Síntese e caracterização de catalisadores a base de nióbio para a reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico

Vinicius Chindelar1, Rafaella B. de Lima1, Felipe J. L Silveira1, João Carlos S. Soares2, Alexandre B. Gaspar1,\*.

1 Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82 sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312 (Brasil)

\*alexandre.gaspar@int.gov.br

2 Universidade do Estado do Rio de Janeiro, R. São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ 20550-013 (Brasil)

Resumo/Abstract

RESUMO – O presente trabalho visa caracterizar e estudar catalisadores comerciais à base de nióbio (Nb2O5 e NbOPO4) para serem usados na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico (AA) utilizando H2O2 como agente oxidante. Adicionalmente, um catalisador Nb/PO foi sintetizado empregando Nb2O5 e H3PO4, caracterizado e avaliado nas mesmas condições. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de fisissorção de N2, espectroscopia Raman, espectroscopia por refletância difusa, titulação ácido-base, dessorção a temperatura programada de NH3 e desidrogenação do 2-propanol. Os resultados mostram que a síntese do Nb/PO foi bem-sucedida e a amostra se comportou como uma nióbia fosfatada. Todos os catalisadores mostraram conversão completa do cicloexeno após 24h, 75 oC e pressão autógena. Nb/PO e NbOPO4 foram capazes de gerar o AA como produto de reação. O maior rendimento em AA foi obtido com o catalisador NbOPO4 (11,7%). As caracterizações dos catalisadores mostraram que a atividade pode estar associada com as etapas de hidrólise em sítios ácidos e as etapas de oxidação pela ativação do H2O2 nos sítios de Nb adjacentes (Nb-O-Nb).

*Palavras-chave: Cicloexeno, ácido adípico, peróxido de hidrogênio, oxidação, fosfato de nióbio.*

ABSTRACT – This paper aims to characterize and study commercial niobium-based catalysts (Nb2O5 and NbOPO4) to use them as catalysts in the reaction of cyclohexene oxidation to adipic acid (AA) using H2O2 as oxidizing agent. Additionally, a Nb/PO catalyst, synthesized using Nb2O5 and H3PO4, was characterized and evaluated under the same conditions. The catalysts were characterized by N2 physisorption, Raman spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, acid-base titration, NH3 temperature-programmed desorption and 2-propanol dehydrogenation. Results showed that synthesized Nb/PO were successfully obtained and it behaved like a phosphated Nb2O5. All the catalyst showed complete cyclohexene conversion after 24h, 75 oC and autogenous pressure. Nb/PO and NbOPO4 were able to yield AA as reaction product. The highest AA yield was obtained with the NbOPO4 catalyst (11.7%). The catalysts characterization showed that activity may be associated with hydrolysis at acid sites and oxidation by activation of H2O2 in the adjacent Nb sites (Nb-O-Nb).

*Keywords: Cyclohexene, adipic acid, hydrogen peroxide, oxidation, niobium phosphate.*

## Introdução

O ácido adípico é um ácido dicarborxílico composto por uma cadeia de seis carbonos, também conhecido como ácido hexanodióico. É um solido branco cristalino e um importante insumo para a produção da poliamida 6.6 (nylon 6.6) juntamente com a hexadimetilamina, visto que cerca de 70% do ácido adípico produzido é utilizado para a produção desse polímero (1,2). Uma das formas de obtenção do ácido adípico é através da oxidação do cicloexeno. Porém, essa rota industrial de obtenção do ácido adípico utiliza um forte agente oxidante como o ácido nítrico (HNO3). O uso do ácido nítrico ocasiona a geração do óxido nitroso (N2O) como subproduto de reação, o qual é um gás extremamente danoso ao efeito estufa, sendo até 310 vezes mais prejudicial do que o dióxido de carbono (1,3). Assim, essa rota não pode ser classificada como ecologicamente sustentável.

Na procura por minimizar os efeitos agressivos ao ambiente, rotas ecologicamente mais sustentáveis têm sido estudadas para a obtenção do ácido adípico. Dessa forma, o peróxido de hidrogênio tem sido empregado como uma alternativa mais sustentável para ser o agente oxidante da reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico, pois gera apenas água como subproduto (1,3). No entanto, reações envolvendo peróxidos, apesar de serem termodinamicamente espontâneas, são cineticamente lentas, o que se mostra necessário o uso de catalisadores que auxiliem nas etapas de oxidação e hidrólise que acontecem no meio reacional para a obtenção do produto desejado. Estudos anteriores mostraram que quanto mais ácido o meio reacional, mais favorecidas serão as etapas de hidrólise necessárias. Sendo assim, uma importante característica que esses catalisadores necessitam apresentar seria possuírem um alto poder acidificante, além de também serem capazes de auxiliar nas etapas de oxidação que acontecem no meio reacional (3).

Compostos a base de nióbio tem suas características ácidas e oxidantes reportadas pela literatura, possuindo sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Assim, catalisadores a base de nióbio se apresentam como alternativas válidas para serem sintetizados e avaliados na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico (4,5). No entanto, apenas cicloexanodióis são formados quando Nb2O5 é empregado. Em recente trabalho, reportamos a obtenção de até 11% de ácido adípico empregando NbOPO4 comercial (6).Neste trabalho, catalisadores comerciais (Nb2O5 e NbOPO4) e sintetizado (nióbia fosfatada) serão caracterizados e testados na reação de oxidação do cicloexeno a ácido adípico em reator batelada.

## Experimental

*Síntese e tratamento dos catalisadores.*

Amostras de ácido nióbico (Nb2O5.nH2O) e fosfato de nióbio (NbOPO4) foram cedidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e tratadas termicamente a 200 ºC, em mufla, por 5 horas (2 ºC.min-1).

Um terceiro catalisador, nióbia fosfatada (Nb/PO), foi sintetizado com o objetivo de se obter um fosfato de nióbio a partir do Nb2O5.nH2O (7).

Para a síntese do Nb/PO, o Nb2O5.nH2O foi seco em estufa a 120 ºC por 6 horas antes de ser utilizado. Em seguida, 11 g da nióbia seca foram imersos em 30 mL de H3PO4 2,5 mol.L-1, representando uma razão molar P/Nb de 0,91. A suspensão obtida foi agitada por 48 horas. Após a agitação, a suspensão foi filtrada a vácuo e o precipitado foi seco em estufa à 120 ºC. Após secagem, a amostra foi submetida a um tratamento térmico de 200 ºC, em mufla, por 5 horas (2 ºC.min-1).

*Caracterização dos catalisadores.*

Para caracterizar a textura das amostras estudadas, utilizou-se o equipamento volumétrico da Micromeritcs, modelo ASAP 2020, com pré-tratamento das amostras sob vácuo, a 150 ºC, por, aproximadamente, 3 horas. As áreas específicas foram obtidas através do método BET com adsorção de N2 a -196 °C.

A morfologia das amostras foi avaliada através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Quanta FEG 450 FEI/Thermo Fisher, com detector semiquantitativo EDS.

Informações estruturais dos catalisadores foram obtidas pela técnica de espectroscopia de espalhamento Raman. Os espectros de Raman foram coletados em um espectrômetro LabRAM HR800 (Horiba-Jobin Yvon) a temperatura ambiente, equipado com detector de condutividade térmica operando a -70 ºC, usando laser de He-Ne com comprimento de onda de 632 nm. As análises foram realizadas na região compreendida entre 200 e 1200 cm-1, sendo coletado um espectro de cada amostra, com tempo de exposição ao feixe de 5 segundos e número de acumulações igual a 10. Foi utilizado filtro D006 para análise dos espectros Raman.

O estado eletrônico do nióbio nos catalisadores foi avaliado por análises de espectroscopia de reflectância difusa (DRS). A análise de DRS foi realizada com o auxílio de um espectrofotômetro Varian Cary 5 com faixa de varredura no UV-VIS-NIR, com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Mantis. As amostras calcinadas foram analisadas na faixa de 800 a 200 nm (UV-VIS). Os espectros foram obtidos utilizando a função F(R) da teoria de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) onde R é a razão entre a intensidade da luz refletida da amostra e a intensidade da luz refletida da referência. Foi utilizado BaSO4 como referência.

Para caracterizar a acidez total dos catalisadores foi utilizado o método de titulação ácido-base (8,9). Este procedimento é realizado utilizando NaOH 0,01 mol.L-1 sendo titulado contra solução de HCl 0,01 mol.L-1. Para realizar o procedimento, pesou-se 10 mg do catalisador e juntou-se uma alíquota de 10 mL ao catalisador pesado, logo após, deixou-se a solução em ultrassom por 10 minutos, após isso titulou-se em triplicata a solução preparada contra HCl 0,01 mol.L-1 até pH 7,00.

A acidez também foi verificada por dessorção a temperatura programada (TPD) de NH3 após secagem da amostra a 200 °C por 30 min sob fluxo de He (30 mL.min-1) num equipamento dotado de um detector de condutividade térmica (TCD). As amostras foram resfriadas até́ 100 ºC com fluxo de He, seguida de exposição à uma corrente de 30 mL.min-1 de 4,04 % NH3/He (molar) na mesma temperatura por 30 minutos. Depois, foi realizada purga com He a mesma temperatura, para remoção de eventuais moléculas de NH3 fisissorvidas. O TPD foi realizado da temperatura ambiente até́ 500°C a uma taxa de 10 °C.min-1 sob fluxo de He (30mL.min-1).

A reação de desidrogenação do isopropanol foi conduzida através de um reator de leito fixo em uma unidade multipropósito operando à pressão atmosférica e temperatura de 150 °C. As massas dos catalisadores foram ajustadas a fim de manter a isoconversão em 10%. Todos os catalisadores foram inicialmente secos *in situ* a 200 °C (10 °C.min-1) por 30 minutos em atmosfera de N2 (90 mL.min-1). Após a secagem, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H2 (50 mL.min-1) a 150 °C por 30 minutos antes da reação. Em seguida, o isopropanol foi admitido no sistema a partir de um saturador mantido a 10 ºC, empregando N2 como gás de arraste (50 mL.min-1). A corrente de saída do reator foi analisada online em um CG Agilent HP6890 contendo um detector (FID) e um sistema com uma coluna NST-100 (30 m, 0,53 mm e 1 µm), a cada 20 minutos, durante 140 minutos de reação.

*Reação de Oxidação do Cicloexeno.*

A reação catalítica de oxidação do cicloexeno foi conduzida através de um reator batelada em aço revestido internamente por um copo de teflon e um forno elétrico para aquecimento. O reator é dotado com um termopar para controle da temperatura e um manômetro para monitoramento da pressão. A agitação do meio reacional ocorreu com auxílio de um agitador magnético utilizando uma placa de agitação. A reação é realizada utilizando os seguintes reagentes: 0,8 mL de cicloexeno, 68 mg de catalisador, 4 mL de peróxido de hidrogênio e 0,96 mL de acetonitrila.

O teste catalítico foi iniciado após uma rampa de aquecimento de 2 horas até 75°C e deixou-se a reação ocorrer por 24 horas, com pressão autógena. Após 24 horas de reação e o resfriamento do reator, despressurizou-se o sistema, retirou-se uma alíquota e filtrou-se através de microfiltro (Millex – volume de poros de 0,22 µm) para quantificar os produtos formados em reação em CG/MS Agilent 7890/5975C, equipado com um detector FID e uma coluna capilar HP5-MS (30 m x 0,25 mm).

## Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os valores de área específica (SBET) e volume de poros (VP) dos catalisadores, utilizando-se fisissorção de N2. Tang *et al* (7), observaram para o Nb2O5 e para a nióbia fosfatada uma diminuição dos valores de SBET com o aumento da temperatura de tratamento térmico e do teor de fósforo dos catalisadores. Já para volume de poros, a literatura não observa uma relação direta entre os valores obtidos e a variação de temperatura e teor de fósforo dos compostos (7, 10, 11).

O catalisador Nb2O5 apresentou área compatível com a literatura (7,12,13). De acordo com Armaroli *et al* (14) a área específica do fosfato de nióbio pode variar entre 140 e 180 m2.g-1, o que é concordante com o valor obtido no presente trabalho para o NbOPO4. Para o volume de poros do NbOPO4 os valores encontrados também se apresentam similares aos valores encontrados na literatura (15,16).

Já o catalisador Nb/PO também apresentou valores compatíveis com os valores encontrados por Tang *et al* (7), que seguiu a mesma metodologia usada e adaptada para a síntese do Nb/PO do presente trabalho.

O teor de fósforo presente nos catalisadores Nb/PO e NbOPO4 foi obtido por MEV-EDS. Os catalisadores Nb/PO e NbOPO4 apresentaram um teor de fósforo de 5,8 e 11,7 %, respectivamente. Para o Nb/PO o valor ficou próximo ao desejável pelo método de preparo (≈ 7%).

**Tabela 1:** Análise textural e acidez dos catalisadores.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | SBET (m2.g-1) | VP (cm3.g-1) | Acidez (µmol.g-1) |
| Nb2O5 | 98 | 0,15 | 237 |
| Nb/PO | 80 | 0,13 | 2038 |
| NbOPO4 | 144 | 0,28 | 1860 |

Uma das técnicas de caracterização realizadas que nos permitem ter um pouco mais de informações a respeito da estrutura dos catalisadores é a técnica de espectroscopia Raman e os espectros estão representados na figura 1.



Figura 1: Espectros de Raman para o Nb2O5, Nb/PO e NbOPO4.

O espectro do Nb2O5 exibe uma banda intensa com máximo de 667 cm-1, atribuída ao ácido nióbico e associado ao poliedro NbO6 na região simétrica de vibração (17).

O espectro da nióbia fosfatada sintetizada no laboratório (Nb/PO) apresenta um pequeno deslocamento da banda mais intensa do ácido nióbico para 673 cm-1, mas apresenta também um ombro em torno de 800 cm-1 atribuído à vibração simétrica de estiramento Nb–O e corresponde a ligações Nb–O de comprimentos de ligação mais longos (18).

O espectro do NbOPO4 apresenta um pequeno deslocamento da banda (695 cm-1) devido a diminuição da força do grupo ácido nióbico. Também apresenta a banda em 800 cm-1, característica da ligação Nb–O de comprimentos mais longos. Apresenta banda característica da ligação Nb–O–P na região de 900-1000 cm-1, além de apresentar uma banda de fraca intensidade (460 cm-1) correspondente à deformação da ligação P–O–P (18,19).

Ainda com o objetivo de analisar as estruturas das amostras, foi realizada a espectroscopia por reflectância difusa dos catalisadores, que resultou os espectros representados na figura 2.

Na figura 2, é possível perceber um deslocamento nítido do comprimento de onda máximo do Nb2O5 até o comprimento de onda máximo do NbOPO4, de 280 nm até 243 nm respectivamente, esse forte deslocamento pode estar relacionado a formação da ligação Nb-O-P, pois é possível observar que também há um deslocamento de banda na amostra de nióbia fosfatada (Nb/PO), para 258 nm, devido a presença de íons fosfatos na amostra (20,21).

Ao comparar o Nb/PO com o NbOPO4, podemos observar que o Nb/PO não apresentou um deslocamento característico do fosfato de nióbio, mas ainda assim, apresentou um deslocamento em relação ao Nb2O5, isso pode se dar devido a não formação do fosfato de nióbio em Nb/PO, e sim a formação de uma nióbia fosfatada, que seria o Nb2O5 com íons fosfatos adsorvidos em sua superfície (21).



**Figura 2.** Espectros DRS para Nb2O5, Nb/PO e NbOPO4.

A análise de acidez por titulação ácido-base foi utilizada para medir a acidez total dos catalisadores, embora não permita a quantificação dos sítios ácidos fracos, médios e fortes. Esse teste foi realizado a fim de se obter um parâmetro do comportamento das características ácidas dos catalisadores em meio aquoso, o mesmo meio em que a reação de oxidação do cicloexeno acontece.

Ao observar a tabela 1, podemos concluir que a presença dos íons fosfato nas amostras aumenta consideravelmente sua acidez, isso se dá pelo fato de os grupos P–OH se comportarem como sítios de Brønsted (22,23). Estes resultados não podem ser comparados diretamente com a literatura, pois não foram encontrados estudos com a mesma técnica aplicados a catalisadores de mesma natureza. Entretanto, Carniti et al. (24) obtiveram 207 e 400 μequivalentes.g-1 de sítios ácidos em Nb2O5 e NbOPO4, respectivamente, realizando ensaios de adsorção de 2-fenil-etilamina (PEA) usando cicloexano como solvente. Não foi verificada variação expressiva na acidez das amostras NbOPO4 e Nb/PO. O valor ligeiramente maior de acidez do Nb/PO pode estar relacionado com a maior acessibilidade aos sítios ácidos nesta amostra.

A acidez por TPD-NH3 foi realizada com o intuito de se observar a presença de sítios ácidos fracos, médios e fortes presentes nos catalisadores. Os resultados de acidez por TPD-NH3 podem ser observados na tabela 2 e na figura 3.

A partir dos perfis de dessorção a temperatura programada de amônia, é possível observar um maior alargamento do pico de NbOPO4 em comparação com a amostra de Nb/PO, assim como a amostra de Nb/PO também apresenta um alargamento no pico de dessorção maior do que o pico de dessorção apresentado pela amostra de Nb2O5. Assim podemos dizer que a ordem de acidez para as amostras pode ser demonstrada como Nb2O5 < Nb/PO < NbOPO4.

**Tabela 2.** Resultados de acidez por TPD-NH3.

|  |  |
| --- | --- |
| Catalisador | TPD-NH3 (µmol.g-1) |
| Tmáxima | 225 ºC | 275 ºC | 341 ºC |
| Nb2O5 | 77 | 251 | - |
| Nb/PO | 124 | 421 | 280 |
| NbOPO4 | 91 | 276 | 520 |

Ao realizar a decomposição dos perfis de TPD-NH3 é possível observar a presença de sítios ácidos fracos, médios e fortes para as amostras de Nb/PO e NbOPO4 e a amostra de Nb2O5 apresenta apenas sítios ácidos fracos e médios. Esse resultado comprova o que era esperado, uma maior acidez devido a presença de íons fosfatos nas amostras Nb/PO e NbOPO4 (10).



Figura 3. Perfis de TPD-NH3 dos catalisadores.

Os catalisadores também foram avaliados na reação de desidrogenação do isopropanol, a fim de se observar a sua atividade e seletividades a propeno e acetona, apresentados na tabela 3. Quando comparamos os resultados obtidos neste teste com a caracterização de acidez por TPD-NH3, podemos observar um aumento da taxa de reação diretamente proporcional ao aumento da taxa de acidez por TPD-NH3 dos catalisadores. Apesar de essa relação entre a atividade em reação e a acidez existir, a seletividade a propeno não segue a mesma tendência.

**Tabela 3.** Resultados de desidrogenação do isopropanol.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | (-rA)a | SPropeno (%) | SAcetona (%) |
| Nb2O5 | 0,23 | 97,4 | 2,6 |
| Nb/PO | 1,43 | 82,4 | 17,6 |
| NbOPO4 | 1,81 | 68,5 | 31,5 |
| **a** Isoconversão em 10%, taxa de Reação (molsiPOH.gCAT-1.h-1) |

Conforme representado pela figura 4, é possível que o mecanismo reacional predominante seja o E1B. Assim, apesar da alta seletividade dos três catalisadores para propeno, produto que também é possível pela rota de E1B sob ácidos fracos e bases fortes, é possível afirmar que o propeno não foi obtido somente através da rota E1, o que explicaria a alta seletividade do catalisador Nb2O5, pois quando a reação ocorre pelo mecanismo E1B a formação do propeno ainda é viável para este catalisador. Essa diferença observada pode estar relacionada à presença de sítios básicos nos catalisadores, que podem influenciar diretamente o mecanismo de preferência da reação (25).



**Figura 4.** Produtos da decomposição do isopropanol (25).

*Teste Catalítico*

Os catalisadores a base de nióbio foram avaliados na reação de oxidação do cicloexeno em reator batelada e os resultados obtidos podem ser observados na tabela 4, onde AA = ácido adípico, AP = ácido pentanóico, Diol = cis-1,2 - cicloexanodiol + trans-1,2-cicloexanodiol e Col/ona= 2-cicloexen-1-ol+2-cicloexen-1-ona.

**Tabela 4.** Resultados da oxidação do cicloexeno.

|  |  |
| --- | --- |
| Catalisador | Rendimento (%) |
| Diol | Col/ona | AP | AA | Outros |
| **Nb2O5** | 85,8 | 2,0 | 0,0 | 0,0 | 12,2 |
| **Nb/PO** | 82,6 | 4,6 | 1,8 | 8,3 | 2,6 |
| **NbOPO4** | 74,7 | 7,3 | 1,0 | 11,6 | 5,4 |
| : cicloexeno (0,8 mL), H2O2 (4 mL), acetonitrila (0,96 mL), cat. (68 mg); 75 °C, pressão autógena, 24h. |

Todos os três catalisadores avaliados apresentaram conversão completa do cicloexeno após as 24 horas de reação e Nb/PO e NbOPO4 foram capazes de obter o ácido adípico como produto de reação.

O catalisador que obteve maior seletividade em AA foi o NbOPO4, seguido pelo Nb/PO. Isso pode estar relacionado a maior presença de sítios ácidos fortes no NbOPO4, que pode der verificada na análise de acidez por TPD-NH3.

Podemos observar na tabela 4 que a formação de alguns produtos que não pertencem à rota de mecanismo esperada, decorre também de outros dois mecanismos a partir do cicloexeno: rearranjo do Diol que forma posteriormente o AP, e também o mecanismo de oxidação alílica do cicloexeno, que acarreta a formação dos produtos Col/ona.

Segundo Shima *et* al (4), para ocorrerem as etapas de oxidação da reação, é necessária a ativação do peróxido de hidrogênio nos sítios metálicos de nióbio adjacentes (Nb–O–Nb), formando o Diol. Assim os catalisadores de nióbio, por sua acidez, seriam capazes de realizar as etapas de hidrolise do 1,2-epoxicicloexano ao Diol. Então, a reação necessita de sítios oxidantes para as etapas de formação do 2-hidróxi-cicloexanona e da 1,2-cicloexanodiona, e mais uma etapa para o AA ser formado, conforme a figura 5 que representa o mecanismo proposto (6). Como os catalisadores a base de nióbio foram capazes de realizar essas etapas, modificações no meio reacional podem ser realizadas a fim de aumentar a seletividade ao AA, como a adição de ácido acético ao meio reacional para facilitar ainda mais as etapas de hidrólise (26).



**Figura 5.** Esquema proposto da oxidação de cicloexeno (6).

A inserção na figura 2 apresenta os espectros de DRS dos catalisadores após contato com H2O2 e secos. São verificados deslocamentos dos máximos das bandas no mesmo sentido dos catalisadores sem H2O2 da figura 2, ou seja, a introdução de fósforo à estrutura do Nb2O5 acarreta um deslocamento de 270 a 210 nm pela formação de ligações Nb-O-P. Além disso, a interação desses catalisadores com H2O2 levou ao deslocamento do espectro do NbOPO4 para a região de 400 nm. Esse deslocamento, não observado nas outras duas amostras, está de acordo com a formação de um fosfato peroxo-nióbico, NbO(O2)0.5PO4.2H2O, como relatado na literatura (21,27).

O aumento de sinal na região 300-400 nm após tratamento com H2O2 pode ser decomposto em duas bandas em 320 e 380 nm, correspondente à transferência de carga de ligante para metal (LMCT) em espécies superoxo nióbio e peroxo nióbio, respectivamente (27). A presença destas espécies favorece o deslocamento da equação de equilíbrio H2O2+ HO2− = •OH + O2−• + H2O para a direita, aumentando a formação dos radicais oxidantes •OH e a seletividade do catalisador NbOPO4 ao ácido adípico.

## Conclusões

Os resultados demonstram que catalisadores de nióbio contendo fósforo são mais ácidos que o Nb2O5 original e se mostraram bem-sucedidos para realizar todas as etapas de oxidação e hidrólise necessárias para a formação do ácido adípico na oxidação do cicloexeno. O rendimento a AA foi fortemente influenciado pela acidez e propriedades oxidantes dos materiais, com predomínio do segundo fator. Alternativas para se obter um maior rendimento dos catalisadores na reação de oxidação do cicloexeno devem ser buscadas, como um estudo mais aprofundado da influência do teor de fósforo e condições de reação.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), por ter cedido as amostras de compostos de nióbio utilizados no presente trabalho, ao Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (Cenano/INT) pelas análises de MEV/EDS (MCTI/SisNANO/INT-CENANO-CNPq Processo No. 442604/2019-0) e ao CNPq pela bolsa PCI/CNPq a Vinícius Chindelar. Os autores agradecem o auxílio financeiro da FAPERJ (E-26/211.593/2021).

## Referências

1. J.C.J. Bart; S. Cavallaro, Ind. Eng. Chem. **2014**, *54*, 1 − 46.
2. GRAND VIEW RESEARCH. Adipic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Nylon 66 Fiber, Nylon 66 Resin, Polyurethane, Adipate Ester). 2018. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/adipic-acid-market>. Acesso em: 24 mar. 2023.
3. J. Alcañiz-Monge; G. Trautwein; A. Garcia-Garcia, J. Mol. Catal. A: Chem. **2014**, *394*, 211 – 216.
4. H. Shima; M. Tanaka; H. Imai; T. Yokoi; T. Tatsumi; J.N. Kondo, J. Phys. Chem. C, **2009**, *113, 52*, 21693-21699.
5. C.G.O. Bruziquesi, , J.B.G. Filho, H.F.V. Victoria,, K. Krambrock, H.S. Mansur, A.A.P. Mansur, P. Chagas, A.C. Silva, L.C.A. Oliveira, Catal. Comm., **2022**, *171*, 106511.
6. J.C.S. Soares, A.H.A. Gonçalves, F.M.Z. Zotin, L.R. R. Araújo, A.B. Gaspar, Catal. Today, **2021**, *381*, 143–153.
7. Z. Tang *et al*, Bull. Kor. Chem. Soc., **2010**, *31*, 3679 – 3683.
8. S. E. Davis *et al*, J. Mol. Catal. A : Chem., **2014**, *388*, 123-132.
9. S. Van Dommele, K. P. De Jong, J. H. Bitter, Chem. Comm., **2006**, *46*, 4859.
10. N. T. P. Martins, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
11. M. H. C. Cruz, C. F. J. Silva, E. R. Lachter, Catal. Today, **2006**, *118, 3-4*, 379-384.
12. G. G. Cortez, J. B. Paiva Junior, W. R. Monteiro, M. A. Zacharias, J. A. J. Rodrigues in Anais do VII Encontro Regional de Catálise, São Paulo, 2006, 125-126.
13. A. M. Raba, J. Barba-Ortega, M. R. Joya, Appl. Phys. A, **2015**, *119, 3*, 923-928.
14. T. Armaroli *et al*, J. Mol. Catal. A : Chem., **2000**, *151, 1-2*, 233-243.
15. D. R. Nascimento, E. R. Lachter in Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 2008.
16. C. A. Scaldaferri, V. M. D. Pasa, Chem. Eng. J., **2019**, *370*, 98-109.
17. V. Lebarbier, M. Houalla, T. Onfroy, Catal. Today, **2012**, *192, 1*, 123-129.
18. W. Weng *et al*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, *13, 38*, 17395.
19. L. Sirleto *et al*, Appl. Phys. Lett., **2009**, 94, 3, 031105.
20. N. R. C. F. Machado, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1995.
21. L. Moreno-Real *et al*, J. Sol. State Chem., **1998**, *137*, 2, 289-294.
22. Í. A. L. Bassan, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
23. Q. Sun, A. Auroux, J. Shen, J. Catal., **2006**, *244, 1*, 1-9.
24. P. Carniti, A. Gervasini, S. Biella, A. Auroux, Chem. Mater., **2005**, *17*, 6128-6136.
25. G. G. Cortez, D. M. Meira, Química Nova, **2008**, *31, 6*, 1290-1295.
26. J. Alcañis-Monge, G. Trautwein, A. Garcia-Garcia, J. Mol. Catal. A: Chem., **2014**, *394*,211-216.
27. M. Ziolek, I. Sobczak, P. Decyk, K. Sobanska, P. Pietrzyk, Z. Sojk, Appl. Catal. B: Environm., **2015**, *164*, 288–296.