

COMBUSTÃO CATALÍTICA DE ACRILONITRILA SOBRE CATALISADORES CuCeO_x -HBETA

R. T. Bueno¹, H. A. Alcamand², E. H. M. Nunes², J. D. A. Bellido¹, M. S. Batista¹

¹Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, Brasil
(romerobueno10@hotmail.com)

²Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

Catalisadores CuCeO_x -HBETA foram preparados, caracterizados e avaliados na reação de combustão de acrilonitrila. Os resultados mostraram a presença de nanopartículas de CeO_2 (5,7-8,0 nm) e CuO (~20 nm). Catalisadores CuCeO_x -HBETA atingiram altas conversões entre 300-350°C. A maior atividade foi atribuída à CuO e CeO_2 . O $10\text{Cu}10\text{Ce}$ -HBETA foi o mais ativo, sugerindo que a interação entre as espécies de Cu e Ce , na proporção utilizada, pode contribuir para a melhoria da conversão de acrilonitrila.

Palavras-chave: Acrilonitrila; Combustão catalítica; Cobre; Cério; Zeólita Beta.

INTRODUÇÃO

Com o rápido desenvolvimento social e econômico das comunidades, uma atenção crescente começou a ser dada ao tema da proteção ambiental, especialmente à purificação de poluentes atmosféricos tóxicos. Atualmente, em muitos países, grandes ações voltadas para o controle da poluição do ar têm sido implementadas, incluindo a criação e revisão de legislações ambientais referentes aos limites de emissão de poluentes (SHADDICK et al., 2020; ZHANG et al., 2016). Entre eles, os compostos orgânicos voláteis (COV's) englobam uma ampla gama de compostos químicos, sendo que a grande maioria destes são tóxicos e prejudicam a qualidade do ar quando lançados na atmosfera. As principais fontes de emissão de COV's são antrópicas (indústrias químicas, usinas de energia e emissões veiculares, por exemplo) e necessitam de tratamento adequado (GUO et al., 2021).

A acrilonitrila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$), assim como outros compostos nitrílicos (acetonitrila e ácido cianídrico), fazem parte da família dos COV's e apresentam elevada toxicidade. A acrilonitrila pode ser emitida para atmosfera durante seu próprio processo de produção industrial. O método mais largamente empregado pelas indústrias para o tratamento desse tipo de emissão é a combustão (ou incineração) térmica. No entanto, a combustão térmica apresenta aspectos negativos como a necessidade de elevadas temperaturas de operação ($T > 900^\circ\text{C}$), o que implica em elevado consumo de combustível. Além disso, grandes quantidades de óxidos de nitrogênio (NO_x) são geradas por esse método, resultando em poluição secundária (LIU et al., 2019; ZHANG et al., 2015).

Como alternativa, a combustão catalítica seletiva de nitrilas (CCS-N) tem se apresentado altamente

promissora para substituir a combustão térmica nas indústrias. A CCS-N requer temperaturas de operação muito menores em relação à combustão térmica e pode converter totalmente a acrilonitrila em substâncias inofensivas como N_2 , H_2O e CO_2 (WEI et al., 2021).

Diversos tipos de catalisadores têm sido investigados para a CCS-N, com destaque para os metais nobres suportados, óxidos de metais de transição e zeólitas modificadas com metais de transição. Em geral, catalisadores de metais nobres suportados são aqueles que apresentam melhor atividade nessa reação. No entanto, a seletividade de N_2 não tem sido satisfatória quando este tipo de catalisador é utilizado, resultando na formação de NO_x (ZHAO et al., 2006; HUNG; CHU, 2006; ZHANG et al., 2021). O elevado custo dos metais nobres é outro fator que limita a aplicação prática destes materiais (ZHANG et al., 2014).

Vários óxidos de metais de transição têm sido relatados como altamente ativos na CCS-N. Apesar disso, a formação de NO_x em temperaturas mais elevadas é um problema comum, principalmente quando esses óxidos são utilizados na forma mássica, ou seja, na ausência de um suporte adequado (NANBA et al., 2004; HU et al., 2018). Nesse contexto, as zeólitas e materiais mesoporosos modificados com metais de transição, com destaque para o cobre, têm recebido grande atenção por apresentarem boa atividade e seletividade a N_2 (ZHANG et al., 2016; LIU et al., 2017). Nanba e colaboradores (2007) observaram que o catalisador $\text{Cu}/\text{HZSM-5}$ converteu completamente a acrilonitrila com uma seletividade a N_2 de 80% em temperaturas acima de 350°C . A presença de espécies isoladas de Cu^{2+} foi considerada como a principal causa para a alta conversão e seletividade.

Du e colaboradores (2019) observaram que a dopagem de Cu-ZSM-5 com cério melhorou o desempenho do catalisador na combustão catalítica seletiva de acrilonitrila (CCS-ACN), devido à melhoria na redutibilidade e também pela introdução de espécies de oxigênio ativo.

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

Nesse contexto, este trabalho propõe o estudo de catalisadores à base de zeólita BETA, modificada com cobre e cério (CuCeO_x-HBETA) na reação de CCS-ACN. A zeólita BETA reúne características interessantes para aplicações catalíticas como ampla abertura de poros, sistema de canais tridimensionais, elevada área específica e estabilidade térmica e hidrotérmica (NASCIMENTO et al., 2017). Além disso, o número de pesquisas que envolvem a utilização da zeólita BETA como catalisador na CCS de gases nitrílicos, como a acrilonitrila, ainda é pequeno, justificando a escolha deste material.

MATERIAL E MÉTODOS

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores CuCeO_x-HBETA foram preparados por impregnação úmida, utilizando uma zeólita NH₄-BETA comercial (TRICAT, SiO₂/Al₂O₃= 24), nitrato de cobre II e nitrato amoniacal de cério IV. Os sais foram dissolvidos em água destilada e a zeólita BETA foi adicionada sob agitação por 10 h. A água foi evaporada por aquecimento e o sólido secado em estufa a 120°C e calcinado em mufla a 600°C por 2h. A zeólita NH₄-BETA foi calcinada, nas mesmas condições, a fim de se obter a H-BETA.

Foram preparados catalisadores com 20% m/m de óxido total na zeólita BETA, a saber: 20Cu-HBETA, 15Cu5Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA, 5Cu15Ce-HBETA e 20Ce-HBETA.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) em um difratômetro Philips-PANalytical PW 1710 operando com radiação CuK_α (0,15406 nm), a uma tensão de 35 kV e corrente de 50 mA. A velocidade utilizada no goniômetro foi

de 0,06°(2θ).min⁻¹ com variação de ângulo de 3,03 a 89,91° (2θ).

O tamanho médio de cristalitos foi calculado pela Equação de Scherrer (Equação 1), considerando os picos de maior intensidade de cada fase cristalina.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde:

β = largura medida à meia altura do pico de maior intensidade;

k = constante de proporcionalidade. Admitiu-se uma geometria esférica com o valor de 0,9;

λ = comprimento de onda dos raios X ($\lambda = 0,15406$ nm);

θ = ângulo do maior pico no difratograma.

Os materiais também foram caracterizados pela técnica de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Para isso foi utilizado um instrumento Bruker Alpha-P equipado com uma janela de cristal ATR de diamante de 4 mm². As amostras foram analisadas na forma de pó e previamente secas ao ar a 90 °C por 24 h. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 4000 cm⁻¹ a 360 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em fase gasosa utilizando um reator tipo “U” embutido com lâ de quartzo e 50 mg de catalisador. O reator foi alimentado com fluxo contínuo de 50 mL/min de uma mistura contendo 2,8% v/v de C₂H₃CN em ar sintético. O reator foi operado a pressão atmosférica e a temperatura da reação foi variada de 100°C até 600°C. O reator foi acoplado em linha a um espectrômetro de massas modelo Thermo Star GSD 320 T da empresa Pfeiffer Vacuum para análise dos gases: N₂ (28), O₂ (32 e 16), NO (30 e 14), NO₂ (46), NH₃ (17), H₂O (18), HCN (27), C₂H₃CN (53) e CO₂ (44). A conversão (X) de C₂H₃CN foi calculada através da Equação 2.

$$X (\%) = \left(\frac{C_3H_2CN (entra) - C_2H_3CN (sai)}{C_3H_2CN (entra)} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de difratometria de raios X dos catalisadores CuCeO_x-HBETA. Os picos de difração em 2 θ = 7,6° e 22,3°, característicos da zeólita BETA (JCPDS: 48-0074), estão presentes em todos os difratogramas (PEREIRA et al., 2011). Isso indica que a incorporação de óxidos de cobre e/ou cério pelo método de impregnação úmida não alterou a estrutura cristalina da zeólita BETA. No entanto,

comparando os difratogramas dos catalisadores CuCeOx-HBETA com o difratograma da HBETA nota-se uma redução na intensidade dos picos da zeólita causado, provavelmente, pela redução de massa de zeólita no catalisador (80% m/m) e/ou absorção de raios X pelos óxidos nos catalisadores (WEI et al., 2021; CHOWDHURY; BHATTACHARYYA, 2019).

Os picos de difração localizados em $2\theta = 35,6^\circ$ e $38,9^\circ$ são característicos do CuO (JCPDS: 48-1548) (SIDDIQUI al., 2018). Esses picos podem ser claramente observados nos difratogramas de 20Cu-HBETA, 15Cu5Ce-HBETA e 10Cu10Ce-HBETA. Pode-se observar uma tendência de redução na intensidade desses picos com a redução do teor de CuO no catalisador. Por outro lado, não foi observado picos de CuO no difratograma de 5Cu15Ce-HBETA. De acordo com Lee e colaboradores (2019), para cargas de cobre iguais ou inferiores a 5% em massa, geralmente não se observa picos característicos de CuO quando estas espécies estão presentes na forma de nanopartículas bem dispersas, o que seria o caso do 5Cu15Ce-HBETA.

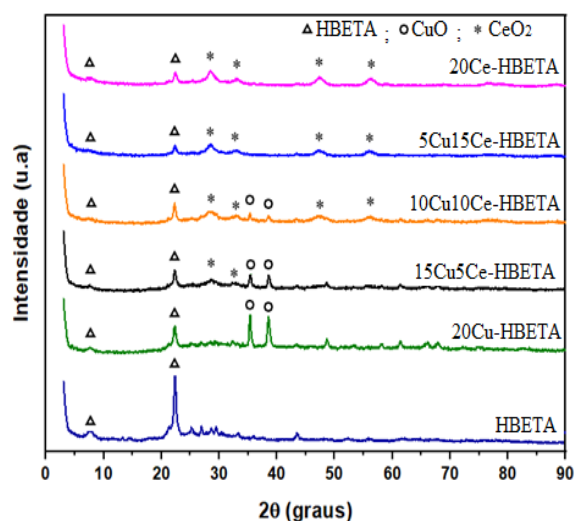


Figura 1. Difratograma de raios X dos catalisadores CuCeOx-HBETA.

Na Figura 1, a fase cúbica de CeO₂ apresenta picos característicos de difração em $2\theta = 28,68^\circ$; $33,08^\circ$; $47,83^\circ$ e $56,78^\circ$ (JCPDS: 34-0394) (LÓPEZ et al., 2015). A presença de picos referentes ao CeO₂ foi observada nos difratogramas de todos os catalisadores contendo cério (20Ce-HBETA, 5Cu15Ce-HBETA, 10Cu10Ce-HBETA e 15Cu5Ce-HBETA). Nota-se que a intensidade dos picos de CeO₂ decresce com a redução do teor de cério.

O desempenho do catalisador pode ser influenciado pelo tamanho do cristalito. Em geral, catalisadores com menores tamanhos de cristalitos tendem a possuir maior atividade catalítica, devido à maior facilidade

de acesso dos reagentes aos sítios ativos (VICENTE et al., 2016). A Tabela 1 apresenta os tamanhos médios dos cristalitos dos óxidos de cobre e cério impregnados nos catalisadores e, também da HBETA.

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

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

*ND = Não detectado por DRX.

Na Tabela 1 pode-se observar que os óxidos de cobre e cério presentes nos catalisadores, bem como a fase zeolítica HBETA, são materiais nanocrystalinos. O CeO₂ apresentou tamanhos de nanocristais entre 5,7 e 8,0 nm. Nota-se que houve um aumento no tamanho de cristalito do CeO₂ com o aumento do teor de cério, provavelmente devido ao processo de aglomeração (CALDAS, 2013). O CuO apresentou tamanhos de cristalitos próximos a 20 nm, não apresentando variações significativas entre os catalisadores.

A Figura 2 apresenta os espectros no infravermelho dos catalisadores CuCeOx-HBETA e da amostra HBETA. A banda em 1230 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de estiramento assimétrico entre os tetraedros TO4 (T = Si, Al). Em torno de 1072 cm^{-1} , tem-se a banda mais intensa, referente às vibrações de estiramento assimétrico das ligações T-O. A banda em 792 cm^{-1} , por sua vez, corresponde à vibração de estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. Bandas em 520 e 570 cm^{-1} são típicas dos anéis de cinco membros da zeólita BETA e estão relacionadas com a vibração de T-O-T. Por fim, a banda em 420 cm^{-1} correspondente à deformação angular da ligação T-O-T (BOROÑ et al., 2014; KIM et al., 2013; PEREIRA et al., 2011; NASCIMENTO et al., TOMLINSON, et al 2013; KWEON et al., 2022). Na Figura 2 pode-se observar a presença dessas bandas, características da zeólita BETA, nos espectros de todas as amostras. Isso indica que a estrutura zeolítica foi preservada após a impregnação úmida dos óxidos de cobre e cério e o tratamento térmico, corroborando com os resultados de DRX.

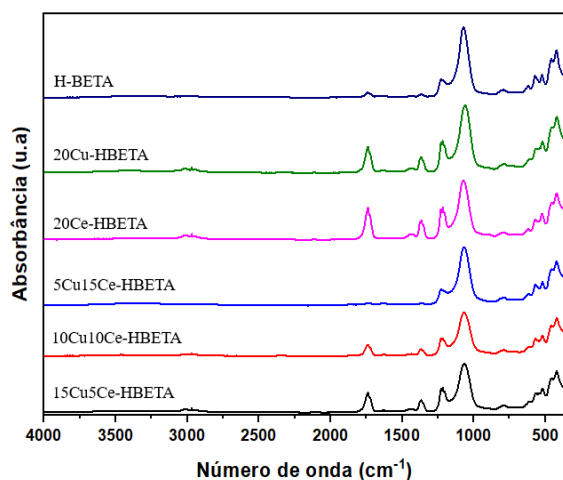


Figura 2. Espectros de FTIR dos catalisadores: a) HBETA; b) 20Cu-HBETA; c) 20Ce-HBETA; d) 5Cu15Ce-HBETA; e) 10Cu10Ce-HBETA; f) 15Cu5Ce-HBETA.

A vibração na faixa de $1750-1550\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à flexão de ligações H-O-H, devido às moléculas de H_2O adsorvidas na superfície dos catalisadores (BOROÑ et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2017; HAO et al., 2015). As bandas entre $3750-3000\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao estiramento de ligações O-H de grupos hidroxila. Estas podem estar associadas a grupos silanóis, silicatos de alumínio hidratados, ou também às moléculas de H_2O adsorvidas (HADJIIVANOV, 2014; VIMONT; THIBAUT-STARZYK; LAVALLEY, 2000). Dentro dessa região do espectro, bandas entre 3600 e 3650 cm^{-1} são características da acidez de Bronsted (Si-OH-Al) (AUERBACH.; CARRADO; DUTTA, 2003).

Bandas em torno de 487 e 601 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações das ligações Cu(II)-O (RADHAKRISHNAN; BEENA, 2014; BENHAMMADA; TRACHE, 2022). A banda referente à vibração de estiramento de Ce-O ocorre em torno de 555 cm^{-1} (CULICA et al., 2020; KHAN et al., 2013). No entanto, na Figura 2 não foi possível identificar com clareza a presença dessas bandas, características dos óxidos CuO e CeO_2 . Isso se deve, possivelmente, ao fato de que essas bandas coincidem com a região das bandas referentes às ligações T-O-T da zeólita, que compõem a maior parte dos catalisadores (cerca de 80% m/m). No entanto, a formação dos óxidos de cobre e cério foi confirmada pela análise de DRX.

Na Figura 3 são apresentados os resultados da combustão de acrilonitrila sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA e a amostra HBETA.

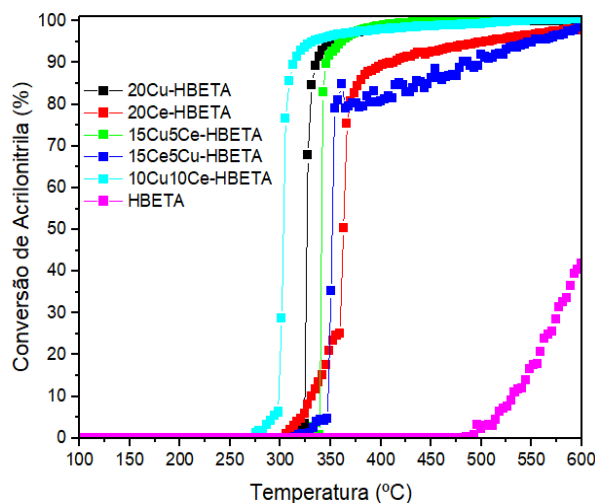


Figura 3. Conversão de acrilnitrila sobre os catalisadores CuCeOx-HBETA e amostra HBETA.

Na Figura 3 pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram atividade na reação de combustão de acrilonitrila e, com exceção de HBETA, atingiram altas conversões entre $300-350\text{ }^\circ\text{C}$. Vale destacar que esta temperatura é muito inferior em relação às temperaturas requeridas pela combustão térmica ($T > 900^\circ\text{C}$). Como mostrado na Figura 3, a conversão de acrilonitrila sobre HBETA se inicia apenas em torno de 500°C e não ultrapassa 45% em 600°C . Pode-se observar que esse resultado é substancialmente inferior aos demais catalisadores, evidenciando que a presença de óxido de cobre e/ou cério suportado na zeólita HBETA foi fundamental para a melhoria da atividade. Portanto, a maior atividade dos catalisadores pode ser atribuída à presença dos óxidos de cobre e/ou cério.

Para se estabelecer uma ordem de atividade dos catalisadores, as temperaturas de início de conversão (T_0) e as temperaturas para 90% de conversão de acrilonitrila (T_{90}) foram analisadas. Por este critério, quanto menor as temperaturas T_0 e T_{90} , maior é a atividade do catalisador. A Tabela 2 mostra as temperaturas T_0 e T_{90} para os catalisadores CuCeOx-HBETA e a amostra HBETA. Dessa maneira, nota-se a seguinte ordem decrescente de atividade: $10\text{Cu}10\text{Ce-HBETA} > 20\text{Cu-HBETA} > 15\text{Cu}5\text{Ce-HBETA} > 20\text{Ce-HBETA} \approx 5\text{Cu}15\text{Ce-HBETA} > \text{HBETA}$. Comparando as temperaturas T_0 e T_{90} dos catalisadores 20Cu-HBETA e 20Ce-HBETA , verifica-se que a atividade do 20Cu-HBETA foi superior. Assim, pode-se inferir que as espécies de Cu foram os sítios ativos mais relevantes para a reação de combustão de acrilonitrila, mesmo apresentando maior tamanho de cristalitos. No entanto, a baixa atividade do catalisador 20Ce-HBETA pode ter relação com a interação do CeO_2 com a estrutura da

zeólita BETA. De acordo com Couto (2022), o CeO_2 interage fortemente com a zeólita BETA, o que leva a uma redução de sua capacidade redox.

Tabela 2. Temperaturas T_0 e T_{90} para cada catalisador.

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

O catalisador 10Cu10Ce-HBETA foi aquele que apresentou melhor atividade. A conversão de acrilonitrila sobre 10Cu10Ce-HBETA se iniciou em aproximadamente 300°C e atingiu 90% em temperaturas inferiores a 320°C. Esse resultado indica que, nessa proporção, a introdução de Ce foi de fato um fator importante para a melhoria da atividade. Essa melhoria pode ter relação com a interação entre as espécies de Cu e Ce. Alguns trabalhos apontam que essa interação é capaz de melhorar a redutibilidade do CuO, bem como fornecer mais espécies reativas de oxigênio, facilitando assim as reações de oxidação da acrilonitrila (DU et al, 2019; WEI et al., 2021).

Portanto, os catalisadores CuCeO_x -HBETA demonstraram ser capazes de realizar a combustão de acrilonitrila em temperaturas inferiores ao da combustão térmica. Trabalhos recentes como os de Wang e colaboradores (2020) e Zhang e colaboradores (2022) destacam a importância do suporte zeolítico na combustão da acrilonitrila.

CONCLUSÃO

Esse trabalho avaliou o desempenho de catalisadores CuCeO_x -HBETA na reação de combustão da acrilonitrila. De acordo com os resultados de DRX, os óxidos de cobre e/ou cério estão presentes nos catalisadores como nanopartículas. O CeO_2 apresentou tamanhos de nanocristais (5,7-8,0 nm) menores que os nanocristais de CuO (~20 nm).

Nas análises de FTIR notou-se grande semelhança entre os espectros dos catalisadores CuCeO_x -HBETA e o da HBETA. Esses resultados mostraram bandas características da zeólita BETA, indicando que sua estrutura foi preservada após o processo de impregnação úmida e tratamento térmico, corroborando com os resultados de DRX.

Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores CuCeO_x -HBETA atingiram altas conversões entre 300-350°C, sendo muito mais baixas em relação às temperaturas requeridas pela combustão térmica

($T > 900^\circ\text{C}$). A maior atividade dos catalisadores pode ser atribuída à presença dos óxidos de cobre e/ou cério. O CuO foi o sítio ativo mais relevante para a reação de combustão de acrilonitrila, mesmo apresentando maior tamanho de cristalito. No entanto, o catalisador 10Cu10Ce-HBETA foi o mais ativo, sugerindo que a interação entre as espécies de Cu e Ce, na proporção utilizada, pode contribuir para a melhoria da conversão de acrilonitrila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PPGEQ/UFSJ e à CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

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

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

BORÓN, P. et al. The influence of the preparation procedures on the catalytic activity of Fe-BEA zeolites in SCR of NO with ammonia and N_2O decomposition. **Catalysis Today**, v. 235, p. 210-225, 2014.

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

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

COUTO, E. Z. A. **Combustão de acrilonitrila sobre catalisadores (Cu ou Ce) – óxido e (Cu ou Ce) – BETA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São João del Rei. Ouro Branco, 2022.

CULICA, M. E. et al. Cellulose acetate incorporating organically functionalized CeO_2 NPs: efficient materials for UV filtering applications. **Materials**, v. 13, n. 13, p. 2955, 2020.

DU, C. et al. Promotional effect of Ce and Fe addition on Cu-based extruded catalyst for catalytic elimination of co-fed acrylonitrile and HCN. **Catalysis Communications**, v. 123, p. 27-31, 2019.

GUO, Y. et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 119447, 2021.

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

- HAO, C. et al. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles doped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. **Applied Surface Science**, v. 331, p. 17-26, 2015.
- HU, Y. et al. Coupling catalytic hydrolysis and oxidation of HCN over HZSM-5 modified by metal (Fe, Cu) oxides. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 843-850, 2018.
- HUNG, W.; CHU, H. Catalytic incineration of acrylonitrile with platinum supported on Al₂O₃. **Journal of Environmental Engineering**, v. 132, n. 11, p. 1482-1488, 2006.
- KWEON, S. et al. Nickel silicate beta zeolite prepared by interzeolite transformation: A highly active and stable catalyst for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 133364, 2022.
- KHAN, S. B. et al. Effect of particle size on the photocatalytic activity and sensing properties of CeO₂ nanoparticles. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p. 7284-7297, 2013.
- KIM, J. et al. Characterization of Fe-exchanged BEA zeolite under NH₃ selective catalytic reduction conditions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 986-993, 2013.
- LEE, K. et al. Effect of Cu content and zeolite framework of n-C₄H₁₀-SCR catalysts on de-NO_x performances. **Chemical Engineering Science**, v. 203, p. 28-42, 2019.
- LIU, N. et al. Mechanistic insight into selective catalytic combustion of acrylonitrile (C₂H₃CN): NCO formation and its further transformation towards N₂. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 11, p. 7971-7979, 2017.
- LIU, N. et al. Highly selective catalytic combustion of acrylonitrile towards nitrogen over Cu-modified zeolites. **Catalysis Today**, v. 332, p. 201-213, 2019.
- LÓPEZ, J. M. et al. The prevalence of surface oxygen vacancies over the mobility of bulk oxygen in nanostructured ceria for the total toluene oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 403-412, 2015.
- NANBA, T. et al. Screening of catalysts for acrylonitrile decomposition. **Catalysis letters**, v. 93, p. 195-201, 2004.
- NANBA, T. et al. Mechanism of acrylonitrile decomposition over Cu-ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, n. 1-2, p. 130-136, 2007.
- NASCIMENTO, A. R. et al. Synthesis, optimization and characterization of Zeolite Beta (BEA): Production of ZSM-5 and NaAlSi₃O₈ as secondary phases. **Rev. Virtual Quim.**, v. 9, p. 1570-1582, 2017.
- PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of the mesostructuring of the beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 179-189, 2011.
- RADHAKRISHNAN, A. A.; BEENA, B. Baskaran. Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles. **Indian J. Adv. Chem. Sci.**, v. 2, n. 2, p. 158-161, 2014.
- SHADDICK, G. et al. Half the world's population are exposed to increasing air pollution. **NPJ Climate and Atmospheric Science**, v. 3, n. 1, p. 23, 2020.
- SIDDIQI, H. et al. Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures. **Journal of materials science**, v. 53, n. 12, p. 8826-8843, 2018.
- TOMLINSON, S. R. et al. Infrared spectroscopic characterization of CIT-6 and a family of* BEA zeolites. **Int. J. Spectrosc.**, v. 2013, p. 961404, 2013.
- VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátions metilamônio. **Química Nova**, v. 39, p. 655-660, 2016.
- VIMONT, A.; THIBAUT-STARZYK, F.; LAVALLEY, J. C. Infrared spectroscopic study of the acidobasic properties of beta zeolite. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 2, p. 286-291, 2000.
- WANG, Y. et al. Reaction behaviors of CH₃CN catalytic combustion over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts: The mechanism of enhanced N₂ selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117373, 2020.
- WEI, X. et al. Trade-off between redox ability and reactive behaviors for acrylonitrile selective catalytic combustion over the Cu-Ce-based UZM-9 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 610, p. 117960, 2021.
- ZHANG, R. et al. Mesoporous SBA-15 promoted by 3d-transition and noble metals for catalytic combustion of acetonitrile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 146, p. 79-93, 2014.
- ZHANG, R.; Liu, N.; Lei, Z.; Chen, B. Selective transformation of various nitrogen-containing exhaust gases toward N₂ over zeolite catalysts. **Chemical reviews**, v. 116, p. 3658-3721, 2016.
- ZHANG, R. et al. Catalytic purification of acrylonitrile-containing exhaust gases from petrochemical industry by metal-doped mesoporous zeolites. **Catalysis Today**, v. 258, p. 17-27, 2015.
- ZHANG, Y. et al. Catalytic combustion of acetonitrile over CuCeOx-HZSM-5 composite catalysts with different mass ratios: The synergism between oxidation and hydrolysis reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 193-203, 2021.
- ZHANG, Y. et al. Insight into the role of cerium in the enhanced performances during catalytic combustion of acetonitrile over core-shell-like Cu-Ce/ZSM-5 catalysts. **ACS ES&T Engineering**, v. 2, n. 9, p. 1709-1721, 2022.
- ZHAO, H. et al. Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, p. 282-290, 2006.