perante a reação proposta;
- Realização do estudo comparativo do desempenho catalítico dos materiais sintetizados durante o projeto com estudos presentes na literatura;
- Avaliação das proporções de Nb utilizado e suas aplicações na reação de oxidação seletiva da acetonitrila.

Frente aos inúmeros impactos negativos desencadeados tanto para a atmosfera quanto para os seres humanos em contato com a acetonitrila, torna-se imprescindível direcionar esforços para o desenvolvimento de métodos e tecnologias que possam efetivamente mitigar e conter sua emissão.

Portanto, neste trabalho foi realizado um estudo sobre a capacidade catalítica dos catalisadores de óxidos de Ce/Cu/Nb, aplicados na reação de oxidação catalítica da acetonitrila. Além disso, foram realizados testes catalíticos e estudos de outros autores a fim de comprovar os benefícios da aplicação destes catalisadores, apresentados pela primeira vez. Técnicas de caracterização de materiais (difratometria de raios X - DRR e redução à temperatura programada - RTP) foram realizadas para melhor identificação dos elementos presentes nos catalisadores e para entendimento da estrutura, geometria espacial e tamanho das partículas, além da influência que cada um dos catalisadores possui nos testes catalíticos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Acetonitrila

Conhecida como a mais simples nitrila orgânica, a acetonitrila (ou cianeto de metila) - CH_3CN - é um componente orgânico inflamável e transparente, possuindo temperatura de fusão a -45°C e de ebulição a $81,6^\circ\text{C}$. Possui a capacidade de dissolver sais inorgânicos e ser miscível em água, acetona, acetatos de metila e etila, éter etílico, hidrocarbonetos insaturados, clorofórmio, metanol, tetracloreto de carbono e cloreto de vinila (BRACHT, 2011). Ela é um composto orgânico volátil (COV). Dentre as características constituintes desses compostos pode-se citar alta difusividade, volatilidade e toxicidade. Quando liberados no ar, podem ser seriamente críticos para a poluição (PÖSCHL; SHIRAIWA, 2015), sendo um dos compostos orgânicos voláteis que tem recebido devida atenção nos últimos anos, devido à sua importância química na atmosfera. Os compostos orgânicos voláteis são compostos químicos que evaporam a condições normais atmosféricas de temperatura e pressão e afetam a qualidade do ar a partir da produção de gases poluentes atmosféricos, ozônio e aerossóis orgânicos (SALTHAMMER, 2016). Assim sendo, existem diferentes formas de liberação da acetonitrila para a atmosfera (ALIHOSSEINI; VAHEDPOUR; YOUSEFIAN, 2017).

A acetonitrila (CH_3CN) é amplamente empregada como solvente na indústria e, também tem aplicações na fabricação de plástico acrílico, fibras acrílicas, resinas, elastômeros nitrílicos, além de estar presente em diversos resíduos perigosos. Contudo, a presença de acetonitrila nos gases de exaustão industriais representa um perigo tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, tornando sua redução uma questão de extrema importância. O tratamento convencional da acetonitrila por meio da combustão térmica em altas temperaturas (acima de 1000°C) é controlado por reações em cadeia, frequentemente resultando na formação excessiva de óxidos de nitrogênio e cianeto de hidrogênio HCN, o que é indesejável (ALZUETA *et al.*, 2021). Estudos anteriores indicam que a combustão catalítica seletiva (CCS) da acetonitrila, levando à produção de N_2 e CO_2 , é a abordagem mais eficiente e ambientalmente amigável. Essa

rota oferece alta eficiência de purificação, baixo custo operacional e requer temperaturas mais baixas, além de gerar menos poluentes secundários (ZHANG *et al.*, 2014).

Durante a utilização da acetonitrila em reações química, e, também, durante a sua produção, que pode ocorrer por diferentes rotas e meios, pode ocorrer sua liberação para o meio ambiente, resultando em impactos negativos, visto que se trata de um composto tóxico, que gera complicações aos seres quando em contato com vias de absorção, podendo gerar convulsões, acidose metabólica e náuseas, por ingestão. O vapor deste elemento, pode gerar a formação do cianeto e tiocianeto, além de ácido fórmico e formaldeído, quando absorvido pelo trato respiratório e metabolizado pelo fígado (BRACHT, 2011). Na Tabela 2 é possível identificar os diferentes meios para a obtenção da acetonitrila.

Tabela 2: Exemplos de diferentes formas de obtenção da acetonitrila.

Obtenção da acetonitrila	Elementos utilizados	Referência
Reação de amoxidação da acroleína, como subproduto da acrilonitrila	Amônia e oxigênio	(BRACHT, 2011)
Amoxidação de bioetanol em acrilonitrila	Etanol, amônia e ar	(TRIPODI, 2018)
Reação catalítica entre propileno e amoníaco	Propileno ou etileno	(DENTON, 1953)
Reação Catalítica entre ácido acético e amoníaco	Ácido acético e amoníaco	(TOLLEFSON, 1970)
Aminação do etanol	Etanol	(YANG <i>et al.</i> , 2020)
Reação de pirólise catalítica rápida e amonização	Biomassa (incluindo celulose, xilose, lignina,	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019a)

bagago, casca de arroz e
bétula) e amônia

Além disso, a acetonitrila tem sido empregada como marcador nas queimas de biomassa devido à sua vida útil relativamente longa. Ela também pode se manter presente em altos níveis na atmosfera devido às emissões industriais, emissões veiculares e pela queima de carvão (HUANGFU *et al.*, 2021), assim como pode ser gerada a partir da produção industrial de diversos químicos e petroquímicos (ZHANG *et al.*, 2015).

Apenas uma pequena parte dos produtos da acrilonitrila recupera a acetonitrila, e a sua maior parte é queimada como combustível, emitindo uma quantidade significativa de gases nitrogenados. São esses poluentes encontrados no ar, um dos principais precursores de ozônio e da poluição fotoquímica. Além desses fatores agravantes para o ar, também causa irritação sensorial, sensibilização alérgica e distúrbios respiratórios nas pessoas que vivem em ambientes que emitem esse e outros compostos orgânicos voláteis (COV's) (WANG; YEUNG; BAÑARES, 2020).

No que diz respeito às estratégias de pós-tratamento de gases nitrílicos, a abordagem convencional de combustão frequentemente resulta na emissão substancial de óxidos de nitrogênio (NO_x), contribuindo para a poluição atmosférica secundária. Além disso, a temperatura de operação é elevada, resultando no consumo significativo de combustíveis e energia. Em contraste, a técnica de combustão catalítica seletiva (CCS) opera em temperaturas consideravelmente mais baixas e é capaz de converter eficientemente esses gases nitrílicos em N_2 e CO_2 . Essa abordagem tem sido proposta como um método viável para a eliminação de nitrilas gasosas (ZHANG *et al.*, 2015).

Para o tratamento, existem algumas alternativas para mitigar este poluente, podendo-se citar biofiltração, absorção, recuperação adsortiva e a catálise (CHIANG; CHIANG; HUANG, 2001).

2.2. Catálise Heterogênea

Um desafio importante para a reação catalítica heterogênea, que deve ser levado em consideração, é evitar o aparecimento do fenômeno de transporte, uma vez que a difusão muitas vezes limita as atividades dos catalisadores, especialmente em altas taxas de reação (ZHANG *et al.*, 2011). A fim de buscar melhores materiais que sirvam para catalisadores, se faz necessário identificar suas atividades e seletividade quanto a um processo específico, chamado de genoma catalítico (NØRSKOV; BLIGAARD, 2013). Ao criar uma estratégia que permita vincular características superficiais, como atividade, seletividade e energias de adsorção, grandes progressos foram realizados no campo da catálise para metais de transição, que conferem maior atividade catalítica e estabilidade aos catalisadores (LI *et al.*, 2019). Características como tamanho das nanopartículas metálicas podem afetar as propriedades intrínsecas e de interações estruturais dos catalisadores que são suportados em metais de transição. Além disso, as propriedades eletrônicas em interações metal-suporte são descritas em termos de movimentos e arranjos que conduzem grande variedade de reações catalíticas (YANG *et al.*, 2020).

Os elétrons presentes em interações metal-suporte, como centros de covalência O 2p e d, vacâncias de oxigênio, dentre outros, resultam em reações redox. Entretanto, o impacto dos elétrons em processos catalíticos heterogêneos é pouco investigado. Não se sabe, ao certo, se existe uma correlação entre covalência e taxas de reação específica de superfície em óxidos de metais de transição substituídos, o que exige um exame abrangente das propriedades e dos efeitos específicos dos catalisadores, submetidos a natureza de cada reação (WANG *et al.*, 2016).

Ma e colaboradores (2022) informaram que vacâncias de oxigênio em catalisadores de óxido metálico podem promover a reação de redução de oxigênio e areação de evolução do oxigênio em óxidos de perovskita. A estrutura da interface metal-suporte pode impactar a estabilidade e seletividade do catalisador. Também, as propriedades eletrônicas das interações são importantes na reação de evolução do hidrogênio e na redução de CO_2 , possuindo a capacidade de modular a transferência de elétrons através de interações metal-suporte, o que se faz essencial para a criação de um catalisador eficiente. Tais descobertas, representam grandes avanços em pesquisas de catalisadores heterogêneos, e ainda há muito a ser aprendido (MA *et al.*, 2022).

Os catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados na indústria e representam 90%, em comparação à utilização de catalisadores homogêneos (KIMURA *et al.*, 1982). Os catalisadores sólidos em reações catalisadas de forma heterogênea proporcionam sítios ativos para

a adsorção de uma ou mais espécies reagentes. Conforme indicado por diversos estudos, o processo catalítico é primariamente influenciado pela natureza desses sítios ativos. Propriedades documentadas dos catalisadores sólidos que influenciam a reação superficial incluem área específica, composição ácido-base, rugosidade da superfície e condutividade do suporte do catalisador. A alta área superficial do catalisador garante a disponibilidade de locais de adsorção para qualquer espécie reativa em reações impulsionadas por essa área. Diversas técnicas têm sido empregadas para aumentar a área de superfície, tais como a dopagem do catalisador, ajuste das condições de síntese, como a temperatura de calcinação, deposição de metais ativos e variação do tamanho do suporte metálico do catalisador. A visão tradicional de que catalisadores com maior área superficial sempre oferecem maior atividade tem sido questionada, especialmente no caso de catalisadores contendo metais de transição, como os óxidos metálicos. Pesquisas recentes indicam que outros fatores além da área superficial podem influenciar significativamente a atividade catalítica. (GRUNES; ZHU; SOMORJAI, 2003).

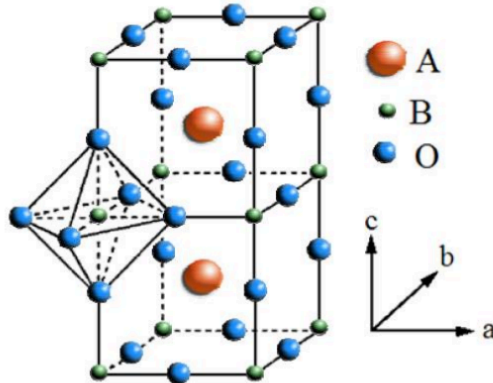
2.3. Método de polimerização em uma etapa

A estrutura designada ideal para as perovskitas são do tipo cristalina cúbica, onde o elemento do sítio A diz respeito a um cátion grande e que é dodecacoordenado (coordenado a doze ânions de oxigênio, o que forma um empacotamento cúbico fechado), e o sítio B é um cátion pequeno hexacoordenado (coordenado a seis ânions de oxigênio, de forma com que o elemento B seja inserido em um espaço octaédrico) (TONIOLO, 2010).

Em estruturas do tipo perovskitas observam-se vacâncias aniônicas e catiônicas, que são defeitos da estrutura dos compostos. A primeira diz respeito à deficiência de oxigênio, o que é algo comum, devido à inserção de oxigênio ser uma prática desfavorável termodinamicamente. Já em relação a vacâncias catiônicas, é incomum a ausência em sítios B, pois existe uma estabilidade formada pelo BO_3 , enquanto nas vacâncias de sítio A, a vacância é mais facilmente encontrada. Essas vacâncias interferem diretamente nas propriedades físico-químicas das estruturas do tipo perovskitas, pois podem favorecer, ou não, a transportação dos íons para o interior da estrutura, além de poder modificar a atividade catalítica do composto. Logo,

considera-se uma perovskita estável, aquele onde o sítio B tenha uma coordenação octaédrica, ou seja, onde haja blocos estruturais estáveis para sítios octaédricos, e onde o cátion A ocupe o interstício catiônico que foi criado pelos vértices dos octaedros (SANTOS; DE SILVA; PASSOS, 2015), como mostra a Figura 1.

Figura 1: Estrutura ideal da perovskita, contendo cátion A no centro da célula e o cátion B no centro do octaedro. Os vértices representam os ânions de oxigênio.



Fonte: (CRISTINA, 2017)

A obtenção da perovskita ocorre pela calcinação da amostra a temperaturas superiores a 800°C em reações ocorridas no estado sólido. Sabendo-se disto, a determinação da temperatura de calcinação é um fator que interfere diretamente na formação da estrutura perovskita, visto que, caso a reação ocorra a uma temperatura inferior, ocorrerá segregação de fases, onde parte do material formará a fase perovskita e outra parte permanecerá como óxido na parte superficial da amostra (PEÑA; FIERRO, 2001). Entretanto, quanto maior a temperatura de calcinação, maior a interação molecular dos componentes do material, pois haverá redução de óxidos livres, o que faz com que as partículas do composto B sejam altamente dispersas na rede cristalina, melhorando, consequentemente, a atividade catalítica da amostra. Deve-se ter cuidado, pois, quando há um aumento excessivo na temperatura, há sinterização da amostra, o que pode acarretar mudança de fase do óxido, e diminuição da dispersão do metal e da atividade catalítica (ZHU *et al.*, 2015).

A oxidação catalítica seletiva (OCS) é uma alternativa eficaz para a decomposição de poluentes, pois permite o uso de catalisadores em temperaturas de trabalho significativamente mais baixas em comparação com a combustão tradicional (850 °C) (ZHANG *et al.*, 2015).

2.4. Oxidação catalítica seletiva

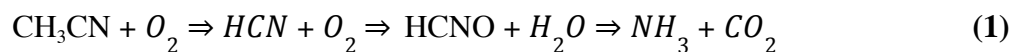
De acordo com Zhang e colaboradores (2021), a combustão catalítica seletiva é uma tecnologia que oferece vantagens, como baixo custo operacional, alta eficiência de purificação e geração reduzida de poluentes secundários.

Gluhoi, Bogdanchikova e Nieuwenhuys (2005) utilizaram o catalisador de Au suportado por CeO_2/Al_2O_3 para a oxidação de propano, alcançando uma conversão completa em 250 °C. Zhang e colaboradores (2016), estudaram a remoção de COV's a partir da oxidação catalítica em baixa temperatura (20-400 °C), o que possibilita uma produção rápida e seletiva dos produtos de CO_2 e H_2O em condições relativamente brandas.

A oxidação catalítica seletiva de compostos contendo nitrogênio, como combustíveis, resíduos e biomassa, tem tido um papel importante no controle da poluição, da combustão, da incineração e da produção de ácido nítrico (KARAKAS; SEVINC, 2019).

Zhang e colaboradores (2021) destacam que dentre as diversas tecnologias aplicadas para a eliminação de gases de exaustão com cianeto, a combustão catalítica seletiva é considerada um dos processos mais promissores, tendo em vista o seu baixo custo de operação, alta eficiência de purificação e poucos poluentes.

A decomposição da acetonitrila a partir da sua oxidação, resulta na formação de ácido cianídrico (HCN), que, em passos subsequentes, reage para produzir ácido ciânico (HCNO), o qual, por sua vez, é hidrolisado para gerar amônia (NH_3), conforme a Equação 1 (KARAKAS; SEVINC, 2019):



Kröcher, Elsener e Casapu (2009) propuseram dois tipos de mecanismos para explicar a decomposição catalítica do HCN:

- i) mecanismo de oxidação, no qual os principais produtos são N_2 e CO_2 , com N_2O , NO_x e CO atuando como subprodutos;
- ii) mecanismo de hidrólise, no qual NH_3 , CO e H_2O são frequentemente gerados.

Assim sendo, esses estudos também podem ser aplicados na análise da OCS da CH_3CN , levando em consideração a similaridade química entre a acetonitrila e o HCN, ambos contendo o radical cianeto (CN).

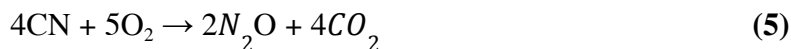
Um mecanismo de oxidação desempenha um papel na remoção dos gases nitrílicos e NH_3 , enquanto um mecanismo de redução ocorre para a eliminação de N_2O e NO_x (ZHANG *et al.*, 2016). Além das rotas de reação sugeridas por Kröcher, Elsener e Casapu (2009), Liu e colaboradores (2017) propuseram um mecanismo para a formação de NO na combustão catalítica seletiva do HCN sobre Cu-Beta, o qual pode ser uma abordagem relevante para a OCS da CH_3CN . Nesse contexto, o radical NCO formado pode ser oxidado por um único átomo de oxigênio dissociado, resultando em NO e CO. Posteriormente, o NO formado reagiria com o radical NCO para produzir N_2 e CO_2 .

Acredita-se que a oxidação catalítica seletiva da acetonitrila pode adotar várias rotas de reação, variando conforme a estrutura de cada catalisador (KARAKAS; SEVINC, 2019). Rasko e Kiss (2006) observaram que a acetonitrila se adere molecularmente às superfícies de estudo por meio de ligações de ponte de hidrogênio, envolvendo pares de elétrons solitários de seu nitrogênio com sítios fortes e fracos do suporte, além de átomos de carbono e nitrogênio de suas espécies CN. Em suas investigações sobre a adsorção e eliminação catalítica da acetonitrila em TiO_2 suportado por Rh, eles descobriram que a CH_3CN poderia inicialmente ser dissociada em CN (o qual se adsorve no catalisador) e subsequentemente oxidada em espécies de isocianeto de superfície (NCO).

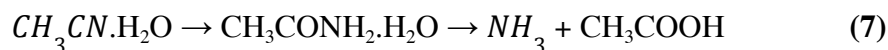
Karakas e Sevinc (2019) explicam que a quimissorção da acetonitrila resulta na formação de espécies de superfície CN e CH_x devido à quebra de ligações C-C. Em seus estudos, observou-se que a oxidação de CN e HCN segue duas vias de reação distintas. Uma dessas vias inclui a formação de espécies de cianato (CNO e HCNO), que podem ser posteriormente oxidadas em N_2 e CO_2 pelas reações:



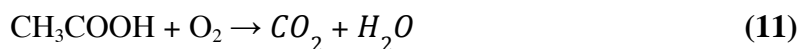
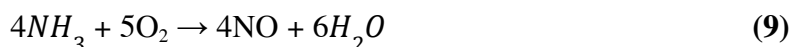
No entanto, as espécies de superfície CN, HCN e CH_x também podem reagir com o oxigênio para formar NO, N_2O , CO_2 e H_2O , como exemplificado por:



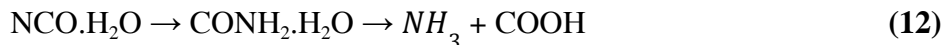
Por outro lado, há uma segunda rota que envolve a hidrólise da acetonitrila em acetamida, que pode então ser hidrolisada em amônia e ácido acético sobre a superfície do catalisador:



Nesse caso, amônia e ácido acético podem ser facilmente oxidados em N_2 , N_2O , NO e CO_2 , conforme:



Além disso, ambas as sequências de reação estão inter-relacionadas pela formação de água, que é produzida pela oxidação das espécies CH_x . Portanto, as espécies de cianato de superfície podem ser gradualmente hidrolisadas em formamida, ácido fórmico e amônia:



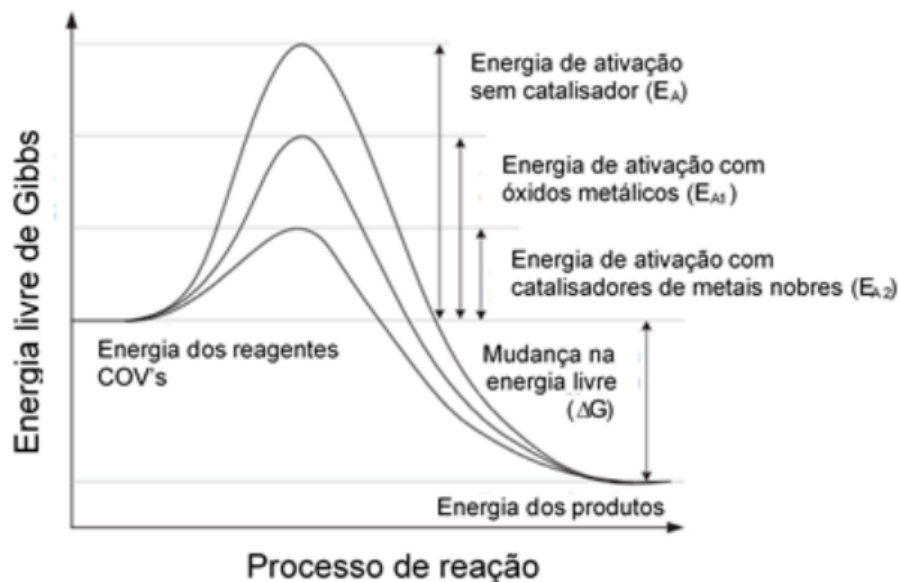
Poucos trabalhos sobre OCS relacionado à gases nitrílicos foram desenvolvidos. Alguns estudos utilizando alguns metais nobres (como Pt, Pd e Rh) relataram que estes materiais possuem grande atividade catalítica em baixas temperaturas, apesar de formar subprodutos prejudiciais e indesejáveis, como N_2O (KRÖCHER; ELSENER, 2009).

A abordagem catalítica seletiva emergiu como uma estratégia altamente promissora para eliminar COV's presentes em fluxos de resíduos industriais. No que tange este assunto, diversos estudos foram realizados, a fim de explorar minuciosamente o desempenho catalítico influenciado pelas fontes poluentes e pelas condições de reações (HE *et al.*, 2019).

Em relação aos metais de transição, o custo é um fator crucial que dificulta a aplicação prática como catalisadores na CCS nitrílica. No entanto, dentre aqueles desta família, o cobre suportado por zeólita ou titânia foi estudado e exibiu um bom desempenho catalítico, a partir da combustão catalítica da acrilonitrila. Os íons isolados de Cu^{2+} do tipo quadrado plano, considerados como sítios ativos, mostraram alta atividade e seletividade de N_2 na reação de combustão da acrilonitrila, pois espécie de cobre suportado por SBA-15 exibiu conversão completa e seletividade de 64%, em temperatura acima de 400°C (ZHANG *et al.*, 2014).

No âmbito da catálise, compreende-se que os catalisadores desempenham um papel fundamental ao acelerar os processos reacionais. Em termos cinéticos, isso implica na redução da energia de ativação (EA) necessária para que a reação ocorra, sem afetar as alterações na energia livre de Gibbs (Figura 2). Dentro desse contexto, destaca-se a relevância da oxidação catalítica seletiva de compostos contendo nitrogênio, tais como combustíveis, resíduos e biomassa. Essa abordagem desempenha um papel significativo no controle da poluição, nos processos de combustão, incineração e na produção de ácido nítrico (KARAKAS; SEVINC, 2019).

Figura 2: Diagrama comparativo do perfil de energia de ativação relacionado à oxidação de COV's, relacionado à utilização ou não de um catalisador



Fonte: (JIANG *et al.*, 2016)

Logo, utilização da OCS emerge como uma alternativa eficaz para a decomposição de poluentes. Por meio da aplicação de catalisadores, torna-se viável operar em temperaturas consideravelmente inferiores às exigidas pela combustão tradicional (850 °C). Essa abordagem se destaca como a rota mais eficiente para converter gases nitrílicos em N_2 e CO_2 (ZHANG *et al.*, 2015).

A oxidação catalítica (OC) tem como objetivo a eliminação total dos COVs, diferentemente de outras técnicas, como condensação e adsorção, que transferem esses compostos para outra fase. Nesse método, os contaminantes são submetidos à oxidação na presença de um catalisador apropriado, sendo possível realizar esse processo em temperaturas mais baixas (KAMAL, 2016).

As reações redox catalíticas passam por um processo de transferência de elétrons entre os óxidos metálicos, entre reagentes e espécies intermediárias que são formadas (JIANG *et al.*, 2016). A taxa de conversão depende diretamente dos nanomateriais presentes, pelas condições operacionais, como a concentração de oxigênio, o fluxo do gás, o tipo de reator, a temperatura e o tipo de COV's empregados. Todos esses fatores, podem influenciar diretamente na performance da reação (LIOTTA, 2010).

Desenvolver rotas reacionais para avaliar o comportamento da oxidação catalítica é uma prática útil na criação de catalisadores ativos conforme demanda (JIANG *et al.*, 2016). Para as reações catalíticas heterogêneas que envolvem a interação gás-sólido, o processo de degradação ocorre em três etapas (GUO *et al.*, 2020). São elas:

1. A adsorção e ativação dos reagentes ocorrem na superfície dos catalisadores;
2. A oxidação dos reagentes nos catalisadores resulta na formação de alguns intermediários;
3. Após sua geração, os produtos são então liberados da superfície dos catalisadores.

A validade de cada mecanismo cinético para a oxidação de COV's está intrinsecamente ligada à sua natureza e às propriedades dos catalisadores utilizados na reação (YANG, 2019). Em estudos conduzidos por Zhang e colaboradores (2016) sobre a OCS de gases nitrílicos em uma variedade de catalisadores suportados em zeólitas, foram identificados dois mecanismos para essa reação: hidrólise e oxidação. Esses mecanismos foram propostos para explicar as diversas rotas de reações observadas, onde uma série de produtos podem ser obtidos durante a oxidação da

acetonitrila, dependendo da natureza dos metais utilizados como catalisadores, como as propriedades físico-químicas e os sítios ácidos, influenciam na atividade catalítica para a oxidação de COV's que contém nitrogênio (GUO *et al.*, 2021).

A principal área de foco de muitos pesquisadores é o desenvolvimento de catalisadores para oxidação catalítica que sejam ativos, estáveis e seletivos na formação de N_2 (DU *et al.*, 2019). Em um estudo de revisão, foi apresentada uma abordagem do progresso realizado no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a OC de COV's. Vale ressaltar que ambas as categorias de catalisadores, incluindo metais nobres e óxidos de metais de transição, têm sido extensivamente exploradas (HE *et al.*, 2015).

Os catalisadores que utilizam metais nobres, embora sejam mais caros, têm uma alta eficiência, boa resistência à perda de atividade e podem ser regenerados facilmente. No entanto, eles apresentam alguns desafios: são mais suscetíveis à sinterização em superfícies com altas temperaturas, podem ser "envenenados" se expostos por muito tempo a certas substâncias, possuem baixa estabilidade térmica e têm resistência limitada a elementos como enxofre e cloro. Quando esses catalisadores são depositados em um material de suporte, o seu desempenho depende de fatores como o método de preparo, o tipo de precursor usado, a quantidade de metal, o tamanho das partículas e as características do suporte (LIOTTA, 2010).

Entretanto, os catalisadores de óxidos metálicos demonstraram notável resistência aos intermediários de Cl^- e S^- , superando os catalisadores suportados por metais nobres na degradação de COV's que contêm Cl e S. Adicionalmente, os catalisadores baseados em óxidos metálicos são economicamente mais acessíveis e exibem maior resistência ao envenenamento (YANG, 2019). Entre os mais amplamente utilizados estão aqueles derivados de elementos dos grupos III-B a II-B da tabela periódica, como Ti, Cu, Mn, Al, Ce, Co, Fe (JIANG *et al.*, 2016), assim como Cr, Sb, V e Ni (HE *et al.*, 2019).

Dentre os catalisadores feitos a partir de metais de transição, aqueles de cobre suportados em sílica porosa ou titânia foram relatados mostrando excelência no desempenho na oxidação de nitrilas. Metais de transição como Cu, Co, Fe, V e Mn e metais nobres como Pd, Ag e Pt foram sintetizados por impregnação e foram utilizados na oxidação de acetonitrila por Zang e colaboradores (2014), em uma série denominada de M/SBA-15, o qual exibiu quase completa

conversão e seletividade de 80% para N_2 em temperaturas acima de 350°C, ou seja, verificaram o desempenho catalítico de Cu/, Co/, Cr/, Mn/SBA-14 (zeólito mesoporoso) para a combustão da acetonitrila, onde o catalisador de Cu/SBA-15 obteve conversão completa e maior seletividade para o N_2 (~77 a 80%), além de alta estabilidade à longo prazo. Já Karakas e Sevinc (2019) identificaram que os catalisadores $Cu-Ce/Al_2O_3$ e Cu/Al_2O_3 obtiveram conversão completa de acetonitrila a 700°C e apresentaram maior seletividade para N_2 , de, aproximadamente, 70 e 75%, respectivamente.

Zang e colaboradores (2022) investigaram diversos catalisadores à base de Cu, utilizando diferentes tipos de suportes como TiO_2 , Al_2O_3 , S-1 e HZSM-5 SiO_2/Al_2O_3 para a combustão catalítica seletiva da acetonitrila (CH_3CN). Entre todos os catalisadores, os Cu/TiO_2 e Cu/Al_2O_3 demonstraram uma atividade superior, resultando na geração massiva de NO_x . Por outro lado, os catalisadores $Cu/ZSM-5$ exibiram uma excelente seletividade para N_2 . A caracterização dos catalisadores revelou que a acidez superficial desempenha um papel crucial no comportamento da reação. Especificamente, nos catalisadores Cu/TiO_2 e Cu/Al_2O_3 , que apresentam principalmente sítios ácidos de Lewis, a acetonitrila passou por uma etapa inicial de hidrólise com grupos hidroxila na superfície, formando o ânion acetamida. Posteriormente, ocorreu uma reação adicional de hidrólise para formar NH_3 em baixas temperaturas ou para prosseguir com a reação de oxidação, gerando abundantes quantidades de NO_x em altas temperaturas (ZHANG *et al.*, 2023).

A preparação de catalisadores eficientes para a oxidação catalítica de COV's é ainda desafiadora devido aos tipos e às características dos COV's. A atividade catalítica de catalisadores à base de óxido metálico para oxidação destes compostos depende, principalmente, das propriedades intrínsecas, morfológicas dos suportes e sítio ativo (DAI *et al.*, 2018).

Em termos gerais, os suportes de catalisadores podem ser categorizados em dois tipos: o primeiro é o suporte ativo, que exibe certa atividade catalítica na oxidação de COVs, como CeO_2 , Co_3O_4 , MnO_x , etc; o segundo é o suporte inerte, que, por si só, não apresenta atividade catalítica na redução de COVs, incluindo materiais como C, $CaCO_3$, Al_2O_3 , diatomita, cerâmica,

etc. A função desse suporte inerte é fornecer estruturas de superfície e poros para uma dispersão uniforme dos componentes ativos (HE *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

Nos estudos de Nanba e colaboradores (2004), foi estudada a catálise de decomposição da acrilonitrila e utilizado catalisadores de diversos metais, tais como Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pd, Ag e Pt suportados em: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO e ZSM-5. Entre eles, o Cu-ZSM-5 alcançou conversão total acima de 350 °C e uma seletividade de aproximadamente 80% de N_2 . Embora o cobre seja considerado um metal de transição interessante, sua conversão e seletividade do N_2 depende muito da estrutura do catalisador.

Foi realizada uma pesquisa sobre o catalisador de La_2CuO_4 , o qual é um óxido misto do tipo perovskita e um interessante catalisador em termos de reatividade, visto que possui versatilidade em reações de oxidação e redução. Foi demonstrado que desempenho do NO-SCR e da acrilonitrila-SCC, juntamente com a seletividade do N_2 , é melhorado pela incorporação de Cu^{2+} na rede de perovskitas. O melhor desempenho foi atribuído às propriedades redox inerentes aos óxidos do tipo perovskita, pois suas características inspiraram os autores a acreditarem que esses materiais, especialmente usando Cu^{2+} , poderiam oferecer promessas de bom desempenho na combustão catalítica da acetonitrila (GRANGER *et al.*, 2015;ZHANG *et al.*, 2016).

A literatura relata alguns estudos discutindo o desempenho de catalisadores preparados via impregnação para o acrilonitrila (NANBA *et al.*, 2007) e raros trabalhos relacionados à acetonitrila (PONCIANO; BATISTA, 2022). Por este motivo, este é um dos objetivos deste trabalho: analisar a atuação de um catalisador diferenciado, para uma reação pouco estudada na literatura, e, apesar de existirem estudos com estruturas perovskitas para aplicação na reação de oxidação seletiva da acetonitrila, ainda não há estudos que relatam materiais de Ce/Cu/Nb como catalisadores empregados nesta reação.

2.5. Óxidos de cobre, cério e nióbio

Diferentes catalisadores à base de cobre, com diferentes tipos de suportes, foram utilizados em estudos da combustão catalítica da acetonitrila. Nos estudos de Zhang e

colaboradores (2019) os catalisadores de Cu/Ti₂ e Cu/Al₂O₃ apresentaram atividades catalíticas superiores, além de gerarem NO_x massivo, enquanto os catalisadores de Cu/ZSM-5 demonstraram excelente seletividade para N₂.

O estudo de Papadopoulos e colaboradores (2020) empregou um método hidrotérmico que faz uso do ácido cítrico como agente quelante e do hidróxido de sódio como agente precipitante, combinado com diferentes precursores de cobre (sal nitrato e anel metálico). O método foi aplicado para a síntese de catalisadores de cobre-céria dispersos atômica e molecularmente. A eficácia desses catalisadores foi avaliada por meio da reação de oxidação de CO. Os íons de cobre foram dispersos de forma fina e atômica em ambos os catalisadores. A forte interação entre as espécies suportadas por cobre e a céria resultou em uma notável promoção da atividade catalítica, desempenhando, assim, um papel crucial na obtenção de um desempenho mais elevado. Este efeito foi distinto em relação a outras propriedades físico-químicas, como a área superficial específica e as concentrações de defeitos, que tiveram uma influência menor no desempenho catalítico.

Os óxidos de cobre possuem vacâncias de oxigênio em sua estrutura que podem ser rapidamente formadas e eliminadas, conferindo uma excelente capacidade de armazenamento de oxigênio (BARBOSA, 2018). Zhang e colaboradores (2015) obtiveram melhores atividades catalíticas e melhor seletividade e rendimento em N₂ durante a combustão catalítica seletiva de acrilonitrila utilizando catalisador de Cu/SBA-15. Catalisadores substituídos com cobre apresentaram uma boa performance durante a remediação oxidativa de compostos orgânicos clorados. E, demonstraram eficiência, também, nas oxidações de metanol, benzeno, para-tolueno, bem como naftaleno (ZHANG *et al.*, 2015). Portanto, o Cu poderia ser facilmente escolhido como um segundo componente, visto que a introdução deste elemento altamente disperso poderia efetivamente melhorar a atividade catalítica.

Cério é um catalisador heterogêneo amplamente pesquisado, sendo extensivamente explorado em diversas aplicações, incluindo a conversão de CO e CO₂, atuando como catalisador na mudança de gás de água, como catalisador de três vias e em processos de hidrogenação (RATNASAMY; WAGNER, 2009). Ele é o elemento mais abundante dentre os elementos de terras raras, representando aproximadamente 0,0046% do peso da crosta terrestre. Apresenta

propriedades notáveis, incluindo alta estabilidade térmica e química, bem como uma elevada condutividade iônica e capacidade de absorção de radiação ultravioleta (UV) (BARBOSA, 2018).

O cério, possui uma configuração eletrônica $4f^2 5d^0 6s^2$ e pode apresentar os estados de oxidação de Ce^{3+} (em Ce_2O_3) e Ce^{4+} (em CeO_2). Além disso, o cério metálico é instável na presença de oxigênio. Devido às propriedades únicas, como alta mobilidade iônica e a capacidade de alternar facilmente entre Ce^{3+} e Ce^{4+} , a céria demonstra consistentemente uma boa atividade catalítica. O desempenho do catalisador à base de CeO_2 varia de acordo com a morfologia, composição química e características da superfície. Portanto, é crucial realizar estudos detalhados das relações estrutura-função do catalisador para facilitar o desenvolvimento de catalisadores à base de cério que sejam altamente ativos, seletivos e estáveis (WANG *et al.*, 2016).

O dióxido de cério (CeO_2) tem sido objeto de estudos abrangentes e aplicado como um catalisador notável ou como suporte catalítico não inerte, em virtude de suas propriedades físico-químicas e redox singulares. Sua versatilidade encontra aplicação em uma ampla gama de campos tecnológicos, incluindo catálise industrial, conversores catalíticos, aditivos de combustíveis, células de combustível e dispositivos eletroquímicos diversos (REED *et al.*, 2014).

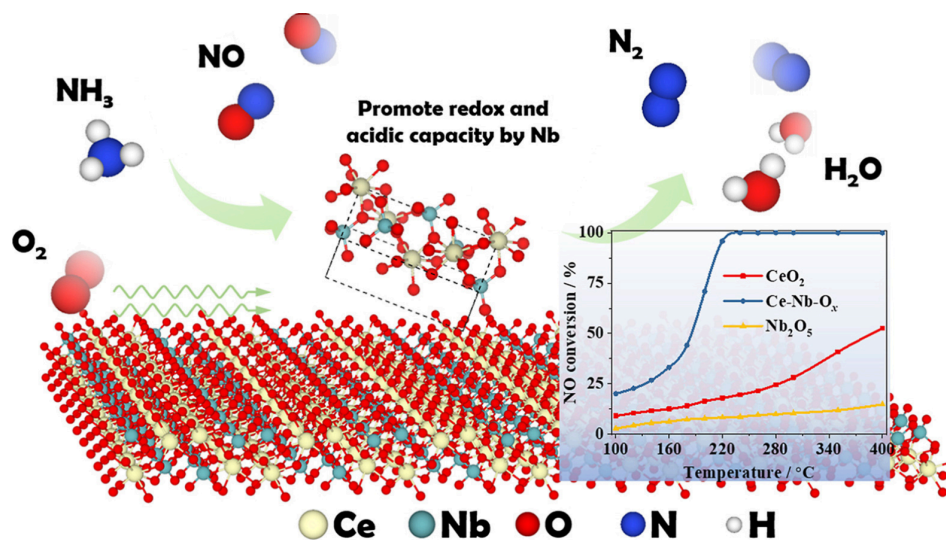
Muitos trabalhos propuseram a adição de alguns metais nobres, como Au (HARUTA, 2002; FU; WEBER; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, 2001; PAPAVASILIOU, 2020), Pd (BOZO; GUILHAUME; HERRMANN, 2001; COLUSSI *et al.*, 2007) e Pt (SAQER; KONDARIDES; VERYKIOS, 2009), à céria, resultando em sistemas catalíticos ativos, mesmo empregados em baixas temperaturas de reação. Isto acontece devido à fina dispersão desses metais e suas fortes interações com a céria. Levando em consideração o elevado valor dos metais nobres, uma solução atrativa para esta problemática tem sido a utilização de catalisadores de cobre-cério, uma vez que possuem um custo mais baixo e uma boa atividade catalítica, o que acontece devido ao sinergismo entre ambos os elementos, principalmente quando se trata de óxido de cobre (MONTINI *et al.*, 2016).

Algumas das características responsáveis pelo aumento da atividade catalítica dos catalisadores de cério-cobre são: a interação entre os pares redox Ce^{3+}/Ce^{4+} e Cu^{2+}/Cu^{1+} , a formação de vacâncias de oxigênio e maior redutibilidade destes óxidos mistos, em comparação aos individuais (AMANIAMPONG *et al.*, 2018).

Quanto à aplicação do nióbio, pode-se explicar que sua utilização ocorre em muitos processos industriais e para a síntese de catalisadores, sendo que muitos trabalhos estão sendo documentados sobre o seu uso para a catálise heterogênea, tanto como catalisador ou como suporte, pois ele possui sítios ácidos em sua forma e possui característica anfótera (VENTURA *et al.*, 2017).

Nos estudos de Zhang e colaboradores (2022), foi investigado o efeito da adição de nióbio (Nb) na céria (CeO_2) para a redução catalítica seletiva (RCS) de óxidos de nitrogênio com amônia (NH_3). Os catalisadores CeO_2 , Ce–Nb–Ox e Nb_2O_5 foram sintetizados utilizando o método do ácido cítrico. Os resultados das medidas de atividade catalítica revelaram que o óxido misto Ce–Nb–Ox exibiu uma atividade à RCS superior em comparação com os catalisadores de óxido único CeO_2 ou Nb_2O_5 . Além disso, observou-se que o catalisador Ce–Nb–Ox demonstrou uma alta resistência à exposição a água (H_2O) e dióxido de enxofre (SO_2) a uma temperatura de 280°C. Esses achados sugerem que a adição de nióbio à céria pode promover significativamente a eficácia catalítica e a estabilidade sob condições operacionais desafiadoras, destacando o potencial desse sistema catalítico para aplicações práticas na remoção de poluentes atmosféricos. O comportamento redox é assumido principalmente pelo Ce e a acidez é bem melhorada pelo Nb, portanto o efeito sinérgico deve existir entre Ce e Nb. A Figura 3 a seguir demonstra que nióbio promove a capacidade redox e ácida do catalisador de céria, mostrando o efeito sinérgico dos ciclos redox e ácido para redução catalítica seletiva de NO com NH_3 .

Figura 3: Interação entre Nb e Ce e suas capacidades redox e ácida em uma reação catalítica de redução de NO com NH₃.



Fonte: (ZHANG *et al.*, 2022)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação e síntese dos catalisadores

Foram preparados catalisadores de óxidos de cério, cobre e nióbio a partir do método de polimerização em uma etapa, a fim de que haja comparação em suas estruturas à aplicação de agentes quelantes e as suas respectivas influências no desempenho como catalisadores durante a reação de oxidação da acetonitrila.

Para tal, foi utilizado ácido cítrico como agente complexante dissolvido em 25 mL de água. Posteriormente, seu pH foi ajustado para tornar-se neutro, utilizando-se hidróxido de amônio (NH_4OH).

O nitrato de cério $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ foi dissolvido em água para cada uma das 5 amostras feitas. Os demais elementos utilizados nos catalisadores, nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e óxido de nióbio (Nb_2O_5), com porcentagens molares de 15%, 30%, 50% e 75%, também foram dissolvidos e, posteriormente, misturados entre si, em 5 diferentes recipientes. As soluções ficaram em agitação durante 15min e, ao fim, foi adicionado etilenoglicol para o início da etapa de polimerização. A Tabela 3 referencia as razões molares utilizadas para a síntese de cada catalisador e as nomeclaturas utilizadas neste trabalho.

Tabela 3: Razões molares dos óxidos de Ce, Cu e Nb utilizados para as sínteses dos catalisadores.

Catalisador	CeCu	CeCuNb15	CeCuNb30	CeCuNb50	CeCuNb75
Razão Molar	1:1	1:1:0,15	1:1:0,30	1:1:0,50	1:1:0,75

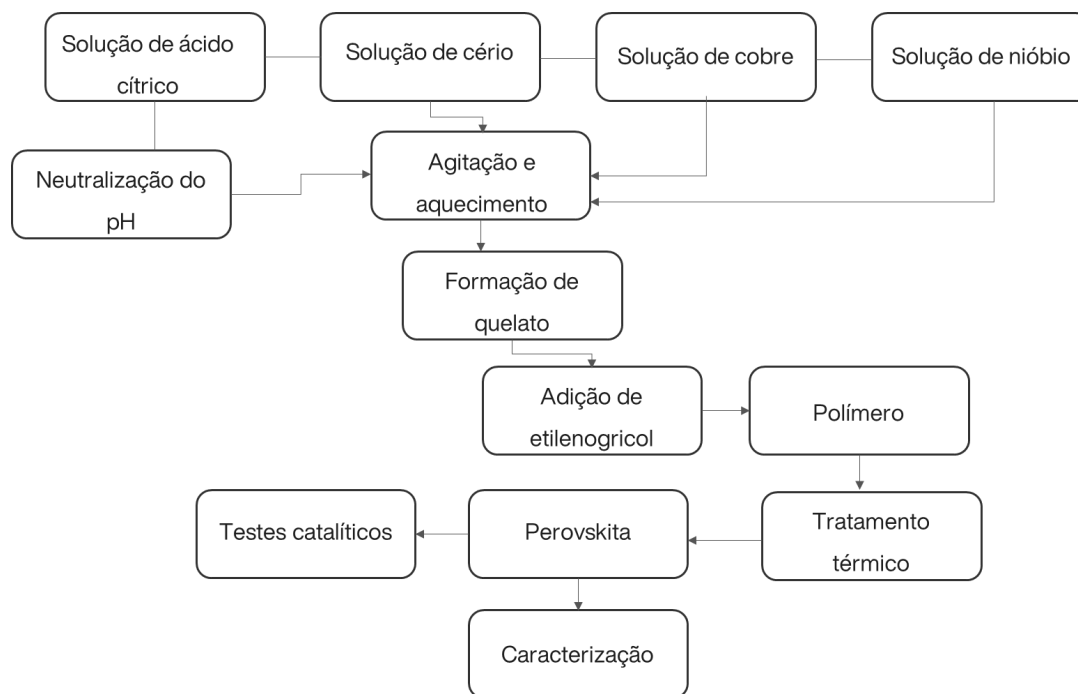
A relação molar utilizada foi de 3:1 gramas de complexante para etilenoglicol. Posteriormente, as cinco amostras ficaram em agitação e aquecimento a 60°C por mais 15min (BELLIDO *et al.*, 2009). A utilização do ácido cítrico como agente complexante para a síntese de perovskita, juntamente com o etilenoglicol, utilizado como poli-hidroxiálcool, afetam diretamente a morfologia obtida, dependendo das concentrações dispostas e da temperatura. Quanto maior

quantidade de etilenoglicol maior será a cadeia polimérica gerada devido ao distanciamento de cátions metálicos. Quanto menor a temperatura e a razão entre ácido cítrico e etilenoglicol, menor a geração de cristais. Devido estes motivos, existe uma alta procura por formações de interações fracas entre as partículas primárias durante a cristalização na criação de cadeias menores (QUINELATO *et al.*, 2001).

As misturas formadas foram deixadas em banho de areia a 100 °C até que toda a água fosse removida (o que durou, aproximadamente, 60h). Em seguida, foram calcinadas em uma mufla a 900 °C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min por 2h, até que formasse um pó com baixa granulometria.

O esquema da síntese dos catalisadores é representado na Figura 4.

Figura 4: Diagrama de blocos do processo de síntese dos catalisadores.



A fim de se estimar os componentes presentes nos catalisadores e explicar o desempenho dos óxidos sintetizados, foram utilizadas técnicas de caracterização dos materiais para melhor entendimento das amostras formadas. Para identificação das propriedades texturais dos

catalisadores, os mesmos foram caracterizados por método de difração de raios X (DRX), para verificar se a estrutura desejada foi obtida e RTP-H₂ (redução à temperatura programada) que promoveu informações sobre a estrutura interna e superficial das amostras analisadas.

Os catalisadores foram preparados no Laboratório de Engenharia Química da UFSJ. Inicialmente, foram preparadas as misturas do nitrato de cobre, nitrato de cério e o óxido de nióbio. O ácido cítrico foi utilizado devido a quantidade de grupos carboxilatos presentes na sua estrutura, o que permite a formação de cadeias bem estruturadas, de redes bem definidas e termicamente estáveis.

Uma consideração importante sobre o método de polimerização está relacionada ao pH, já que ele influencia a desprotonação do ácido e, conseqüentemente, a reação de quelatação. Em um pH baixo, a protonação do citrato é favorecida, enquanto em um pH elevado, pode ocorrer a precipitação dos hidróxidos metálicos (DANKS *et al.*, 2016). Portanto, para a síntese dos óxidos e catalisadores, foram preparadas soluções aquosas de ácidos, com atenção especial ao controle do pH. O pH neutro foi alcançado por meio da adição de NH₄OH ao ácido cítrico, até que a amostra se tornasse neutra. Considerando esses aspectos, observa-se que os ácidos podem formar quelatos de maneiras diversas dependendo do pH do meio, da quantidade de grupos ligantes e do tipo de metal a ser quelado. É necessário considerar a funcionalidade, ou seja, o número de sítios reativos aos quais os ácidos podem se ligar aos cátions metálicos (HERNÁNDEZ; GONZÁLEZ, 2001).

Neste trabalho, foi utilizado $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ como fonte de cério dos óxidos, $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ como fonte de cobre e o óxido de nióbio (Nb_2O_5) para a síntese dos catalisadores. O etilenoglicol foi adicionado em seguida, atuando como agente polimerizador dos complexos para formar o poliéster metálico. Essas reações ocorrem exclusivamente entre os grupos carboxílicos e hidroxilas livres, resultando em estruturas esféricas ou de cadeia longa quando o ácido cítrico é empregado. A alta estabilidade do complexo formado diminui a concentração de íons metálicos livres na solução. Entretanto, quando o pH da solução inicial se eleva muito, o processo de polimerização pode ser inibido, resultando em uma mistura amorfa de citratos metálicos (DANKS *et al.*, 2016). Após a polimerização, a solução foi submetida a um tratamento térmico, começando com um banho de areia a 100°C por cerca de 60 horas para

remover a água e o excesso de etilenoglicol. A principal vantagem desse método é que os cátions metálicos, ligados ao polímero, permanecem isolados uns dos outros, evitando a agregação ou a formação de produtos cristalinos antes da queima do poliéster (RUDISILL *et al.*, 2015). Para os testes catalíticos, utilizou-se 0,20g de óxido de cobre em todos os catalisadores como base para medida.

3.2. Caracterização dos catalisadores

As caracterizações dos materiais exercem grande importância em pesquisas acadêmicas científicas, visto que possibilitam a identificação das partículas em cada amostra, a partir de análises dos tamanhos, das estruturas, das superfícies e dos arranjos moleculares. Isto permite a verificação das atividades catalíticas de cada amostra para a reação em questão, sendo ainda mais preciso, com a combinação do emprego de diferentes técnicas de caracterização. Sendo empregadas neste estudo as técnicas de difratometria de raios X (DRX) e redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂), além da aplicação dos materiais sintetizados na reação de oxidação catalítica da acetonitrila.

A caracterização desempenha um papel fundamental no avanço da catálise heterogênea, permitindo uma compreensão mais profunda das estruturas, composições e propriedades químicas dos sólidos utilizados como catalisadores. Este conhecimento é necessário para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos, além de possibilitar a otimização das condições de reação (MA; ZAERA, 2006).

3.2.1. Análise DRX

A técnica de difratometria de raios X é empregada a fim de se determinar as fases cristalinas presentes em catalisadores heterogêneos e sua estrutura. Os padrões distintivos associados aos sólidos individuais fazem do DRX uma ferramenta altamente útil na identificação dos componentes cristalinos em catalisadores sólidos em massa. A difração de raios X também pode ser usada para estimar o cristalito médio ou o tamanho de grão dos catalisadores. A

compreensão da estrutura de um catalisador é essencial para o entendimento das reações químicas que ocorrem na área da catálise, o que torna a caracterização de materiais uma análise crucial para melhor entendimento do material formado. Geralmente, para catálise heterogênea, os sítios ativos são localizados na superfície na superfície sólida. Para além disso, toda a estrutura desempenha um papel importante para entendimento das características do catalisador. Para análise da estrutura, o DRX é amplamente utilizado como principal técnica investigativa (PEREGO, 1998).

A técnica de DRX tem uma ampla gama de aplicações em diversas áreas da ciência e da engenharia. Algumas das principais aplicações incluem (LARSON, 2004):

1. Caracterização de materiais: A DRX é usada para determinar a estrutura cristalina de diversos materiais, como metais, cerâmicas, polímeros e compostos orgânicos. Isso permite compreender suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.
2. Identificação de fases: A técnica é amplamente utilizada para identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra desconhecida. Isso é especialmente importante em áreas como geologia, ciência dos materiais e arqueologia.
3. Análise de tensões residuais: A DRX pode ser empregada para avaliar as tensões residuais em materiais, como metais e cerâmicas. A partir da análise dos picos de difração, é possível determinar a magnitude e a distribuição das tensões em uma amostra.
4. Estudo de textura: A técnica de DRX também é usada para analisar a textura cristalográfica, que se refere à orientação preferencial dos cristais em um material. Isso é importante em áreas como metalurgia, materiais magnéticos e estudos de deformação.

Para este trabalho, a técnica foi utilizada a fim de se analisar a cristalografia dos catalisadores e suas fases. Os tamanhos dos cristalitos foram determinados a partir da Equação de Scherrer, dado a partir da Equação 13:

$$d_{DRX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

Onde:

d_{DRX} = tamanho médio dos cristalitos (nm);

$K = 0,94$ – fator da forma do cristal, assumindo-se que a partícula é esférica;

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ – comprimento de onda da radiação utilizada;

θ = ângulo de Bragg, a posição do pico da difração;

β = largura da meia altura em radianos do pico de difração da amostra.

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

3.2.2. Análise RTP- H_2

A técnica de redução a temperatura programada com hidrogênio possibilita a identificação de fases ativas e redutíveis e a verificação da estabilidade térmica da amostra, sendo de ampla aplicação na caracterização de catalisadores sólidos, pois proporciona a análise dos efeitos da preparação, do suporte, dos promotores e dos tratamentos térmicos na formação das fases ativas em catalisadores metálicos suportados. A técnica tem sido muito utilizada para aplicação na caracterização de catalisadores. Sua análise é capaz de proporcionar uma representação única do material analisado, permitindo assim o fornecimento de informações detalhadas sobre sua estrutura tanto interna quanto superficial, com custos operacionais e de montagem do equipamento relativamente baixos. A sua aplicação para a catálise heterogênea apresenta como vantagem o detalhamento da estrutura da superfície do catalisador sob condições próximas às reacionais, não havendo a necessidade de aplicação de vácuo (NELE *et al.*, 2006).

Para a catálise heterogênea, essa abordagem apresenta vantagens adicionais ao possibilitar o estudo do catalisador em condições reacionais, dispensando a necessidade de operação em vácuo. No entanto, é essencial compreender os mecanismos das reações gás-sólido, os quais abrangem características topoquímicas (KANERVO *et al.*, 2003).

Nesta análise, o processo de redução do catalisador é acompanhado ao longo de uma rampa de temperatura pré-programada, a partir do consumo de hidrogênio. A temperatura de redução pode ser selecionada como aquela em que houve a máxima absorção de hidrogênio durante a análise (com uma margem de segurança de projeto). Dessa maneira, a temperatura será suficientemente elevada para assegurar uma redução eficaz, sem, contudo, provocar sinterização excessiva (SCHMAL, 2011).

A evolução do consumo de hidrogênio é acompanhada ao longo do tempo por meio da medição da corrente de saída, utilizando um detector de condutividade térmica ou um espectrômetro de massas. O gráfico que representa o consumo da espécie redutora em função da temperatura ou do tempo é comumente denominado "perfil de redução" ou, de forma mais abrangente, "termograma" (KANERVO *et al.*, 2003)

A redução à temperatura programada permite determinar as fases redutíveis dos materiais, a partir da utilização do hidrogênio como fluxo redutor, possibilitando a avaliação das fases oxidativas presentes quando o material é submetido a uma atmosfera redutora e a variações de temperatura. A RTP indica a ocorrência de uma reação química entre a amostra e o hidrogênio (atmosfera referente). A técnica é muito utilizada para caracterizar materiais, visto que sua análise possibilita uma representação única do material estudado, a partir do fornecimento de informações detalhadas sobre suas estruturas interna e superficial. A técnica oferece custos operacionais e de montagem do equipamento relativamente baixos (NELE *et al.*, 2006).

A redução do catalisador é monitorada ao longo de uma rampa de temperatura pré-determinada, por meio da medição do consumo de hidrogênio. A temperatura de redução é escolhida como aquela em que ocorreu a absorção máxima de hidrogênio durante a análise, com uma margem de segurança projetada. Desta forma, a temperatura é ajustada para garantir uma redução eficiente, sem induzir uma sinterização excessiva (KANERVO *et al.*, 2003).

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas por meio da utilização do reator em "U" de quartzo com leito fixo de lã de vidro acoplada no espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®) no Laboratório de Engenharia Química da UFSJ, com uma mistura de 5% de H_2/N_2 fluindo através do leito de catalisador depositado no reator.

Para cada teste, a taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}/\text{min}$, partindo da temperatura ambiente até 950°C . No processo, o hidrogênio é consumido a partir da redução das espécies e sua variação na corrente é medida por um detector de condutividade térmica. A análise é realizada a partir do conjunto de picos, que definem o perfil de RTP- H_2 , que resulta o número de espécies reduzidas e que possibilita a descrição do mecanismo de redução.

De acordo com Zhang e colaboradores (2022), os resultados obtidos pelos catalisadores de Ce-Nb- O_x , obtidos por meio de técnicas de caracterização, tais como espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e redução de temperatura programada (RTP) com H_2 como agente redutor, indicam que a incorporação de Nb nos catalisadores resulta na geração de vagas de oxigênio em abundância na estrutura. Essas vagas têm a capacidade de capturar mais oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, aumentando assim sua capacidade redox e promovendo uma renovação mais rápida dos sítios ativos. Esse fenômeno contribui para uma melhoria significativa na eficácia catalítica, proporcionando uma base sólida para compreender os mecanismos subjacentes à atividade dos catalisadores modulados por nióbio.

3.3. Testes catalíticos

Os catalisadores de Ce/Cu/Nb foram avaliados quanto às suas capacidades catalíticas na reação de oxidação da acetonitrila no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei.

Os testes catalíticos foram realizados em um reator em “U” de quartzo, onde as amostras foram mantidas em leito fixo de lã de vidro, e acoplado em um espectrômetro de massas (modelo Thermo Star GSD 320 T – Pfeiffer Vacuum) em fase gasosa, e mantidos à pressão atmosférica. A alimentação do reator se deu por meio de um saturador. A faixa de temperatura da reação foi da temperatura ambiente até 600°C . Para a catálise, foi passada uma corrente de ar sintético a uma vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$ e de acetonitrila $5,9\%$ (m/m), mantida a uma temperatura de -1°C (devido à pressão de vapor) por meio do banho termostático. A taxa de aquecimento no reator foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para determinar a conversão da acetonitrila, foi utilizada a Equação 14:

$$X_{CH_3CN} (\%) = \frac{C_{entrada} - C_{saida}}{C_{entrada}} \times 100 \quad (14)$$

Sendo:

X_{CH_3CN} = conversão da acetonitrila;

$C_{entrada}$ = concentração inicial da acetonitrila;

C_{saida} = concentração final da acetonitrila.

O cálculo da seletividade dos produtos obtidos foi feito a partir da Equação 15:

$$Seletividade (\%) = \frac{Q_p}{Q_i - Q_f} \times 100 \quad (15)$$

Onde:

Q_p = Quantidade de cada produto (mols);

Q_i = Quantidade inicial de entrada do reagente (mols);

Q_f = Quantidade final do reagente (mols).

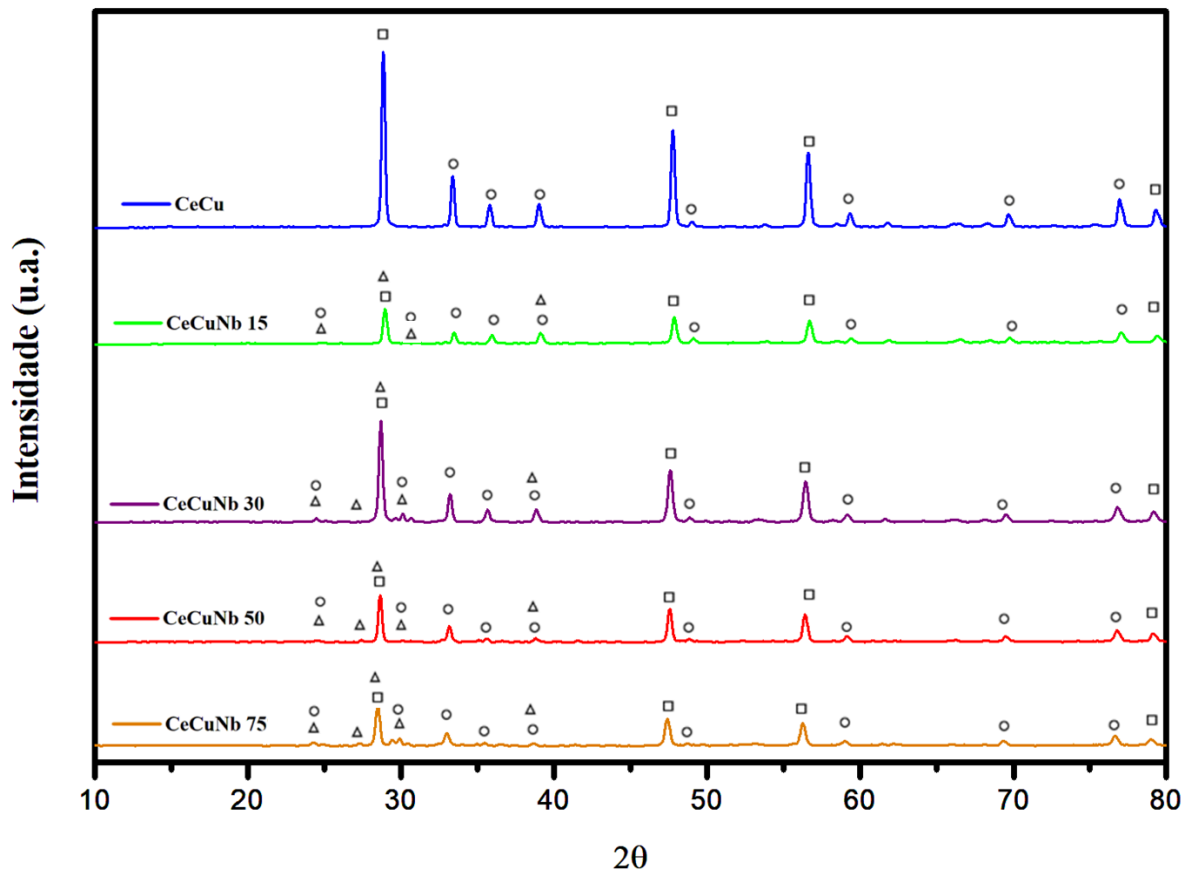
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1 DRX

As fases cristalinas foram identificadas após a síntese, por análise de DRX. A Figura 5 retrata o difratograma dos catalisadores de CeCu e CeCuNb contendo diferentes proporções de nióbio. O difratograma do catalisador de CeCu exibiu os picos característicos do óxido de cobre (PDF#41-0254) e do óxido de cério. O catalisador CeCuNb apresentou picos de difração correspondentes aos seus respectivos óxidos e indicaram que as espécies sofreram precipitação durante a reação de troca iônica e formaram óxidos mistos.

Figura 5: Difratograma de raios X para os catalisadores utilizados no presente estudo.
Legenda: □ cério; △ nióbio; ○ cobre.



O DRX apresenta diversos picos, o que indica a presença de múltiplas fases nas amostras, exibindo picos característicos da difração do óxido de cobre ($2\theta = 35,5, 38,7$ e $48,7^\circ$) (PONCIANO; BATISTA, 2022), indicando que as espécies de cobre sofreram precipitação durante a reação de troca iônica. Os baixos picos de óxido de cobre não foram visíveis em $35,5^\circ$ para CeCuNb75 e em $35,5$ e $48,7^\circ$ para CeCuNb50. No difratograma dos catalisadores as amostras apresentaram picos referentes ao óxido de cobre [CuO] ($33, 59, 69$ e 76°). Além disso, foi observada a formação de dioniobato de cobre [Cu(Nb₂O₆)] em picos de baixa intensidade em 24 e 30° (PONCIANO; BATISTA, 2022).

Quando o óxido de nióbio foi acrescentado às amostras e observou-se poucos picos de baixa intensidade referente a ele, pode-se inferir que houve interferência dos átomos de Nb na cristalinidade do material, onde as partículas presentes são muito pequenas e/ou muito dispersas. Também é possível observar a presença de picos que podem ser atribuídos à estrutura monoclinica do óxido de nióbio, de acordo com o padrão PDF05-0379. Os picos compreendem $24,4$ e $38,9^\circ$ (2θ). Além disso, é possível verificar o pico em $28,5^\circ$, que também diz respeito ao óxido de nióbio, de acordo com os dados da ficha PDF 07-0061. Foram apresentados picos pouco intensos relacionados ao óxido de nióbio (Nb₂O₅) identificado pelo PDF 00-030-0873, indicando fase majoritária em 27° (SCHAFFNER *et al.*, 2021).

A céria (CeO₂) (BOODTS *et al.*, 2000) foi identificado pelos ângulos $28, 47,3, 56$ e 79° , a qual apresenta características cristalinas, de acordo com os picos bem evidenciados no gráfico DRX.

O método utilizado não permitiu a formação das fases desejadas da perovskita, havendo somente a formação de óxidos mistos. Alguns pesquisadores sintetizaram perovskitas de Ce e Nb, cuja estrutura foi obtida a partir de 1200°C graus, após 20h, e, por este motivo, a forma utilizada neste trabalho justifica a não formação desta fase. Entretanto, se faz perceptível a formação de óxidos mistos de cério e nióbio e cobre e nióbio (EBISU *et al.*, 2000; RUIZ; GÓMEZ, 2008).

Pode-se constatar que os difratogramas dos diferentes catalisadores são similares, tendo por diferenças as intensidades relativas dos picos, indicando que foram obtidos diferentes tamanhos de cristalitos formados em função da reação com o agente quelante durante as sínteses realizadas.

A Tabela 4 apresenta o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores, sendo determinado a partir dos dados de DRX das amostras utilizando a Equação de Scherrer (Equação 13). Foi observado que os catalisadores contêm um pequeno tamanho de cristalito. De modo geral, o diâmetro médio dos principais cristalitos de todos os catalisadores foi de 6,72 nm, visto que a escolha referencial se deu pelos maiores picos apresentados. Os dados informados são referentes aos picos mais representativos deste estudo e pode-se observar os tamanhos dos cristalitos para cada um dos catalisadores e seus respectivos diâmetros médios.

Tabela 4: Tamanho dos cristalitos e diâmetro médio da partícula referentes aos ângulos de referência de cada um dos catalisadores (nm).

Catalisador	33,25° (CuO)	56,54° (CeO ₂)	24,4° (NbO ₅)	Diâmetro Médio (nm)
CeCu	3,04	5,60	-	4,32
CeCuNb15	9,66	6,94	7,23	7,95
CeCuNb30	5,78	7,10	7,96	6,94
CeCuNb50	4,44	9,37	7,58	7,13
CeCuNb75	4,54	9,34	7,96	7,28

O método de polimerização em uma etapa favorece a formação de cristalitos menores e mais homogêneos, uma vez que a produção de grãos finos está intrinsecamente ligada ao processo. Isso é atribuído à expulsão de gases durante a decomposição da resina. O grau de polimerização não só influencia o tamanho das microesferas, mas também influencia em sua morfologia (KANG *et al.*, 2020).

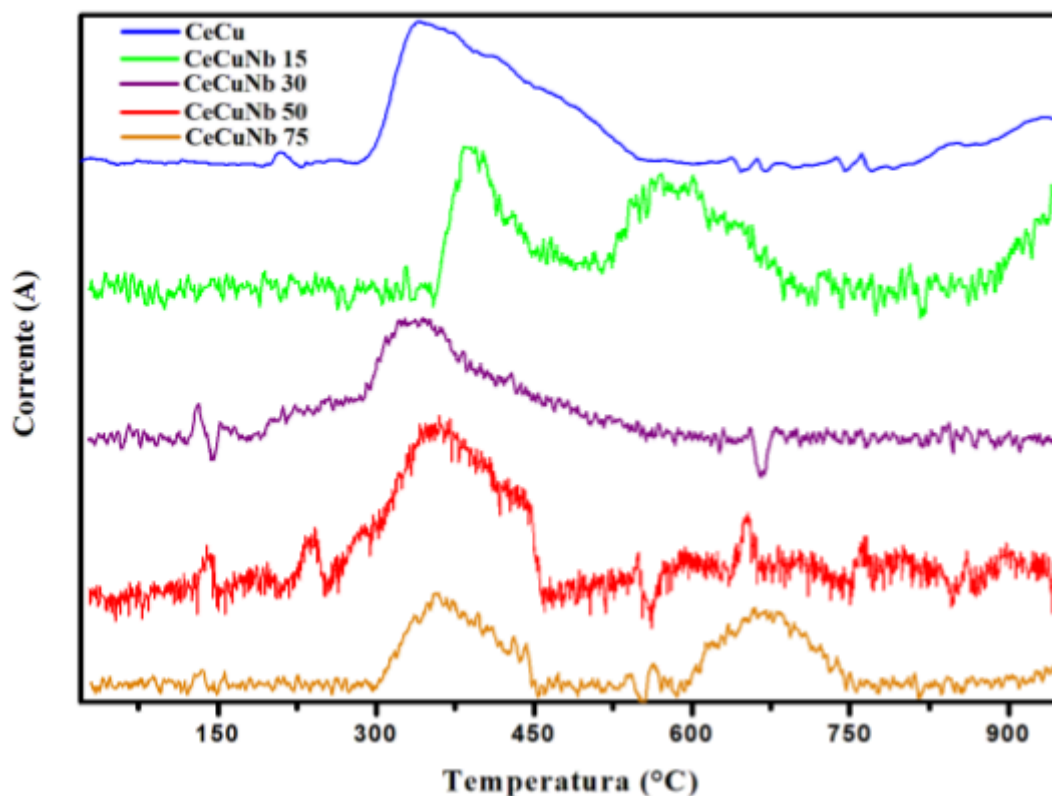
Para os catalisadores contendo nióbio, houve uma diminuição na intensidade dos picos de CeO_2 , e uma análise mais minuciosa revelou um desvio do ângulo em direção ao menor valor observado no pico a 28,7°, em comparação com o valor de referência. Isso sugere que, embora sua estrutura de difração de raios X se assemelhasse à fase de CeO_2 , essa fase em particular parecia estar relativamente desorganizada (PATRA *et al.*, 2011). Além disso, para o catalisador CeCuNb15, o tamanho do diâmetro médio do cristalito foi o maior (7,95 nm), indicando uma possível dispersão mais ampla do metal Nb e uma maior área superficial. Para os catalisadores

contendo nióbio, houve a formação de picos de baixa intensidade, assim como se demonstrou um aumento do tamanho dos cristalitos, em comparação com o catalisador de CeCu. Entretanto, quanto ao aumento expressivo do tamanho do cristalito do catalisador contendo 15% de nióbio, o caso também pode ser justificado ao fato de que, o núcleo de cristalitos menores pode se tornar instáveis em solução, levando-os a se depositar na superfície de outros cristalitos e formarem cristalitos maiores, de acordo com Gao (2004). Assim, é possível que algo semelhante tenha acontecido com o catalisador mencionado.

4.1.2. RTP-H₂

Neste trabalho, os catalisadores foram submetidos à técnica de Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6: Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores.



Conforme Zhou e colaboradores (2014), no estudo realizado, foi comprovado que óxido de cobre (CuO) preparado por métodos convencionais demonstra um único pico de redução em

torno de 300°C, contrastando com o óxido de cério (CeO_2), que apresenta picos de redução em 450 e 900°C, respectivamente. De acordo com Xiaolin e Zhou (2015), os óxidos de cério (CeO_2), os picos registrados abaixo de 600 °C podem ser associados à redução do oxigênio superficial, do oxigênio subsuperficial e das espécies de Ce^{4+} presentes na superfície dos catalisadores.

A partir da Figura 6, é possível observar que os catalisadores que contêm Nb não possuem picos acima de 800°C, exceto pelo catalisador CeCuNb15, que aparenta iniciar a formação de um pico a partir de 900°C. Todos os catalisadores apresentam picos entre as temperaturas de 300 a 450°C, o que pode ser explicado pelo processo de redução das amostras estudadas. Nestas temperaturas intermediárias, ocorre a redução de Ce^{4+} nas camadas superiores da partícula de CeO_2 (AFZAL; QUAN; LU, 2019).

As altas intensidades dos picos indicam um maior consumo de H_2 , pois as intensidades e áreas dos picos aumentam proporcionalmente com o incremento na quantidade de espécies redutíveis. Além disso, uma melhor capacidade de redução está correlacionada com temperaturas de redução mais baixas, como observado por Zhou e colaboradores (2014). Com base nisso, é razoável inferir que os picos mais pronunciados observados indicaria a presença de um maior número de espécies redutíveis nesses materiais.

Considerando a Figura 6 é possível notar que os compostos CeCuNb50 e CeCuNb75 manifestaram uma redução mais intensa na faixa de temperatura mais baixa ($T < 500$ °C). Essa tendência pode ser relacionada à fácil remoção de oxigênio das superfícies expostas, conforme discutido por Trovarelli e Llorca (2017). Logo, essa característica sugere um potencial mais elevado de redutibilidade em suas superfícies, podendo ser atribuído à redução de $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$.

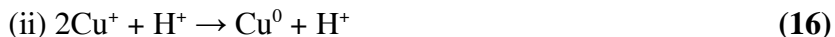
Com base nos trabalhos publicados de Zhang e colaboradores (2021) referentes aos óxidos compostos de cério e cobre, a interpretação dos picos de redução pode ser delineada da seguinte forma: o primeiro pico de redução, ocorrendo em, aproximadamente, 150 °C para os catalisadores CeCuNb30, CeCuNb50 e CeCuNb75, é atribuído a espécies de cobre altamente dispersas (Cu^{2+}/Cu^{1+}) que estabeleceram interações substanciais com o CeO_2 . O segundo pico de redução, manifestando-se em cerca de 200-250 °C, para o catalisador CeCuNb50, está associado a íons Cu^{2+} isolados, com processos de redução envolvendo as transições Cu^{2+}/Cu^{1+} e Cu^{1+}/CuO . Além disso, esse pico é relacionado à redução de partículas maiores de clusters de CuO que não

mantiveram uma interação significativa com o CeO_2 , juntamente com a presença de Ce^{4+} na superfície na interface $CuO-CeO_2$ (ARAÚJO *et al.*, 2012).

Portanto, ao examinar os catalisadores contendo nióbio, nota-se que os primeiros picos em cada caso estão associados ao CeO_xCu , com o primeiro pico ocorrendo em torno de 130 °C. Essa observação pode ser deduzida pela presença de espécies de cobre dispersas no catalisador, podendo ser o resultado do aumento da área específica, que promove uma interação mais favorável entre o cobre e a céria. Estudos prévios indicaram que tais espécies de cobre, que estabelecem uma forte interação com o CeO_2 , tendem a ser mais prontamente reduzidas do que íons de cobre em peneiras moleculares, devido ao sinergismo entre os ciclos redox Cu^{2+}/Cu^+ e Ce^{4+}/Ce^{3+} (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, estes picos relacionados à temperatura de ~130°C podem ser um indício da presença de diferentes arranjos do cobre dentro dos polímeros formados durante a síntese, os quais podem ter sido influenciados pelo aumento da funcionalidade dos ácidos utilizados, incluindo o nióbio e o ácido cítrico, agentes ácidos presentes nos catalisadores. Por outro lado, de acordo com Zhou e colaboradores (2014), que também estudaram amostras de Ce-Cu, a presença de vários picos próximos a essa temperatura pode estar relacionada a espécies redutíveis complexas, diferentes estados das espécies redutíveis e à redução de óxidos multicamadas na superfície ou no corpo dos catalisadores (ZHOU *et al.*, 2014). Os picos em torno de 130°C podem ser explicados pela redução da superfície da solução sólida devido aos fenômenos de spillover de H_2 . Nesse contexto, quando o CuO , que está finamente disperso na superfície do catalisador, é reduzido, o hidrogênio atômico gerado pela adsorção dissociativa do H_2 na superfície metálica de cobre (Cu) reage com os íons Cu^{2+} presentes na superfície do composto Ce-Cu-Nb. Esse processo resulta na diminuição da temperatura de redução, como evidenciado pela divisão do pico (XIE *et al.*, 2016).

Em um estudo feito por Piumetti e colaboradores, foi detectado um pico de redução dos óxidos compostos de cério e cobre na faixa de temperatura de 400-500°C. Eles explicaram que esse fenômeno decorre da forte polarização do CeO_2 devido à interação com átomos de cobre adjacentes (PIUMETTI *et al.*, 2017). Além disso, Scirè, Riccobene e Crisafulli (2010) descobriram em seus estudos com catalisadores de céria dopada que a redução ocorrida a temperaturas acima de 700 °C não é influenciada pela adição de metais nobres ou de transição.

Para o catalisador CeCuNb50, a presença do pico em torno de 200-250°C pode ser associado à redução em duas etapas referentes à presença do CuO com grau de dispersão variado. Essa redução em duas etapas podem ser:



Os picos de redução em baixas temperaturas podem significar um indicativo as fortes interações entre Ce e Cu (SUN *et al.*, 2021). Dado que, de acordo com o estudo de Górecka e colegas (2020), a presença de picos em temperaturas mais baixas pode estar associada à formação de espécies de CuO pequenas ou amorfas, que têm maior contato com o suporte CeO_2 .

Para o catalisador de CeCuNb15 foi possível observar que houve a formação do pico de redução da céria em 530°C. Para este catalisador, a formação deste pico sugere uma interação mútua entre os óxidos, que pode resultar em uma redução mais fácil entre eles. Quando os materiais interagem, especialmente em nível nanométrico, as suas propriedades podem ser influenciadas pela presença um do outro. Nesse caso, a céria, o nióbio e o cobre podem estar interagindo de tal maneira que facilita a redução destes os materiais em uma faixa de temperatura semelhante. Essa interação mútua pode ocorrer de várias maneiras, como pela formação de defeitos na estrutura cristalina, troca de oxigênio ou mesmo pela formação de novas fases ou compostos durante o processo de redução (SCIRÈ; RICCOBENE; CRISAFULLI, 2010).

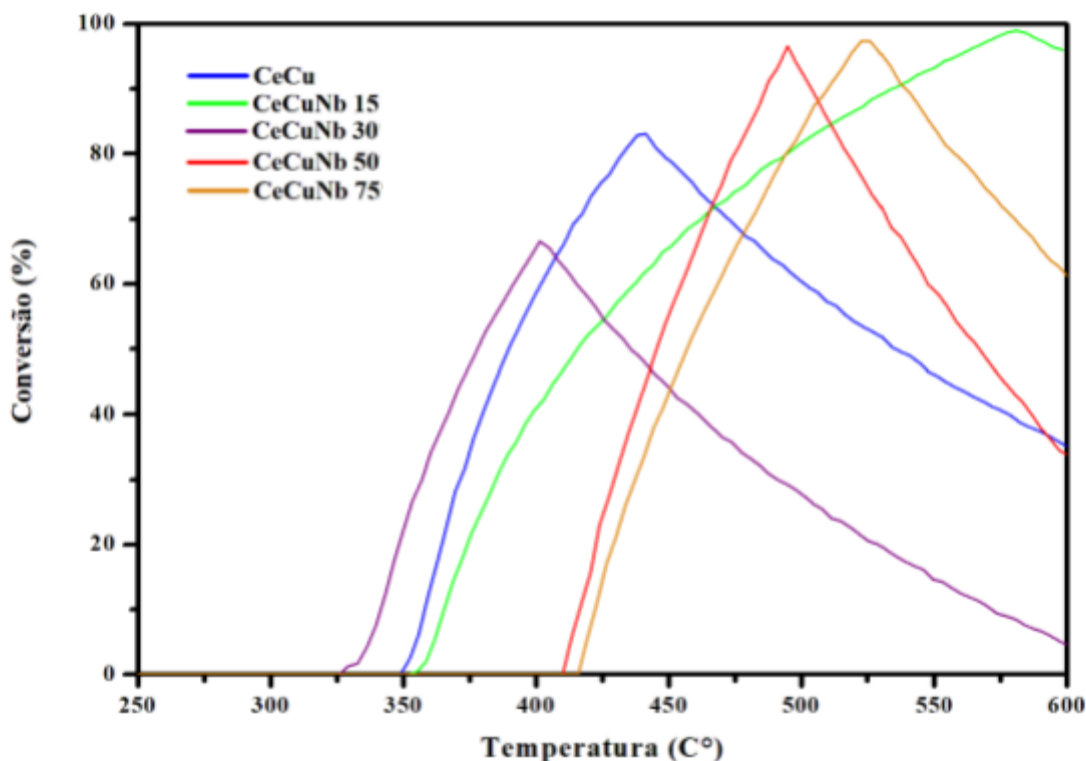
Nos estudos de Tekeguci e colaboradores, a presença do NiO em catalisadores de NiO/ CeO_2 - ZrO_2 , modificou o comportamento do suporte, promovendo, assim, a redução de Ce^{4+} em temperaturas em torno de 250°C, por efeitos de spillover de hidrogênio, pois, a sua ativação na interface metal óxido-suporte pode ocorrer devido a redução do catalisador, que pode ser influenciado tanto pela localização das espécies de óxido de cobre quanto pela forma de interação entre as espécies (TAKEGUCHI; FURUKAWA; INOUE, 2001). O mesmo pode ser observado no catalisador de CeCuNb50, onde os picos dos catalisadores em temperaturas próximas a 250°C ativaram a interface do óxido de nióbio devido à redução ocorrida.

4.2. Testes catalíticos

A Figura 7 apresenta as conversões da acetonitrila. Os dados obtidos são em função da temperatura para todos os catalisadores sintetizados.

Para todos os catalisadores, a conversão se deu início após 325°C. As reações que ocorreram sobre os catalisadores CeCuN50 e CeCuNb75, foram convertidas em temperatura acima de 400°C. Apesar do maior gasto energético para que o início da reação ocorresse a temperaturas mais altas, em comparação com os demais catalisadores, estes últimos apresentaram altas conversões, sendo de 96,94% de conversão a uma temperatura de 494°C, para o catalisador de CeCuNb50, e 97,39% a 522°C, de conversão para a reação que continha o catalisador de CeCuNb75. A partir destas temperaturas e conversões, houve uma desativação do catalisador, e por este motivo, houve um decréscimo na conversão, como é mostrado pela Figura 7. Entretanto, foi o catalisador CeCuNb15, que apresentou a maior conversão, de 98,97% a uma temperatura de 581°C.

Figura 7: Conversão da acetonitrila de acordo com cada catalisador utilizado.



Fazendo uma comparação com estudos de Zhang e colaboradores (2014), onde foi constatado que, para a aplicação da combustão catalítica seletiva, a conversão de CH_3CN sobre o suporte SBA-15 foi nula abaixo de 500 °C e inferior a 20% entre 600-700 °C, os catalisadores sintetizados obtiveram bons rendimentos, visto que os inícios das conversões se deram a partir de 336°C, como foi o que ocorreu para o catalisador de CeCuNb30. Em um estudo subsequente, foi empregado o mesmo método, porém utilizando HZSM-5 como suporte, o qual apresentou uma conversão de CH_3CN de 0% entre 100-200 °C e alcançando 90% somente a 500 °C (ZHANG *et al.*, 2022). Já para o catalisador CeCuNb50, houve 90% de conversão em 487°C e atingindo 96,64% de conversão da acetonitrila em 494,72°C.

Tem-se que o catalisador de CeCuNb15 apresentou uma melhor performance quanto à oxidação seletiva da acetonitrila, visto que obteve a maior conversão, frente aos demais catalisadores utilizados para este estudo. Evidencia-se então os dados para os demais catalisadores de acordo com a Tabela 5:

Tabela 5: Conversão máxima da acetonitrila referente a cada um dos catalisadores utilizados.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)
CeCu	441,39	83,05
CeCuNb15	581,08	98,97
CeCuNb30	401,48	64,76
CeCuNb50	494,72	96,64
CeCuNb75	522,49	97,39

Segundo Jouini (2018), as propriedades redox dos catalisadores exercem influência significativa quanto ao nível de conversão das reações onde são empregados. Levando em consideração que, no intervalo de temperatura entre 550 e 585°C, o catalisador CeCuNb15 demonstrou o melhor desempenho catalítico em comparação com os outros, visto que neste intervalo de temperatura, os demais catalisadores já haviam sido desativados. Essa superioridade em relação à conversão pode ser atribuída ao tamanho do seu cristalito. A presença de pouca quantidade de nióbio mitigou a cristalinidade, inibindo o crescimento dos grãos, o que resultou na formação de pontos de interface mais propícios para a adsorção e reação dos reagentes. Isso se

deve à maior disponibilidade de oxigênio na superfície, resultando em um maior potencial de redução (REIS *et al.*, 2020).

Inferese-se que, portanto, que devido à distribuição dos metais, observados pelos múltiplos picos de redução a baixas temperaturas, identificado pelos gráficos de RTP-H₂, o grau de polimerização e a funcionalidade do ácido foram favoráveis aos arranjos diversificados dos metais dentro do polímero. Tal afirmativa se dá pelo processo de redução em baixas temperaturas pelos catalisadores que apresentaram picos com menor intensidade para a céria pura, indicando uma forte interação com o cobre e com o nióbio.

4.3. Seletividade

As Tabela 6, 7, 8, 9 e 10 representam os comportamentos catalíticos frente à reação de oxidação da acetonitrila e seus produtos de formação.

Tabela 6: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCu.

Temperatura (°C)	Conversão da Acetonitrila (%)	Seletividade (%)				
		N ₂	O ₂	H ₂ O	NH ₃	Outros
350	2,60	2,24	0,16	0,16	0,03	0,03
375	36,25	31,54	1,99	1,99	0,36	0,36
400	58,80	51,74	2,94	2,94	0,59	0,59
425	75,50	67,20	3,40	3,40	0,76	0,76
450	78,50	70,26	3,14	3,53	0,79	0,79
475	68,00	7,20	0,32	0,36	0,04	0,08
500	59,50	53,85	2,38	2,38	0,30	0,60
525	53,40	48,59	2,14	1,87	0,27	0,53
550	45,90	41,77	1,84	1,61	0,23	0,46
575	40,70	37,04	1,63	1,42	0,20	0,41
600	34,70	31,75	1,21	1,21	0,17	0,35

Tabela 7: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb15.

Temperatura (°C)	Conversão da Acetonitrila (%)	Seletividade (%)				
		N2	O2	H2O	NH3	Outros
355	0,52	0,41	0,08	0,03	0,00	0,00
375	21,72	16,94	3,37	1,09	0,11	0,11
400	40,67	31,72	6,10	2,03	0,20	0,44
425	55,26	43,65	8,29	2,49	0,28	0,37
450	65,76	52,61	9,21	2,63	0,33	0,77
475	74,11	59,29	10,38	2,96	0,37	0,87
500	82,26	65,81	10,69	3,29	0,41	1,79
525	88,34	70,67	11,93	3,53	0,27	1,83
550	93,29	74,64	12,59	3,73	0,28	1,93
575	98,16	78,52	13,25	3,93	0,29	2,16
600	97,80	78,24	13,20	3,91	0,29	2,15

Tabela 8: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb30

Temperatura (°C)	Conversão da Acetonitrila (%)	Seletividade (%)				
		N2	O2	H2O	NH3	Outros
355	28,12	21,09	3,94	2,25	0,42	0,42
375	47,92	35,94	6,71	3,83	0,72	0,72
400	64,76	48,89	8,74	4,86	0,97	1,30
425	52,75	39,83	7,12	3,96	0,79	1,05
450	42,53	32,32	5,53	3,19	0,43	1,06
475	32,43	24,64	4,22	2,43	0,32	0,81
500	25,65	19,49	3,33	1,92	0,26	0,64
525	18,82	14,40	2,35	1,41	0,19	0,47
550	12,93	9,95	1,55	0,90	0,13	0,39
575	7,20	5,55	0,86	0,50	0,07	0,22
600	2,57	1,98	0,31	0,18	0,03	0,08

Tabela 9: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb50

Temperatura (°C)	Conversão da Acetonitrila (%)	Seletividade (%)				
		N2	O2	H2O	NH3	Outros
425	23,02	18,55	3,45	0,69	0,05	0,28
450	57,62	46,33	8,64	1,73	0,12	0,81
475	79,06	63,57	11,86	2,37	0,16	1,11
500	91,48	73,19	12,81	3,66	0,18	1,65
525	73,77	59,02	10,33	2,95	0,15	1,33
550	58,53	47,41	7,61	2,34	0,12	1,05
575	45,09	36,52	5,41	1,80	0,09	1,26
600	33,72	27,31	4,05	1,35	0,07	0,94

Tabela 10: Conversões e seletividades da reação de oxidação da acetonitrila a partir da utilização do catalisador de CeCuNb75

Temperatura (°C)	Conversão da Acetonitrila (%)	Seletividade (%)				
		N2	O2	H2O	NH3	Outros
425	16,89	13,85	2,36	0,34	0,00	0,34
450	44,82	36,75	6,05	0,90	0,04	1,08
475	66,39	54,44	8,83	1,33	0,07	1,73
500	84,52	69,31	10,82	1,94	0,00	2,45
525	97,37	79,84	12,17	2,34	0,10	2,92
550	83,26	68,27	10,41	2,00	0,00	2,58
575	71,83	58,90	8,62	1,80	0,07	2,44
600	60,87	49,91	7,00	1,52	0,06	2,37

Para cada catalisador foram exibidos diferentes perfis de consumo de oxigênio, onde passaram por quedas medianas nas conversões. Os catalisadores tiveram as temperaturas de virada para o oxigênio, em torno de 475 a 575°C, havendo oscilação no consumo deste elemento. O catalisador de CeCuNb15 obteve a maior seletividade para o oxigênio, sendo de 13,25% em 575°C. O alto consumo de O₂ para este catalisador se dá devido aos processos de adsorção/dessorção da acetonitrila em sua respectiva superfície, o que pode estar relacionado à dispersão dos metais que possivelmente possuía pontos de concentração, em virtude dos elevados cristais para este catalisador. Isto é levado em consideração, visto que os componentes metálicos invariavelmente agem como centros ativos em todas as formas possíveis e, segundo Zhang e

colaboradores (2016), suas naturezas químicas e habilidades redox influenciam fortemente os comportamentos de transformação de compostos nocivos contendo nitrogênio. Além disso, de acordo com Wang, Yeung e Bañares (2020), existe um consenso na literatura de que a oxidação de COV's em catalisadores de céria segue o mecanismo de Mars-van Krevelen. Esse mecanismo postula que a oxidação ocorre no oxigênio da rede de superfície, com a céria sendo re-oxidada pelo oxigênio presente na fase gasosa, reabastecendo o oxigênio da rede esgotado. Com base nisso, pode-se inferir que o catalisador de CeCuN15 possui uma boa quantidade de nióbio e acidez, demonstrando boas conversão e influência em relação à formação de vacâncias e pela capacidade de armazenar/liberar oxigênio.

Além disso, obteve-se a formação da água, sendo sua intensidade diminuída gradativamente após a desativação dos catalisadores. Para o catalisador de CeCuNb30, houve o maior percentual de formação da água, de 4,86% destacado em 400°C, sugerindo uma decomposição mais eficaz, ou até mesmo uma via de reação distinta em comparação com os demais catalisadores. Segundo Rasko e Kiss (2006) quando suas amostras são aquecidas a temperaturas acima de 373°C, também ocorre a formação de água. Entretanto, o máximo obtido pelos catalisadores, ainda representa uma baixa seletividade, visto que o N_2 representa o produto mais gerado na reação de oxidação da acetonitrila, uma vez que os principais objetivos da destruição catalítica de COV's nitrogenados são a obtenção de alta seletividade em N_2 e o controle da geração de NO_x para prevenir poluições secundárias (GUO *et al.*, 2021). É importante considerar que, além da conversão de CH_3CN ser um indicador crucial para avaliar o desempenho dos catalisadores, os rendimentos de N_2 e CO_2 também são critérios importantes, mas não os únicos, para uma análise abrangente dos mesmos (ZHANG *et al.*, 2014).

Por este motivo, foram analisados também os seguintes produtos: NH_3 , HCN , NO , CO_2 , NO_2 e N_2 . Nas tabelas 6, 7, 8, 9 e 10, a coluna "Outros" é representada por HCN , NO , CO_2 e NO_2 . A maioria são produtos que contém N comuns à esta reação (HUANG; ZUO; ZHOU, 2010).

De acordo com os dados obtidos, foi possível observar um aumento expressivo na produção de N_2 , comparativamente a todos os catalisadores utilizados. Também, é passível de interpretação que a ordem de seletividade foi parecida com a ordem das atividades catalíticas respectivas às utilizações dos catalisadores. O catalisador CeCuNb75 apresentou a maior

formação de produtos nitrogenados, com maior nível de N_2 , representando o máximo de 79,84% a 525°C.

Também é possível observar que os catalisadores obtiveram boas seletividades ao N_2 em temperaturas abaixo de 525°C, sendo que, a partir do catalisador de CeCu, houve uma seletividade de 70,26% a 450°C e para o catalisador de CeCuNb15, a 525°C houve uma seletividade de 70,67%. Já o catalisador CeCuNb30 não obteve bom resultado (>60%) para o nitrogênio. O catalisador de CeCuNb50, a 500°C obteve uma seletividade ao N_2 de 73,19% e o de CeCuNb75, na mesma temperatura obteve um resultado de 69,31%.

O N_2 começou a aumentar a partir de cerca de 350°C, enquanto o NH_3 e demais compostos nitrogenados tiveram baixa produção. Pelos estudos de Karakas e Sevinc (2019), também foi observado que o rendimento de N_2 aumentou, seguindo o comportamento da temperatura, sendo que o máximo obtido de produção do N_2 foi abaixo de 80% a 600°C para o catalisador de Pt/Al₂O₃.

Um potencial fator que pode ter influenciado o aumento constante dos produtos na faixa de temperatura entre 400-500 °C, fenômeno que também pode ser aplicado aos outros casos, é a reação homogênea entre CH_3CN gasoso e O₂, conforme descrito por Zhang e colaboradores (2014) para a oxidação em SBA-15 (suporte).

Durante o processo de oxidação catalítica, foram detectados subprodutos prejudiciais, como NO, HCN e NH_3 . Por exemplo, foi demonstrado a formação de NH_3 após o início da reação, o qual permaneceram presentes até 600 °C. Entretanto, é perceptível sua redutibilidade durante a reação. É relevante notar que, embora tenha sido gerado NO, este óxido apresentou uma menor intensidade em comparação com os outros. Isso sugere uma possível relação com a presença de NH_3 , pois enquanto a concentração de NO diminuía, a de NH_3 mostrava um leve aumento. Wang e colaboradores (2020) também observaram um aumento simultâneo de NO_x e uma redução de NH_3 , sugerindo a oxidação da amônia como uma das fontes de NO_x.

Os estudos de Kröcher, Elsener e Casapu (2009) pode sugerir que o mecanismo de hidrólise pode explicar a formação de NH_3 , assim como a produção de água. Por outro lado, nota-se uma inclinação para o mecanismo de oxidação, devido às altas correntes de N_2 .

Quanto a presença da amônia com uma baixa intensidade para os catalisadores, foi possível associar que sua formação tenha ocorrido devido à quantidade de água propiciada pela reação de combustão. Além disso, a maior quantidade de amônia em relação aos demais compostos nitrogenados, sugere que ela não foi totalmente oxidada para formar N_2 e NO, visto que NO teve um decréscimo com o aquecimento. Embora todos os catalisadores tenham apresentado baixíssima formação de NO, o catalisador CeCuNb75 se destacou, visto que a presença do Nb promoveu sua atividade e conseqüentemente a formação de N_2 sobre uma faixa mais ampla de temperatura 350-600°C frente aos demais e maior formação de produtos nitrogenados, sugerindo que a acidez provoca o aumento de formação destes produtos.

De maneira geral, houve uma queda expressiva na formação dos produtos indesejáveis (NH_3 , N_2O , HCN, NO e NO_2) entre 400 e 600°C. Nestes catalisadores percebeu-se que sobre influência do metal nióbio houve uma estabilidade reacional em elevadas temperaturas. Zhang e colaboradores (2014) também verificaram que com a introdução de componentes metálicos ativos a reação homogênea entre CH_3CN gasosa e O_2 foi significativamente melhorada.

A partir do trabalho de Zhang e colaboradores (2021), foi descoberto que espécies altamente dispersas de CuO_x , interagindo fortemente com o cério, foram vantajosas para melhorar a atividade de decomposição da acetonitrila. Além disso, a presença de espécies isoladas de Cu^{2+} contribuiu para aprimorar a seletividade em relação ao N_2 . Além disso, sugere-se que a influência de sítios básicos fracos e moderados, evidenciados por picos de dessorção na faixa de 100-400°C, provavelmente facilitou a adsorção da acetonitrila em sua superfície. Além disso, em condições de temperatura superiores a 350 °C, embora tenha sido possível identificar a formação de NH_3 , observa-se que a rota de oxidação dos compostos orgânicos (CN, CH_x e ácido acético) torna-se menos significativa, como evidenciado pela baixa formação de CO_2 e NO.

5. CONCLUSÕES

Com base nas análises detalhadas por meio da técnica de DRX (difração de raios X), conclui-se que os catalisadores sintetizados neste estudo apresentam características cristalinas distintas, evidenciadas pela presença de picos característicos de diferentes fases. Observou-se que a adição de nióbio influenciou significativamente a estrutura cristalina dos catalisadores, resultando em mudanças na intensidade dos picos e no tamanho médio dos cristalitos. Além disso, o método de polimerização em uma etapa demonstrou ser eficaz na produção de cristalitos menores e mais homogêneos, atribuído à expulsão de gases durante a decomposição da resina. Destaca-se também que, para os catalisadores contendo nióbio, houve uma maior dispersão do metal. Esses resultados contribuem para o avanço do conhecimento na síntese de catalisadores perovskitas, fornecendo contribuições importantes para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas para aplicações em catálise.

A análise detalhada dos resultados obtidos neste estudo fornece resultados valiosos sobre o desempenho dos catalisadores sintetizados para a oxidação seletiva da acetonitrila. A partir das análises de seletividade e conversão, foi evidenciado que o aumento da temperatura desempenha um papel crucial no início e na eficácia das reações de conversão. Os catalisadores contendo nióbio, especialmente o CeCuNb15, mostraram-se altamente eficazes, alcançando uma conversão de 98,97% a uma temperatura de 581,08°C. Além disso, o catalisador de CeCuNb50 também se mostrou eficiente, obtendo uma seletividade ao N_2 de 73,19% a uma temperatura de 500°C. Esse desempenho superior pode ser atribuído à menor cristalinidade e à maior disponibilidade de oxigênio na superfície, resultando em uma maior capacidade redox.

A formação de produtos indesejáveis, como NH_3 , HCN e NO, foi observada, mas sua quantidade diminuiu consideravelmente em temperaturas mais altas, indicando uma maior eficácia dos catalisadores. A presença de nióbio pareceu estabilizar a reação em temperaturas mais elevadas, contribuindo para uma maior seletividade na formação de N_2 . Os resultados sugerem que a introdução de metais ativos, como o nióbio, pode melhorar significativamente a eficiência dos catalisadores na oxidação de compostos orgânicos voláteis nitrogenados. Além

disso, é importante ressaltar que os catalisadores estudados mostraram uma capacidade de oxidação, como evidenciado pela produção de CO_2 e NO .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFZAL, Shahzad; QUAN, Xie; LU, Sen. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO₂ nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of p-nitrophenol. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 248, p. 526–537, 2019.
- ALIHOSSEINI, M.; VAHEDPOUR, M.; YOUSEFIAN, M. New trace of secondary organic aerosol from oxidation of acetonitrile with radical hydroxyl. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1113, p. 72–81, 1 ago. 2017.
- ALZUETA, Morteza; VAHEDPOUR, Morteza; YOUSEFIAN, Mahsa. Experimental and kinetic modeling study of oxidation of acetonitrile. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 38, n. 1, p. 575–583, 2021.
- AMANIAMPONG, Prince; TRINH, Quang Thang; LI, Kaixin; MUSHRIF, Samir; HAO, Yu; YANG, Yanhui. Porous structured CuO-CeO₂ nanospheres for the direct oxidation of cellobiose and glucose to gluconic acid. **Catalysis Today**, v. 306, p. 172–182, 2018.
- ARAÚJO, V. D.; Bellido, J.D.A.; Bernardi, M.I.B.; Assaf, J.M.; Assaf, E.M. CuO–CeO₂ catalysts synthesized in one-step: Characterization and PROX performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5498–5507, 2012.
- BARBOSA, Cristiane Santos. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO₂ Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas**. Dissertação de mestrado—[s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2018.
- BELLIDO, Jorge Alguar; TANABE, Eurico; ASSAF, Elisabete. Carbon dioxide reforming of ethanol over Ni/Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 485–488, 2009.
- BOODTS, Julien Françoise Coleta; SILVA, Luís Antônio da; ALVES, Valéria Almeida. Análise por Difração de Raios X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. **Química Nova**, v. 23, n. 5, 2000.
- BOZO, Christine; GUILHAUME, Nolgen; HERRMANN, Jean-Marie. Role of the Ceria–Zirconia Support in the Reactivity of Platinum and Palladium Catalysts for Methane Total Oxidation under Lean Conditions. **Journal of Catalysis**, v. 203, n. 2, p. 393–406, 2001.
- BRACHT, F. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos - Revista Virtual de Química. **ACETONITRILA (CAS No. 75-05-8)**, v. 2, 2011.
- CHIANG, Y. C.; CHIANG, P.-C.; HUANG, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. **Carbon**, v. 39, p. 523–534, 2001.
- COLUSSI, Sara; TROVARELLI, Alessandro; GROPPPI, Gianpiero; LLORCA, Jordi. The effect of CeO₂ on the dynamics of Pd–PdO transformation over Pd/Al₂O₃ combustion catalysts. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 8, p. 1263–1266, 2007.
- CRISTINA, E. **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA CATALISADORES COM ESTRUTURA DO TIPO PEROVSKITAS PrCo_{1-x}Ni_xO₃ PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**. São Carlos: [s.n.]
- CULLITY, B. D. , & S. S. R. Elements of X-ray Diffraction. **Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.**, 2001.

DAI, Chunhao; ZHOU, Yaoyu; PENG, Hui; HUANG, Shaojian; QIN, Pufeng; ZHANG, Jiachao; YANG, Yuan; LUO, Lin; ZHANG, Xiaoshan. Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 62, p. 106–119, 25 jun. 2018.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016.

DENTON, W. I. AND R. B. B. Production of Acetonitrile and Other Low Molecular Weight Nitriles. **Industrial & Engineering Chemistry**, p. 282–286, 1953.

DU, Chenhao; CHEN, Hangning; ZHAO, Xiangwu; ZONG, Hongyuan; ZHOU, Xinggui. Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN. **Calysis Communication**, v. 123, p. 27–31, 2019.

EBISU, S; Sogabe, T; Hayashi, M; Nagata, S. Electrical resistivity in carrier-doped RNb₃O₉ (R= La, Ce, Pr and Nb). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 869–874, 2000.

FU, Q.; WEBER, A.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Nanostructured Au–CeO₂ Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift. **Catalysis Letters**, v. 77, p. 87–95, 2001.

GAO, G. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties & applications. **Imperial College Press: Londres**, 2004.

GÓRECKA, S; GÓRECKA, S., PACULTOVÁ, K., GÓRECKI, K., SMÝKALOVÁ, A., PAMIN, K., OBALOVÁ, L. Cu-Mg-Fe-O-(Ce) Complex Oxides as Catalysts of Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Dinitrogen (NH₃-SCO). **Catalysts**, v.10, 2020. **Catalysts**, v. 10, n. 2, p. 153, 2020.

GRANGER, P. Perovskites and Related Mixed Oxides. **Weinheim: John Wiley & Sons**, 2015.

GRUNES J; ZHU J; SOMORJAI GA. Catalysis and nanoscience. **Chemical Communications**, 2003.

GUO, Yunlong; SUN, Yuejuan; YANG, Da-Peng; DAI, Jiajun; LIU, Zhilin; CHEN, Yisong; HUANG, Jiale; LI, Qingbiao. Biogenic Pt/CaCO₃ nanocomposite as robust catalyst towards benzene oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 2469–2480, 2020.

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

HARUTA, M. Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. **CATTECH**, v. 6, p. 102–115, 2002.

HE, Chi; XU, Bi-Tao; SHI, Jian-Wen; QIAO, Nan-Li; HAO, Zheng-Ping; ZHAO, Jing-Lian. Catalytic destruction of chlorobenzene over mesoporous ACeO_x (A = Co, Cu, Fe, Mn, or Zr) composites prepared by inorganic metal precursor spontaneous precipitation. **Fuel Processing Technology**, v. 130, p. 179–187, 2015.

HE, Chi; CHENG, Jie; ZHANG, Xin; DOUTHWAITE, Mark ; PATTISON, Samuel; HAO, Zhengping. Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. **Chemical Reviews**, v. 119 (7), p. 4471–4568, 2019..

HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2861–2868, 2001.

HUANG, Q.; ZUO, S.; ZHOU, R. Catalytic performance of pillared interlayered clays (PILCs) supported CrCe catalysts for deep oxidation of nitrogen-containing VOCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 3–4, p. 327–334, 2010.

HUANGFU, Yibo; YUAN, Bin; WANG, Sihang; WU, Caihong; HE, Xianjun; QI, Jipeng; GOUW, Joost de; WARNEKE, Carsten; GILMAN, Jessica B.; WISTHALER, Armin; KARL, Thomas; GRAUS, Martin; JOBSON, Bertram T.; SHAO, Min. Revisiting Acetonitrile as Tracer of Biomass Burning in Anthropogenic-Influenced Environments. **Geophysical Research Letters**, v. 48, 2021.

JIANG, Z. ; ZHANG, Z. ; SHANGGUAN, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. **Catalysis Today**, v. 264, p. 270–278, 2016.

JOUINI, Houda; MEJRI, Imène; PETITTO, Carolina; MARTINEZ-ORTIGOSA, Joaquin; VIDAL-MOYA, Alejandro; MHAMDI, Mourad; BLASCO, Teresa; DELAHAY, Gérard. 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, p. 217–226, 2018.

KAMAL, M. S. , R. S. A. , H. M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117–134, 2016.

KANERVO, Jaana M; HARLIN, M.Elina; KRAUSE, A.Outi I; BAÑARES, Miguel A. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 171–180, 2003a.

KANG, J.; GWON, Y. R.; CHO, S. K. Photoelectrochemical water oxidation on PbCrO₄ thin film photoanode fabricated via Pechini method: Various solution-processes for PbCrO₄ film synthesis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114601, 2020.

KARAKAS, G. , S. A. Catalytic oxidation of nitrogen containing compounds for nitrogen determination. **Catalysis Today**, v. 323, p. 159–165, 2019.

KIMURA, Eiichi; SAKONAKA, Atsuko; MACHIDA, Ryosuke; KODAMA, Mutsuo. Novel nickel (II) complexes with doubly deprotonated dioxopentaamine macrocyclic ligands for uptake and activation of molecular oxygen. **J Am Chem Soc**, 1982.

KRÖCHER, O.; ELSENER, M. Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 1–2, p. 75–89, 19 out. 2009.

LARSON, A. C. , & V. D. R. B. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report**, 2004.

LI, Xuning; YANG, Xiaofeng; HUANG, Yanqiang; ZHANG, Tao; LIU, Bin. Supported noble - metal single atoms for heterogeneous catalysis. **Advanced Materials**, 2019.

LIOTTA, L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 403–412, 2010.

MA, Ji. PtPd alloy nanoparticles supported on CuFe₂O₄ submicrospheres with enhanced synergistic catalysis for reduction of p -nitrothiophenol. **Journal of Materials Science**, 2022.

MA, Z.; ZAERA, F. Characterization of Heterogeneous Catalysts. Em: TAYLOR & FRANCIS GROUP (Ed.). **SURFACE AND NANOMOLECULAR CATALYSIS** . [s.l: s.n.].

- MARIA DE LIMA, S.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de perovskitas $(1-x) \text{CO}_x \text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 . **Quim. Nova**. [s.l.: s.n.].
- MONTINI, Tiziano; MELCHIONNA, Michele; MONAI, Matteo; FORNASIERO, Paolo. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 10, p. 5987–6041, 2016.
- NANBA, Tetsuya; MASUKAWA, Shoichi; UCHISAWA, Junko; OBUCHI, Akira. Screening of Catalysts for Acrylonitrile Decomposition. **Catalysis Letters**, v. 93, p. 195–201, 2004.
- NANBA, Tetsuya; MASUKAWA, Shoichi; UCHISAWA, Junko; OBUCHI, Akira. Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu-ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, p. 130–136, 2007.
- NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (tpr). **Quim. Nova**, v. 29, p. 641–645, 2006a.
- NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T. The Catalyst Genome. **Angew. Chem. Int. Ed.**, **52**, p. 776–777, 2013.
- OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 973–982, 1 nov. 2006.
- PAPADOPOULOS, Christos; KAPPIS, Konstantinos; PAPAVALIIOU, Joan. Copper-promoted ceria catalysts for CO oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 355, p. 647–653, 2020.
- PAPAVALIIOU, J. Interaction of atomically dispersed gold with hydrothermally prepared copper-cerium oxide for preferential CO oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 357, p. 684–693, 2020.
- PECHARSKY, V. K. , & Z. P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. **New York, NY: Springer**, 2009.
- PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981–2018, 1 jul. 2001.
- PEREGO, G. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today**, p. 251–259, 1998.
- PIUMETTI, M. Cerium-copper oxides prepared by solution combustion synthesis for total oxidation reactions: From powder catalysts to structured reactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 455–468, 2017.
- PONCIANO, J. A. P.; BATISTA, M. S. Acetonitrile Combustion over Copper-Based Nanocatalysts: A StructurePerformance Relationship Study. **Catalysis Research**, v. 2, n. 1, 2022.
- PÖSCHL, U.; SHIRAIWA, M. **Multiphase Chemistry at the Atmosphere-Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene**. **Chemical Reviews**American Chemical Society, , 27 maio 2015.
- QUINELATO, A. L. Synthesis and sintering of ZrO_2 - CeO_2 powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 15, p. 3825–3830, 2001.
- RASKO, J. , K. J. Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO_2 , CeO_2 and Al_2O_3 . **Applied Catalysis A: General**, v. 303, p. 56–61, 2006.
- RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51:3, p. 325–440, 2009.

- REED, K. Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom? **Environmental Science: Nano**, p. 390–405, 2014.
- REIS, C. G. M. CO preferential oxidation reaction aspects in a nanocrystalline CuO/CeO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 344, p. 124–128, 2020.
- RUDISILL, S. G. Generalized Approach to the Microstructure Direction in Metal Oxide Ceramics via Polymerization-Induced Phase Separation. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 993–1002, 2015.
- RUIZ, -T. E; GÓMEZ, -G. J. F. Defect chemistry and electrical Conductivity in the Mg and Y doped-CeNb₃O₉ perovskite. **ECS Transactions**, v. 15, p. 99–110, 2008.
- SALTHAMMER T. Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants. **Indoor Air**, p. 25–38, 26 fev. 2016.
- SANTOS, R. C. R. DOS. **Bimetallic Catalysts of Mo – Cu (Ni and Co) oxides Supported in Alumina for Conversion of Glycerol to Intermediates Chemicals**. Tese (Doutorado em química)— Fortaleza-CE: Universidade Federal do Ceará, 2016.
- SANTOS, H.; DE SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Perovskite-type mixed oxides as catalyst for syngas production by methane conversion. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1441–1468, 1 jul. 2015.
- SAQER, S. M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Catalytic Activity of Supported Platinum and Metal Oxide Catalysts for Toluene Oxidation. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 517–527, 2009.
- SCHAFFNER, R. De A. Produção de álcoois de cadeia curta por hidrogenação de CO utilizando catalisadores Cu/Nb₂O₅/Al₂O₃. **Revista Matéria**, v. 26, 2021.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. [s.l.] Synergia, 2011.
- SCIRÈ, S.; RICCOBENE, P. M.; CRISAFULLI, C. Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 1–2, p. 109–117, 2010.
- SOUZA TONIOLO, F. **ÓXIDOS MISTOS DO TIPO PEROVSKITA PARA A GERAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**. Rio de Janeiro : [s.n.].
- SUN, W. Catalytic Combustion of Toluene over Highly Dispersed Cu-CeO_x Derived from Cu-Ce-MOF by EDTA Grafting Method. **Catalysts**, v. 11, n. 4, p. 519, 2021.
- TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.; INOUE, M. Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ Catalysts for Partial Oxidation of Methane. **Journal of Catalysis**, v. 202, p. 14–24, 2001.
- TOLLEFSON, E. L. , R. M. D. AND C. B. J. Development of a process for production of acetonitrile from acetic acid and ammonia. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 219–223, 1970.
- TRIPODI, A. , B. E. , C. D. , P. F. , C. F. , T. T. , R. I. Acetonitrile from bioethanol ammoxidation: process design from the grass roots and life cycle analysis. **ACS Sustainable. Chemistry. Engeneering**, v. 6, p. 5441–5451, 2018.
- TROVARELLI, A.; LLORCA, J. Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis? **ACS Catalysis** , v. 7, n. 7, p. 4716–4735, 2017.

VENTURA, W. M. Low temperature liquid phase catalytic oxidation of aniline promoted by niobium pentoxide micro and nanoparticles. **Catalysis Communications**, v. 99, p. 135–140, 2017.

WANG, F. CeO₂-based heterogeneous catalysts toward catalytic conversion of CO₂. **J. Mater. Chem. A**, v. 4, p. 5773–5783, 2016.

WANG J. Recent progress in cobalt -based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting. **Advanced Materials**, 2016.

WANG, J. Catalytic oxidation of volatile organic compound over cerium modified cobalt-based mixed oxide catalysts synthesized by electrodeposition method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 271, p. 118941, 2020.

WANG, Q.; YEUNG, K. L.; BAÑARES, M. A. Ceria and its related materials for VOC catalytic combustion: A review. **Catalysis Today**, v. 356, p. 141–154, 2020.

XIE, RI. Hierarchical flower-like Co–Cu mixed metal oxide microspheres as highly efficient catalysts for selective oxidation of ethylbenzene. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 169–178, 2016.

YANG, C. , M. G. , P. Y. , X. Q. , W. J. , L. Z. , X. J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. **Chem. Eng. J. Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 1128–1153, 2019.

YANG, J. Eletronic metal -support interaction of single -atom catalysts and applications in eletrocatalysis. **Advanced Materials**, 2020.

YANG, Xiao; WANG, Shuai; LI, Guoxuan; ZHAO, Fei; FENG, Zhou; CHEN, Xiangnan; ZHU, Zhaoyou; WANG, Yinglong; GAO, Jun. Process Design and Comprehensive Analysis of the Ethanol Amination Process to Improve Acetonitrile Production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59 (11), p. 5047–5055, 2020.

ZHANG, Bolin; DENG, Lifeng; LIEBAU, Michael; REN, Yingjie; LUO, Chunyun; LIU, Bo; ZHANG, Shengen; GLÄSER, Roger. Promotion effect of niobium on ceria catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Journal of Rare Earths**, v. 40, n. 10, p. 1535–1545, 2022a.

ZHANG, Chengji; CHEN, Hong; XUE, Gang; LIU, Yanbiao; CHEN, Shanping; JIA, Chuan. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. **Elsevier Ltd**, , 25 out. 2021a.

ZHANG, Runduo; SHI, Dongjun; ZHAO, Yanli; CHEN, Biaohua; XUE, Jun; LIANG, Xin; LEI, Zhigang. The reaction of NO + C₃H₆ + O₂ over the mesoporous SBA-15 supported transition metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 175, p. 26–33, 2011.

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

ZHANG, R., SHI, D., LIU, N., CHEN, B., WU, L., WU, L., YANG, W. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. **Catalysis Today**, v. 258, p. 17–27, 1 dez. 2015.

ZHANG, Runduo; LI, Peixin; XIAO, Ran; LIU, Ning; CHEN, Biaohua. 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, 2016a.

ZHANG, R., LIU, N., LEI, Z., & CHEN, B. Selective Transformation of Various Nitrogen - Containing Exhaust Gases toward N₂ over Zeolite Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 6, p. 3658–3721, 2016.

ZHANG, Y. Direct conversion of cellulose and raw biomass to acetonitrile by catalytic fast pyrolysis in ammonia. **Green Chem**, v. 21, p. 812–820, 2019a.

ZHANG, Y. Facile synthesis of NaOH-promoted Pt/TiO₂ catalysts for toluene oxidation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 246–252, 1 mar. 2019b.

ZHANG, Y., WANG, Y., LIU, Y., YING, Q., WU, Z. Catalytic combustion of acetonitrile over CuCeO_x-HZSM-5 composite catalysts with different mass ratios: The synergism between oxidation and hydrolysis reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 193–203, 2021b.

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

ZHANG, Y.. Mechanistic insight into reaction behaviors of acetonitrile catalytic combustion over Cu-based catalysts with different supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 665, p. 119390, 5 set. 2023.

ZHOU, G., LAN, H., GAO, T., XIE, H. Influence of Ce/Cu ratio on the performance of ordered mesoporous CeCu composite oxide catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 53–63, 2014.

ZHU, Q. Synthesis, characterization, and catalytic performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Ni_xCo_{1-x}O₃ perovskite catalysts in dry reforming of coke oven gas. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 7, p. 915–924, 1 jul. 2015.