

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

# TRATAMENTO DAS EMISSÕES DE ACETONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 E (Cu, Co ou Fe)-BETA

**BRUNA CARLA SANTOS SILVEIRA** 

OURO BRANCO – MG

2020

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

BRUNA CARLA SANTOS SILVEIRA

## TRATAMENTO DAS EMISSÕES DE ACETONITRILA SOBRE CATALISADORES (Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 E (Cu, Co ou Fe)-BETA

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO – MG 2020 (Espaço reservado para a folha de aprovação com a assinatura dos membros da banca)

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram incondicionalmente em mim. Vocês fizeram dos meus sonhos os seus sonhos e hoje são realidade!

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por guiar o meu caminho em todos os momentos. Ao meu pai, Hélio, e a minha mãe, Maria Aparecida, por todo o apoio incondicional renovando minhas forças nos momentos mais difíceis. Ao Gustavo por seu companheirismo e paciência. Aos meus amigos e familiares por me incentivarem durante toda essa jornada. Ao meu orientador Professor Dr. Marcelo Batista pela sua orientação, ensinamentos e confiança durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Ao grupo de pesquisas NUPEQ pelo acolhimento, troca de experiências e suporte durante toda pesquisa. A Universidade Federal de São João del Rei e seu corpo docente por terem sido pilar fundamental no meu desenvolvimento profissional.

#### **RESUMO**

A Oxidação Catalítica Seletiva tem se destacado como um método energeticamente mais eficiente e seletivo que a combustão tradicional de poluentes. Esse método consiste no uso de catalisadores na reação de combustão, o que reduz as temperaturas requeridas e a formação de subprodutos. Esse trabalho teve como objetivo o estudo de catalisadores (Cu, Fe, Co)-ZSM-5 e (Cu, Fe, Co)-Beta na oxidação catalítica seletiva da acetonitrila visando diminuir a temperatura de combustão tradicional (> 850°C) e aumentar a formação preferencial de N<sub>2</sub>. Os catalisadores foram preparados por três trocas iônicas consecutivas e caracterizados pelos métodos de DRX, FRX, RTP-H<sub>2</sub>, DTP-CH<sub>3</sub>CN e DRS UV-Vis. As análises de DRX evidenciaram, através da medida da intensidade dos picos, que a troca iônica não influenciou na cristalinidade da estrutura zeolítica. Os resultados mostraram a presença de CuO nos catalisadores Cu-(ZSM-5 e Beta) e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores Fe-(ZSM-5 e Beta). A ausência de óxidos de cobalto nos catalisadores Co-(ZSM-5 e Beta) indicou que a maioria das espécies de cobalto está intercambiada na estrutura das zeólitas. Os perfis de RTP-H2 mostraram que os catalisadores (Cu, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Fe)-Beta apresentaram reduções das espécies de cobre e cobalto em mais de uma etapa. As análises de DRS UV-Vis identificaram a presença dos íons Cu<sup>2+</sup>, (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> em posição de compensação de carga nas zeólitas preparadas com os esses metais, bem como nanopartículas de CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nos catalisadores (Cu, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Fe)-Beta. Os ensaios catalíticos mostraram que Cu-ZSM-5 e Cu-Beta foram mais ativos para a oxidação de acetonitrila, e dentre eles o Cu-Beta apresentou a formação apenas dos produtos de interesse, se destacando como o catalisador mais adequado para a oxidação catalítica seletiva da acetonitrila. De acordo com os resultados de DRX, RTP e DRS UV-Vis para Cu-Beta a maioria das espécies de cobre está presente como nanopartículas de CuO dispersas, que atuam como centro ativo e foram as responsáveis por aumentar a sua conversão e formação preferencial de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

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

#### ABSTRACT

The Selective Catalytic Oxidation stands out as a more energy efficient and selective method than traditional combustion. This method consists in the use of catalysts in the combustion reaction, which reduces the required temperatures and the formation of byproducts. This work aimed to study (Cu, Fe, Co)-ZSM-5 and (Cu, Fe, Co)-Beta catalysts in the selective catalytic oxidation of acetonitrile to decrease traditional combustion temperature  $(> 850^{\circ}C)$  and to raise selectivity to N<sub>2</sub>. The catalysts were prepared by three consecutive ion exchanges and characterized by the methods of XRD, XRF, TPR-H<sub>2</sub>, TPD and DRS UV-Vis. The XRD analysis showed, by measuring the intensity of the peaks, that the ion exchange did not influence the crystallinity of zeolitic structure. The results showed the presence of CuO in the Cu-ZSM-5 and Cu-Beta catalysts and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Fe-ZSM-5 and Fe-Beta catalysts. The absence of cobalt oxides in the Co-ZSM-5 and Co-Beta catalysts indicated that most cobalt species is interchanged in the zeolite structure. The TPR-H<sub>2</sub> profiles showed that (Cu, Fe)-ZSM-5 and (Cu, Fe)-Beta catalysts showed reductions of copper and cobalt species in more than one step. The DRS UV–Vis analysis identified the presence of  $Cu^{2+}$ ,  $(Cu-O-Cu)^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Co<sup>2+</sup> and Co<sup>3+</sup> ions in compensation position on zeolites prepared with these metals. As well as, identified nanoparticles of CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in the catalysts (Cu, Fe)-ZSM-5 and (Cu, Fe)-Beta. The catalytic tests revealed that Cu-ZSM-5 and Cu-Beta were more active for acetonitrile oxidation. The Cu-Beta leaded to the formation of only interest's products, standing out as the most suitable catalyst for the selective catalytic oxidation of acetonitrile. According to the DRX, TPR and DRS UV-Vis results for Cu-Beta most copper species are present as dispersed CuO nanoparticles acting as the active center. They were responsible for increasing their conversion and preferential formation of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

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

L	LISTA DE FIGURASIII					
L	ISTA I	DE TABELAS	IV			
L	ISTA I	DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	V			
1	. INT	RODUCÃO	6			
2	PF	VISÃO BIBI IOCRÁFICA	8			
4			0			
	2.1.	ACETONITRILA	8			
	2.2.	OXIDAÇÃO CATALÍTICA SELETIVA	10			
	2.3.	Zeólita	13			
	2.3.1.	Zeólita ZSM-5	16			
	2.3.2.	Zeólita Beta	17			
	2.4.	USO DE METAIS NA CATÁLISE	18			
	2.5.	CATALISADORES	19			
	2.5.1.	ZEÓLITAS ZSM-5 E BETA MODIFICADAS COM COBRE	19			
	2.5.2.	ZEÓLITAS ZSM-5 E BETA MODIFICADAS COM COBALTO	21			
	2.5.3.	ZEÓLITAS ZSM-5 E BETA MODIFICADAS COM FERRO	22			
3	. MA	TERIAIS E MÉTODOS	24			
	3.1.	PREPARO DOS CATALISADORES	24			
	3.2.	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	25			
	3.2.1.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	25			
	3.2.2.	REDUÇÃO COM HIDROGÊNIO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP-H2)	26			
	3.2.3.	DESSORÇÃO DE ACETONITRILA A TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-CH3CN)	27			
	3.2.4.	Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-vi	SÍVEL			
	(DRS	UV–VIS)	28			
	3.2.5.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	28			
	3.3.	TESTES CATALÍTICOS	29			
4	RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	31			
	4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	31			
	4.2.	Testes Catalíticos	47			

# SUMÁRIO

5.	CONCLUSÕES	59
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REI	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

# Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da zeólita ZSM-5 (PERGHER et al., 2005)
Figura 2. Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta (PERGHER et al., 2005) 17
Figura 3. Esquema simplificado de preparo dos catalisadores por troca iônica24
Figura 4. Difratograma de raios X de amostras de (Na, Fe, Co, Cu)-ZSM-5 32
Figura 5. Difratograma de raios X dos catalisadores de (NH4, Fe, Co, Cu)-Beta33
Figura 6. Perfis de curvas de RTP-H <sub>2</sub> para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-ZSM-536
Figura 7. Perfis de curvas de RTP-H <sub>2</sub> para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-Beta
Figura 8. Ampliação dos perfis de RTP-H <sub>2</sub> para os catalisadores de Co-ZSM-5 e Co-Beta39
Figura 9. Perfis de curvas de DTP-CH <sub>3</sub> CN para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-ZSM-542
Figura 10. Perfis de curvas de DTP-CH <sub>3</sub> CN para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-Beta 43
Figura 11. Espectros de DRS UV–Vis para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-ZSM-545
Figura 12. Espectros de DRS UV–Vis para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-Beta
Figura 13. Conversão de acetonitrila sobre amostras de catalisadores (Cu, Fe, Co)-ZSM-5
com 8,6 mg de metal
Figura 14. Conversão de acetonitrila sobre amostras de catalisadores (Cu, Fe, Co)-Beta com
8,6 mg de metal
Figura 15. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co,
Fe)-Beta
Figura 16. Perfis de consumo de O <sub>2</sub> e formação de H <sub>2</sub> O sobre os catalisadores (a) (Cu, Co,
Fe)-ZSM-5 e (b) (Cu, Co, Fe)-Beta
Figura 17. Correntes de produtos formados na oxidação de CH <sub>3</sub> CN sobre os catalisadores
(Cu, Fe e Co)-ZSM-5 e (Cu, Fe e Co)-Beta

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Características dos poros de algumas peneiras moleculares (adaptado LU	JNA;				
SCHUCHARDT, 2001)	15				
Tabela 2. Tamanho médio das partículas foi calculado utilizando a equação de Sch	ierrer				
utilizando CuO como padrão	34				
Tabela 3. Consumo de Hidrogênio, relação H2/Metal calculados a partir dos resultados de					
RTP e FRX	41				

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

- BEA sigla para a estrutura da zeólita Beta;
- CCS combustão catalítica seletiva;
- CCS/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN combustão catalítica seletiva de acrilonitrila;
- COV composto orgânico volátil;

**DRS UV–Vis** – espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (*Diffuse Reflectance Spectroscopy in Ultraviolet–Visible*).

- **DRX** difratometria de raios X;
- DTP-CH<sub>3</sub>CN dessorção de acetonitrila a temperatura programada;
- **FRX** fluorescência de raios X;
- **IZA** International Zeolite Association;
- MFI sigla para a estrutura da zeólita ZSM-5;
- OCS oxidação catalítica seletiva;
- **RCS** redução catalítica seletiva;
- **RTP-H**<sub>2</sub> redução com hidrogênio a temperatura programada;

## 1. INTRODUÇÃO

A acetonitrila é um composto orgânico predominantemente emitido pela queima de biomassa e gases de exaustão industrial (GOUW *et al.*, 2003). Classificado como um composto orgânico volátil (COV) é um produto químico perigoso por seu potencial carcinogênico, podendo ser letal mesmo em pequena quantidade. Portanto, demanda tratamento adequado (ZHANG *et al.*, 2014).

A decomposição da acetonitrila em  $N_2$  e  $CO_2$  utilizando o método de combustão, requer altas temperaturas e apresenta baixa seletividade levando a formação de compostos nitrogenados. Nesse contexto, a oxidação catalítica seletiva se apresenta como uma alternativa interessante por demandar menor temperatura de operação associada a uma maior formação de produtos de interesse. No entanto, encontrar um catalisador eficiente para a oxidação catalítica da acetonitrila ainda é um desafio (XING *et al.*, 2020).

A demanda por catalisadores termicamente estáveis, ativos, seletivos e de baixo custo aponta para estudos utilizando zeólitas como a ZSM-5 e a Beta, que além dessas características apresentam grande área específica, poro uniforme, capacidades troca iônica e excelente estabilidade térmica (PERGHER *et al.*, 2005; LUNA; SCHUCHARDT, 2001). As zeólitas trocadas com íons de metais de transição tem se mostrado bastante promissoras. Os cátions de ferro, cobalto e cobre são geralmente os mais empregados devido às altas atividades na decomposição de compostos de nitrogênio, mesmo quando em altas temperaturas (ZHANG *et al.*, 2015).

A oxidação catalítica utilizando catalisadores dos metais de transição cobre, cobalto e ferro trocados nas zeólitas ZSM-5 e Beta foi alvo de pesquisa de alguns estudos que objetivaram avaliar o desempenho desses catalisadores na decomposição de compostos nitrogenados. Dentre os quais se destaca a acrilonitrila, também classificada como um composto orgânico volátil que reafirma o potencial desses catalisadores. Assim como cobalto e ferro intercambiados nas zeólitas foram objetos relevantes de estudo para óxidos de nitrogênio. Os catalisadores a base de cobre, cobalto ou ferro intercambiado na zeólita ZSM-5 foram avaliados visando identificar o catalisador mais ativo e seletivo para o tratamento desse poluente industrial na reação de oxidação seletiva de acetonitrila (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2018; ZHANG *et al.*, 2015; SILVA, 2008).

#### <u>Objetivos</u>

#### **Objetivo Geral**

Estudar a oxidação seletiva de acetonitrila sobre catalisadores a base de cobre, cobalto e ferro intercambiados nas zeólitas ZSM-5 (Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5) e Beta (Co-Beta, Fe-Beta, Cu-Beta).

**Objetivos Específicos** 

Preparar catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta através de trocas iônicas;

Caracterizar os catalisadores por difratometria de raios X (DRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), dessorção de acetonitrila a temperatura programada (DTP-CH<sub>3</sub>CN), espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV–Vis) e fluorescência de raios X (FRX);

Avaliar a conversão e as correntes dos produtos formados pelos catalisadores Cu-ZSM-5, Co-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta, na reação de oxidação seletiva de acetonitrila, entre 100- 600 °C.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Acetonitrila

O uso de fontes não renováveis de energia para impulsionar o desenvolvimento industrial ao longo do século passado baseou-se principalmente em combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural. No entanto, esses combustíveis liberam grande quantidade de poluentes atmosféricos tornando sua utilização prejudicial ao meio ambiente, o que tem levado a diversos estudos visando minimizar seu impacto (COSTA; PRATES, 2005).

Dentre os poluentes atmosféricos, os componentes nitrogenados se destacam como compostos especialmente perigosos. Produzidos pela atividade industrial como a queima de combustíveis em caldeiras e fornos industriais, plantas de energia e turbinas a gás, leva a formação de diversos gases como, por exemplo, nitrilas, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, dentre outros. Esses poluentes são altamente reativos e participam de várias reações que contribuem para a formação da poluição fotoquímica, chuva ácida, além de diminuírem as concentrações de ozônio colaborando para o aquecimento global (FERREIRA *et al.*, 2007).

Dentre os poluentes atmosféricos nitrogenados, as nitrilas, caracterizadas pelo grupo –CN–, como acetonitrila, acrilonitrila (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN) e ácido cianídrico (HCN) tem despertado um crescente interesse dos pesquisadores. Elas estão presentes em muitos processos industriais, e, portanto, são frequentemente encontradas como gases de exaustão de indústrias de produção de polímeros e metalização, por exemplo (MUÑOZ *et al.*, 2005). Classificados como compostos orgânicos voláteis (COV) devido as suas propriedades potencialmente perigosas, podem levar a sérios problemas ambientais como a formação de ozônio troposférico, formação de *smog* no nível do solo, alterações climáticas, decaimento de plantas e toxicidade da atmosfera. A extensão dos danos causados por um COV depende principalmente de sua concentração e fonte emissora. Além disso, pode apresentar efeitos carcinogênicos em seres humanos sendo capazes de afetar seriamente a saúde (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016; ZHANG *et al.*, 2014). Dentre os compostos citados a acetonitrila se destaca como o poluente de interesse do presente estudo.

A acetonitrila, ou cianeto de metila, é um composto orgânico translúcido e inflamável, suas temperaturas de fusão e ebulição são - 45 °C e 81,6 °C respectivamente. Se

encontra na atmosfera como um gás orgânico com tempo de vida que pode chegar a muitos meses (GOUW *et al.*, 2003). É um composto miscível em água, metanol, acetatos de metila e etila, acetona, éter etílico, hidrocarbonetos insaturados, clorofórmio, tetracloreto de carbono e cloreto de vinila. Tem a habilidade de dissolver alguns sais inorgânicos, como os nitratos de prata e lítio, bem como o brometo de magnésio (BRACHT, 2011).

A acetonitrila é sintetizada principalmente pela amoxidação da acroleína, um processo de produção de nitrilas através do uso de amônia e oxigênio. A conversão da acroleína em acrilonitrila conta com uma série de reações secundárias que levam a formação de subprodutos. Dentre eles há a formação da acetonitrila que nas condições normais de reação são produzidas em quantidades muito pequenas tornando sua separação difícil e onerosa. A Equação 1 descreve uma das várias possíveis rotas de reação que gera a acetonitrila, na qual a acroleína (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O) é oxidada na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>) gerando acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) e água (BRACHT, 2011).

$$2C_{3}H_{4}O + O_{2} + 3NH_{3} \rightarrow 3CH_{3}CN + 4H_{2}O$$
 (1)

Segundo Bracht (2011) a produção de acetonitrila é facilitada quando a reação descrita na Equação 1 ocorre em fase vapor, a temperaturas entre 200°C e 350°C, e na presença de quantidades de amônia maiores do que aquelas geralmente utilizadas para a produção da acrilonitrila. Segundo Gouw e colaboradores (2003) o aumento da acetonitrila nas plumas de incêndios florestais aponta a queima da biomassa como uma fonte de emissão natural e ressalta sua possível aplicação como indicador dessa queima em estudos químicos atmosféricos.

A acetonitrila é um agente patogênico, sua toxicidade se dá por diversas vias de absorção. Sua ingestão causa como efeitos: convulsões, náusea ou vômito e acidose metabólica. É facilmente absorvida pelo trato respiratório e metabolizado pelo fígado, o que resulta na formação de cianeto e tiocianato, além da possível formação de ácido fórmico e formaldeído (BRACHT, 2011).

Dada a periculosidade das organonitrilas é importante que se desenvolva processos de tratamento mais eficientes uma vez que os métodos atuais apresentam serias limitações. O tratamento biológico, por exemplo, não é indicado a compostos tóxicos e voláteis que é o caso

de grande parte dos resíduos industriais de nitrilas. Já os tratamentos físico-químicos, como oxidação por peróxido de hidrogênio ou cloração alcalina, podem ser usados nesse tratamento. No entanto, seu alto custo e a possibilidade de gerar poluição secundária inviabilizam esse método (MANOLOV; KRISTINA; BENOIT, 2005).

A combustão térmica apresenta-se como uma alternativa ao tratamento da acetonitrila, uma vez que tem sido o tratamento mais utilizado para COVs, porém requer altas temperaturas de operação e possui baixa seletividade (ZHANG *et al.*, 2014). Para que ocorra a degradação completa são necessárias temperaturas superiores a 800 - 1200 °C levando a um consumo excessivo de combustível. Ela permite a formação de subprodutos pela combustão incompleta ou pela oxidação excessiva de átomos de nitrogênio, resultando no que se tornam poluentes secundários de óxidos de nitrogênio (NOx) e HCN, um composto mais tóxico que a própria acetonitrila. Tais características tornam esta abordagem pouco atraente (LIU *et al.*, 2018; XING *et al.*, 2020; EVERAERTA; BAEYENS, 2004).

Diferentes técnicas baseadas em condensação, adsorção, absorção, incineração térmica, degradação biológica e foto catálise podem ser usadas para a redução dos compostos nitrogenados (XING *et al.*, 2020). Porém, definir aquela capaz de realizar uma degradação eficiente da acetonitrila ainda se faz necessário para melhorar a qualidade do ar atmosférico. Portanto, a busca por novos processos ambientalmente adequados e econômicos se faz necessária para o desenvolvimento sustentável de nossa sociedade. Nesse contexto, surge a Oxidação Catalítica Seletiva (OCS) como uma opção interessante por sua viabilidade econômica e eficiência na degradação (LI; LI; YU, 2017; ZHANG *et al.*, 2014).

#### 2.2. Oxidação Catalítica Seletiva

Para que seja possível entender a OCS primeiro se faz necessário familiarizar-se com os princípios da catálise. A palavra catálise foi criada por Berzelius em 1836 para descrever uma melhora das reações químicas. Na catálise heterogênea as fases do catalisador e dos reagentes se diferem, por exemplo, uma reação que ocorre em fase gasosa é promovida por um catalisador sólido. Catalisadores são definidos como materiais capazes de mudar a taxa de reação sem sofrer alterações (FUNG, 2019).

A atividade catalítica não é uma propriedade universal e deve ser estimada apenas em relação a reação de interesse. Os catalisadores possuem composição e estruturas químicas variadas podendo ser ativos a uma ou a um amplo grupo de reações. Eles podem estar em sua forma elementar como catalisadores metálicos e carbono ativado, ou de diferentes compostos como óxidos, sulfatos, haletos, e ainda em formatos mais complexos como o caso dos metais ligados a compostos orgânicos ou poliatômicos (BORESKOV, 2003).

Em 1986, foi descoberto que na presença de catalisadores, a acetonitrila pode ser seletivamente oxidada na fase de vapor para o glicocenitrilo (hidroxiacetonitrilo) ou, na presença de água, para a glicolamida (hidroxiacetamida). Desde então, a oxidação catalítica tem sido cada vez mais estudada para aumentar a obtenção de produtos desejados de oxidação parcial (HU *et al.*, 2015).

O desenvolvimento da oxidação catalítica seletiva se baseia nos princípios da catálise segundo os quais os catalisadores são utilizados para abaixar a energia de ativação da reação e proporcionar maior seletividade (XING *et al.*, 2020). A oxidação catalítica é uma das técnicas mais eficaz e economicamente mais viável para a degradação de organonitrilas em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> como produtos finais. Diferentemente da condensação ou adsorção que se limita a transferir o poluente para outra fase, a oxidação catalítica visa sua degradação em produtos menos nocivos (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016).

A oxidação catalítica é um processo termicamente mais eficiente do que os demais processos não catalíticos de combustão térmica. Devido à necessidade de temperaturas operacionais menores a sua demanda de combustível também é reduzida, dessa forma os custos com combustível são mais baixos. Ela também pode ser usada para fluxos de efluentes diluídos de COV (<1%). Um dos principais desafios da oxidação catalítica é a seleção dos catalisadores apropriados a partir do grande número de catalisadores disponíveis (KAMAL; RAZZAK; HOSSAIN, 2016).

No esforço para identificar quais catalisadores são mais adequados para a incineração e catálise de materiais nitrogenados, diversos estudos foram desenvolvidos. Zhang e colaboradores (2015) investigaram uma série de materiais mesoporosos modificados com metais como (Cu, Co, Fe, Pt)-SBA-15, Cu-SBA-16 e Cu-KIT-6 na combustão catalítica seletiva (CCS) da acrilonitrila. Utilizando o método da impregnação, notaram que os cátions metálicos eram as principais espécies sobre os catalisadores (Cu, Co, Fe)-SBA-15. CuO foi largamente formado sobre Cu-SBA-16 e Cu-KIT-6, enquanto partículas metálicas de Pt

constituíram as principais espécies em Pt-SBA-15. E concluíram que o Cu-SBA-15 exibiu a melhor conversão associada à formação preferencial de  $N_2$ , devido à sua maior abertura de poros, facilitando bastante a dispersão do cobre.

Em outro trabalho, Zhang e colaboradores (2014) avaliaram catalisadores de metais de transição (Cu, Co, Fe, V, Mn) e metais nobres (Pd, Ag, Pt) no suporte SBA-15 para a combustão catalítica da acetonitrila. Observaram que além do produto de interesse, o N<sub>2</sub>, outros subprodutos foram formados (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CO). Além disso, investigaram as atividades do Cu apoiado em diferentes suportes (SBA-15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>) e observaram que a SBA-15 apresentou os melhores resultados. De maneira geral o maior rendimento de N<sub>2</sub> e maior atividade foi observado para Cu-SBA-15; o subproduto de NH<sub>3</sub> foi observado apenas para Fe-SBA-15; NOx e N<sub>2</sub>O foram os principais produtos sobre (Co, Pt)-SBA-15. E concluíram que os diferentes comportamentos catalíticos estavam correlacionados com as propriedades físico-químicas especiais das espécies metálicas.

Nanba e colaboradores (2005) investigaram a combustão catalítica da acrilonitrila sobre catalisadores de Cu-ZSM-5 com diferentes quantidades de Cu, preparados por troca iônica em solução aquosa. Perceberam que altas seletividades foram obtidas quanto maior a quantidade de cobre. Eles ainda avaliaram a grande formação de N<sub>2</sub> às formas iônicas e aos óxidos dispersos na zeólita concluindo que provavelmente o sítio ativo Cu<sup>2+</sup> quadrado-planar, que pode ser reversivelmente reduzido e oxidado, foi o responsável pelos resultados observados.

Liu e colaboradores (2018) avaliaram uma série de estruturas microporosos modificados de Cu-(ZSM-5, Beta, MCM-22, MCM-49 e Y) preparados por impregnação úmida com o Cu em 5% em massa, para combustão catalítica seletiva de acrilonitrila (CCS/C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN). Em seu estudo sugeriram que o cátion isolado de cobre atuou como centro ativo. Observaram ainda, que redução da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poderia aumentar a capacidade de troca iônica e, consequentemente, o comportamento catalítico da zeólita. Também concluíram que Cu-ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 26) por possuir maior quantidade de Cu e capacidade redox, apresentou o melhor resultado, sendo o íon Cu<sup>2+</sup> apontado como responsável pelo bom comportamento catalítico.

Xing e colaboradores (2020) investigaram zeólitas modificados com Cu-(ZSM-5, MOR, MCM-22, Hβ e SAPO-34) preparados pelo método de impregnação para avaliar

oxidação catalítica seletiva da n-butilamina. No seu trabalho concluíram que o tipo de zeólita utilizado impacta significativamente nas espécies presentes e na dispersão de Cu, afetando as propriedades redox dos catalisadores. Entre todos os catalisadores estudados, o Cu-ZSM-5 exibiu a melhor atividade e formação preferencial de N<sub>2</sub> que foi atribuído à alta dispersão de cobre e espécies isoladas de Cu<sup>2+</sup>.

Dentre os vários catalisadores avaliados na oxidação catalítica seletiva, os sistemas mais estudados nessa reação têm sido os materiais zeolíticos que, por sua vez, também foram tema do presente estudo (FERREIRA *et al.*, 2007).

#### 2.3. Zeólita

As zeólitas têm se destacado dentre os catalisadores por suas propriedades características, tais como, acidez ajustável, tamanho de poro, possibilidade de inserir metais adicionais em sua estrutura (LIMA *et al.*, 2019). Suas aplicações são bastante variadas podendo ser utilizadas tanto no craqueamento catalítico das indústrias petroquímicas quanto em processos sustentáveis nos campos de energia renovável, conversão de biomassa, redução da poluição do ar e purificação de água, por exemplo. Isso faz das zeólitas potenciais candidatas a solução para questões de sustentabilidade em nossa sociedade (LI; LI; YU, 2017).

Em 1756, a descoberta da estilbita pelo mineralogista sueco Axel Frederick Consted possibilitou posteriormente o reconhecimento das zeólitas. Em 1845, Breck apontou os silicatos hidratados de alumínio no solo como os responsáveis pela troca iônica. Weigel e Steinholf, em 1925, foram os primeiros a concluir que as zeólitas tem propriedades seletivas ao observarem que a zeólita chabazita absorvia preferencialmente as moléculas orgânicas menores. O conceito de peneiras moleculares, muito importante ao estudo de zeólita, foi criado em 1932 por McBain. Nas décadas de 40 e 50 as pesquisas sobre zeólita foram, enfim, impulsionadas. Sua utilização se deu pela primeira vez em 1962 em processos de craqueamento de petróleo (SANTOS, 2018; LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos constituídos por tetraedros de silício e alumínio ligados entre si pelos átomos de oxigênio em vértices compartilhados. A combinação dos tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, forma um retículo cristalino de empacotamento

compacto com interstícios em seu interior, denominados canais. Neste retículo encontram-se cargas negativas provenientes do tetraedro de alumínio [AlO<sub>4</sub>]<sup>-5</sup> e tetraedro de silício [SiO<sub>4</sub>]<sup>-4</sup>, neutralizadas por cátions de compensação que permitem a troca iônica com moléculas e íons capazes de penetrar nos canais da zeólita (CALDEIRA, 2013).

Os possíveis arranjos dos poliedros são responsáveis pelo complexo sistema de canais que por sua vez, definem a estrutura originando os diversos tipos de zeólita. A seletividade a difusão das moléculas no interior das zeólita origina-se a partir da estrutura e dimensão de canais, que por sua vez, é capaz de informar ainda sobre a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. Os sistemas de canais tridimensionais permitem maior mobilidade o que reduz a possibilidade de bloqueio dos canais (CALDEIRA, 2013; LI; LI; YU, 2017).

O vasto sistema de microporos presentes na zeólita são distribuídos de maneira ordenada e suas dimensões moleculares restringem o acesso aos seus sítios ativos. As moléculas parcialmente isoladas possibilitam que haja seletividade ao reagente, produto ou ao estado de transição que lhes confere uma grande superfície interna. Outras características de interesse das zeólitas são sua capacidade de adsorção e de troca iônica, controle da acidez por manipulação a razão Si/Al e alta estabilidade hidrotérmica (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

A Equação 2 descreve a fórmula estrutural de uma zeólita. Ela se baseia na cela unitária cristalográfica, ou seja, menor unidade representativa da estrutura (CALDEIRA, 2013).

$$M_{\frac{x}{n}}(AlO_2)_x(SiO_2)_y.wH_2O$$
(2)

n: valência do cátion M.

w: número de moléculas de água por cela unitária.

x+y: número total de tetraedros  $SiO_4^-$  e  $AlO_4^-$  por malha elementar.

y/x: razão atômica Si/Al ela assume valor  $\geq 1$ , pois os Al<sup>3+</sup> não podem ocupar sítios adjacentes segundo a Regra de Löwenstein.

Uma das principais características das zeólitas é apresentar tamanhos de poros distintos em função da quantidade e do arranjo que os tetraedros assumem. Diversos tipos de estruturas zeolíticas naturais ou sintéticas já foram identificadas, cada uma recebeu um código de três letras da *International Zeolite Association* (IZA) (LI; LI; YU, 2017).

A eficiência das zeólitas ocorre devido aos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades que levam a aproximação forçada entre as moléculas reagentes e a redução da energia de ativação, característica da catálise. (LUNA; SCHUCHARDT, 2001)

O tamanho dos poros permite ainda que eles sejam classificados como mostra a Tabela 1 que relaciona o diâmetro do poro com o seu nome e símbolo, dimensionalidade e maior molécula adsorvida (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

tamanho do	diâmetro do	nome comum	símbolo	dimensionalidade
microporo	poro/Å		estrutural	*
pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3
médio	5,3 × 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3
	3,9 × 6,3	AlPO-11	AEL	1
	5,5 × 6,2	ZSM-12	MTW	1
grande	7,3	AlPO-5	AFI	1
	7,4	zéolita X, Y	FAU	3
	~6 × ~7	zeólita β	BEA	3
supergrande	7,9 × 8,7	AlPO-8	AET	1
	12,1	VPI-5	VFI	1
	13,2 × 4,0	cloverita	CLO	3
mesoporoso	15-100	MCM-41		1

**Tabela 1.** Características dos poros de algumas peneiras moleculares (adaptado LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

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

De acordo com Tabela 1, a dimensionalidade das zeólitas as classifica enquanto unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. Nas quais, unidimensional representa canais contínuos sem interceptação, bidimensional apresentam canais que se cruzam em dois eixos e tridimensional o cruzamento em três eixos dos canais (CALDEIRA, 2013).

Dentre inúmeras zeólitas existentes, a ZSM-5 e Beta tem apresentado resultados particularmente promissores por suas características estruturais e propriedades particulares.

#### 2.3.1. Zeólita ZSM-5

Descrita pela primeira vez em 1978 a zeólita ZSM-5 possui estrutura do tipo MFI, caracterizada pela grande quantidade de sílica presente. Sua seletividade aos reagentes é decorrente da forma única de sua rede de canais (PERON, 2019).

Sua estrutura é formada por unidades compostas por oito anéis de cinco tetraedros que combinados formam lâminas que ao se ligarem formam a estrutura tridimensional dessa zeólita com simetria ortorrômbica. Ela pode ser determinada usando raios X de construção de modelo, cristal único e pó. (YU *et al.*, 2016).

Os microporos são formados por dois sistemas de canais elípticos que se interceptam sendo um deles senoidal com aproximadamente 5,6 Å x 5,4 Å, paralelo a direção [100], e outro retilíneo com seção de 5,1 Å x 5,7 Å, paralelo a direção [010], como indicado Figura 1 (PERGHER *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2018).



Figura 1. Estrutura da zeólita ZSM-5 (PERGHER et al., 2005).

Diferentes razões Si/Al levam a alterações na composição da zeólita que também altera suas aplicações. A capacidade de troca iônica, atividade catalítica e características hidrofóbicas são alguns exemplos de propriedades dependentes dessa razão. De maneira semelhante, o arranjo estrutural é capaz de afetar o padrão de difração de raios X, tamanho e volume dos poros, densidade da estrutura e índice de refração (PERON, 2019).

Por possuírem propriedades catalíticas incomuns e alta estabilidade térmica, a zeólita ZSM-5 é usada em processos de conversão de metanol em gasolina, desparafinação de destilados e interconversão de compostos aromáticos. Por possuir hidrofobicidade incomum

pode ser aplicada na separação de hidrocarbonetos de compostos polares, como a água e os álcoois (LEE *et al.*, 2018).

#### 2.3.2. Zeólita Beta

A zeólita Beta possui estrutura do tipo BEA e foi sintetizada pela primeira vez por Wadlinger e colaboradores (1967). No entanto, a determinação de sua estrutura ocorreu anos depois devido a sua alta complexidade. Ela possui elevada razão Si/Al e foi a primeira a ser sintetizada utilizando compostos orgânicos no gel de síntese (CARVALHO, 2012).

Sua estrutura é formada pelo intercrescimento dos polimorfos A, B e possivelmente um terceiro polimorfo, C, derivado da união entre A e B. Devido as falhas estruturais dos cristais da zeólita Beta, pela periodicidade de organização de seus polimorfos em sua estrutura, os cristais da BEA mostram espalhamento difuso forte nos padrões de difração. (GIES; MARLER, 2016). Na Figura 2, são apresentadas as perspectivas dos polimorfos A, B e C.

**Figura 2**. Perspectivas dos polimorfos A, B e C da zeólita Beta (PERGHER *et al.*, 2005).



A zeólita Beta possui sistemas de poros tridimensionais com 12 anéis como aberturas constritivas mínimas (GIES; MARLER, 2016). Os canais se interceptam em três dimensões, sendo dois canais ortogonais lineares, perpendiculares a direção [001] com abertura de aproximadamente 7,7 Å x 6,6 Å. E outro sistema de canais sinusoidal

perpendiculares a direção [100] com abertura de aproximadamente 5,6 Å x 5,6 Å (CALDEIRA, 2013).

A zeólita Beta possui dentre suas propriedades: alta área específica, estabilidade térmica e acidez características das zeólita. Ela pode ser desativada por depósitos de coque que envenenam os sítios ativos ou obstruem o acesso ao sistema microporoso de canais (CARVALHO, 2012). Atualmente tem sido extensivamente estudada devido à sua alta atividade de hidro isomerização e sua boa estabilidade térmica e hidrotérmica (AL-EID *et al.*, 2019).

#### 2.4. Uso de metais na catálise

O uso de metais em catálise é uma prática bastante usual. Em especial os catalisadores de metais nobres são notadamente ativos na oxidação catalítica de compostos nitrogenados a baixas temperaturas. Porém, apresentam menor seletividade em temperaturas mais altas, alto custo e baixa estabilidade especialmente na presença de Cl<sub>2</sub> e HCl, que podem ser produzidos na oxidação de COVs, limitando sua aplicação (SJO<sup>•</sup>VALL *et al.*, 2006; EVERAERT; BAEYEN, 2004).

Os metais de transição são aplicados em uma ampla variedade de processos industriais como refino de petróleo, controle de emissão de gases de exaustão, produção de combustíveis renováveis e na purificação de gases. Os óxidos de metais de transição geralmente apresentam baixo desempenho na oxidação de COV. Para evitar uma baixa eficiência catalítica em decorrência da baixa estabilidade térmica e perda da área superficial os catalisadores metálicos são muitas vezes dispersos em suportes catalíticos de elevada área específica. A escolha cuidadosa dos metais e dos suportes melhoram a atividade, seletividade e a vida útil dos catalisadores, pela incorporação de funções adicionais do suporte catalítico (K. EVERAERT, J. BAEYEN 2004; SILVA, 2018). Sjoïvall e colaboradores (2006) investigaram diversas misturas de óxido de metal para a redução catalítica seletiva de NOx com amônia, e concluíram que o catalisador é ativo em 350 - 450 °C, porém em temperaturas mais altas perde seletividade devido à oxidação da amônia.

Retomando a estrutura dos alumino silicatos, o desbalanceamento dos números de oxidação dos átomos do tetraedro, faz com que possuam carga negativa que podem ser

compensadas por cátions trocáveis. Dessa forma, é possível introduzir espécies catiônicas de metais por um simples processo de troca iônica. As zeólitas adsorvem os cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico atuando como matrizes hospedeiras. Assim sendo, podem encapsular e estabilizar clusters metálicos ou nanopartículas, formando materiais multifuncionais com propriedades superiores (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Catalisadores zeolíticos têm sido desenvolvidos para aplicação em faixa de temperatura mais ampla, chegando a cerca de 600 °C. Entre estes, o cobre intercambiado em zeólita tem sido amplamente estudado apresentando bons resultados na oxidação catalítica de compostos nitrogenados. A zeólita Beta possui sistema de poros mais abertos que a ZSM-5 o que deve aumentar a difusão do reagente. Considerando uma mesma razão Si/Al, os sítios da zeólita BEA e MFI têm uma resistência ácida muito semelhante (NANBA *et al.*, 2005; SJO'VALL *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2015).

Catalisadores compostos por metais de transição suportados nas zeólitas são em sua maioria bifuncionais, ou seja, tem a presença de sítios ativos metálicos e sítios ácidos intrínsecos a zeólita. Sua aplicabilidade na degradação de compostos orgânicos voláteis ilustra o potencial para a catálise ambiental (SCHMAL, 2011).

#### 2.5. Catalisadores

#### 2.5.1. Zeólitas ZSM-5 e Beta modificadas com cobre

Catalisadores contendo íons de cobre trocados em o zeólita estão atraindo muita atenção devido a sua eficiência em reações catalíticas de óxidos de nitrogênio (NOx). Desde sua invenção por Iwamotoetal e Heldeta o papel e a natureza dos sítios de cobre no ZSM-5 têm sido amplamente pesquisados. O Cu-ZSM-5 preparado através do procedimento de troca iônica tem se destacado por sua atividade (LI *et al.*, 2019).

Alguns autores atribuíram a atividade catalítica do Cu-ZSM5 às espécies de cobre presentes nessa zeólita. Uma vez que podem se apresentar como cátions compensadores de carga ou íons dispersos e isolados. O método de preparo dos catalisadores influencia na formação de espécies de cobre podendo ser formadas espécies isoladas ou multinucleares nas cavidades zeolíticas. Em catalisadores de Cu-ZSM-5 preparados por troca iônica, ao menos três espécies são descritas na literatura (i) Cátions Cu<sup>2+</sup> isolados nos canais da zeólita capazes de interagir com o alumínio estrutural (ii) espécies multinucleares do tipo (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup> formadas pela hidrólise parcial dos ânions isolados compensando cargas nos canais da zeólita e (iii) partículas de oxido de cobre (CuO) sobre a superfície externa dos cristais da zeólita (SILVA, 2008).

Nanba e colaboradores (2005) investigaram a combustão catalítica da acrilonitrila sobre catalisadores de Cu-ZSM-5 preparados por troca iônica com diferentes quantidades do metal. Eles observaram alta atividade e seletividade na oxidação catalítica seletiva da acrilonitrila. Constataram a existência de espécies de CuO, três formas de íons de Cu<sup>2+</sup> isolados (quadrado-plano, quadrado-piramidal e distorcido-piramidal quadrado) e espécies de Cu<sup>+</sup>, as quais foram oxidadas a Cu<sup>2+</sup> em torno de 300 °C. Diante disso, atribuíram a alta seletividade atingida pela reação ao Cu<sup>2+</sup> quadrado-planar.

Rutkowska e colaboradores (2015) estudaram a síntese e a atividade catalítica da (Fe, Cu e Co)-Beta na decomposição de N<sub>2</sub>O. As zeólitas foram preparadas pelo método convencional do gel, e pelo método livre de mesotemplate. Neste método, as nanopartículas Beta são agregadas sob condições ácidas com a formação de material micro-mesoporoso. Ambas as séries Beta e Beta/meso foram preparadas com Fe, Cu e Co pelo método de troca iônica e aplicadas na decomposição de N<sub>2</sub>O. Seu estudo evidenciou que o catalisador Cu-Beta foi o mais ativo no processo de decomposição de N<sub>2</sub>O realizado em atmosfera de gás inerte.

Muitos fatores podem influenciar na estabilidade dos catalisadores de zeólita trocados com íons. Zeólitas como Beta, Mordenita e ZSM-5 apresentam resultados promissores, mas diferem quanto à estabilidade perante ao envelhecimento hidrotérmico. A escolha e quantidade de metal também exerce influência na estabilidade do catalisador. Nesse contexto, Wilken e colaboradores (2012) investigaram o mecanismo de envelhecimento hidrotérmico da zeólita Cu-Beta para a redução catalítica seletiva de amônia. Os catalisadores foram preparados por troca iônica e após o envelhecimento hidrotérmico, verificaram que a produção de N<sub>2</sub>O a baixa temperatura diminuiu, enquanto em alta temperatura aumentou. Como haviam observado uma diminuição nos sítios de Cu<sup>+</sup> e um simultâneo aumento de sítios de Cu<sup>2+</sup>, concluíram que a produção de N<sub>2</sub>O a baixa temperatura com as espécies de Cu<sup>2+</sup>.

#### 2.5.2. Zeólitas ZSM-5 e Beta modificadas com cobalto

As zeólitas contendo cobalto estão se tornando alvo frequente de pesquisas. Diversos métodos vêm sendo aplicados na sua preparação como a troca iônica de estado sólido, impregnação, síntese hidrotérmica de zeólitas com íons de cobalto em suas estruturas e uma combinação de troca iônica úmida e impregnação (RABELO; BATISTA, 2016).

O método de preparação do catalisador influencia na atividade catalítica bem como os tipos da zeólita e do cátion, e a hidrólise durante o processo de troca. Esses fatores em conjuntos irão influenciar os efeitos de ligantes incomuns em torno de um cátion intercambiado, bem como a natureza química e a localização final dos sítios (CRUZ; MASCARENHAS; ANDRADE, 1997).

Em seu estudo sobre a oxidação parcial do metano em metanol, Krisnandi e colaboradores (2015) compararam atividades catalíticas de quatro tipos de zeólitos Co-ZSM-5 para observar o efeito do tamanho dos poros e das espécies de cobalto na reação. Foram utilizadas estruturas microporosa e hierárquica de ZSM-5, e o preparo foi realizado por impregnação e troca iônica. Concluíram que, embora, oxidação tenha sido seletiva para as quatro zeólitas ZSM-5, o Co-ZSM-5 hierárquico mostrou a maior conversão, bem como o método de impregnação se mostrou mais ativo que o preparo por troca iônica, o que é um resultado bastante relevante sobre o impacto do preparo dos catalisadores sobre os resultados obtidos.

Acredita-se que as zeólita com cátions de cobalto podem conter pelo menos dois tipos diferentes de espécies de cobalto em posições de troca iônica na ZSM-5. Sendo como partículas de óxido de cobalto nos canais de zeólita ou sobre a superfície externa dos microcristais de zeólita quando as amostras são aquecidas em uma atmosfera oxidante. Estas espécies de cobalto podem exibir diferentes propriedades catalíticas magnéticas (PIERELLA *et al.*, 2008).

Pierella e colaboradores (2008) estudaram a atividade catalítica e magnética de Co-ZSM-5 através da oxidação catalítica seletiva do estireno com peróxido de hidrogênio. A reação de estireno ocorreu com catalisadores preparados por diferentes métodos e observaram um aumento da conversão sobre as amostras preparadas por troca iônica em comparação com as preparadas pelo método de impregnação.

Sazama e colaboradores (2016) estudaram a eficiência dos catalisadores (Cu, Fe e Co)-Beta para a redução catalítica seletiva de NO<sub>x</sub>. Em seu estudo e constataram que zeólitas ricas em Al sem estar relacionada com uma alta concentração de íons de metais de transição não resultou em aumento da concentração. A estrutura rica em alumínio porta um ligante de oxigênio extra-estrutural (M/M-oxo, onde M = Cu, Co, Fe) e fornece taxas de reação 3 a 12 vezes mais altas para a redução catalítica de NOx. Em especial, observaram que o Co-Beta rico em alumínio se mostrou capaz de trocar uma grande quantidade de um complexo hexaquo divalente  $[Co(II)(H_2O)_6]^{2+}$ , formando uma alta concentração de sítios de Co-oxo altamente ativos.

Biturini, Santos e Batista (2018) estudaram a influência dos gases de alimentação na decomposição de N<sub>2</sub>O sobre catalisadores de cobre e ferro intercambiados nas zeólita ZSM-5 e Beta. Em seu estudo verificaram a presença de espécies oxo dinucleares de Co e espécies isoladas e oligoméricas de Fe<sup>3+</sup> foram responsáveis por compensar a carga negativa das zeólita. Assim como partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram encontradas na superfície do catalisador. Concluíram que catalisadores de cobalto foram mais ativos na decomposição e estáveis na avaliação de gases de coalimentação quando comparados aos catalisadores de ferro.

#### 2.5.3. Zeólitas ZSM-5 e Beta modificadas com ferro

No final da década de 1960, estima-se que foram preparadas e caracterizadas as primeiras zeólita trocadas com ferro. Desde então diversas aplicações foram estudadas como a decomposição do óxido nitroso e atuação como catalisador redox para a oxidação do benzeno em fenol além da oxidação seletiva do metano. Diferenças consideráveis foram observadas com base no tipo de espécies de ferro formadas, dependendo sutilmente das condições iniciais de formação do material trocado (MA *et al.*, 2019).

Delahay e colaboradores (2005) investigaram a redução catalítica seletiva do NO com amônia em Fe-ZSM-5 preparados por sublimação de FeCl<sub>3</sub> em ar, ancoragem de ligante de Fe-acetilacetonato e troca iônica. Concluíram que o método de sublimação leva aos

catalisadores mais ativos. No entanto, não são aplicáveis do ponto de vista industrial, a introdução de ferro na estrutura do ZSM-5 pelo método de ancoragem pareceu ser a alternativa mais atraente.

Em relação a topologia da zeólita, alguns estudos apontam o Fe-Beta como o catalisador mais seletivo comparado a demais zeólitas comerciais, com razões similares de Si/Al, para a decomposição de N<sub>2</sub>O, exibindo atividade superior comparada a Fe-ZSM-5. (BITURINI; SANTOS; BATISTA, 2018). Rahkamaa-Tolonen e colaboradores (2005 *apud* WILKEN *et al.*, 2012) relataram que usando ferro como um íon trocado leva a uma estabilidade maior que Cu ou Ag para um catalisador do tipo Beta.

Acredita-se que ferro intercambiado na zeólita se reduz de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  e a redução de  $Fe^{2+}$  para ferro metálico ocorrerá a altas temperaturas acima de 1000 °C. Uma razão molar de H<sub>2</sub>/Fe menor que 0,5 aponta que os íons de ferro intercambiados na amostra estão na forma de  $Fe^{3+}$  e durante a análise de Redução de Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>) se reduzem a  $Fe^{2+}$ . Para o caso de amostras com presença de óxido  $Fe_2O_3$  ocorre em duas etapas como foi observado por diferentes autores (SILVA, 2008).

Chen e colaboradores (2011) estudaram a decomposição de oxido nitroso sobre Fe-Beta preparado por troca iônica. Seus resultados apontaram que: (i) a atividade catalítica da zeólita Beta sem modificação foi significativamente promovida via troca iônica; (ii) não foi observado aumento adicional na atividade de decomposição de N<sub>2</sub>O em amostras de Fe/Beta com teores de ferro superiores a 1%.

#### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores de cobre, cobalto e ferro intercambiados nas zeólita ZSM-5 e BETA foram preparados empregando-se o método da troca iônica. Como material de partida foram utilizadas as zeólitas Na-ZSM-5 comercial (Alsi-PENTA, SN-27, Si/Al = 12,5) e NH<sub>4</sub>-Beta comercial (TRICAT) com relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 24.

Os catalisadores foram preparados por três trocas iônicas consecutivas. Para as trocas foram preparadas três soluções 0,1 (mol/L) de nitrato de cobre II (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), nitrato de cobalto II (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e nitrato de ferro III (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O). Para realizar as trocas iônicas foi utilizada uma razão de 50 mL de solução/g de zeólita, cada troca ocorreu à temperatura ambiente, sob agitação por um período de 12 h. Após a etapa de agitação, a mistura foi filtrada e o sólido retido foi seco em estufa à 110 °C por 2 horas. Este procedimento foi realizado por três vezes consecutivas. Após a realização das três trocas iônicas os catalisadores foram submetidos à calcinação em mufla a 650 °C por 2h. A Figura 3 apresenta o esquema simplificado de preparo dos catalisadores.



Figura 3. Esquema simplificado de preparo dos catalisadores por troca iônica.

#### 3.2. Caracterizações dos Catalisadores

Os catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co, Fe)-Beta foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP-H<sub>2</sub>), dessorção de acetonitrila a temperatura programada (DTP-CH<sub>3</sub>CN) e espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV–Vis).

#### 3.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X permite a identificação dos constituintes cristalinos podendo ser usado para a avaliação do grau de cristalinidade e tamanho do cristal. A natureza regular das redes cristalinas juntamente com a característica dos raios X de se difratarem em fase, sem alteração de comprimento de onda após incidirem sobre os planos cristalinos conforme um ângulo específico (CALDERANO; DUARTE; GREGORIS, 2017).

O método consiste na deposição de uma fina película de amostra sobre uma lâmina de vidro de superfície plana, que é submetida à irradiação por raios X em uma ampla faixa de ângulos de incidência. O fenômeno da difração ocorre quando uma fonte de radiação emite um feixe de raios que incide com uma variação angular, no plano cristalino. As reflexões produzidas pelo arranjo dos átomos na rede cristalina são captadas em um detector e representadas em um gráfico, o difratograma de raios X. No gráfico estão relacionadas a intensidade da difração dos raios emitidos com o ângulo de incidência da radiação. Cada espécie apresenta um padrão específico, que marca sua identidade. Portanto, a comparação dos picos no difratograma permite a identificação dos constituintes cristalinos presentes em uma mistura de materiais (CALDERANO; DUARTE; GREGORIS, 2017).

A difração de raios X é uma importante ferramenta de caracterização de zeólitas, pois permite examinar as fases zeolíticas presentes em uma dada amostra (MEDEIROS-COSTA, *et al.*, 2019). A técnica de difração de raios X foi utilizada para verificar a formação da estrutura dos catalisadores estudados.

As análises foram realizadas no laboratório de reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei no Campus Alto Paraopeba. O método aplicado na realização da análise foi o método de método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600) com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação CuK $\alpha$ . A velocidade utilizada no goniômetro foi 2° (2 $\theta$ ).min<sup>-1</sup> com variação do ângulo na faixa de 5° a 80° (2 $\theta$ ). Os difratogramas foram analisados por meio de comparação com o banco de dados XPERT ou artigo científico de Athayde e colaboradores (2016).

O uso da equação de Scherrer para a determinação do tamanho de cristais na catálise heterogênea está se tornando cada vez mais comum na literatura (HARGREAVES, 2016). Fazendo-se as devidas considerações a equação foi utilizada neste estudo para determinar o tamanho médio dos cristais dos catalisadores de (Cu, Co e Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)-Beta, como observado na Equação 3.

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

Onde:

 $\lambda$  = comprimento de onda da fonte de raios X aplicada ( $\lambda$  = CuK $\alpha$  = 0,154 nm);

 $\beta$  = largura da reflexão, medida à meia altura do pico de maior intensidade;

K = a constante de forma. Ao considerar uma geometria esférica K assume o valor de 0,9;

 $(2\theta), \theta =$ ângulo de Bragg

#### **3.2.2.** Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>)

O método de caracterização por redução com hidrogênio à temperatura programada consiste na medida do consumo de hidrogênio, o qual atua como gás redutor, à medida que a amostra de catalisador é submetida a uma variação controlada de temperatura. O consumo de hidrogênio é uma função da temperatura e proporcional à quantidade de óxido na amostra de catalisador que sofre redução (CORDEIRO, 2016).

As análises de redução à temperatura programada (RTP) tem sua importância justificada no impacto que a redutibilidade dos catalisadores tem no desempenho catalítico.

Além disso, auxiliam na verificação de fases ativas e redutíveis, bem como na estabilidade térmica da amostra. A análise dos resultados do  $RTP-H_2$  permite que seja verificada a temperatura máxima de redução do material, bem como, o consumo total de hidrogênio (ROSSET, 2017; MENDES, 2012).

As análises de redução de hidrogênio a temperatura programa foram realizadas no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei no Campus Alto Paraopeba. Utilizou-se um equipamento SAMP3 fabricado pela Termolab Equipamentos Ltda. Em cada análise foi aplicada sobre a amostra um fluxo 30 mL/min de uma mistura gasosa com uma razão de 2% de H<sub>2</sub>/Ar que foi aquecida da temperatura ambiente até 1000 °C. Esta análise permitiu identificar as espécies presentes no catalisador e bem como suas temperaturas de redução.

#### 3.2.3. Dessorção de acetonitrila a Temperatura Programada (DTP-CH<sub>3</sub>CN)

A técnica de dessorção a temperatura programada (DTP) pode ser utilizada como uma ferramenta para a determinação da energia de dessorção de moléculas adsorvidas em superfície. Ela ainda permite obter informações sobre as energias de interação e adsorção. O método consiste em aquecer a uma taxa controlada uma superfície coberta de adsorvido. A pressão parcial das espécies dessorventes na frente da superfície versus a temperatura é registrada na forma de um gráfico no qual os estados de ligação individuais resultam em diferentes picos. A análise desses picos permite a obtenção de informações sobre a cinética de dessorção (ENGELHART *et al.*, 2016).

As análises de DTP-CH<sub>3</sub>CN foram realizadas no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei no Campus Alto Paraopeba. Utilizou-se um equipamento SAMP3 fabricado pela Termolab Equipamentos Ltda no qual a amostra foi acondicionada em leito de lã de quartzo, em reator tipo "U". Em cada análise foi aplicada sobre a amostra um fluxo 30 mL/min de uma mistura de 2,8% v/v de CH<sub>3</sub>CN em gás hélio aquecido da temperatura ambiente até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/min. Quanto as amostras dos catalisadores utilizadas nessa caracterização foram fixadas a quantidade de metal em 8,6 mg, dessa forma as massas variaram com base no teor de metal presente em cada amostra. Portanto, foram

usadas 100 mg de Cu-ZSM-5, 43 mg de Cu-Beta, 165 mg de Fe-ZSM-5, 118 mg de Fe-Beta e 149 mg de Co-(ZSM-5 e Beta), para a análise de DTP-CH<sub>3</sub>CN e testes catalíticos.

# 3.2.4. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV–Vis)

A espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível é uma técnica de caracterização ótica da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) (DRS UV–Vis) que se baseia na excitação necessária para que ocorra a transição de elétrons entre orbitais moleculares. Essas transições ocorrem devido a absorção da radiação ultravioleta ou visível, na qual, os elétrons de valência passam do estado de mais baixa energia (fundamental) para o estado de mais alta energia (excitado). Os comprimentos de onda  $\lambda$  das bandas podem ser relacionados com os tipos de ligações das espécies em estudo, uma vez que a absorção da radiação resulta da excitação dos elétrons participantes da ligação química (SCHMAL, 2011).

As transições associadas aos centros que envolvem metais possuem elétrons em orbitais d parcialmente ocupadas (da primeira e segunda série de transição), que são denominadas transições d-d e acontecem na faixa do visível. Estes metais estão presentes na composição de diversos catalisadores, logo conhecer os estados de oxidação e a geometria de coordenação é fundamental no entendimento das propriedades e desempenho de um catalisador. O espectro de DRS UV–Vis fornece informações sobre as espécies presentes que constituem o catalisador. A área específica dos catalisadores com metais causa espalhamento de luz que gera perturbação nos espectros, que permite analisar as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores (SCHMAL, 2011; ALVES, 2001).

As análises de DRS UV–Vis foram realizadas na Universidade Federal de Minas Gerais em um espectrômetro UV–Vis (Shimadzu UV 2700) com dados coletados no modo refletância difusa. Antes da análise, as amostras foram secas em 120 °C por 2 h, para remover moléculas de água, bem como grupos OH. O sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) foi utilizado como material de referência durante a análise.

#### 3.2.5. Fluorescência de raios X (FRX)

O método de caracterização por fluorescência de raios X permite analisar a composição química dos catalisadores se baseando na medida das intensidades dos raios X de energia característica emitidos, sua especificidade permite identificar a espécie atômica, bem como, sua quantidade. Para tanto, são utilizadas radiações eletromagnéticas de energia adequada induzindo transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos. Nesse processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto a intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra (SILVA, 2017; COSTA 2017).

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

#### **3.3.** Testes Catalíticos

As reações de oxidação catalítica seletiva da acetonitrila para a avaliação dos catalisadores (Cu, Co ou Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co ou Fe)-BETA foram realizadas em uma unidade multipropósito localizada Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São João del Rei no Campus Alto Paraopeba.

Os testes foram conduzidos em fase gasosa em um reator de quartzo tipo "U" (h=150 mm e  $\emptyset$ =10 mm) no qual foi acondicionado um leito de lã de quartzo sobre o qual foi depositada a massa de amostra de catalisador contendo 8,6 mg de metal. Durante os testes o reator operou a pressão atmosférica, enquanto a temperatura da reação foi variada em 50 °C, a partir de 100 °C até 600 °C. Sobre as amostras incidiu um fluxo contínuo de alimentação de 40 mL/min de uma mistura gasosa contendo entre 2,8% v/v de CH<sub>3</sub>CN em ar sintético.

O reator foi acoplado em linha a um espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T da empresa Pfeiffer Vacuum, para análise dos produtos e subprodutos da reação: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN e CO<sub>2</sub>.
A conversão de CH<sub>3</sub>CN foi calculada através da Equação 4, em que CH<sub>3</sub>CN<sub>(entra)</sub> é dado pela corrente do reagente na entrada do reator e CH<sub>3</sub>CN<sub>(sai)</sub> a corrente de saída do reator após ter ocorrido a reação.

$$Conversão (\%) = \frac{CH_3 CN_{entra} - CH_3 CN_{sai}}{CH_3 CN_{entra}}.100$$
(4)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização e avaliação na reação de oxidação catalítica seletiva dos catalisadores de cobre, cobalto e ferro trocados nas zeólita ZSM-5 e Beta foram descritos ao longo desta seção.

#### 4.1. Caracterização dos Catalisadores

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados de difratometria de raios X dos catalisadores (Cu, Co e Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)-Beta, respectivamente. Na Figura 4, os catalisadores apresentam estrutura cristalina MFI da zeólita ZSM-5 (PDF 37-0359) com picos característicos em  $2\theta = 7,8^{\circ}, 8,9^{\circ}, 23,1^{\circ}, 23,8^{\circ}$ , assinalados com o símbolo " $\Delta$ ". A interação do cobre, cobalto e ferro com a zeólita ZSM-5 leva a cobertura parcial da superfície zeolítica em posição de intercâmbio ou a formação de óxidos desses metais (CHEN *et al.*, 2018).

O catalisador Cu-ZSM-5 apresentou óxido de cobre (PDF 41-0254) com picos característicos em  $2\theta = 35,6^{\circ}$ ,  $38,9^{\circ}$  e  $48,7^{\circ}$ , identificados com o símbolo "o" (KANNGAN; TOBOONSUNG, 2016). A presença de CuO na superfície do catalisador permite inferir que houve precipitação durante o processo de troca iônica. O catalisador Fe-ZSM-5 também apresentou picos característicos de óxido de ferro em sua estrutura. Os picos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 01-1053) presentes em  $33,2^{\circ}$ ,  $35,6^{\circ}$ ,  $49,5^{\circ}$ ,  $54,1^{\circ}$ ,  $62,5^{\circ}$ ,  $64,1^{\circ}$  foram destacados na Figura 4 através do símbolo "\*" (LI *et al.*, 2018). Da mesma forma, a presença do óxido de ferro é justificada pela precipitação durante a preparação desse catalisador. O catalisador Co-ZSM-5, diferentemente dos demais, apresentou apenas os picos característicos da zeólita ZSM-5. Não foi observado nenhum pico que caracterizasse a presença de óxidos de cobalto. A ausência de picos de óxidos indica que as espécies de cobalto não estão depositadas na forma de óxidos, e sim como cátions em posição de troca iônica na ZSM-5. Outra possível justificativa para a ausência de óxido de cobalto (II, III) visível através do DRX é sua quantidade ser muito baixa em comparação com o silício, o principal componente da estrutura da ZSM-5 (AZIZ *et al.*, 2018).



Figura 4. Difratograma de raios X de amostras de (Na, Fe, Co, Cu)-ZSM-5.

Na Figura 5 pode-se observar os difratogramas dos catalisadores Cu-Beta, Co-Beta e Fe-Beta preparados a partir da zeólita NH<sub>4</sub>-Beta. A estrutura cristalina da zeólita Beta (PDF 48-0074) apresenta os picos característicos em  $2\theta = 7,6^{\circ}$ , 22,3°, evidenciados pelo símbolo " $\Delta$ ". Ao comparar a estrutura da zeólita NH<sub>4</sub>-Beta com aquelas modificadas pela adição do metal, pode-se inferir que houve preservação da estrutura cristalina mesmo após o preparo dos catalisadores. Lee e colaboradores (2019) justificaram a preservação da estrutura cristalina das zeólitas ZSM-5 e Beta. Em sua pesquisa constataram que a variação da rede foi insignificante, indicando a manutenção da estrutura cristalina.

Na Figura 5 pode-se observar também a presença de óxidos de cobre e ferro na estrutura dos catalisadores Cu-Beta e Fe-Beta, respectivamente. O catalisador Cu-Beta apresentou os picos correspondentes a zeólita Beta e picos característicos de CuO (PDF 02-1040) em  $2\theta = 35,5^{\circ}, 38,7^{\circ}$  e  $48,7^{\circ}$ , assinalados pelo símbolo " $\circ$ ". A presença de óxido pode estar associada ao processo de preparação dos catalisadores que utilizou o método de troca iônica e calcinação. Já o catalisador Fe-ZSM-5 apresentou os picos característicos da zeólita

Beta  $(2\theta = 7,6^{\circ}, 22,3^{\circ})$  e os picos referentes ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (código 01-1053) em  $2\theta = 33,2^{\circ}, 35,6^{\circ}, 40,9^{\circ}, 49,5^{\circ}, 54,1^{\circ}, 62,5^{\circ}, 64,1^{\circ},$  demarcados com o símbolo "\*" (Figura 5). Shi e colaboradores (2018) obtiveram resultado muito semelhante sobre o efeito da alumina e da zircônia como ligantes na atividade do Fe-BEA para RCS-NH<sub>3</sub> de NO, e indicaram que espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estariam distribuídas não uniformemente pelo sistema de poros da zeólita.

Para o catalisador Co-Beta não foi observada a presença de picos característicos de  $Co_3O_4$ . Tal como no catalisador Co-ZSM-5, observa-se ausência da forma óxido de cobalto, o que indica a presença de espécies trocadas na estrutura da zeólita. Uma possível causa se dá devido a solubilidade, a precipitação de Fe(OH)<sub>3</sub> (KPS=2,79×10<sup>-39</sup>, 25°C), Cu(OH)<sub>2</sub> (KPS=1×10<sup>-19,7</sup>, 25°C) são termodinamicamente mais facilitadas que a de Co(OH)<sub>2</sub> (KPS=5,92×10<sup>-15</sup>, 25°C), portanto é mais provável que espécies de ferro e cobre precipitem em comparação com aquelas de cobalto (JIANG *et al.*, 2017; AMAKI; SAHRAEI, 2016; TAVARES; ANGIOLETTO, 2019).



Figura 5. Difratograma de raios X de amostras de (NH<sub>4</sub>, Fe, Co, Cu)-Beta.

O tamanho do cristalito é um dos fatores importantes na análise de desempenho do catalisador. As zeólitas com menores tamanhos de cristais tendem a possuir maior atividade catalítica devido aos caminhos mais curtos que facilitam a difusão (MOHAMMADPARAST; HALLADJ; ASKARI; 2015). A Tabela 2 apresenta o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores (Cu, Co e Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)-BETA, bem como dos óxidos presentes nos catalisadores, ambos calculados pela equação de Scherrer utilizando os ângulos apontados.

Catalisadores	Ângulo (2θ) usado no cálculo de cristalitos das zeólita	Tamanho médio dos cristalitos das zeólita (nm)	Ângulo (2θ) usado no cálculo de cristalitos dos óxidos	Tamanho médio dos cristalitos dos óxidos (nm)
Na-ZSM-5	23,02 °	6,41	-	-
Cu-ZSM-5	23,11 °	6,74	35,58 °	6,96
Fe-ZSM-5	22,93 °	16,03	33,11 °	16,4
Co-ZSM-5	22,93 °	6,41	-	-
NH <sub>4</sub> -Beta	22.26 °	10,67	-	-
Cu-Beta	22,43 °	9,80	38,8 °	11,09
Fe-Beta	22,43 °	16,10	32,94 °	11,01
Co-Beta	22,22 °	10,67	-	-

**Tabela 2.** Tamanho médio das partículas foi calculado utilizando a equação de Scherrer utilizando CuO como padrão.

Na Tabela 2 pode-se observar o tamanho médio do cristalito de 6,41 e 10,67 nm para as zeólitas ZSM-5 e Beta, respectivamente. Note que os catalisadores (Cu, Co e Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co e Fe)-Beta são materiais nanocristalinos. Nos catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-Beta o cristalito de CuO é próximo ao tamanho dos cristais da zeólita ZSM-5 e Beta. No entanto, o tamanho do cristalito da zeólita aumentou para 16 nm nos catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-Beta. Isso indica uma possível precipitação do ferro em cluster ligeiramentes maiores que levariam ao recobrimento da superfície da zeólita e ao aumento do tamanho de partículas como observado (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

O interesse em analisar a natureza das espécies presentes no catalisador é decorrente da influência que pode exercer na atividade durante o teste catalítico. A presença de cátions de metais de transição introduz propriedades redox ao catalisador, as quais são consideradas importantes para altas conversões. A quantidade e a natureza dos íons metálicos são capazes de interferir nas propriedades redutoras dos catalisadores. Portanto, sua presença é avaliada pela técnica de redução a temperatura programada (JOUINI *et al.*, 2018).

Na Figura 6 são apresentados os perfis de redução com hidrogênio a temperatura programada dos catalisadores Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 e Co-ZSM-5. O Cu-ZSM-5 apresentou dois picos de redução, à 238 °C e 356 °C, indicando que o processo de redução ocorreu em duas etapas. O pico na temperatura de 238 °C pode ser atribuído a redução de Cu<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Cu<sup>+</sup>, bem como, a redução das nanopartículas de CuO  $\rightarrow$  Cu<sup>0</sup> (NAKHOSTIN PANAHI *et al.*, 2017). O segundo pico compreende temperaturas em torno de 356 °C, foi atribuído à redução sucessiva de Cu<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Cu<sup>0</sup> (ARMSTRONG *et al.*, 2018). Segundo Liu e colaboradores (2019), a redução dos íons de Cu<sup>2+</sup> em posição de compensação de carga no catalisador Cu-ZSM-5, pode ocorrer por um mecanismo de uma etapa ou duas etapas. Caso ocorra por duas etapas, o mecanismo está descrito pelas equações 5 e 6. Essas reduções sucessivas ocorrem a temperaturas mais baixas, sendo relacionadas ao pico observado em 238°C.

$$2Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu^+ + H^+ \tag{5}$$

$$2Cu^{+} + H^{+} \rightarrow Cu^{0} + H^{+}$$
(6)

Por outro lado, as partículas de CuO reduzem em uma única etapa junto com as espécies de Cu<sup>2+</sup> em posição de intercâmbio. Sua redução pode ser descrita pela reação descrita pela equação 7 (LIU *et al.*, 2019).

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^0 + H_2O \tag{7}$$

A análise dos perfis de redução do catalisador Fe-ZSM-5 permite inferir que a redução do óxido de ferro mássico acontece em mais de uma etapa, uma vez que foram observadas três zonas de consumo de hidrogênio, 300-400 °C, 450-550 °C, maiores que 700 °C. O primeiro pico em 359 °C, baseado nas análises de DRX pode ser atribuído à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (YANG *et al.*, 2019). O pico observado em 486 °C foi atribuído ao ferro em

sítios de intercâmbio na ZSM-5 e se reduz de  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  (M. ROMERO-SÁEZ *et al.*, 2016; FENG *et al.*, 2016). Em temperaturas elevadas, o pico em 770 °C mostra o maior consumo de H<sub>2</sub>, a redução associada a essa temperatura foi de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Fe<sup>0</sup>, que pode ocorrer por duas vias, conforme observado pelas equações 8 e 9.

$$Fe_3O_4 \rightarrow Fe^0$$
 (8)

$$Fe_3O_4 \to FeO \to Fe^0 \tag{9}$$

O maior consumo de H<sub>2</sub> em 770 °C pode ser explicado pela grande quantidade de  $Fe_3O_4$  presente na superfície do catalisador Fe-ZSM-5 e, também devido à forte interação entre o ferro e a zeólita ZSM-5 (YANG *et al.*, 2019).



Figura 6. Perfis de curvas de RTP-H<sub>2</sub> para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-ZSM-5.

O perfil de RTP-H<sub>2</sub> do catalisador Co-ZSM-5 não apresentaram nenhum pico de redução durante esta análise. Uma justificativa está relacionada à posição catiônicas das espécies de cobalto nos poros-da zeólita (WANG *et al.*, 2015). Uma vez que as análises de

DRX não apresentaram picos característicos de óxido de cobalto, a ausência de bandas de redução no RTP-H<sub>2</sub> era esperada.

A Figura 7 mostra que o catalisador Cu-Beta apresenta dois picos de redução, que é indicativo de redução em mais de uma etapa. Liu e colaboradores (2019) dividiram as etapas de redução das espécies de Cu em três regiões, delimitadas pelas faixas de temperatura 200 –  $250 \,^{\circ}$ C,  $250 - 320 \,^{\circ}$ C e  $320 - 400 \,^{\circ}$ C. A partir de seu estudo, pode-se atribuir ao primeiro pico a redução de Cu<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Cu<sup>+</sup>, a temperatura de aproximadamente 229 °C. Uma vez que a amostra estudada apresenta apenas dois picos, e que a intensidade do primeiro é muito superior ao do segundo pico, pode-se inferir que o primeiro pico apresenta, principalmente, a redução das nanopartículas de CuO  $\rightarrow$  Cu<sup>0</sup>. Ao segundo pico que está compreendido em 356 °C foi atribuído à redução sucessiva de Cu<sup>+</sup>  $\rightarrow$  Cu<sup>0</sup>. As diferentes intensidades relativas apresentadas nos picos podem ser atribuídas as diferentes interações entre as espécies de cobre com a estrutura zeolítica. As análises sugerem que CuO compensando carga na zeólita é a espécie de cobre mais presente no catalisador. Além disso, observa-se que dentre os catalisadores o Cu-ZSM-5 reduz a mais baixa temperatura (BLANCH-RAGA *et al.*, 2016; PEREIRA; NICOLLE; BERTHOUT, 2015).

No perfil do catalisador Fe-Beta foram observados três picos de redução, o que indica que novamente a redução ocorreu em mais de uma etapa. O primeiro pico encontra-se a 407 °C que se apresenta como um ombro no pico seguinte, a partir das análises de DRX, pode ser associado à redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, confirmando a presença de óxido de ferro. A apresentação do pico com baixa resolução pode ser justificada pelas diferenças na interação entre o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a zeólita, ou ainda, devido aos diferentes locais em que a redução acontece na estrutura do catalisador (ROMERO-SÁEZ *et al.*, 2016). O pico de redução do Fe-Beta em 445 °C foi atribuído à redução de Fe<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>2+</sup>, em posição de intercâmbio nos sítios de Brönsted, bem como a redução das oxo espécies de ferro oligomérico ou nanopartículas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa redução pode ocorrer concomitantemente com a redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  Fe<sup>0</sup>, que pode ocorrer diretamente ou com FeO como intermediário (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\rightarrow$  FeO  $\rightarrow$  Fe<sup>0</sup>). No presente estudo, esse pico corresponde a redução as mais altas temperaturas registradas, portanto, pode-se inferir que a redução de Fe<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Fe<sup>0</sup> em posição de intercâmbio, não foi observada, pois ela ocorre em

temperatura acima de 1000 °C, sendo seguida pelo colapso da estrutura zeolítica. (ZHOU *et al.*, 2019; SONG *et al.*, 2016).

A Figura 7 mostra também o perfil de RTP-H<sub>2</sub> do catalisador Co-Beta. Note que o catalisador, novamente, não apresentou nenhum pico de redução durante essa análise. Esse comportamento está em acordo com a análise de DRX que também não mostrou a presença de óxidos de cobalto. Da mesma forma que ocorreu no catalisador Co-ZSM-5, acredita-se que as espécies metálicas estejam em posição de troca iônica, sob forte interação com a estrutura zeolítica (WANG *et al.*, 2015).



Figura 7. Perfis de curvas de RTP-H<sub>2</sub> para os catalisadores de (Cu, Fe e Co) – Beta.

Na Figura 8 são apresentados os perfis ampliados de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores Co-ZSM-5 e Co-Beta. Observa-se, através da ampliação que os perfis apresentam oscilações atribuídas às pequenas variações da linha de base, portanto, na faixa de temperatura estudada, os catalisadores Co-(ZSM-5 e Beta) não apresentaram picos de redução. Dessa forma, pode-se inferir que os cátions Co<sup>2+</sup> presentes nas análises de RTP-H<sub>2</sub>, não são facilmente redutíveis.

Isso ocorre, provavelmente, devido ao ambiente de relativa estabilidade, formado por esses cátions em coordenação com os átomos de oxigênio da rede zeolítica. A redução pode ocorrer em temperaturas mais elevadas, pois é necessária maior energia de ativação (RABELO; BATISTA, 2016).

**Figura 8.** Ampliação dos perfis de RTP-H<sub>2</sub> para os catalisadores de Co-ZSM-5 e Co-Beta.



A técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) forneceu os teores de cobre, cobalto e ferro dos catalisadores (Cu, Fe, Co)-ZMS-5 e (Cu, Fe, Co)-Beta, descritos na Tabela 3. Segundo a literatura a razão  $SiO_2/Al_2O_3$  estabelece uma quantidade máxima de cobre, considerando que Cu<sup>2+</sup> precisa de dois locais no sítio de troca iônica na zeólita, é estimado em ~3% (m/m). De maneira análoga, um íon de Fe<sup>3+</sup> pode compensar três cargas negativas da estrutura, enquanto o Co<sup>2+</sup> pode compensar dois locais no sítio de troca iônica na zeólita. (BLANCH- RAGA *et al.*, 2016; XIE *et al.*, 2015; FERNANDES, 2005).

No entanto, como é possível observar nos resultados experimentais (Tabela 3), foi obtido um valor superior ao da literatura, o que sugere a presença de outras espécies de metal como, por exemplo, os íons  $Cu^{2+}$ ,  $(Cu-O-Cu)^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Co^{3+}$  trocados na estrutura compensando carga na zeólita ou ainda espécies precipitadas como nanopartículas de CuO e  $Fe_2O_3$ , formados devido ao método de preparação desses catalisadores. Os catalisadores preparados com Co não apresentaram picos no RTP indica uma forte interação entre o cobalto

e a matriz zeolítica, que impede a redução completa desse catalisador nas temperaturas estudadas e aponta a existência de espécies majoritariamente intercambiadas (BLANCH-RAGA *et al.*, 2016; FERNANDES, 2005).

A partir dos perfis de RTP-H<sub>2</sub>, e dos teores provenientes de FRX, foi possível calcular o consumo de hidrogênio das espécies de cobre e ferro, bem como a relação H<sub>2</sub>/Cu para as zeólitas Cu-(Beta e ZSM-5) e H<sub>2</sub>/Fe para as zeólitas Fe-(ZSM-5 e Beta). Os resultados desses cálculos estão descritos na Tabela 3, sendo a relação H<sub>2</sub>/Cu e H<sub>2</sub>/Fe descritas genericamente como H<sub>2</sub>/Metal, e calculada pela razão de mols de H<sub>2</sub>, obtida pela área do RTP, sobre mols do metal utilizado no preparo de cada catalisador. A relação H<sub>2</sub>/Metal informa a quantidade de hidrogênio consumida para cada mol de metal presente no catalisador, essa relação fornece o grau de redução e pode informar sobre a redutibilidade de cada composto (MENDES, 2012).

O consumo de hidrogênio foi calculado através da integração da área sob os picos de redução presentes no perfil de RTP, objetivando verificar se a redução do metal foi completa ao final da análise (BLANCH-RAGA *et al.*, 2016). Nesse cálculo foi utilizada a redução de CuO como padrão de cálculo. No qual para a redução de 1 mol de CuO é necessário 1 mol de H<sub>2</sub>, a área padrão de redução de CuO é  $6,76 \times 10^7$  u.a. para 10 mg de catalisador. Portanto, por estequiometria, a quantidade de H<sub>2</sub> consumido foi de 1,257 x 10<sup>-4</sup> mols. Observa-se, na Tabela 3, que maior o consumo de hidrogênio ocorreu na zeólita Cu-Beta, Cu-ZSM-5 respectivamente. Esse consumo nos informa sobre as propriedades redutíveis de um catalisado fazendo com que se espere que os catalisadores a base de cobre mostrem boa atividade catalítica (SONG *et al.*, 2016).

De acordo com a estequiometria, o valor teórico de H<sub>2</sub>/Fe é igual a 1,5 e indica que todo o ferro foi incorporado como Fe<sup>3+</sup> e foi completamente reduzido para Fe<sup>0</sup> (ROMERO-SÁEZ *et al.*, 2016). De maneira análoga, por estequiometria a relação H<sub>2</sub>/Cu é aproximadamente 1, significando que todos os Cu<sup>2+</sup> foram reduzidos a sua forma metálica Cu<sup>0</sup> (BLANCH-RAGA *et al.*, 2016). Na Tabela 3, os resultados dos catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-Beta apresentam razão H<sub>2</sub>/Cu de 0,99 indicando uma redução praticamente completa dos íons de cobre (BLANCH-RAGA *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019). O catalisador Fe-ZSM-5 apresentou uma relação de H<sub>2</sub>/Fe de 1,16, enquanto para o Fe-Beta foi apenas 0,54. Sabe-se que Fe<sup>2+</sup> intercambiado não é capaz de reduz completamente ao estado metálico, sem o colapso da estrutura zeolítica. Uma vez que os catalisadores desse estudo foram preparados por trocas iônicas consecutivas objetivando o intercâmbio entre o metal e suporte catalítico, é esperado que os catalisadores de ferro apresentem uma relação  $H_2$ /Fe inferior a 1,5 (FERNANDES, 2005).

Tabela 3. Consumo de Hidrogênio, relação H2/Metal calculados a partir dosresultados de RTP e FRX.

Amostra	Consumo de	H <sub>2</sub> /Metal	Teor de metal (%)
	Hidrogênio (mol)		
Cu-ZSM-5	6,3858.10 <sup>-5</sup>	0,99	8,64
Fe-ZSM-5	3,8785. 10 <sup>-5</sup>	1,16	5,3
Co-ZSM-5	-	-	5,8
Cu-Beta	1,0605.10-4	0,99	19,7
Fe-Beta	1,2368.10-5	0,54	7,3
Co-Beta	-	-	5,8

A Figura 9 apresenta os perfis de dessorção de acetonitrila a temperatura programada para os catalisadores (Cu, Fe e Co)-ZSM-5. As curvas mostram o comportamento de dessorção da acetonitrila em cada um dos catalisadores quando submetidos ao aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C. A análise dos perfis evidencia como primeira etapa a adsorção da acetonitrila sobre os catalisadores (não mostrado) até atingir um ponto máximo a partir do qual começa de fato a etapa de dessorção. O catalisador Fe-ZSM-5 apresenta dois picos de dessorção a aproximadamente 90 °C, e 192 °C, o que indica que o catalisador apresenta dois tipos de sítios ativos (FLORES, 2018). Zhang e colaboradores (2018) utilizaram a técnica de DTP-CH<sub>3</sub>CN para estudar a acidez da Fe-ZSM-5 e atribuíram bandas de dessorção fraca nas regiões de baixa temperatura. Dessa forma, pode-se associar o pico mais estreito aos sítios ácidos fracos e o maior pico aos sítios metálicos presentes na amostra.

O perfil de dessorção dos catalisadores (Cu e Co)-ZSM-5 apresentam um grande pico nas faixas de 100-300 °C e 175-375 °C, respectivamente. A análise geral dos perfis de dessorção evidencia que o maior pico de acetonitrila foi observado pelo Fe-ZSM-5, seguido pelo Cu-ZSM-5 e por fim Co-ZSM-5. Temperaturas de dessorção mais altas sugerem uma interação mais forte de acetonitrila com os sítios ácidos de Lewis, mas a contribuição percentual desses centros é muito menor que a dos outros centros ácidos (NOWICKI, PISKUŁA, KIRSZENSZTEJN, 2016).

Figura 9. Perfis de curvas de DTP-CH<sub>3</sub>CN para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)– ZSM-5.



Nowicki, Piskuła, Kirszensztejn (2016) utilizaram a DTP-CH<sub>3</sub>CN devido a semelhança da acetonitrila aos reagentes utilizados geralmente em reações catalíticas. Esses autores apontaram uma maior adsorção da acetonitrila nos sítios ácidos de Lewis, enquanto sua interação com os sítios ácidos de Bronsted foi fraca. Uma partícula ligada mais ou menos fortemente à mesma superfície (multicamadas) exibirá características diferentes. Para interações mais fracas entre o adsorvente e a superfície, as temperaturas de dessorção são mais baixas, enquanto uma partícula ligada diretamente à superfície (monocamada) apresenta maiores temperaturas. Esta diferença nas características de dessorção resulta em picos distintos para cada estado de ligação ao adsorbato (ENGELHART *et al.*, 2016).

A Figura 10 apresenta a análise de DTP-CH<sub>3</sub>CN para os catalisadores preparados com a zeólita Beta, a análise foi feita sob aquecimento da temperatura ambiente até 450 °C.

Observa-se que todos os catalisadores preparados a partir da zeólita Beta apresentam dois picos nas análises de DTP, o que aponta a presença de dois tipos de sítios ou fases ativas (FLORES, 2018; ZIE, LUO, ZHAO, 2006). O primeiro catalisador a exibir a absorção de acetonitrila foi Fe-Beta. O primeiro pico de dessorção é observado próximo a 67 °C, e o segundo, próximo a 180 °C. O primeiro pico do catalisador Cu-Beta foi observado a aproximadamente 115 °C, enquanto o segundo pico, com maior banda, ocorreu entre 150 - 300 °C. A curva de Co-Beta apresentou dois picos de adsorção bem marcados tal como no catalisador Fe-Beta. O Co-Beta apresentou seu primeiro pico foi observado a 70 °C, enquanto o segundo pico se encontra na faixa de 120-350 °C.

**Figura 10**. Perfis de curvas de DTP-CH<sub>3</sub>CN para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)– Beta.



As espécies metálicas presentes na superfície dos catalisadores foram estudadas pela espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS UV–Vis). Os espectros resultantes estão apresentados nas Figuras 11 e 12. Na Figura 11 é possível identificar bandas em 217, 253, 310, 370, 555 e 655 (nm) no espectro do catalisador Cu-ZSM-5. Wang e colaboradores (2018) dividiram os espectros em aproximadamente três regiões em função do comprimento de onda. A primeira de 200 a 380 nm foi relacionada aos íons Cu<sup>+</sup> e  $Cu^{2+}$  trocados na estrutura da zeólita. A segunda de 380 a 600 nm foi atribuída às espécies CuO e [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup>. As bandas em comprimentos de onda superiores a 560 nm foram relacionados a transições eletrônicas de íons Cu<sup>2+</sup> no ambiente octaedro. Por outro lado, em relação aos tipos de transição associado aos metais presentes nessa amostra foram identificados a transição de carga metal-ligante (LMCT) em comprimentos de onda próximos a 300 nm e transições d-d de elétrons a aproximadamente 600 nm (KOLGANOV *et al.*, 2020).

A primeira banda a 217 nm pode ser associada a transição de transferência de carga de ligante para metal LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) e se refere aos íons Cu<sup>+</sup> trocados na zeólita, enquanto as bandas à 253, 310, e 370 nm podem ser relacionadas aos íons Cu<sup>2+</sup> também referentes a troca iônica com a estrutura zeolítica. Na faixa que compreende 400 - 800 nm é identificada uma ampla banda associada a transições eletrônicas d-d. É possível identificar uma banda mais fraca próxima a 450 nm, característica das espécies (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup> ou dicobre indicando a presença predominante de Cu<sup>2+</sup> compensando a carga negativa da estrutura zeolítica. Enquanto a banda forte, observada em comprimentos de onda superiores a 500 nm foi relacionada às transições eletrônicas de CuO e íons Cu<sup>2+</sup> em simetria octaédrica. A banda mais pronunciada no espectro de Cu-ZSM-5 nessa região, indica a presença de nanopartículas de CuO, como foi observado nos resultados de DRX e RTP-H<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 2018; KOLGANOV *et al.*, 2020).

Os resultados de DRS UV–Vis para o catalisador Fe-ZSM-5 apontaram a presença de bandas em 217, 270, 330 e 500 nm. Os espectros de DRS UV–Vis podem ser divididos em três regiões que exibiram diferentes espécies de ferro trivalentes. As bandas em torno de 250 nm são atribuídas a íons Fe (III) isolados na simetria tetraédrica ou octaédrica. As bandas localizadas entre 300 e 400 nm são atribuídas a aglomerados oligonucleares de FexOy em superfícies internas e externas da zeólita, e bandas próximas a 500 nm são atribuídas às nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície externa do cristalito da zeólita (XU *et al.*, 2015; YOU *et al.*, 2020; ROMERO-SÁEZ *et al.*, 2016).

Dessa forma, a banda de 217 nm foi atribuída à transferência de carga do cátion Fe<sup>3+</sup> com coordenação tetraédrica, enquanto a banda a 270 nm foi associada ao Fe<sup>3+</sup> com simetria octaédrica. A banda observada em 330 nm foi associada ao Fe<sup>3+</sup> octaédrico em pequenos grupos oligoméricos de FexOy. As bandas observadas em comprimento de onda superiores a 400 nm foram associadas às nanopartículas de óxido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, identificadas também nas análises de DRX e RTP-H<sub>2</sub>. (SHI *et al.*, 2019; SCHWIDDER *et al.*, 2005). Romero-Sáez e

colaboradores (2016) indicaram que íons isolados não foram tão ativos para a reação de oxidação catalítica de tricloroetileno sobre Fe-ZSM-5 quanto as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e apontaram ainda que a dispersão da fase metálica foi muito relevante para a atividade catalítica. Embora a análise de DRS UV–Vis não possa garantir qual é de fato a única espécie ativa na reação, acredita-se que sejam as nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, baseado nos demais resultados de caracterização desse catalisador.

Os espectros de Co-ZSM-5 apresentam três faixas características de bandas com máximo próximos a 495 nm, 585 nm e 645 nm, que podem fornecer informações sobre os tipos de sítios (gama, beta ou alfa). Quando os íons  $Co^{2+}$  são distribuídos uniformemente nesses três sítios, cada espécie de cobalto pode ser atribuída a um sítio catiônico específico: os sítios alfas apresentam banda única de 666,67 nm; os sítios Betas possuem quatro bandas de 625, 583, 538, 476; e sítios gama possuem duas bandas próximas a 497, 455 nm que lhes são características (BELLMAN *et al.*, 2020). Os espectros de DRS UV–Vis para o catalisador Co-ZSM-5 mostram a presença de bandas em 217, 335 e 370 nm. Bellmann e colaboradores (2018) associaram bandas próximas a 335 e 370 nm como sendo referentes a transição de transferência de carga de ligante para metal (LMCT) dos íons  $Co^{3+}$  na estrutura da zeólita. A banda a 217 nm foi atribuída a traços de íons  $Co^{3+}$  que sofreram transferência de carga com oxigênio (LIU *et al.*, 2012). Note que essa pequena quantidade de íons  $Co^{3+}$  não foi detectada por DRX e RTP.



Figura 11. Espectros de DRS UV–Vis para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-ZSM-5

Na Figura 12 estão apresentados os espectros de DRS UV–Vis dos catalisadores Cu-Beta, Fe-Beta e Co-Beta. Os espectros para as amostras modificadas com cobre podem ser divididos em três regiões em função do comprimento de onda. A primeira região que compreende comprimentos de onda entre 200 e 380 nm, está relacionada a Cu<sup>2+</sup> compensando carga na zeólita. As bandas na faixa de 200 – 250 nm correspondem a transição de transferência de carga Cu-O. Assim, as bandas em 212 e 244 nm podem ser associadas aos íons Cu<sup>2+</sup> (WANG *et al.*, 2018). A segunda região, localizada na faixa de 380 a 600 nm pode ser atribuída às espécies CuO e [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup>. Cu-Beta mostrou maior banda na região entre 400 e 700 nm, indicando maior presença de nanopartículas de CuO, de acordo com os resultados de DRX e RTP-H<sub>2</sub>. A terceira região que tenha banda larga centrada em torno de 715 nm pode ser atribuída às transições d-d de Cu<sup>2+</sup> em uma configuração octaédrica o que indica uma dispersão muito alta das espécies de cobre depositadas (WANG *et al.*, 2018, XING *et al.*, 2020, RUTKOWSKA *et al.*, 2014).

Os espectros da amostra de Fe-Beta apresentam quatro bandas na faixa entre 200 e 650 nm. A banda abaixo de 250 nm é atribuída a íons Fe<sup>3+</sup> com coordenação tetraédrica que estão trocados na zeólita, enquanto as bandas localizadas entre 250-300 nm são atribuídas a íons Fe<sup>3+</sup> em coordenação hexagonal. Na faixa de 300 – 400 nm estão presentes pequenas espécies oligoméricas de FexOy, e comprimentos de onda superiores a 400 nm, podem ser associados a nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Devido a sua grande amplitude, a banda acima de 300 nm pode ser interpretada como a superposição de bandas atribuídas a presença de aglomerados de ferro oligonucleares de vários tamanhos e geometrias (RUTKOWSKA *et al.*, 2014). Quanto aos tipos de transições, a banda na faixa de 200 a 400 nm está relacionada às transições de transferência de carga, com base na teoria dos orbitais moleculares. Enquanto que a banda na faixa de 400 a 600 nm são associadas às transições d-d (BRITO, 2015).

Os espectros de DRS UV–Vis de Fe-Beta apresentaram bandas centradas em 217, 272, 370, 482 nm (Figura 12). As bandas em 217 e 272 nm podem ser atribuídas à transferência de carga dos íons de Fe<sup>3+</sup> em posições de troca iônica em simetria octaédrica. A banda a 370 nm pode ser associada a transições de transferência de carga de espécies oligoméricas de FexOy. Enquanto a banda centrada a 482 nm é atribuída às transições d-d associados a nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositadas possivelmente na superfície externa da zeólita (KIM *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2012).

Na Figura 12, o espectro de DRS UV–Vis do catalisador Co-Beta apresenta bandas entre 200 - 250 nm que foram atribuídas à transferência de carga entre cobalto e oxigênio (O<sup>2-</sup>

 $\rightarrow$  Co<sup>3+</sup>). A banda entre 300 – 400 nm revelam íons Co<sup>3+</sup> em ambiente distorcido e traços de CoOx no Co-Beta não detectados por DRX e RTP. Enquanto que bandas na faixa entre 400 – 700 nm foram atribuídas aos íons Co<sup>2+</sup> e Co<sup>3+</sup> com coordenação tetraédrica e hexagonal e, transições d-d (LIU *et al.*, 2012; CHEN, *et al.*, 2004; RUTKOWSKA, *et al.*, 2015; KIM, *et al.*, 2013).



Figura 12. Espectros de DRS UV–Vis para os catalisadores de (Cu, Fe e Co)-Beta

#### 4.2. Testes Catalíticos

A Figura 13 apresenta a conversão de acetonitrila em função da temperatura sobre os catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5. Ao analisar as temperaturas de início de conversão para cada catalisador é possível estabelecer uma ordem decrescente de atividade catalítica sendo a atividade do Cu-ZSM-5 > Fe-ZSM-5 > Co-ZSM-5. Nota-se que o catalisador Cu-ZSM-5 apresenta a maior atividade catalítica em temperaturas mais baixas, iniciando a conversão de acetonitrila em 250 °C. Percebe-se que a 320 °C aproximadamente 52% de acetonitrila já havia sido convertida, e nas temperaturas na faixa de 450 – 600 °C houve a estabilização da conversão em torno de 98% aumentando até atingir 99,9%. De acordo com os resultados de

RTP-H<sub>2</sub> e espectros de DRS UV–Vis, as espécies de cobre presentes como nanopartículas de CuO são apontadas como as responsáveis pela maior atividade do catalisador Cu-ZSM-5 baseado nos resultados de DRX, RTP-H<sub>2</sub> e DRS UV–Vis.

O catalisador Fe-ZSM-5 apresentou a segunda melhor atividade catalítica. Analisando a sua curva de conversão observa-se um perfil semelhante ao do catalisador Cu-ZSM-5, a comparação entre esses dois catalisadores evidencia que a temperatura de início da conversão para Fe-ZSM-5 (282 °C) foi ligeiramente superior à de Cu-ZSM-5 (250 °C). A 333 °C foi observado 52% de conversão de acetonitrila, porém, a conversão de 98 a 99,3% se deu a temperaturas mais altas, entre 517 – 600 °C. Como mostrado na caracterização por DRX e RTP, o ferro encontra-se compensando carga na zeólita e sob a forma de óxido de ferro. Ainda decorrente os estudos de RTP-H<sub>2</sub> e DRS UV–Vis, acredita-se que as espécies o na forma óxido tenham contribuído para a boa atividade observada.

**Figura 13**. Conversão de acetonitrila sobre amostras de catalisadores (Cu, Fe, Co)-ZSM-5 com 8,6 mg de metal.



A Figura 13 mostra que Co-ZSM-5 apresentou a pior atividade entre os catalisadores estudados. A sua conversão iniciou-se em 393 °C, enquanto o Cu-ZSM-5 a 450 °C já apresentava conversões próximas a 98% e sua conversão máxima foi de 98,6% a temperatura de 598 °C. As análises de DRX e RTP não identificaram a presença de nenhuma espécie de óxido nem informações sobre redutibilidade do material. Os resultados de DRX, RTP e DRS UV–Vis apontaram para a presença de traços de íons Co<sup>3+</sup> e majoritariamente íons Co<sup>+2</sup> em posição de intercâmbio na zeólita. Os íons Co<sup>+2</sup> são reduzidos somente em altas temperaturas e, portanto, sua atividade para conversão da acetonitrila tende a ser de fato reduzida em comparação com os catalisadores (Cu e Fe)-ZSM-5 (FLORES *et al.*, 2018).

A Figura 14 mostra os resultados de conversão de acetonitrila em função da temperatura sobre os catalisadores (Cu, Co, Fe)-Beta. Note que os catalisadores (Cu, Co, Fe)-Beta apresentam um comportamento muito semelhante àquele observado para a zeólita ZSM-5 usando o mesmo metal correspondente. Cu-Beta foi o catalisador mais ativo, seguido pelo Fe-Beta, enquanto o menos ativo foi o Co-Beta. O catalidador Cu-Beta iniciou sua conversão a 288 °C e rapidamente atingiu 51,2% de conversão da acetonitrila em 315 °C. As conversões entre 98 – 99,4% de acetonitrila em produtos ocorreram na faixa de 499 – 599 °C, temperaturas ligeiramente superiores àquelas apresentadas pelo Cu-ZSM-5. As análises de DRX, RTP e DRS UV–Vis mostraram a presença de nanopartículas de CuO como sítios ativos de Cu-Beta para essa reação. Isso mostra também que as espécies de cobre na superfície das zeólitas são mais ativas devido à menor barreira de energia de ativação para a reação OCS-CH<sub>3</sub>CN.

Na Figura 14 o catalisador Fe-Beta apresenta a segunda melhor atividade e analisando seu perfil de conversão, nota-se a semelhança com o perfil de atividade de Fe-ZSM-5 (Figura 13). A temperatura de início de conversão da acetonitrila para o catalisador Fe-ZSM-5 (282 °C) foi muito próxima aquela observada no ensaio com Fe-Beta (295 °C). Quanto a sua conversão máxima, Fe-Beta apresentou resultados muito semelhantes aos do catalisador Fe-ZSM-5, tendo o intervalo de conversão 98 – 99,3% ocorrido a temperaturas próximas a 520,5 – 599,2 °C. A presença de picos de óxido de ferro na análise de DRX, e picos de redução na RTP, indicam que diferentes espécies de ferro participaram como sítios ativos para a reação OCS-CH<sub>3</sub>CN.

O catalisador Co-Beta apresentou a menor atividade dentre os catalisadores Beta iniciando sua conversão em 374 °C. A conversão de 56,5% ocorreu a 415 °C, enquanto a

faixa de conversões entre 98 – 98,8%, se deu entre 568,4 – 599,2 °C. Não foram observados óxidos nas análises de DRX e RTP. Embora tenha sido identificada uma banda na análise de DRS UV–Vis referente ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, acredita-se que há uma grande interação entre o suporte e as espécies trocadas desse metal, principalmente em sua forma iônica, o que gerou estabilidade e possivelmente reduziu sua atividade nos testes catalíticos (FLORES *et al.*, 2018).

**Figura 14**. Conversão de acetonitrila sobre amostras de catalisadores (Cu, Fe, Co)-Beta com 8,6 mg de metal.



A Figura 15 mostra a comparação entre as conversões de acetonitrila dos catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co, Fe)-Beta em função da temperatura. Observa-se que os perfis de conversão das zeólitas ZSM-5 e Beta são bastante semelhantes, principalmente para um mesmo metal. Os resultados apresentados permitem inferir que a estrutura zeolítica não foi o fator mais determinante para a conversão, e, sim o metal usando na troca iônica. A análise da Figura 15 nos permite inferir que dentre os catalisadores estudados, aquele que foi preparado com cobre apresenta a melhor atividade. Como de modo geral as curvas de conversão foram muito próximas, apenas a análise quantitativa dos dados

da conversão pode identificar o Cu-ZSM-5 como possuindo a melhor atividade, seguido pelo Cu-Beta, Fe-ZSM-5, Fe-Beta, Co-Beta e Co-ZSM-5.

A conversão nos informa sobre a efetividade do catalisador em transformar a matéria prima em produto, no entanto, esse dado sozinho não é suficiente para avaliar o catalisador mais adequado para uma reação. A conversão aliada a formação dos produtos de interesse permite uma avaliação mais ampla e, portanto, mais adequada do catalisador. A formação preferencial de um determinado produto pode tornar viável ou inviável a utilização de determinado catalisador independente de quão alta tenha sido sua conversão. Uma vez que a combustão da acetonitrila pode levar a formação de subprodutos perigosos dependendo do mecanismo da reação e dos catalisadores aplicados, a análise dos produtos se torna imprescindível.

Figura 15. Conversão da acetonitrila sobre os catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co, Fe)-Beta.



A Figura 16 mostra na parte superior as curvas de consumo de oxigênio  $(O_2)$ , enquanto na parte inferior observam-se as curvas de formação de água  $(H_2O)$  durante a reação de oxidação catalítica da acetonitrila. A análise das curvas de O<sub>2</sub> na Figura 16 (a) evidenciam que o consumo de oxigênio na reação com a presença dos catalisadores de Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5 e Co-ZSM-5 ocorreu em temperaturas próximas a 250 °C, 275 °C e 400 °C respectivamente. Essas temperaturas são correspondentes àquelas observadas no início da conversão da acetonitrila na Figura 13. Esse comportamento era esperado uma vez que o oxigênio e acetonitrila são os reagentes da reação estudada. De maneira análoga, o início do consumo de O<sub>2</sub> para Cu-Beta, Fe-Beta e Co-Beta ocorreu em temperaturas próximas a 275 °C, 300 °C e 375 °C respectivamente, essas temperaturas também são correspondentes ao observado no gráfico de conversão dos catalisadores preparados a partir da zeólita Beta na Figura 14.

A análise comparativa das temperaturas de consumo de  $O_2$  na Figura 16 pode ser feita também em relação as temperaturas de início da formação de H<sub>2</sub>O, um dos produtos da oxidação catalítica da acetonitrila. Pode-se observar que o consumo de oxigênio e a formação de água ocorrem em temperaturas correspondentes como esperado. As curvas de formação de água evidenciam perfis relativamente semelhantes para todos os catalisadores. Foi possível observar que a corrente referente à água em cada catalisador apresenta uma queda em seu perfil seguido por um aumento gradativo após o início da conversão da acetonitrila. Esse comportamento indica que, possivelmente, antes da reação havia a presença de água adsorvida nos catalisadores, que com o aumento da temperatura foi dessorvida antes do início da reação, a partir do qual o perfil das curvas aumentou indicando, por fim, a formação de água.



**Figura 16**. Perfis de consumo de  $O_2$  e formação de  $H_2O$  sobre os catalisadores (a) (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (b) (Cu, Co, Fe)-Beta.

A Figura 17 apresenta os perfis de formação dos produtos de cada um dos catalisadores (Cu, Fe, Co)-ZSM-5 e (Cu, Fe, Co)-Beta. É importante que o catalisador tenha uma alta conversão e não apresente formação significativa de produtos diferentes de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. No entanto, as diversas vias catalíticas levam a formação de outros produtos não desejados, por serem potencialmente prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Nos testes catalíticos realizados foram identificados pelo espectrômetro de massas os compostos nitrogenados: NH<sub>3</sub>, HCN, NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O.

Os catalisadores Cu-Beta e Cu-ZSM-5 foram capazes de aliar alta atividade a formação preferencial de  $N_2$  e CO<sub>2</sub> durante a Oxidação Catalítica Seletiva da acetonitrila. Como analisado através da conversão, os catalisadores preparados com cobre apresentaram a maior atividade, ou seja, a conversão de acetonitrila em produtos ocorreu em baixas temperaturas, o que se traduz em vantagens para o processo, como menor gasto energético. De modo geral, as zeólita trocadas com cobre apresentaram resultados bastante superiores aos demais catalisadores.

Embora o Cu-ZSM-5 tenha se destacado nos testes catalíticos pela maior conversão inicial, ao analisar seus produtos foi observada a formação de uma corrente de N<sub>2</sub>O + NO, além das esperadas N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. A corrente de CO<sub>2</sub> tem um rápido aumento por volta dos 300 °C quando a conversão de acetonitrila é acentuada e se mantém aproximadamente estável após essa temperatura. A formação de N2 se inicia por volta dos 325 °C e cresce até o fim da reação, enquanto o pico de subprodutos nitrogenados,  $N_2O + NO$ , se localiza na faixa de temperatura de 500 °C a 600 °C. O catalisador Cu-Beta que também apresentou boa atividade e alta conversão da acetonitrila, exibiu formação preferencial de N2 e CO2, não sendo identificada quantidades significativas de outros produtos durante a reação. A formação de CO<sub>2</sub> ocorre por volta dos 300 °C, enquanto o N<sub>2</sub> começa a ser detectado a 325 °C. Considerando a conversão e as correntes de produtos formados, Cu-Beta se destaca como o catalisador com o melhor resultado. Essa diferença de comportamento observada entre os catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-Beta muitas vezes é associada a área específica desses catalisadores, que por possuírem morfologias distintas pode influenciar na atividade catalítica da zeólita. No entanto, Liu e colaboradores (2019) ressaltaram a necessidade de analisar as informações sobre a área específica juntamente com os resultados de RTP-H<sub>2</sub> e DRS UV-Vis. Pois as espécies ativas introduzidas durante o preparo do catalisador, bem como sua habilidade redox, desempenham papéis mais importantes que a própria área específica, influenciando diretamente o desempenho na combustão catalítica seletiva. Esses autores atribuíram esse comportamento ao microambiente onde as espécies metálicas estão depositadas, serem influenciados pela estrutura da zeólita, resultando em diversos estados químicos das espécies metálicas carregadas nos diferentes suportes. Nesse contexto, a maior abertura de poros da estrutura da zeólita Beta, favorece a dispersão de nanopartículas de CuO que atuam como o centro ativo, favorecendo a ação catalítica desse catalisador (XING, *et al.*, 2020; NANBA *et al.*, 2015).

Os resultados apresentados evidenciam que os sítios ativos das espécies de cobre foram muito relevantes para a reação OCS-CH<sub>3</sub>CN. No reator foi usada a mesma quantidade de cobre (8,6 mg), e, portanto, Cu-Beta e Cu-ZSM-5 mostraram atividades semelhantes. Como verificado pelas análises de RTP-H<sub>2</sub> e DRS UV–Vis, as espécies de Cu<sup>2+</sup> trocadas coexistem com nanopartículas de CuO nos catalisadores Cu-Beta e Cu-ZSM-5. Entretanto, a dispersão das nanopartículas de CuO na superfície da zeólita deve desempenhar papel fundamental no maior rendimento de N<sub>2</sub> (CALDAS *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2016; PAPAVASILIOU *et al.*, 2018).

Os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-Beta apresentam conversão inferior comparados aos catalisadores de cobre. Na Figura 17 pode-se observar que Fe-ZSM-5 e Fe-Beta levaram a formação de HCN durante a reação. Embora esse composto não tenha sido encontrado no final da reação, sua presença aponta para um mecanismo de reação que leve a formação de HCN, em temperaturas abaixo de 350 °C, como intermediário. Ambos os catalisadores apresentaram a amônia como subproduto, que começou a ser formada a 325 °C. No entanto, a amônia foi parcialmente consumida, reforçando um mecanismo no qual a amônia atue como um possível intermediário bem como o HCN. O catalisador Fe-Beta apresentou, também, como subproduto o N<sub>2</sub>O + NO que começou a ser formado em temperaturas acima de 500 °C, enquanto o HCN e o NH<sub>3</sub> têm picos por volta de 325 °C e 375 °C, respectivamente. A partir do exposto pode-se inferir que embora tenham intermediários em comum, e parte da reação se dê de maneira semelhante, Fe-ZSM-5 e Fe-Beta possivelmente apresentam mecanismos de reação distintos, o que pode ser atribuído, dentre outros motivos, as diferenças nas estruturas das zeólita e espécies presentes na ZSM-5 e Beta.



**Figura 17**. Correntes de produtos formados na oxidação de CH<sub>3</sub>CN sobre os catalisadores (Cu, Fe e Co)-ZSM-5 e (Cu, Fe e Co)-Beta.

A fim de elucidar as possíveis rotas de reação, Zhang e colaboradores (2016) estudaram a oxidação catalítica seletiva de diversos compostos nitrogenados e concluíram que o processo de oxidação catalítica ocorre principalmente por dois mecanismos distintos: mecanismos de oxidação e hidrólise, descritos pelas equações 10 a 25. Ambos os mecanismos se correlacionam com as características físico-químicas das espécies metálicas carregadas nos catalisadores. Dessa forma, os catalisadores modificados com Cu, Mn, Co, Ag, Pd e Pt preferem o mecanismo de oxidação, enquanto catalisadores modificados com Fe, V e Zn reagem pela hidrólise. Cada mecanismo apresenta intermediários e rotas de reação específicas capazes de influenciar diretamente na síntese dos produtos em cada um dos testes catalíticos. Acredita-se que os catalisadores (Cu, Co)-ZSM-5 e (Cu, Co)-Beta realizam a combustão por oxidação, enquanto os catalisadores Fe-ZSM-5 e Fe-Beta seguem o mecanismo de hidrólise.

O mecanismo de oxidação de acetonitrila utilizando estruturas porosas foi descrito por Zhang e colaboradores (2016). As equações 10 a 25 apresentam os mecanismos propostos por esses autores.

$$CH_3CN + \sigma \rightarrow CH_3CN\sigma$$
 (10)

$$CH_3CN\sigma + \sigma \rightarrow CH_3\sigma + CN\sigma$$
 (11)

$$2CN\sigma + O_2 \rightarrow 2\sigma NCO \tag{12}$$

$$2CN\sigma + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2\sigma NO \tag{13}$$

$$4CN\sigma + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2\sigma N_2O \tag{14}$$

$$2\sigma NCO + O_2 \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 2\sigma \tag{15}$$

$$2\sigma NO \rightarrow 2NO + 2\sigma$$
 (16)

$$2\sigma N_2 O \to 2N_2 O + 2\sigma \tag{17}$$

$$4CH_3\sigma + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O + 4\sigma \tag{18}$$

Onde  $\sigma$  representa o sítio ativo no catalisador. A acetonitrila adsorvida (Equação 10) é dissociada em  $\sigma$ CH e  $\sigma$ CN como espécies adsorvidas (Equação 11). Outros intermediários contendo nitrogênio são gerados através da oxidação adicional de  $\sigma$ CN. Dependendo do catalisador o  $\sigma$ CN pode ser oxidado preferencialmente em NCO (Equação 12). Os produtos N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são formados através da oxidação de NCO como exibido nas Equações 13 - 15. Enquanto NO e N<sub>2</sub>O são formados pelas Equações 16 e 17 (ZHANG *et al.*, 2016). O mecanismo de hidrólise da acetonitrila foi descrito por Zhang e colaboradores (2016), em seu estudo sobre a combustão de acetonitrila utilizando catalisadores mesoporosos.

$$CH_3CN\sigma + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2\sigma$$
(19)

$$CH_{3}CONH_{2}\sigma + H_{2}O + \sigma \rightarrow \sigma NH_{3} + CH_{3}COOH\sigma$$
(20)

$$CH_3COOH\sigma + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + \sigma$$
(21)

$$4\sigma NH_3 + 3O_2 \rightarrow N_2 + 6H_2O + 4\sigma \tag{22}$$

$$2\sigma NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O + 2\sigma \tag{23}$$

$$4\sigma NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 4\sigma \tag{24}$$

$$C_x H_y O_{z(ad)} + O_{2(ad)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2 O$$
(25)

Segundo Zhang e colaboradores (2016) as equações da hidrólise da acetonitrila apresentam a CH<sub>3</sub>CN hidrolisada em acetamida (Equação 19), que pode gerar NH<sub>3</sub> através da hidrólise adicional (Equação 20). Posteriormente, NH<sub>3</sub> pode ser oxidado em N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, bem como os outros produtos secundários de NOx como mostra as equações 21 a 25.

A presença de amônia como um subproduto da reação dos catalisadores corrobora os estudos que apontam o mecanismo de hidrólise como rota de reação dos catalisadores preparados com ferro. Uma vez que a hidrólise do ácido cianídrico pode levar a produção de amônia sujeita a passar por uma oxidação para então formar como produto final N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Zhang e colaboradores (2016) apontaram uma possível rota para a hidrólise de HCN não qual o ácido cianídrico é transformado em metanamida, que pode se decompor diretamente em NH<sub>3</sub> e CO ao utilizar catalisadores zeolíticos na ausência de vapor, e, em temperaturas superiores a 250 °C. O que pode justificar a presença de ambos produtos enquanto intermediários da reação como observado nos resultados.

Os catalisadores a base de cobalto apresentaram as maiores temperaturas de reação e, portanto, lhe foram associadas as menores atividades. A análise da Figura 17, indica que a reação utilizando Co-ZSM-5 ocorre por oxidação, porém diferentemente dos catalisadores a base de cobre, há a formação de HCN, na faixa entre 300 °C e 450 °C, como um intermediário. Nesse caso, não foi observada a formação significativa de amônia ou de outros produtos, sugerindo que ocorreram reações sucessivas de HCN para a formação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

Por outro lado, Co-Beta apresentou como produtos  $N_2O$  + NO, acima de 500 °C, bem como  $N_2$  e CO<sub>2</sub>, indicando uma oxidação mais direta.

## 5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, catalisadores (Cu, Co, Fe)-ZSM-5 e (Cu, Co, Fe)-Beta foram preparados, caracterizados por caracterizados pelos métodos de DRX, FRX, RTP-H<sub>2</sub>, DTP-CH<sub>3</sub>CN e DRS UV–Vis e, avaliados na reação de oxidação de acetonitrila para a degradação desse poluente atmosférico. Os resultados de DRX mostraram que o preparo dos catalisadores por troca iônica não alterou a morfologia das zeólitas ZSM-5 e Beta. Foram identificados a

presença de CuO nas amostras de Cu-(ZSM-5 e Beta) e  $Fe_2O_3$  nos catalisadores Fe-(ZSM-5 e Beta). No entanto, não foram observados picos representativos de óxido nos catalisadores Co-(ZSM-5 e Beta), sugerindo que o cobalto se encontra majoritariamente em posição de intercâmbio com a estrutura da zeólita.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> apontaram a presença de espécies iônicas e CuO nos catalisadores Cu-(ZSM-5 e Beta) e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos catalisadores Fe-(ZSM-5 e Beta), identificou-se reduções em mais de uma etapa tanto para as espécies de cobre quanto de ferro. As análises de DRS UV–Vis permitiram identificar nos catalisadores (Cu e Fe)-ZSM-5 e (Cu e Fe)-Beta os íons Cu<sup>2+</sup>, (Cu-O-Cu)<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> compensando carga nas zeólitas, bem como a presença de nanopartículas de CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores preparados com cobalto apresentaram íons Co<sup>2+</sup> trocados na estrutura da zeólita e que sofreram transferência de carga com oxigênio (O<sup>2-</sup>  $\rightarrow$  Co<sup>2+</sup>). O catalisador Co-Beta apresentou, também, traços de CoOx e íons Co<sup>3+</sup> trocados na zeólita não detectados por DRX e RTP. Dessa forma, foi possível concluir que as nanopartículas de CuO foram as principais responsáveis pela atividade dos Cu-(ZSM-5 e Beta), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> atuou como a espécie mais relevante para o Fe-ZSM-5 e Fe-Beta. As análises dos catalisadores Co-(ZSM-5 e Beta) indicaram a presença majoritária de espécies em posição de troca na zeólita sob forte interação entre o cobalto e a matriz zeolítica. Essas espécies foram estáveis na redução com H<sub>2</sub> e possivelmente atuaram como principal centro ativo da reação para este catalisador, com base nos resultados observados no DRX e RTP.

Na reação de oxidação de acetonitrila os catalisadores a base de cobre são os mais ativos, seguidos pelos de ferro e posteriormente os de cobalto. Os catalisadores apresentaram perfis de atividade semelhantes e com base nas temperaturas de reação e valores de conversão mostraram a seguinte ordem de atividade: Cu-ZSM-5  $\approx$  Cu-Beta > Fe-ZSM-5  $\approx$  Fe-Beta > Co-Beta  $\approx$  Co-ZSM-5. Foi observado que Fe-ZSM-5 e Fe-Beta levaram a formação de HCN durante a reação. De acordo com os resultados foi possível concluir que Cu-Beta apresentou a melhor relação entre conversão e formação de produtos de interesse ( $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ ). Acredita-se que esse melhor resultado de Cu-Beta está intimamente ligado a relação existente entre a espécie introduzida no suporte, a dispersão do metal, a morfologia do suporte e a área específica desse catalisador.

### 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados, sugere-se a avaliação do pH durante o processo de troca iônica, para melhor entendimento do processo de precipitação das espécies metálicas presentes no catalisador. Bem como uma avaliação mais aprofundada das interações entre as espécies de cobre e a estrutura zeolítica, que se faz possível pelo branco de DRS UV-Vis, por exemplo. Embora tenha-se apontado os possíveis mecanismos de reação para os catalisadores com base em estudos semelhantes, testes complementares ainda precisam ser realizados a fim de elucidar as rotas de reação. Para estudos futuros sugere-se pesquisar mais detalhes os mecanismos de reação, através da análise *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectra* (DRIFT), bem como das interações químicas entre a estrutura do suporte catalítico e os metais de transição usados no estudo. Possibilitando dessa forma, descrever em detalhes quais são os fatores chaves capazes de influenciar no desempenho dos catalisadores. E, fazendo com que no futuro os resultados dessas pesquisas possam ser aplicados em categorias de base a fim de possibilitar uma combustão mais eficiente e economicamente viável da acetonitrila.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AL-EID, M., DING, L., SALEEM, Q., BADAIRY, H., SITEPU, H., & AL-MALKI, A. A facile method to synthesize hierarchical nano-sized zeolite Beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 279, p. 99-106, 2019.
- ALVES, O.L. Caracterização de catalisadores por UV-VIS EDR. Campinas, Unicamp, p. 22, 2001.
- AMAKI, E., & SAHRAEI, R. Preparation, characterization and optical properties of nanostructured undoped and Cu doped ZnO thin films. *Bulgarian Chemical Communications*, v. 48, p. 131-137, 2016.
- ARMSTRONG, R. D., PENEAU, V., RITTERSKAMP, N., KIELY, C. J., TAYLOR, S. H., & HUTCHINGS, G. J. The role of copper speciation in the low temperature oxidative upgrading of short chain alkanes over Cu/ZSM-5 catalysts. *ChemPhysChem*, v. 19, n. 4, p. 469-478, 2018.
- AZIZ, A., SAJJAD, M., KIM, M., & KIM, K. S. An efficient Co-ZSM-5 catalyst for the abatement of volatile organics in air: effect of the synthesis protocol. *International journal of environmental science and technology*, v. 15, n. 4, p. 707-718, 2018.
- BELLMANN, A., ATIA, H., BENTRUP, U., & BRÜCKNER, A. Mechanism of the selective reduction of NOx by methane over Co-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 230, p. 184-193, 2018.
- BELLMANN, A., RAUTENBERG, C., BENTRUP, U., & BRÜCKNER, A. Determining the location of Co<sup>2+</sup> in zeolites by UV-Vis diffuse reflection spectroscopy: A critical view. *Catalysts*, v. 10, n. 1, p. 123, 2020.
- BITURINI, N. F., SANTOS, A. P. N., & BATISTA, M. S. Influence of co-fed gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>O) on the N<sub>2</sub>O decomposition over (Co, Fe)-ZSM-5 and (Co, Fe)-BETA catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 126, n. 1, p. 341-352, 2019.
- BLANCH-RAGA, N. E. U. S., PALOMARES, A. E., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J., & VALENCIA, S. Cu and Co modified Beta zeolite catalysts for the trichloroethylene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*,, v. 187, p. 90-97, 2016.
- BORESKOV, G. K. Heterogeneous catalysis. Nova Publishers, 2003.
- BRACHT, F. Acetonitrila (CAS No. 75-05-8). *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 1, p. 51-52, 2011.
- BRITO, M. M. D. Redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia sobre catalisadores de ferro e titânio. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal da Bahia – Instituto de Química, 2015.
- CALDAS, P. C., GALLO, J. M. R., LOPEZ-CASTILLO, A., ZANCHET, D., & C. BUENO, J. M. The structure of the Cu–CuO sites determines the catalytic activity of cu nanoparticles. ACS Catalysis, v. 7, n. 4, p. 2419-2424, 2017.
- CALDEIRA, V. Síntese e caracterização de zeólita Beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD. UFRN, 2013.

- CALDERANO, S., DUARTE, M., & GREGORIS, G. Análise mineralógica das frações argila e silte por difratometria de raios-X. *Embrapa Solos-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E)*, v. 3, p. 452-471, 2017.
- CARVALHO, D.R. Preparação de zeólita Beta nanoestruturada através da funcionalização de sementes com organossilanos *Dissertação de mestrado* Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- CHEN, B., LIU, N., LIU, X., ZHANG, R., LI, Y., LI, Y., & SUN, X. Study on the direct decomposition of nitrous oxide over Fe-Beta zeolites: From experiment to theory. *Catalysis today*, v. 175, n. 1, p. 245-255, 2011.
- CHEN, H. H., SHEN, S. C., CHEN, X., & KAWI, S. Selective catalytic reduction of NO over Co-Beta-zeolite: effects of synthesis condition of Beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50, n. 1, p. 37-47, 2004.
- CHEN, M., WANG, Y., LIANG, T., & YANG, Z. Hydrogen production by steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Co-Fe/ZSM-5. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, v 113, n. 1, p. 012081, 2018.
- CORDEIRO, L. Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, 2016.
- COSTA, G. A. D. Síntese e caracterização de materiais do tipo MCM-41 a partir de cinza de casca de arroz. *Monografia*. Universidade de Brasília 2017.
- COSTA, R. C. D., & PRATES, C. P. T. O papel das fontes renováveis de energia no desenvolvimento do setor energético e barreiras à sua penetração no mercado, 2005.
- CRUZ, R. S., MASCARENHAS, A. J. S., & ANDRADE, H. M. C. Co-ZSM-5 catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 18, n. 3-4, p. 223-231, 1998.
- DELAHAY, G., VALADE, D., GUZMAN-VARGAS, A., & COQ, B. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 55, n. 2, p. 149-155, 2005.
- ENGELHART, D. P., WAGNER, R. J., MELING, A., WODTKE, A. M., & SCHÄFER, T. Temperature programmed desorption of weakly bound adsorbates on Au (111). *Surface Science*, v. 650, p. 11-16, 2016.
- EVERAERT, K., & BAEYENS, J. Catalytic combustion of volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*, v. 109, n. 1-3, p. 113-139, 2004.
- FENG, B., WANG, Z., SUN, Y., ZHANG, C., TANG, S., LI, X., & HUANG, X. Size controlled ZSM-5 on the structure and performance of Fe catalyst in the selective catalytic reduction of NOx with NH<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*, v. 80, p. 20-23, 2016.
- FERNANDES, J. E. Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 caracterização e avaliação na redução de NO a N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos na presença ou ausência de vapor de água. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de São Carlos. 2005.
- FERREIRA, H. S., OLIVEIRA, S. J., RANGEL, M. D. C., URQUIETA GONZÁLEZ, E. A., MARTINS, L., GARCIA FIERRO, J. L., & MARCHETTI, S. G. Redução catalítica

seletiva de óxidos de nitrogênio sobre hematita contendo cobre. *Química Nova*, v. 30, 2007.

- FLORES, C., BATALHA, N., ORDOMSKY, V. V., ZHOLOBENKO, V. L., BAAZIZ, W., MARCILIO, N. R., & KHODAKOV, A. Y. Direct Production of Iso-Paraffins from Syngas over Hierarchical Cobalt-ZSM-5 Nanocomposites Synthetized by using Carbon Nanotubes as Sacrificial Templates. *ChemCatChem*, v. 10, n. 10, p. 2291-2299, 2018.
- FLORES, K. A. V. Modelagem cinética da redução à temperatura programada de catalisadores metálicos. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Departamento de Engenharia Química, 2018.
- FUNG, V. Alkane Conversion on Heterogeneous Catalysts from First Principles and Descriptors. *Doctoral dissertation*. UC Riverside. 2019.
- GIES, H., & MARLER, B. Structure analysis in zeolite research: from framework topologies to functional properties. In *Zeolites in Sustainable Chemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. p. 187-230. 2016.
- GOUW, J. A.; WARNEKE, C.; PARRISH, D. D.; HOLLOWAY, J. S.; TRAINER, M.; FEHSENFELD, F. C. Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN) in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 108, n. D11, 2003.
- HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, v. 2, n. 1-4, p. 33-37, 2016.
- HU, W., TENG, F., PENG, H., YU, J., SUN, S., CHENG, J., & SHAO, Y. Radical Ncyanation of sulfoximine through acetonitrile CCN cleavage. *Tetrahedron letters*, v. 56, n. 50, p. 7056-7058, 2015.
- IU, N., ZHANG, R., CHEN, B., LI, Y., & LI, Y. Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)–BEA zeolites. *Journal of catalysis*, v. 294, p. 99-112, 2012.
- JIANG, L., SUI, Y., QI, J., CHANG, Y., HE, Y., MENG, Q., WEI F., SUN Z., & JIN, Y. Structure Dependence of Fe-Co Hydroxides on Fe/Co Ratio and Their Application for Supercapacitors. *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 34, n. 2, p. 1600239, 2017.
- JOUINI, H., MEJRI, I., PETITTO, C., MARTINEZ-ORTIGOSA, J., VIDAL-MOYA, A., MHAMDI, M., BLASCO T & DELAHAY, G. Characterization and NH<sub>3</sub>-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., RAZZAK, S. A., & HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs)–A review. *Atmospheric Environment*, v. 140, p. 117-134, 2016.
- KANNGAN, S. Electrical and optical properties of nanocrystalline-Cu-doped TiO<sub>2</sub> prepared by precipitation method. *SNRU Journal of Science and Technology*, v. 8, n. 1, p. 133-137, 2016.

- KIM, J., JENTYS, A., MAIER, S. M., & LERCHER, J. A. Characterization of Fe-exchanged BEA zeolite under NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 2, p. 986-993, 2013.
- KOLGANOV, A. A., GABRIENKO, A. A., YASHNIK, S. A., PIDKO, E. A., & STEPANOV, A. G. The Nature of the Surface Intermediates Formed from Methane on Cu-ZSM-5 Zeolite: A Combined Solid-State NMR and DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020.
- KRISNANDI, Y. K., PUTRA, B. A. P., BAHTIAR, M., ABDULLAH, I., & HOWE, R. F. Partial oxidation of methane to methanol over heterogeneous catalyst Co/ZSM-5. *Procedia Chemistry*, v. 14, p. 508-515, 2015.
- LEE, K., KOSAKA, H., SATO, S., YOKOI, T., & CHOI, B. Effect of Cu content and zeolite framework of n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-SCR catalysts on de-NOx performances. *Chemical Engineering Science*, v. 203, p. 28-42, 2019.
- LEE, T., KO, S. H., CHO, S. J., & RYOO, R. Ultramicroporous Carbon Synthesis Using Lithium-Ion Effect in ZSM-5 Zeolite Template. *Chemistry of Materials*, v. 30, n. 18, p. 6513-6520, 2018
- LI, C., ZHU, Q., CUI, Z., WANG, B., FANG, Y., & TAN, T. Highly efficient and selective production of acrylic acid from 3-hydroxypropionic acid over acidic heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 183, p. 288-294, 2018.
- LI, T., FENG, H., WANG, Y., WANG, C., ZHU, W., YUAN, L., & ZHOU, G. Formation of modulated structures induced by oxygen vacancies in α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires. *Journal of Crystal Growth*, v. 498, p. 10-16, 2018.
- LI, W., SUN, L., XIE, L., DENG, X., GUAN, N., & LI, L. Coordinatively unsaturated sites in zeolite matrix: Construction and catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 40, n. 9, p. 1255-1281, 2019.
- LI, Y., LI, L., & YU, J. Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, v. 3, n. 6, p. 928-949, 2017.
- LIMA C. G. S., MOREIRA N. M., PAIXÃO M. W., CORREA A. G. Heterogenous green catalysis: Application of zeolites on multicomponente reactions. *Green and Sustainable Chemistry*, 2018.
- LIU, M., ZHAO, Y., ZHAO, H., LI, X., MA, Y., YONG, X., CHEN, H., & LI, Y. The promotion effect of nickel and lanthanum on Cu-ZSM-5 catalyst in NO direct decomposition. *Catalysis Today*, v. 327, p. 203-209, 2019.
- LIU, N., SHI, D., ZHANG, R., LI, Y., & CHEN, B. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. *Catalysis Today*, v. 332, p. 201-213, 2019.
- LIU, N., ZHANG, R., CHEN, B., LI, Y., & LI, Y. Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)–BEA zeolites. *Journal of catalysis*, v. 294, p. 99-112, 2012.
- LUNA, F. J., & SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.
- MA, W., WANG, K., PAN, S., & WANG, H. Iron-exchanged zeolite micromotors for enhanced degradation of organic pollutants. *Langmuir*. 2019.
- MANOLOV, T., KRISTINA, H., & BENOIT, G. Continuous acetonitrile degradation in a packed-bed bioreactor. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 66, n. 5, p. 567-574, 2005.
- MEDEIROS-COSTA, I. C., LAROCHE, C., PÉREZ-PELLITERO, J., & COASNE, B. Characterization of hierarchical zeolites: Combining adsorption/intrusion, electron microscopy, diffraction and spectroscopic techniques. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 287, p. 167-176, 2019.
- MENDES, A. C. L. Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP–NH<sub>3</sub>) em catalisadores de níquel. *Trabalho de Conclusão de Curso*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2012.
- MOHAMMADPARAST, F., HALLADJ, R., & ASKARI, S. The crystal size effect of nanosized ZSM-5 in the catalytic performance of petrochemical processes: a review. *Chemical Engineering Communications*, v. 202, n. 4, p. 542-556, 2015.
- MOREIRA, A. B., MANFRO, R. L., RIBEIRO, N. F., & SOUZA, M. (2015). Produção de Ácido Lático a Partir do Glicerol em Meio Básico com Catalisadores de Cu/MgO, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cu/ZnO. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 10322-10329, 2015.
- MUÑOZ, R., JACINTO, M., GUIEYSSE, B., & MATTIASSON, B. Combined carbon and nitrogen removal from acetonitrile using algal-bacterial bioreactors. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 67, n. 5, p. 699-707, 2005.
- NAKHOSTIN PANAHI, P., SALARI, D., TSENG, H. H., NIAEI, A., & MOUSAVI, S. M. Effect of the preparation method on activity of Cu-ZSM-5 nanocatalyst for the selective reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Environmental technology*, v. 38, n. 15, p. 1852-1861, 2017.
- NANBA, T., MASUKAWA, S., OGATA, A., UCHISAWA, J., & OBUCHI, A. Active sites of Cu-ZSM-5 for the decomposition of acrylonitrile. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, n. 3-4, p. 288-296, 2005.
- NIU, X., GAO, J., WANG, K., MIAO, Q., DONG, M., WANG, G., FAN, W., QIN, Z., & WANG, J. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics. *Fuel Processing Technology*, v. 157, p. 99-107, 2017.
- NOWICKI, W., PISKUŁA, Z., & KIRSZENSZTEJN, P. (2016). Characterisation of acidic properties of the surface of SiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel method in anhydrous conditions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 52, n. 5, p. 786-792, 2016.
- OLIVEIRA, J. S., DRUMM, F. C., MAZUTTI, M. A., FOLETTO, E. L., & JAHN, S. L. (2016). Preparação do sistema Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 para uso como catalisador na reação foto-Fenton. *Cerâmica*, v. 62, p. 281-287, 2016.
- PAPAVASILIOU, J., RAWSKI, M., VAKROS, J., & AVGOUROPOULOS, G. A novel post-synthesis modification of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts: effect on their activity for selective CO oxidation. *ChemCatChem*, v. 10, n. 9, p. 2096-2106, 2018.

- PEREIRA, M. V. L., NICOLLE, A., & BERTHOUT, D. Hydrothermal aging effects on Cuzeolite NH<sub>3</sub>-SCR catalyst. *Catalysis Today*, v. 258, p. 424-431, 2015.
- PERGHER, S. B., OLIVEIRA, L. C., SMANIOTTO, A., & PETKOWICZ, D. I. Magnetic zeolites for removal of metals in water. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 751-755, 2005.
- PERON, D. V., & Khodakov, A. Síntese de zeólita do tipo ZSM-5 a partir de cinzas volantes de carvão mineral para aplicação em catálise. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. 2019.
- PIERELLA, L. B., SAUX, C., CAGLIERI, S. C., BERTORELLO, H. R., & BERCOFF, P. G. Catalytic activity and magnetic properties of Co–ZSM-5 zeolites prepared by different methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 347, n. 1, p. 55-61, 2008.
- RABELO, N. M. R., & DA SILVA BATISTA, M. Estudo da eficiência catalítica do cálcio e do cobalto em zeólita Beta na decomposição de óxido nitroso na presença de oxigênio ou vapor de água. E-*xacta*, v. 9, n. 2, p. 33-39, 2016.
- ROMERO-SÁEZ, M., DIVAKAR, D., ARANZABAL, A., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R., & GONZÁLEZ-MARCOS, J. A. Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-ZSM-5: Influence of the preparation method on the iron species and the catalytic behavior. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 210-218, 2016.
- ROSSET, M. Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares. *Dissertação de mestrado* Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- RUTKOWSKA, M., PIWOWARSKA, Z., MICEK, E., & CHMIELARZ, L. Hierarchical Fe-, Cu-and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N<sub>2</sub>O decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 209, p. 54-65, 2015.
- SANTOS, M. K. A. D. (2018). Síntese da zeólita analcima por meio do processo hidrotermal e empregando o resíduo de caulim como fonte de silício e alumínio. *Trabalho de conclusão de curso*. Universidade Federal Do Pará. 2018.
- SAZAMA, P., PILAR, R., MOKRZYCKI, L., VONDROVA, A., KAUCKY, D., PLSEK, J., SKLENAK, S. & KLEIN, P. Remarkably enhanced density and specific activity of active sites in Al-rich Cu-, Fe-and Co-Beta zeolites for selective catalytic reduction of NOx. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 189, p. 65-74, 2016.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Editora Synergia, 2011.
- SCHWIDDER, M., KUMAR, M. S., KLEMENTIEV, K., POHL, M. M., BRÜCKNER, A., & GRÜNERT, W. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content:
  I. Relations between active site structure and catalytic performance. *Journal of Catalysis*, v. 231, n. 2, p. 314-330, 2005.
- SHI, J., ZHANG, Y., ZHU, Y., CHEN, M., ZHANG, Z., & SHANGGUAN, W. Efficient Fe-ZSM-5 catalyst with wide active temperature window for NH<sub>3</sub> selective catalytic reduction of NO: Synergistic effect of isolated Fe<sup>3+</sup> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, v. 378, p. 17-27, 2019.
- SHI, J., ZHANG, Z., CHEN, M., ZHANG, Z., SHANGGUAN, W., GU, S., & SHIN-ICHI, H. Effect of alumina and zirconia as binders on the activity of Fe-BEA for NH<sub>3</sub>-SCR of NO. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, v. 12, n. 1, p. 15, 2018.

- SILVA, E. D. Catalisadores à base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY Avaliação na redução de NO com CO. *Dissertação de mestrado* - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- SILVA, G. A. Fluorescência: uma abordagem para o ensino de Física moderna e contemporânea no ensino médio. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal de Goiás 2017.
- SILVA, R. J. D. M. Efeito de ligantes nitrogenados sobre a atividade catalítica de nanopartículas de ouro na hidrogenação de aldeídos. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. 2018.
- SJÖVALL, H., OLSSON, L., FRIDELL, E., & BLINT, R. J. Selective catalytic reduction of NOx with NH3 over Cu-ZSM-5—The effect of changing the gas composition. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, n. 3-4, p. 180-188, 2006.
- SONG, S., WU, G., DAI, W., GUAN, N., & LI, L. Al-free Fe-Beta as a robust catalyst for selective reduction of nitric oxide by ammonia. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 23, p. 8325-8335, 2016.
- TAVARES, H. D., ANGIOLETTO, E. Síntese e estudo de propriedades catalíticas do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido do tratamento da drenagem ácida de mineração, em processos oxidativos avançados. *Trabalho de conclusão de curso*. Departamento de Engenharia Química, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2019.
- VISWANADHAM, N., SAXENA, S. K., & ALA'A, H. Cu functionalized nano crystalline ZSM-5 as efficient catalyst for selective oxidation of toluene. *Materials Today Chemistry*, v. 3, p. 37-48, 2017.
- WANG, F., R. BÜCHEL, A. SAVITSKY, M. ZALIBERA, D. WIDMANN, S.E. PRATSINIS, W. LUBITZ, & F. SCHÜTH. In situ EPR study of the redox properties of CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for preferential CO oxidation (PROX). ACS catalysis, v. 6, n. 6, p. 3520-3530, 2016.
- WANG, H., XU, R., JIN, Y., & ZHANG, R. Zeolite structure effects on Cu active center, SCR performance and stability of Cu-zeolite catalysts. *Catalysis Today*, v. 327, p. 295-307, 2019.
- WANG, Y., ZHAO, W., LI, Z., WANG, H., WU, J., LI, M., HU, Z., WANG Y., HUANG, J.,
  & ZHAO, Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer–Tropsch cobalt catalysts. *Journal of Porous Materials*, v. 22, n. 2, p. 339-345, 2015.
- WILKEN, N., WIJAYANTI, K., KAMASAMUDRAM, K., CURRIER, N. W., VEDAIYAN, R., YEZERETS, A., & OLSSON, L. Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 111, p. 58-66, 2012.
- XIE, P.; LUO, P.; MA, Z.; HUANG. C.; MIAO, C.; YUE, Y.; HUA, W.; GAO, Z. Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-11 catalysts prepared by different methods: Nature of active Fe species. *Journal of Catalysis*, v. 330, p.311-322, 2015.
- XIE, Y. L., LUO, M. F., & ZHAO, J. J. TPD study on Cr/MgO catalysts for acrylonitrile synthesis from acetonitrile and methanol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 89, n. 1, p. 29-36, 2006

- XING, X., LI, N., SUN, Y., WANG, G., CHENG, J., & HAO, Z. Selective catalytic oxidation of n-butylamine over Cu-zeolite catalysts. *Catalysis Today*, v. 339, p. 192-199, 2020.
- XU, J., ARMSTRONG, R. D., SHAW, G., DUMMER, N. F., FREAKLEY, S. J., TAYLOR, S. H., & HUTCHINGS, G. J. Continuous selective oxidation of methane to methanol over Cu-and Fe-modified ZSM-5 catalysts in a flow reactor. *Catalysis Today*, v. 270, p. 93-100, 2016.
- YANG, M., SHAO, J., YANG, Z., YANG, H., WANG, X., WU, Z., & CHEN, H. Conversion of lignin into light olefins and aromatics over Fe/ZSM-5 catalytic fast pyrolysis: Significance of Fe contents and temperature. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 137, p. 259-265, 2019.
- YOU, Y., CHEN, S., LI, J., ZENG, J., CHANG, H., MA, L., & LI, J. Low-temperature selective catalytic reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Fe-ZSM-5 catalysts in the presence of O<sub>2</sub>. Journal of hazardous materials, v. 383, p. 121117, 2020.
- YU, D. K., FU, M. L., YUAN, Y. H., SONG, Y. B., CHEN, J. Y., & FANG, Y. W. One-step synthesis of hierarchical-structured ZSM-5 zeolite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 44, n. 11, p. 1363-1369, 2016.
- ZHANG, R., HEDJAZI, K., CHEN, B., LI, Y., LEI, Z., & LIU, N. M (Fe, Co)-BEA washcoated honeycomb cordierite for N<sub>2</sub>O direct decomposition. *Catalysis Today*, v. 273, p. 273-285, 2016.
- ZHANG, R., SHI, D., LIU, N., CAO, Y., & CHEN, B. Mesoporous SBA-15 promoted by 3dtransition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 146, p. 79-93, 2014.
- ZHANG, R., 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, 2015.
- ZHANG, W., WANG, B., YANG, J., RUI, P., FAN, N., LIAO, W., & SHU, X. (2018). Zeolite Fe-MFI as catalysts in the selective liquid-phase dehydration of 1phenylethanol. *Catalysis Communications*, v. 110, p. 97-101, 2018
- ZHOU, H., GE, M., ZHAO, H., WU, S., LI, M., & SU, Y. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Propylene over Fe/Beta Catalysts Under Lean-Burn Conditions. *Catalysts*, v. 9, n. 2, p. 205, 2019.