



LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA

**PARÂMETROS ESTRUTURAIS E
TERMODINÂMICOS DE UM CATALISADOR
BIFUNCIONAL PARA DESIDRATAÇÃO
OXIDATIVA DO GLICEROL EM ÁCIDO
ACRÍLICO**

LAVRAS- MG

2016

LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA

**PARÂMETROS ESTRUTURAIS E TERMODINÂMICOS DE UM
CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA
DO GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Teodorico de Castro Ramalho

Coorientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lacerda, Livia Clara Tavares.

Parâmetros estruturais e termodinâmicos de um catalisador
bifuncional para desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico
/ Livia Clara Tavares Lacerda. – Lavras : UFLA, 2016.

63 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2016.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Bibliografia.

1. Conversão do glicerol. 2. Ácido acrílico. 3. DFT. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA

**PARÂMETROS ESTRUTURAIS E TERMODINÂMICOS DE UM
CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA DESIDRATAÇÃO OXIDATIVA
DO GLICEROL EM ÁCIDO ACRÍLICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 26 de Fevereiro de 2016.

Dra. Elaine Fontes Ferreira da Cunha	UFLA
Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira	UFMG
Dr. Ruy Carvalho	UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

LAVRAS - MG

2016

A Deus, a minha família, especialmente a meus pais, Sandra e João, e meus irmãos Luma e Lorenzo, ao Baby, aos amigos e colegas de trabalho pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder saúde e força para buscar meus objetivos e por me amparar nos momentos mais difíceis.

A toda minha família, especialmente a meus pais, Sandra e João, que sempre acreditaram em minha capacidade, e meus irmãos, Luma e Lorenzo pelo apoio e incentivo. Amo muito vocês.

Aos meus amigos queridos, que fizeram parte de todos os momentos desta caminhada.

Ao meu namorado Baby, pela compreensão e incentivo e por todo carinho, amizade e amor.

Aos companheiros da Era do Gelo, pela participação e colaboração. Sem vocês não seria possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr Teodorico, pela orientação e principalmente pelos ensinamentos transmitidos sempre com muita paciência, humildade e profissionalismo. Você será sempre um exemplo de coragem e dedicação em todos os momentos da minha carreira.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI) pela oportunidade crescimento profissional e pessoal.

“Não só isso, mas também nos gloriamos nas tribulações, porque sabemos que a tribulação produz a perseverança, a perseverança, um caráter. E, a esperança não nos decepciona, porque Deus derramou seu amor em nossos corações por meio do Espírito Santo, que nos deu.”

Romanos 5: 3-5

RESUMO

A produção de biodiesel tem aumentado a cada ano, aumentando também a geração do glicerol bruto como subproduto. Neste sentido, a busca por rotas de conversão do glicerol tem sido de grande importância. Este trabalho avaliou propriedades dos catalisadores Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ tratados com H_2O_2 aplicados à reação de desidratação oxidativa do glicerol em ácido acrílico. Todos os cálculos foram realizados baseando-se na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) a nível GGA-PBE e conjunto de bases TZP. Os grupos peroxos, provenientes do tratamento com H_2O_2 , possuem maior capacidade de oxidação em relação àqueles presentes no catalisador puro. Além disso, o catalisador dopado com vanádio apresentou menores gastos energéticos no decorrer do processo. Esses resultados podem ser úteis na concepção de novos catalisadores para a produção de produtos químicos estratégicos a partir de glicerol.

Palavras-chave: Conversão do glicerol. Ácido acrílico. DFT. Catálise Heterogênea.

ABSTRACT

The production of biodiesel is constantly rising also increasing the generation of raw glycerol byproduct. Therefore, the search for glycerol conversion routes is of great importance. This work evaluated the properties of the Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ catalysts treated with H_2O_2 , applied to the oxidative dehydration reaction of glycerol in acrylic acid. All calculations were based on the Density Functional Theory at the level of GGA-PBE and TZP basis set. The peroxy groups originated from the treatment with H_2O_2 had greater oxidation capacity when compared to those present in the pure catalyst. Furthermore, the catalyst doped with vanadium presented lower energetic costs during the process. These results might aid in designing new catalysts for the production of strategic chemical products from glycerol.

Keywords: Glycerol conversion. Acrylic acid. DFT. Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 Esquema simplificado da modificação da superfície de nióbio ao ser tratada com H_2O_2	19
Figura 2 Análises de XPS dos catalisadores Nb puro, NbV e NbMo	20
Figura 3 Estrutura do Glicerol	21
Figura 4 Principais setores da indústria de utilização da glicerina.....	21
Figura 5 Matriz Energética Brasileira	23
Figura 6 Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais	23
Figura 7 Produtos de interesse tecnológico produzidos a partir de reações com glicerol	25
Figura 8 Principais produtos obtidos através da reação de desidratação do glicerol.....	26

SEGUNDA PARTE-ARTIGO

Figure 1 Model of the system Nb_2O_5 . (a) Side view and (b) Top view. Nb atoms are represented in pink and O atoms in red.....	47
Figure 2 Structure of the oxide after replacing Nb by an atom of V. (a) $Nb_2O_5/V1$, (b) $Nb_2O_5/V2$, (c) $Nb_2O_5/V3$ and (d) $Nb_2O_5/V4$	48
Figure 3 Mechanism of oxidative dehydration of glycerol into acrylic acid catalyzed by Nb_2O_5 (a) first part and (b) second part. (To be continued)	50
Figure 4 Illustration of the intramolecular interaction among hydroxyls of the intermediate 4A to form a molecule of water.....	53

Figure 5	Density of states (DOS) of the structures (a) Nb ₂ O ₅ , (b) Nb ₂ O ₅ /H ₂ O ₂ , (c) Nb ₂ O ₅ /V and (d) Nb ₂ O ₅ /V/H ₂ O ₂ . • Valence bands of the Nb atoms; ⁰ Valence bands of the O atoms of the peroxy group and [□] Valence bands of the O atoms.	57
Figure 6	(a) length of M-O bond (M= Nb or V) in intermediate 6A e (b) Formation of the peroxy group on the surface due to the interaction of the Nb ₂ O ₅ and Nb ₂ O ₅ /V catalysts with H ₂ O ₂	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	Ciência dos materiais aplicada à catálise heterogênea	14
2.2	Materiais a base de nióbio - Nb ₂ O ₅	15
2.2.1	Estrutura do Nb ₂ O ₅	16
2.2.2	Aplicação em catálise heterogênea.....	17
2.3	O Glicerol	20
2.3.1	Biodiesel e o glicerol obtido a partir de sua produção.....	22
2.3.2	Conversão do Glicerol.....	24
2.3.3	Conversão do glicerol em ácido acrílico e os catalisadores a base de Nb.....	27
2.4	A Química computacional.....	28
2.4.1	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	29
2.4.2	Química computacional aplicada à ciência dos materiais – Cálculos em condições periódicas	32
2.4.3	Programa ADF	34
2.4.3.1	Densidade de Estados (DOS).....	34
	REFERÊNCIAS	36
	SEGUNDA PARTE - ARTIGO	42
	ARTIGO 1 Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: a first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst.....	42

1 INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis é um dos principais responsáveis pela emissão de gases na atmosfera, provocando mudanças climáticas e danos ambientais em escala global. Este cenário incentiva a busca por alternativas que possam minimizar os impactos causados pelo uso constante desses produtos. Uma saída é apostar em combustíveis biodegradáveis derivados de fontes renováveis, como o biodiesel (DEMIRBAS, 2006). No entanto, a produção de biodiesel também pode causar impactos ambientais devido à geração do coproduto principal da reação, o glicerol. Isso porque o glicerol fornecido na produção do biodiesel carrega impurezas que impossibilitam sua utilização direta na indústria. Contudo, o excesso de glicerol tem resultado em uma queda de seu preço no mercado, o que o faz uma molécula particularmente atraente para a síntese de outros produtos químicos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

Em consequência, as reações de conversão do glicerol têm ganhado destaque nas últimas décadas, originando a gliceroquímica, área da química voltada para a transformação deste composto (ZHANG et al., 2003). A conversão do glicerol ocorre por diferentes rotas catalíticas e resulta em uma diversidade de produtos, muitos deles podem ser de grande interesse comercial (KATRYNIOK et al., 2010).

É evidente que a distribuição dos produtos e o rendimento das reações são fortemente dependentes das propriedades do catalisador ou suporte. O uso de vários tipos de catalisadores tais como sílica mesoporosa, heteropoliácidos suportado, óxidos e zeólitas tem sido estudado para reações de conversão de glicerol. Os óxidos de nióbio, especialmente o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), têm apresentado melhor atividade catalítica em termos de seletividade para tais reações (DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012)

O ácido acrílico é amplamente utilizado na indústria química, na fabricação de plásticos, revestimentos, adesivos e outros. Atualmente sua produção é conseguida pela oxidação do propileno, uma olefina derivada do petróleo, e pela oxidação da acroleína, um dos produtos da desidratação do glicerol. Porém, também pode ser obtido a partir da conversão direta do glicerol. A transformação direta do glicerol em ácido acrílico traz uma simplificação do processo e redução da energia. Em geral, utiliza-se uma mistura de catalisadores ácidos e de oxidação para conseguir chegar a esse produto. No entanto, a seletividade destes catalisadores ao ácido acrílico ainda é baixa (DELEPLANQUE et al., 2010). O desafio é desenvolver catalisadores bifuncionais, capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína em ácido acrílico.

A grande parte dos catalisadores utilizados para conseguir ácido acrílico a partir do glicerol é constituída por óxidos de nióbio, na maioria das vezes associado a outros metais na forma de óxidos mistos (CHIEREGATO et al., 2012).

Entender o funcionamento desses materiais como catalisadores é crucial para manter o rendimento da reação a níveis desejáveis. A química computacional tem sido uma aliada neste sentido, pois os cálculos teóricos permitem prever a energia de sistemas químicos e definir uma infinidade de propriedades de grande importância em química (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

Sendo assim, a estrutura do Nb_2O_5 modificada pelo tratamento prévio com H_2O_2 e dopagem com vanádio foi construída e os parâmetros estruturais, eletrônicos e termodinâmicos foram estudados por meio de cálculos de primeiros princípios objetivando o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais aplicados à conversão de glicerol em ácido acrílico.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Ciência dos materiais aplicada à catálise heterogênea

Materiais podem ser definidos como substâncias com propriedades úteis, as quais lhe conferem uma função específica, podendo ser mecânicas, óticas, elétricas, catalíticas, magnéticas, etc. A importância dos materiais levou ao desenvolvimento de uma ciência que contribuiu para avanço da tecnologia em várias áreas do conhecimento, sobretudo na química e na catálise (BENVENUTTI, 2009).

A catálise heterogênea evoluiu junto com o conhecimento das propriedades dos materiais. A estreita relação entre essas duas ciências vem da necessidade de conhecer as propriedades do material a ser utilizado como catalisador, já que neste processo, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes, o que permite a utilização de catalisadores sólidos com características que podem ser bem conhecidas com ajuda da ciência dos materiais (FARZIN et al., 2015).

Normalmente, a catálise heterogênea é resultado da transformação de moléculas, em fase gasosa ou líquida, na interface de um sólido (catalisador). Essas transformações envolvem uma série de fenômenos com características específicas, como: a constituição interna e superficial do catalisador, as transformações que ocorrem durante o processo catalítico, a natureza da interface, entre outras (GOLINSKA-MAZWA et al., 2012).

Dentre os materiais aplicados à catálise, podemos dar destaque aos óxidos, em especial aos óxidos de nióbio, os quais têm sido muito utilizados em várias reações.

2.2 Materiais a base de nióbio - Nb_2O_5

A descoberta do nióbio ocorreu no início do século XIX, por Charles Hatchett, na Inglaterra, mas só foi adotado pela IUPAC oficialmente em 1950. Este elemento químico é encontrado na natureza quase sempre associado ao Tântalo, sendo considerados elementos relativamente raros (CORDEIRO et al., 2011).

Até o final da década de 50, o nióbio foi obtido como um subproduto do tratamento da columbita, mineral pouco abundante, o que resultou em preços elevados e limitou a utilização do nióbio na produção de um tipo especial de aço inoxidável e de algumas superligas. Com as descobertas de reservas de pirocloro, com foco em Araxá -MG (Brasil), uma transformação radical ocorreu nos cenários de abastecimento, preço e disponibilidade no mercado (LEE, 1999).

Com o aumento na produção de nióbio, o metal ganhou importância no desenvolvimento de uma variedade de materiais, por possuir certa resistência à oxidação e temperaturas elevadas e apresentar propriedades fotossensíveis (ZIOLEK, 2003). Segundo Ministério de Minas e Energia (MME), relatório de 2010, o Brasil representa 98% da produção mundial de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2010).

O Nióbio reage prontamente com O_2 , H_2O , CO e CO_2 formando os óxidos Nb-O. Os principais são, o óxido de nióbio (NbO), dióxido de nióbio (NbO_2) e o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), em que o nióbio apresenta os estados de oxidação +II, +IV e +V respectivamente. Dentre eles, o Nb_2O_5 é o mais estável e, portanto, possui maior interesse em várias aplicações (LOPES et al., 2015).

O Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) apresenta coloração que varia do branco ao preto, densidade de 4.95g/cm^3 , se funde a aproximadamente 1490°C e apresenta uma série de propriedades interessantes, como um alto índice de

refração ($n= 2,4$) e uma alta constante dielétrica (29 a 200, dependendo da fase cristalina) (BLANQUART, 2012). Essas propriedades permitem aplicações em várias áreas tecnológicas como, por exemplo, na produção de capacitores. Porém, dentre muitas aplicações se destaca a aplicação em catálise heterogênea, por ser um óxido com elevada atividade, estabilidade química e térmica, e seletividade (DEB; CHATTERJEE, 2000).

2.2.1 Estrutura do Nb_2O_5

Para estudar as propriedades deste óxido é necessário compreender a sua estrutura. Investigações sugerem que a estrutura do Nb_2O_5 seja descrita por um considerável polimorfismo, que inclui a formação de uma estrutura que vai de amorfa até altamente organizada, passando por diferentes fases cristalinas (Quadro 1). A formação dessas fases vai depender do material de partida usado, das impurezas presentes, interações com outros componentes, do método de preparo e da temperatura de tratamento térmico, fator que mais influencia na formação dessas fases. O óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar à baixa temperatura, e à medida que a temperatura aumenta, obtêm-se fases mais cristalinas. Essas transições polimórficas acontecem lentamente e em temperaturas que ainda não são bem definidas. A 600°C , o pentóxido de nióbio apresenta a chamada forma T ou γ , a forma M ou β a 830°C e por último a forma H ou α em alta temperatura, cerca de 1100°C . Além das formas bem definidas, polimorfos de estruturas intermediárias, como as fases B e TT, podem ser citados, além outras menos comuns (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Tratamento Térmico (°C)	Fase Formada	Estrutura
500	TT	Hexagonal
600	T	Ortorrômbica
800	M ou B	Monoclínica
1000	H	Monoclínica

Quadro 1 Fases e estruturas cristalinas do Nb₂O₅ formadas a partir de diferentes tratamentos térmicos

Fonte (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

Alguns autores têm sugerido que embora todas estas modificações cristalinas aconteçam, as fases B e M apresentam estruturas semelhantes, por serem formadas quando calcinadas em aproximadamente 800°C, exceto pelo fato de a fase B ser estabilizada em menor temperatura. De um modo geral, são reconhecidas duas fases cristalinas principais, as fases T e H (VALENCIA-BALVÍN et al., 2014).

As estruturas e propriedades do Nb₂O₅ estão descritas na literatura. Como resultado das variações estruturais e de suas propriedades, o pentóxido de nióbio exibe alta atividade, seletividade e estabilidade para muitas reações catalíticas (BAYOT; DEVILLERS, 2006).

2.2.2 Aplicação em catálise heterogênea

Os óxidos de nióbio constituem uma excelente opção em catálise devido à natureza química desses materiais. Segundo Ziolk, as propriedades especiais exibidas pelos compostos de nióbio não são apresentadas pelos demais elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica. O Nb destaca-se por apresentar uma forte interação metal-suporte, resultantes das variações nas ligações Nb-O, das espécies superficiais. Estas interações são necessárias para se ter um

catalisador estável, além de promover maior atividade dos sistemas contendo nióbio (ZIOLEK, 2003).

Do ponto de vista da catálise heterogênea, o pentóxido de nióbio exibe variadas funções, podendo agir como promotor de fase ativa, onde reações são ativadas pelo Nb_2O_5 suportado ou puro; como suporte, a fim de melhorar suas propriedades catalíticas mantendo sua alta estabilidade; como sólido ácido, podendo em alguns casos possuir fortes propriedades ácidas na sua superfície; e como material redox, que são utilizados em reações de oxidação (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Desta forma, o Nb_2O_5 é utilizado em várias reações: de despoluição, reações de oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação, desidrogenação, hidrotratamento, polimerização, isomerização, fotoquímica, eletroquímica, hidrólise, craqueamento, dimerização, trimerização, alquilação e condensação (GOLINSKA-MAZWA et al., 2012).

A associação do Nb_2O_5 com outros metais é de grande importância e vem sendo muito estudada. Dentre os catalisadores a base de Nb_2O_5 , podemos destacar aqueles associados aos metais Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge, Mo, Sb, Pb, Bi e Fe. Além disso, os óxidos mistos contendo nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$, etc) têm sido apresentados como promotores e suportes de catalisadores com propriedades ácidas que provocam grande interesse na sua utilização em vários processos catalíticos, além de apresentarem grande atividade e estabilidade como catalisadores (LOPES et al., 2015).

Embora as diferenças de eletronegatividade e raio iônico entre o Nb e seus vizinhos na tabela periódica (V, Mo) sejam pequenas, é interessante que o efeito promotor, o efeito de suporte e de natureza ácida de compostos de nióbio são bastante diferentes daqueles apresentados pelos compostos dos elementos vizinhos. Neste sentido, a associação do óxido de nióbio com esses metais pode

gerar materiais com uma elevada atividade catalítica para a decomposição de compostos orgânicos (LAPINA et al., 2008).

Além da utilização do peróxido de nióbio como promotor e suporte, alternativas de tratamento também são usadas a fim de otimizar as propriedades do catalisador. Alguns trabalhos recentes utilizam óxido de nióbio como catalisador na presença de agentes oxidantes (O_2 ou H_2O_2). De fato, alguns elementos de transição com estados elevados de oxidação, tais como nióbio, vanádio, molibdênio, podem formar espécies oxidantes após reação com H_2O_2 (PRADO et al., 2010).

O tratamento prévio com H_2O_2 permite a obtenção de um catalisador bifuncional, devido ao aparecimento de grupos oxidantes, o grupo peroxo, na superfície do catalisador (Figura 1), que combinado aos sítios ácidos, pode promover desidratação e oxidação simultânea, aumentando a seletividade do catalisador em várias reações (OLIVEIRA, 2008).

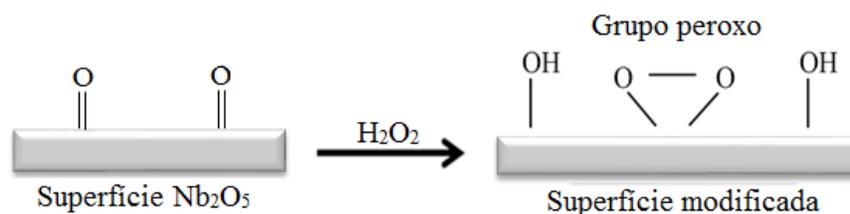


Figura 1 Esquema simplificado da modificação da superfície de nióbio ao ser tratada com H_2O_2

O aparecimento do grupo peroxo na superfície do catalisador foi comprovada experimentalmente por Souza e colaboradores (SOUZA et al., 2012). Este estudo caracterizou os catalisadores Nb_2O_5 puro, dopado com vanádio ou molibdênio na presença de H_2O_2 . A análise por XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X) (Figura 2) mostra uma porção ampliada

da banda O1s, que revela que além do sinal de O^{2-} típico do óxido em 530 eV, ocorre um pequeno desdobramento próximo a 533 eV, que é atribuído ao grupo peroxo formado na superfície dos catalisadores após o tratamento com H_2O_2 .

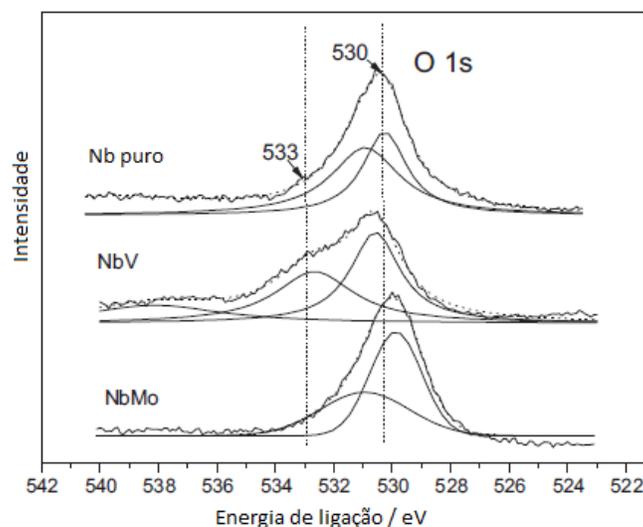


Figura 2 Análises de XPS dos catalisadores Nb puro, NbV e NbMo
Fonte (Souza et al., 2012)

Os catalisadores a base de Nb_2O_5 são utilizados em diversas reações de catálise heterogênea. Muitos estudos mostram que materiais a base de nióbio são uma proposta interessante para reações de conversão do glicerol residual, obtido na produção de biodiesel (DOSUNA-RODRÍGUEZ; GAIGNEAUX, 2012).

2.3 O Glicerol

O glicerol ou glicerina é o nome comercial do poliálcool de nomenclatura IUPAC propano-1,2,3-triol (Figura 3). Este composto foi extraído

pela primeira vez de uma mistura aquecida de litargírio e azeite de oliva por Scheele em 1779 (BRISSON et al., 2011).

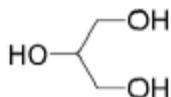


Figura 3 Estrutura do Glicerol

Fonte (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

As propriedades físico-químicas apresentadas pelo glicerol o fazem uma substância com diversas aplicações na indústria, principalmente por ser um líquido oleoso, não tóxico com ausência de cor e odor (Figura 4).

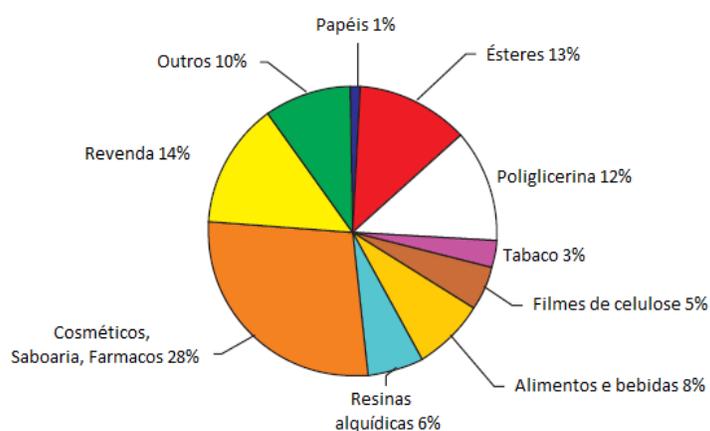


Figura 4 Principais setores da indústria de utilização da glicerina

Fonte (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009)

Neste ponto de vista, a produção de glicerol é de grande importância, porém nem toda a forma de obtenção deste composto é vantajosa, muito pelo contrário. O problema é o chamado “glicerol bruto”, obtido na produção de

biocombustíveis, pois esse material pode trazer resíduo e impurezas oriundos do processo de produção. Os tratamentos necessários para purificar esse material são inviáveis economicamente. Como as indústrias requerem um composto mais puro, o glicerol bruto não pode ser utilizado. O problema é ainda maior ao considerar fatores ambientais relacionados à acumulação deste composto (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

2.3.1 Biodiesel e o glicerol obtido a partir de sua produção

Derivados do petróleo têm sido largamente utilizados desde meados do século passado, dando início ao que chamamos de petroquímica (MOTA, 2006). No entanto, o uso dos combustíveis fósseis tem seus limites, a começar pelo possível esgotamento das reservas, até aos danos ambientais causados pela dificuldade de adsorção dos gases oriundos de sua combustão, dando origem a mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera. Estes problemas têm incentivado a busca por fontes de energia alternativas e renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural (RIBEIRO, 2006).

A combustão de derivados do petróleo, como gasolina e óleo diesel, é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos. Segundo Balanço Energético Nacional 2015 (BEN), ano base 2014, os combustíveis fósseis ainda dominam a matriz energética do país (Figura 5), tendo apenas 18% de combustíveis renováveis. Alternativas têm surgido nos últimos anos para modificar este cenário, o aumento na produção e o consumo de biocombustíveis, como o biodiesel (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015).

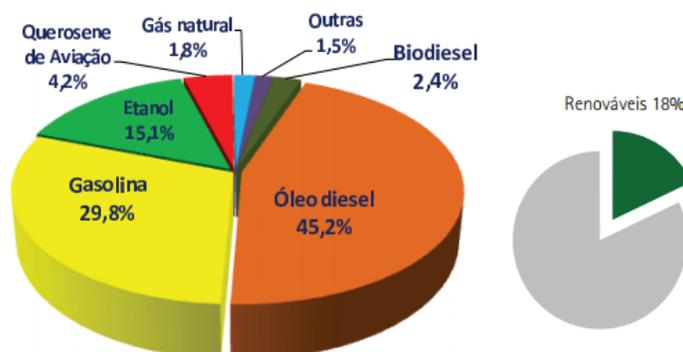


Figura 5 Matriz Energética Brasileira

Fonte Ministério de Minas e Energia (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2015)

O biodiesel pode ser produzido através da reação química de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), por um processo de transesterificação (Figura 6). Tal processo gera dois produtos, o mono-éster (biodiesel) e a glicerina ou glicerol bruto e pode ser realizado usando diferentes sistemas catalíticos (ácida, alcalina ou enzimática), diferentes proporções de álcool /óleo vegetal e diferentes temperaturas. A produção de biodiesel em meio alcalino gera glicerina como um dos principais subprodutos, cerca de 10% de glicerina em relação ao total do biodiesel produzido (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

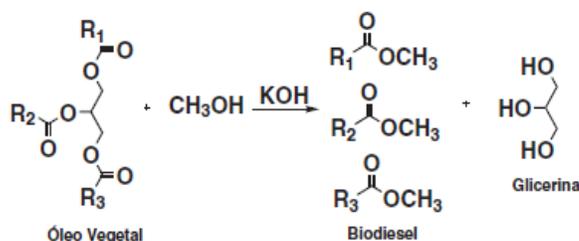


Figura 6 Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais

Fonte (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009)

Por representar uma fonte renovável e ambientalmente favorável em relação aos combustíveis fósseis, a produção e comercialização do biodiesel tornam-se promissoras, além da grande disponibilidade de matéria-prima no Brasil e do crescimento contínuo da indústria. Por consequência, nos últimos anos, o crescimento no uso e na produção de biodiesel tem resultado em um aumento na geração de glicerina. Considerando que este composto não está pronto para ser utilizado na indústria, seu excesso pode causar sérios prejuízos caso liberado no meio ambiente. Além disso, o aumento de glicerina disponível no mercado causou uma queda nos preços desse produto. Esses dois fatores abriram caminho para a preocupação e ao mesmo tempo o interesse econômico de estudar rotas de produção de vários compostos de interesse industrial a partir do glicerol (SILVA; GONCALVES; MOTA, 2010).

2.3.2 Conversão do Glicerol

Uma das aplicações promissoras como solução para o excedente de glicerol no mercado é a sua transformação química para a obtenção de derivados com potencial energético, que possam competir com os tradicionais produtos conseguidos a partir do petróleo (HERNANDEZ et al., 2012). Do ponto de vista químico, há muitas possibilidades reacionais que podem ocorrer com a molécula de glicerol (Figura 7) por rotas de oxidação, redução, halogenação, esterificação, entre outras (KATRYNIOK et al., 2010).

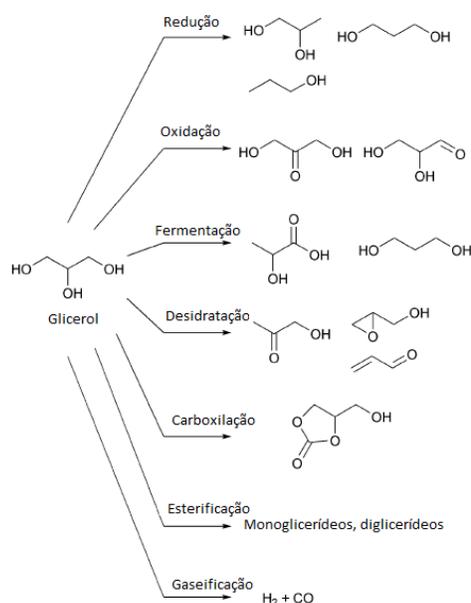


Figura 7 Produtos de interesse tecnológico produzidos a partir de reações com glicerol

Fonte (NAKAGAWA; TOMISHIGE, 2011)

Dentre as reações possíveis com a molécula de glicerol destacam-se a desidratação e a oxidação. A maioria dos trabalhos relata sobre a desidratação do glicerol em acroleína e acetol. Dependendo da sequência de desidratação, podem-se obter, em grande quantidade, ácido acrílico, ácido fórmico ou álcool alílico a partir do glicerol (Figura 8), passando por esses dois produtos primários (SHIJU et al., 2010).

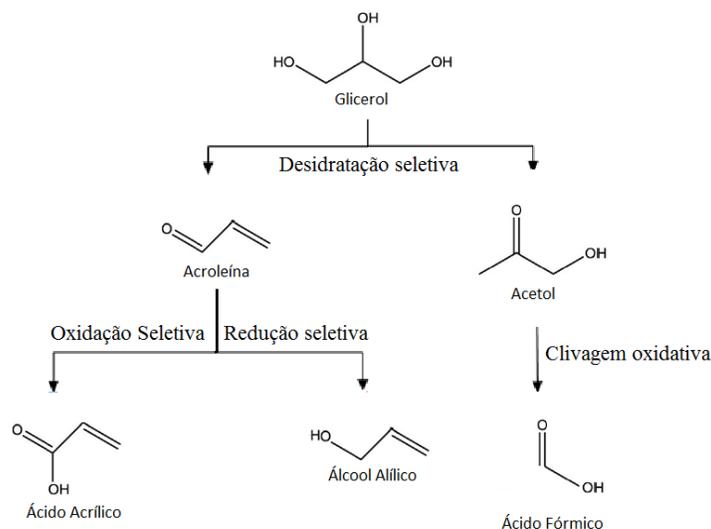


Figura 8 Principais produtos obtidos através da reação de desidratação do glicerol

A acroleína é uma opção importante da conversão de glicerol, ela é utilizada na fabricação de vários produtos, incluindo o ácido acrílico, ésteres acrílicos, polímeros absorventes e detergentes (CORMA et al., 2008). A partir da acroleína pode-se realizar reações de oxidação ou redução seletivas para a obtenção do ácido acrílico ou álcool alílico, respectivamente.

O ácido acrílico é um líquido incolor, solúvel em água e capaz de gerar polímeros. Esta última propriedade, proporciona a sua utilização por diversas aplicações, principalmente em revestimentos, tintas, plásticos, detergentes, entre outros. No Brasil a produção de ácido acrílico é pequena, a demanda local é atendida por importações provenientes principalmente do EUA, porém nos últimos anos, pesquisadores investem em alternativas economicamente viáveis para produção deste insumo no Brasil (DISHISHA; PYO; HATTI-KAUL, 2015).

2.3.3 Conversão do glicerol em ácido acrílico e os catalisadores a base de Nb

A produção do ácido acrílico geralmente é conseguida a partir da oxidação da acroleína. O desafio é buscar um processo de transformação química da glicerina diretamente em ácido acrílico, neste caso é necessária a utilização de catalisadores capazes de desidratar o glicerol e oxidar a acroleína em ácido acrílico. A maior parte destes estudos utiliza uma mistura de catalisadores ácidos e de oxidação. Porém, a seletividade ao ácido acrílico conseguida nesses processos atinge a faixa de 5 a 10%, havendo uma grande oportunidade de desenvolvimento neste campo (DELEPLANQUE et al., 2010).

A utilização de óxidos de nióbio como catalisadores para várias reações vem sendo estudada a alguns anos. Muitos desses estudos mostraram que estes materiais a base de nióbio são uma proposta interessante para reações de conversão do glicerol em diversos produtos (CELDEIRA et al., 2014). A situação não é diferente quando o objetivo é obter o ácido acrílico. A grande parte dos catalisadores utilizados para conseguir este produto é composta por óxidos de nióbio, na maioria das vezes associados a outros metais na forma de óxidos mistos (CHIEREGATO et al., 2012).

Alguns estudos recentes conseguiram maiores seletividades ao ácido acrílico utilizando estes catalisadores. Omata e colaboradores utilizaram complexos de óxidos metálicos W-Nb-O e W-Nb-V-O para fornecer uma transformação oxidativa direta de glicerol ao ácido acrílico. Os resultados revelam que, enquanto o sistema W-Nb-O mostrou seletividade a acroleína, o catalisador contendo vanádio promoveu prioritariamente a formação de ácido acrílico, alcançando um rendimento de 46,2%. Os autores consideram o vanádio um elemento essencial para a oxidação de acroleína em ácido acrílico (OMATA et al., 2016).

A transformação direta do glicerol em ácido acrílico traz uma simplificação do processo e redução da energia. A variação da entalpia padrão de desidratação do glicerol em acroleína e a oxidação da acroleína em ácido acrílico são de $18,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-298,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente (OMATA et al., 2016). Podendo ser um processo eficiente em termos de energia, se a energia liberada na última reação puder ser utilizada pela primeira. Portanto, melhorar a seletividade por *design* do catalisador é uma das condições necessárias para se obter um rendimento mais elevado do ácido acrílico.

Os estudos experimentais sobre a atividade e seletividade de catalisadores podem ganhar forças ao aliar-se com resultados teóricos obtidos através da utilização da química computacional principalmente quando aplicada ao estado sólido.

2.4 A Química computacional

A química computacional surgiu da união de fatores científicos, tecnológicos, históricos e culturais. Seu desenvolvimento se tornou possível devido ao avanço da tecnologia em computadores e softwares, além da melhor compreensão de alguns princípios básicos da ciência, como a mecânica quântica, por exemplo (RODRIGUES et al., 2007). Hoje, os cálculos teóricos permitem prever diversos processos detalhadamente e de forma acurada. Fundamenta-se basicamente em determinar a energia de sistemas químicos, e então se torna possível definir uma infinidade de propriedades de grande importância na química e outras áreas do conhecimento. Como por exemplo, calcular com precisão a geometria, determinar estados de transição, intermediários e, enfim, descrever todo o caminho de uma reação, com um elevado grau de precisão (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

Muitos métodos computacionais utilizam a química quântica, que através da resolução da equação de Schrödinger possibilita a descrição de sistemas atômicos e moleculares. Entre eles, podemos destacar o Método de Hartree-Fock, Teoria de Perturbação de Moller-Plesset, Método CI (Configuration Interaction), Teoria Coupled-Cluster, Teoria do Funcional de Densidade (DFT), entre outros (CAR, 2002).

2.4.1 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

O método DFT é baseado na função densidade de probabilidade eletrônica ou função de densidade eletrônica $\rho(r)$. A partir das ideias dos trabalhos de Tomas e Fermi na década de 1920 (FERMI, 1927) e Hohenberg e Kohn, em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964) estabeleceu-se a teoria do funcional de densidade.

Atualmente, a DFT tem se mostrado um método eficiente em cálculos de estrutura eletrônica, tornando-se uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e *semi-empírico*. A grande vantagem desta metodologia sobre os métodos baseados nas equações de Hartree-Fock (HF) está no ganho computacional, o que o torna relativamente mais rápido. Isso por que, a integral de repulsão de Coulomb necessita ser feita somente sobre a densidade eletrônica, que é uma função tridimensional, logo escala como N^3 enquanto que para os métodos HF escalam acima de N^4 , em que N é o número de funções de base (BERGNER et al., 2009).

Um funcional de densidade é usado para obter a energia para a densidade eletrônica, sendo que a minimização deste funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que, um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica. Um funcional exato de densidade não é conhecido. Existe uma gama de diferentes

funcionais que podem apresentar vantagens e desvantagens na descrição de um sistema (FERREIRA; ANDRE; CARLOS, 2010).

O teorema da existência de Kohenberg-Kohn prova que existe um funcional tal a equação 1:

$$E[\rho(r)] = E_{elec} \quad (1)$$

Em que E_{elec} é a energia eletrônica exata. Além disso, demonstra-se que a densidade do elétron obedece ao teorema variacional.

A fim de resolver a energia pelo método DFT, Kohn e Shan propuseram que o funcional tem a forma (equação 2):

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2)$$

Em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron V_{ne} é descrito pela equação 3:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_j^{nuclei} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (3)$$

E V_{ee} , é a energia potencial de repulsão elétron-elétron dada pela equação 4:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (4)$$

e E_{xc} , funcional de correlação e troca, geralmente é escrito como a soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação. Eles são usualmente escritos em termos de uma energia de densidade ε (equação 5):

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho(r)] &= E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \\ &= \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \end{aligned} \quad (5)$$

A energia de correlação e troca é definida como um funcional de densidade eletrônica, e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Esse funcional é que torna a DFT diferencial frente aos métodos ab initio (JACOB; NEUGEBAUER, 2014).

As expressões exatas do termo Exc não são conhecidas e para descrevê-lo, diferentes aproximações são utilizadas. A qualidade de um funcional depende somente da precisão da aproximação escolhida. Dentre elas estão a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) (LANGRETH; PERDEW, 1980).

A LDA considera que a densidade eletrônica próxima a um ponto r varia de forma lenta, portanto, pode-se tratar um gás de elétrons não homogêneo (real) como localmente homogêneo. Apesar de gerar bons resultados, esta aproximação não descreve adequadamente sistemas onde $\rho(r)$ não é uniforme. Enquanto que na GGA, a Exc também é expressa em função de um gradiente de densidade $\nabla\rho(r)$, calculando a variação de densidade eletrônica próxima ao ponto r (KURTH; PERDEW; BLAHA, 1999). Dentre os mais utilizados, o funcional

PBE se destaca por conseguir obter bons resultados em cálculos de estrutura sólida. O PBE é um método não empírico proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof, que permite preservar as características corretas da LDA e adicionar outras propriedades formais (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.4.2 Química computacional aplicada à ciência dos materiais – Cálculos em condições periódicas

A relação entre a química computacional e a ciência dos materiais tem se tornado cada vez mais estreita, tornando possível a caracterização de processos microscópicos fundamentais, estimando a composição química e os processos mais adequados para se obter a estrutura e as propriedades desejadas para o desenvolvimento de novos materiais aplicados em diversas áreas (ADDICOAT et al., 2007).

O grande desafio da química teórica para o estudo de materiais é a aplicação de seus princípios para os sólidos. Para se determinar as propriedades de um sólido, a natureza infinita do sistema deve ser levada em consideração, ou seja, infinitas funções de onda devem ser calculadas.

Se considerarmos que um sólido cristalino representa um grupo de átomos que ocupam um retículo espacial, que é um conjunto infinito de pontos discretos formados pela translação de uma célula unitária, temos um sólido periódico, já que um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação de pontos dessa rede. Isto permite a sua classificação em razão dos vetores de base e dos ângulos entre eles, conhecidos como parâmetros de rede (WANG; LI, 2012). Todos os pontos da rede podem ser localizados por um vetor \vec{R} (Equação 6):

$$\vec{R} = a_1 \vec{v}_1 + a_2 \vec{v}_2 + a_3 \vec{v}_3 \quad (6)$$

Em que a_i são números inteiros e \vec{v}_i são os vetores da rede.

Devido à periodicidade imposta pela simetria translacional, o cristal se torna “finito” por meio da célula unitária. As condições periódicas de contorno são baseadas no teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976) em que cada orbital cristalino pode ser escolhido de modo que, aliado a cada função de onda, esteja associado um vetor de onda \mathbf{k} e um índice n para representar o número de estados. Com isso a função de onda $\Psi_i(\mathbf{r})$ pode ser escrita como função de Bloch, de acordo com a equação 7:

$$\Psi_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Em que $u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função que possui a mesma periodicidade da rede cristalina de acordo com a equação 8:

$$u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{n}\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

Sendo \mathbf{R} um vetor de translação da rede cristalina (TORRES et al., 2003).

Em termos gerais, podemos estudar sistemas periódicos através de supercélulas periódicas, que são estruturas de baixa energia que possuem a simetria da rede do sólido cristalino. Na supercélula, a superfície é modelada por uma lâmina (*slab*) constituída de algumas camadas atômicas, que são suficientes para descrever completamente a superfície quando repetida na direção dos vetores da célula (HUDSON, 1998).

2.4.3 Programa ADF

O programa Amsterdam Density Functional (ADF) é um programa de química computacional utilizado para compreender e prever a estrutura química e explorar a teoria do funcional da densidade (DFT). Tem sido desenvolvido desde os anos setenta, e desde então vem tendo adições e melhorias, através da pesquisa de grupos em Química Teórica de Amsterdam. O ADF evoluiu para um pacote de estado da arte para pesquisa em química quântica. O ADF suporta uma ampla variedade de funcionais de troca correlação (XC) e incorpora os efeitos relativísticos com o formalismo ZORA. Permite o cálculo de mínimos de energia, os estados de transição, caminhos de reação, e as frequências harmônicas em intensidades na região do infra-vermelho. Possui também uma vasta gama de propriedades espectroscópicas e abrangentes ferramentas de análise capazes de produzir uma visão valiosa na estrutura química e reatividade. O ADF possui também algumas extensões como o BAND, que permite cálculos em condições periódicas (TE VELDE et al., 2001).

2.4.3.1 Densidade de Estados (DOS)

Um cristal de muitos átomos origina um número muito grande de níveis de energia. Muitos dos quais são degenerados. A densidade de estados $N(E)$ é um conceito bem conhecido na teoria da estrutura eletrônica de sistemas infinitos (OLIVEIRA; JESUS, 2005). Normalmente calculada por unidade de volume, a $N(E)$ é uma forma de mapeamento dos estados para cada energia, ou seja, a quantidade de estados que o sistema possui em um dado intervalo de energia entre E e ΔE . A $N(E)$ é uma função dependente apenas da energia, geralmente descrita pela equação 9:

$$N(E) = \frac{8\pi}{h^3} (2m^3 E)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Da mesma forma, o programa ADF-BAND fornece informações sobre o TDOS (Total Density of States) calculando o número e as características dos níveis de energia dos orbitais moleculares como uma função da energia. A densidade total de estados (TDOS) a uma energia E é escrita como (equação 10):

$$N(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i) \quad (10)$$

Em que os ϵ_i representam as energias dos estados de um elétron. Assim, a integral de N(E) ao longo de um intervalo de energia E1 até E2 fornece o número de estados de um elétron nesse intervalo. Normalmente, as funções δ são alargadas para fazer uma representação gráfica N(E) *versus* E que revela as regiões energéticas onde os muitos níveis estão localizados (TE VELDE et al., 2001).

REFERÊNCIAS

- ADDICOAT, M. A. et al. BFW: a density functional for transition metal clusters. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 111, n. 13, p. 2625-2628, Apr. 2007.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 42, p. 1164-1173, Feb. 2015.
- ASHCROFT, N., W.; MERMIN, N. D. Configurational thermodynamics of solid solutions. **Solid State Physics**, New York, v. 34, n. 3, p. 73-274, May 1976.
- BAYOT, D.; DEVILLERS, M. Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V). **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 250, n. 19–20, p. 2610-2626, Oct. 2006.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 306-319, dez. 2011.
- BENVENUTTI, E. V. Silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, set. 2009.
- BERGNER, C. et al. VNb9O25-delta-Synthesis, electrical conducting behaviour and density functional theory (DFT) calculation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 8, p. 2053-2060, Aug. 2009.
- BLANQUART, T. E. A. Evolution and comparison of novel precursors for atomic layer deposition of Nb2o5 thin films. **Chemistry of Materials**, San Diego, v. 24, n. 6, p. 975-980, Mar. 2012.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco energético nacional**. Belo Horizonte: EPE, 2015. 15 p.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório técnico: perfil da mineração do nióbio**. Belo Horizonte: Secretaria de Geologia, 2010. 3 p.
- BRISSON, D. et al. Glycerol: a neglected variable in metabolic process? **BioEssays**, Cambridge, v. 23, n. 6, p. 534-342, June 2011.

CAR, R. Introduction to density-functional theory and ab-initio molecular dynamics. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, Weinheim, v. 21, n. 2, p. 97-104, July 2002.

CELDEIRA, P. A. et al. Sulfonated niobia and pillared clay as catalysts in etherification reaction of glycerol. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 478, p. 98-106, May 2014.

CHIEREGATO, A. et al. Glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid over W-V-Nb-O bronzes with hexagonal structure. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 197, n. 1, p. 58-65, Dec. 2012.

CORDEIRO, P. F. D. et al. The Catalao I niobium deposit, central Brazil: resources, geology and pyrochlore chemistry. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 41, n. 1, p. 112-121, Oct. 2011.

CORMA, A. et al. Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **Journal of Catalysis**, New York, v. 257, n. 1, p. 163-171, July 2008.

DEB, A.; CHATTERJEE, A. K. Compton scattering study on the electronic properties of niobium carbide and niobium nitride. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 2, p. 135-144, Feb. 2000.

DELEPLANQUE, J. et al. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 157, n. 14, p. 351-358, May 2010.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 47, n. 15-16, p. 2271-2282, Sept. 2006.

DISHISHA, T.; PYO, S. H.; HATTI-KAUL, R. Bio-based 3-hydroxypropionic- and acrylic acid production from biodiesel glycerol via integrated microbial and chemical catalysis. **Microbial Cell Factories**, Amsterdam, v. 14, n. 2, p. 11, Dec. 2015.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation catalysed by ion exchange resins. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 195, n. 1, p. 14-21, Nov. 2012.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanço energético nacional 2015**: ano base 2014. Rio de Janeiro: EPE, 2015. 292 p.

FARZIN, M. et al. Polymeric ionic liquids: a strategy for preparation of novel polymeric materials. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 69, n. 9, p. 1211-1218, Sept. 2015.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei**, Roma, v. 6, n. 1, p. 602, Feb. 1927.

FERREIRA, R. A. S.; ANDRE, P. S.; CARLOS, L. D. Organic-inorganic hybrid materials towards passive and active architectures for the next generation of optical networks. **Optical Materials**, Oxford, v. 32, n. 11, p. 1397-1409, Sept. 2010.

GOLINSKA-MAZWA, H. et al. Niobosilica Materials as Attractive Supports for Sb-V-O Catalysts. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 55, n. 11-13, p. 837-845, Aug. 2012.

HERNANDEZ, D. et al. Production and utilization performance of a glycerol derived additive for diesel engines. **Fuel**, London, v. 92, n. 1, p. 130-136, Feb. 2012.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, New York, v. 136, n. 3, p. 15-23, Nov. 1964.

HUDSON, J. B. **Surface science**: an introduction. New York: John Wiley & Sons, 1998. 321 p.

JACOB, C. R.; NEUGEBAUER, J. Subsystem density-functional theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, New York, v. 4, n. 4, p. 325-362, Aug. 2014.

KATRYNIOK, B. et al. Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 12, n. 12, p. 2079-2098, Dec. 2010.

KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, New York, v. 75, n. 4-5, p. 889-909, Nov./Dec. 1999.

LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic system. 1. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Physical Review B**, New York, v. 21, n. 12, p. 5469-5493, June 1980.

LAPINA, O. B. et al. Practical aspects of ^{51}V and ^{93}Nb solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, Elmsford, v. 53, n. 3, p. 128-191, Oct. 2008.

LEE, J. D. **Química inorgânica**: não tão concisa. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527 p.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb_2O_5 and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 106-117, jan. 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Contrato nº 48000.003155/2007-17**: desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral. Brasília: MMA, 2010. 49 P. (RELATÓRIO TÉCNICO, 20).

MOTA, C. J. A. Gliceroquímica: a petroquímica renovável. **Tchê Química**, Porto Alegre, v. 3, n. 6, p. 26-36, Aug. 2006.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 32, n. 3, p. 639-648, Apr. 2009.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science and Technology**, New York, v. 1, n. 2, p. 179-190, Jan. 2011.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, Dec. 1999.

OLIVEIRA, I. O.; JESUS, V. L. B. **Física do estado sólido**. São Paulo: Livraria de Física, 2005. 58 p.

OLIVEIRA, L. C. A. **Produção e uso de compostos de nióbio reativos em processos catalíticos pelo tratamento com peróxidos**. BR n. PI 0705991-4. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2008.

OMATA, K. et al. Direct oxidative transformation of glycerol to acrylic acid over Nb-based complex metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 259, n. 1, p. 205-212, Jan. 2016.

PRADO, N. T. et al. Modified niobia as a new catalyst for selective production of dimethoxymethane from methanol. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 9, p. 4793-4796, Sept. 2010.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, New York, v. 78, n. 1, p. 1396, Oct. 1996.

RIBEIRO, S. K. Aposta no biodiesel. **Scientific American Brasil**, São Paulo, v. 53, n. 41, p. 17-18, out. 2006.

RODRIGUES, F. N. et al. Ab initio and experimental static polarizability for an halogenated anesthetic (Halothane). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Amsterdam, v. 156, p. 64, May 2007.

SCHUSTER, P.; WOLSCHANN, P. Computational chemistry. **Monatshefte Fur Chemie**, Wien, v. 139, n. 4, p. 03-04, Apr. 2008.

SHIJU, N. R. et al. Glycerol valorization: dehydration to acrolein over silica-supported niobia catalysts. **Topics in Catalysis**, Amsterdam, v. 53, n. 15-18, p. 1217-1223, Sept. 2010.

SILVA, L. N.; GONCALVES, V. L. C.; MOTA, C. J. A. Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 11, n. 12, p. 1036-1039, July 2010.

SOUZA, J. P. et al. V- or Mo-modified niobium catalysts for glycerin conversion reactions in the presence of H₂O₂. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 443-444, p. 153-160, July 2012.

TE VELDE, G. et al. Chemistry with ADF. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 22, n. 9, p. 931-967, July 2001.

TORRES, M. et al. Quasiperiodic bloch-like states in a surface-wave experiment. **Physical Review Letters**, New York, v. 90, n. 11, p. 4, Mar. 2003.

VALENCIA-BALVÍN, C. et al. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, New York, v. 81, p. 133-140, Sept. 2014.

WANG, H. Q.; LI, H. F. Probing the structural and electronic properties of Al-doped small niobium clusters. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 554, p. 231-235, Dec. 2012.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, Essex, v. 89, n. 1, p. 1-16, Aug. 2003.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts: the state of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, Feb. 2003.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO 1 Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: a first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst

**Artigo formatado de acordo com o periódico Chemical Physics Letters e
aceito para publicação.**

Abstract

The production of biodiesel generates crude glycerol as byproduct. The search for routes of glycerol conversion has attracted the attention of researchers. This work evaluated the properties of the catalysts Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ treated with H_2O_2 applied to the reaction of oxidative dehydration of glycerol. The peroxo groups from the treatment with H_2O_2 had a greater oxidation capacity in relation to those in the pure catalyst. Furthermore, the catalyst doped with vanadium presented lower energetic costs during the process. Those results might be helpful for designing new catalysts for the production of strategic chemical products from glycerol.

Keywords: glycerol conversion, acrylic acid, DFT, heterogeneous catalysis

1. Introduction

The environmental impacts caused by the use of fossil fuels have attracted the attention of the chemical industry. In this sense, the diesel from petroleum has been replaced by the biodiesel [1]. The production of this fuel generates glycerol as byproduct, with a fraction of approximately 1 kg of glycerol for each 10 L of biodiesel, creating an intense flow of wastes with potentially significant environmental impacts [2,3]. The generation of biodiesel has been increasing each year mainly due to the benefits that it brings when compared to fuels derived from petroleum. Consequently the generation of the main byproduct, glycerol, is intensified, thus becoming less onerous and attractive for the synthesis of other chemical products [4,5].

The excess of glycerol may be converted into other useful chemical products. There are several possibilities of reactions in which it can be used, routes of oxidation, reduction, halogenation, esterification, among others [6]. The efficiency and products of these reactions will depend, among other factors, on the chosen catalysts and their characteristics [7]. The synthesis of compounds especially projected for such reactions has a great strategic importance if the country is a large producer of biodiesel like Brazil, since modifications in the catalyst lead to changes on the conversion, selectivity and income of the reaction [8]. In order to comprise how these materials work it is crucial to understand their properties. The computational chemistry has been an allied in this sense, since theoretical calculations allow previewing the energy involved on chemical processes, as well as precisely calculating the geometry, determining the transition states, intermediates, among others [9].

Oxides have been stood out as catalysts to be applied in reactions of glycerol conversion. This fact creates opportunities to use the niobium pentoxide (Nb_2O_5). Through the point of view of heterogeneous catalysis, the Nb_2O_5

exhibits several functions and may act as active phase promoter, support, acid solid and redox material, which are used in reactions of oxidation [10].

Many studies show that materials based on niobium are an interesting proposal for reactions of glycerol conversion, both the pure material and those modified. The catalysts based on niobium associated to other metals, like vanadium and gold, are good examples [11].

The main products provided by the dehydration of glycerol catalyzed by Nb_2O_5 are the acrolein and acetol. Nowadays a great part of acrolein has been destined to the production of acrylic acid. This product, besides representing the main raw material for the production of paints and coatings, is also used for the fabrication of superabsorbent polymers, acrylics and hygienic products [12].

Besides the production by means of the oxidation of acrolein, the acrylic acid may also be obtained directly from glycerol through the oxidative dehydration of this molecule. In general, a mixture of acid catalysts and catalysts of oxidation is used to obtain these products. However the selectivity of the acrylic acid of these catalysts is low [13]. Thus, a current challenging is to produce directly acrylic acid from a more simplified way.

An alternative is the previous treatment of niobium pentoxide with H_2O_2 , what allows the obtainment of a bifunctional catalyst due to the appearance of oxidative groups in the surface of the material: the peroxo groups, which combined to the acid sites may promote simultaneously the dehydration and oxidation, thus increasing the activity of the catalyst [14].

Then, the structure of Nb_2O_5 modified by the previous treatment with H_2O_2 and doping with vanadium was built and studies were conducted by means of theoretical calculation with the aim to develop bifunctional catalysts applied to the conversion of glycerol into acrylic acid.

2. Computational methods

To study the properties of catalysts, *ab initio* calculations were performed using the ADF-BAND package, a program that enables calculations of periodic conditions. The total energy was calculated via Density Functional Theory (DFT) [15] and basis set TZP. The functional *Generalized Gradient Approximation* GGA-PBE [16] was selected to calculate the geometries. These parameters are especially directed towards solids and have already been successfully used in similar systems [17].

The structure of niobium pentoxide was constructed based on the T-Nb₂O₅ crystal described by Balvin [17]. The Space Group Pbam and crystallographic parameters $a=6.1761$, $b=29.4250$ and $c=3.9237\text{\AA}$ were used. The bulk model was generated in a $2\times 2\times 2$ supercell and the (001) surface was built. The Nb₂O₅/V catalyst was theoretically produced with about 7% (w/w) of vanadium isomorphically replaced on the representative cell of the pure catalyst Nb₂O₅.

The oxidative dehydration reaction of glycerol was thermodynamically studied by identifying and optimizing the geometry of the intermediates in the presence of the catalysts Nb₂O₅ and Nb₂O₅/V treated with H₂O₂ [18]. The mechanism was proposed based on previous experimental and theoretical studies searching for routes to obtain acrylic acid [19-23]. The energy released/absorbed on each step of the reaction is defined by the Equations 1 or 2, as follows:

Equation 1:

$$\Delta E_{\text{step}(n)} = E_{\text{DFT/interm}(n)} - E_{\text{DFT/interm}(n-1)}$$

Equation 2:

$$\Delta E_{\text{step}(n)} = E_{\text{DFT/interm}(n)} - [E_{\text{DFT/interm}(n-1)} + E_{\text{DFT/H}_2\text{O}}]$$

in which ΔE_{step} is the total energy of the intermediate, n is the identification number of the intermediate and $E_{\text{DFT}/\text{H}_2\text{O}}$ is the total energy of the free water.

3. Results and Discussion

3.1. Structural analysis of the catalysts Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$

In order to investigate the properties of catalysts models of the Nb_2O_5 bulk were built and projected on the (001), (100) and (101) planes. The structures were optimized and the most stable geometry corresponds to the (001) plane, showed on Figure 1. The growing order of the energy values found, $E_{001} < E_{100} < E_{101}$, is in accordance with experimental studies of X-Ray diffraction for this material [24].

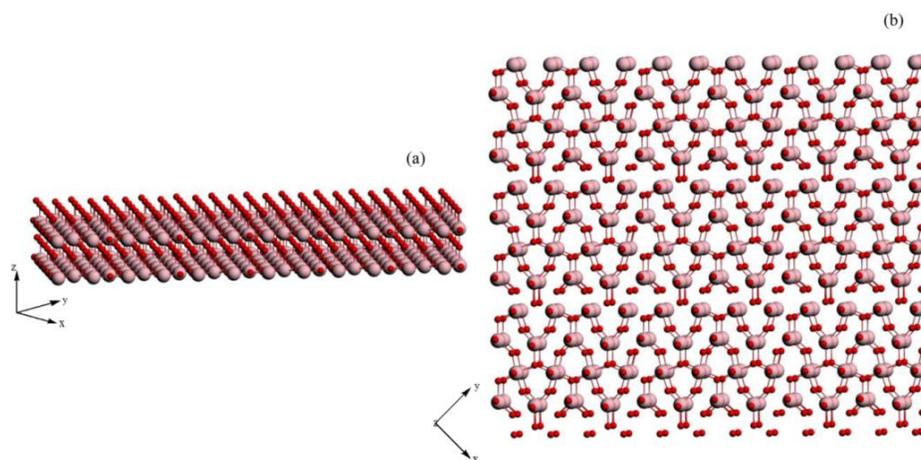


Figure 1 Model of the system Nb_2O_5 . (a) Side view and (b) Top view. Nb atoms are represented in pink and O atoms in red.

The isomorphic substitution of vanadium (V) in the crystal Nb_2O_5 may modify the properties of the catalyst, which makes the evaluation of structural and electronic changes caused by the presence of this doping agent highly important. The first step was the analysis of the preferential position of vanadium in the crystal. To this end, an atom of vanadium was replaced by an atom of niobium in the positions 1, 2, 3 and 4 of the (001) Nb_2O_5 model (Figure 2). The relative energy to the structures $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V1}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V2}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V3}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V4}$ were 0.76, 1.15, 0.00 and 0.15 kcal/mol, respectively. The energies obtained when vanadium was in the positions 3 and 4 were lower when compared to the positions 1 and 2. This result suggests that the incorporation of this element in the bulk of the structure of niobium oxide is more favorable than on the surface. In fact an experimental study characterizing the niobium pentoxide doped with vanadium by XPS (Photoelectron Spectroscopy X-ray) predicted this behavior [19]. However even this small amount of vanadium present in the surface has the capacity to cause relevant changes in the properties of the catalyst.

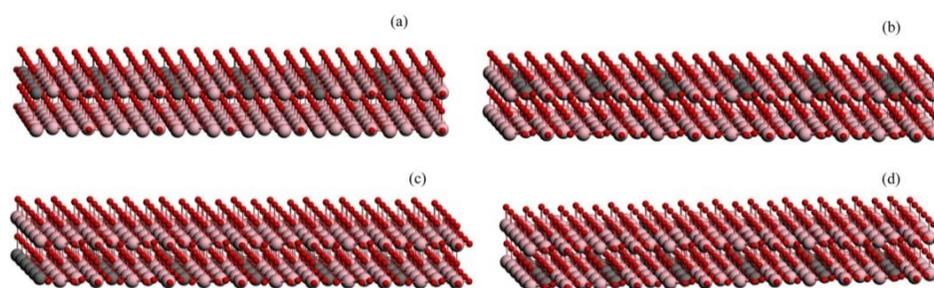


Figure 2 Structure of the oxide after replacing Nb by an atom of V. (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V1}$, (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V2}$, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V3}$ and (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V4}$.

3.2. Mechanism of oxidative dehydration of glycerol

The mechanism seeks to clarify the route of glycerol dehydration into the products acetol, 2,3-dihydroxypropene, 1,3-propenediol, 3-hydroxypropanal and acrolein, followed by the oxidation of acrolein into acrylic acid (Figures 3a e 3b). The interaction of glycerol with the Nb_2O_5 surface may occur in two sites of the catalyst: the first with acid properties in which the dehydration of glycerol into acrolein and other products occurs, and the second with oxidizing properties where the oxidation of acrolein into acrylic acid occurs.

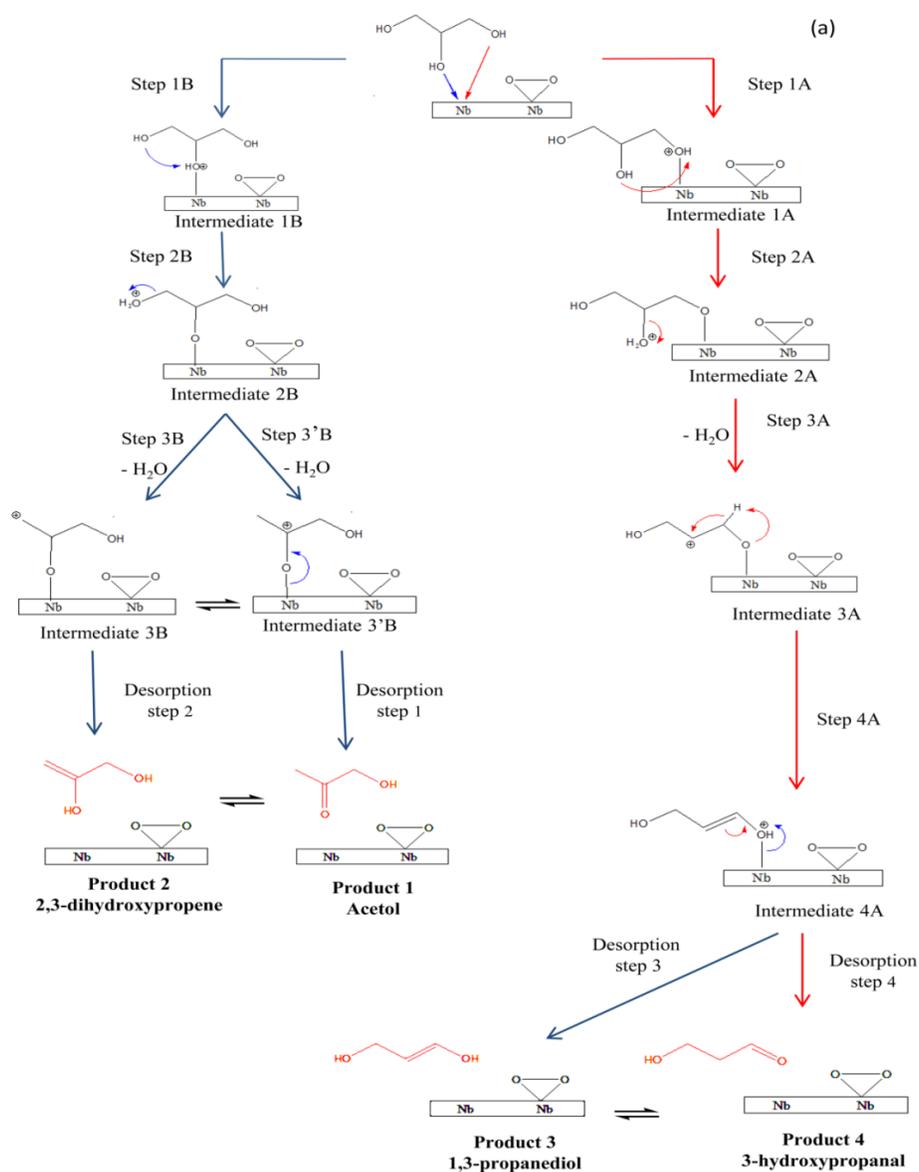


Figure 3 Mechanism of oxidative dehydration of glycerol into acrylic acid catalyzed by Nb_2O_5 (a) first part and (b) second part. (To be continued)

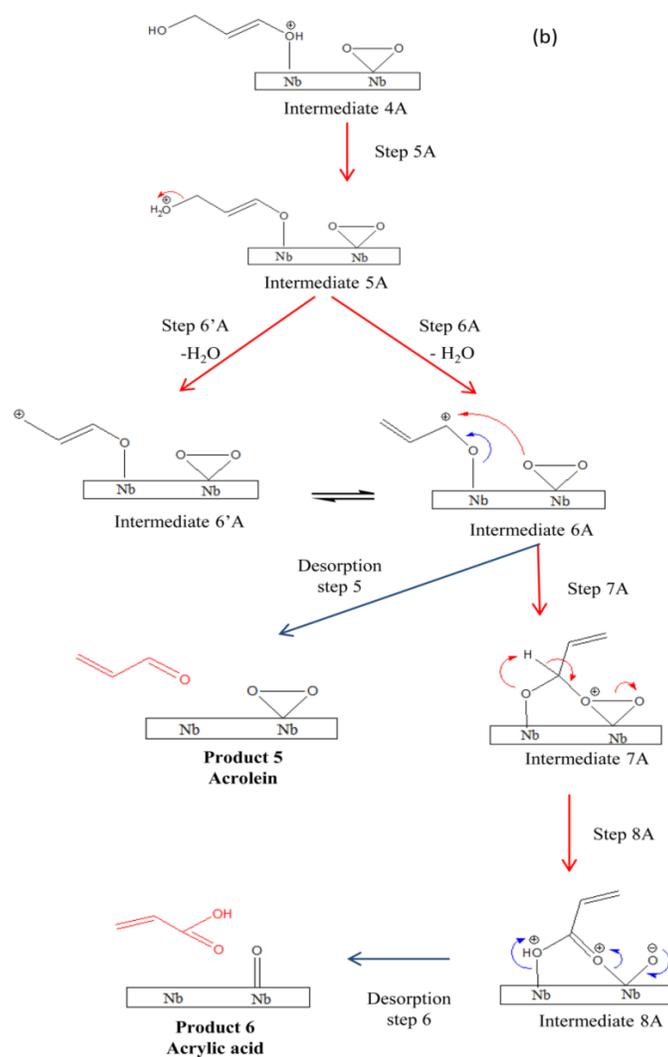


Figure 3 Mechanism of oxidative dehydration of glycerol into acrylic acid catalyzed by Nb_2O_5 (a) first part and (b) second part

As the calcination temperature of Nb_2O_5 increases, Brønsted acid sites are hardly found because of the absence of hydroxyl groups on the catalyst surface, giving rise to Lewis acid sites [25]. Therefore the proposal is that the

glycerol is adsorbed by the Lewis acid site, in which the Nb atom of the surface (in high oxidation state) is able to make σ -type interactions with the hydroxyl oxygen. In fact, in a recent study, Foo and Collaborators show, under high vacuum conditions, glycerol forms a stable multidentate Alkoxy species through its primary hydroxyl groups with the Lewis sites of Nb₂O₅ [26]. However, in a bifunctional catalyst, the presence of peroxy groups, from the treatment with hydrogen peroxide, decreased occurrence of vicinal acid sites hampering the interaction between glycerol and the surface treated. In fact, previous studies have reported a progressive decrease in acidity of these materials with pretreatment with hydrogen peroxide [27].

The glycerol may suffer dehydration by two different hydroxyls. If the oxygen adsorbed belongs to the terminal hydroxyl group, the dehydration starts with the hydroxyl group bonded to the central carbon (route A), but if it belongs to the central hydroxyl group, the terminal hydroxyl suffers the dehydration (route B) (Figure 3a). This happens because the σ Nb-O bond formed in the intermediates 1A and 1B weakens the bonding O-H, thus making the hydrogen susceptible to the attack of other oxygen of the molecule, forming water (intermediates 2A and 2B). Since the water is a good leaving group, it leaves the glycerol molecule generating a positive charge in the carbon atom (intermediates 3A and 3B). The formation of a more stable carbocation is possible in this step, thus the intermediate 3'B may induce the formation of the π C=O bond together with the desorption of the product 1, acetol. The product 2 can occur in keto-enol equilibrium with acetol, even in lower proportions. On the other hand, from the intermediate 3A the formation of π (C=C) bond may originate the intermediate 4A and then the product 3 and its tautomer, product 4.

The mechanism now will start from the intermediate 4 (Figure 3b), which will conduct to the products of interest. In this case the formation of the π C=C bond in 4A may promote the appearance of a water molecule

(intermediate 5A). This is possible when the system acquires a conformation that allows the occurrence of an intramolecular dehydration process through the interaction between two hydroxyls of this intermediate (Figure 4).

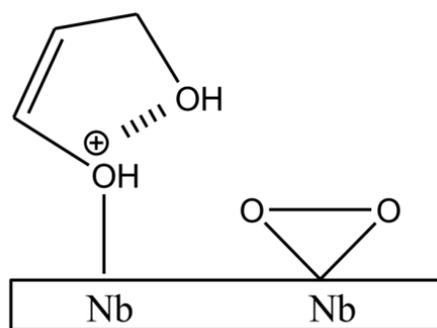


Figure 4 Illustration of the intramolecular interaction among hydroxyls of the intermediate 4A to form a molecule of water.

The water removal in this case originates the carbocation 6'A (Figure 3b). The formation of acrolein occurs when the positive charge is transferred to the neighbor carbon, thus forming the secondary carbocation (intermediate 6A) and inducing the formation of the $\pi\text{C}=\text{O}$ bond and desorption of the product. The step 7A marks the beginning of acrolein oxidation into acrylic acid with the attack of oxygen from the group peroxy on carbon positively charged (intermediate 7A). Then occurs the transference of hydrogen to the oxygen that interacts in the acid site of the catalyst and the formation of the acrylate group (intermediate 8A). The final step involves the acrylic acid desorption.

3.2. Thermodynamic analysis

The reagents, products and intermediates of the mechanisms of glycerol's oxidative dehydration were optimized. The computations were performed using two different models, all of them with the peroxy group in their surface where we call oxidation site. The catalysts used were pure niobium

oxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$) and then the replacement of vanadium in the oxidizing site ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2$). Table 1 provides the results of the thermodynamic analysis of glycerol's mechanism of conversion into acrylic acid in the presence of catalysts.

Table 1 Energies, in kcal/mol, released/absorbed in the steps of the oxidative dehydration of glycerol.

Step	$\Delta E (\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2)$	$\Delta E (\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2)$
1A	59.07	51.07
1B	51.59	45.99
2A	-44.13	-16.14
2B	-05.45	-21.03
3A	-07.28	-12.03
3B	-48.96	-29.21
3'B	-73.10	-55.44
4A	03.75	04.12
desorption 1	12.21	11.49
desorption 2	31.88	37.30
desorption 3	15.24	-05.67
desorption 4	05.38	-11.47
5A	23.53	15.89
6A	-50.56	-55.07
6'A	-43.37	-53.45
7A	-35,56	-37,58
8A	24,32	22,15
desorption 5	25.33	17.10
desorption 6	-12.98	-18.33

From the thermodynamic analysis, we verified the feasibility of the conversion of glycerol into other products. Our findings suggest that the process occurs with negative and positive energies. In this case, it is possible to predict conditions that must be imposed to the system in order to maintain the conversion at desirable levels.

According to the theoretical results, the three main products of the reaction, acrolein, acetol and acrylic acid, can be formed in large amounts, depending on the conditions imposed to the system. The production of acetol is an exothermal process with $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2} = -14.75$ and $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2} = -18.99$ kcal/mol, while its less stable isomer, the 2,3-dihydroxypropanone, requires an energy next to 20 kcal/mol to be formed.

The dehydration of glycerol in acrolein is an endothermic process with $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2} = 9.71$ and $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2} = 4.94$ kcal/mol favored by high reaction temperatures, while the oxidation of acrolein in acrylic acid is an exothermic process with $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2} = -24.22$ and $\Delta E_{\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2} = -33.76$ kcal/mol, favored by low reaction temperatures. This “energetic impasse” requires adequate operational conditions that provide both the consumption of glycerol and acrolein with the production of acrylic acid. The other products involved in the reaction, i.e. the tautomers 1,3-propanediol and 3-hydroxypropanal, do not have an energetically favorable production according to the obtained data. Thus, we can infer that in the presence of the studied catalysts, the mechanism from the step 4A follows preferentially the reaction path to form acrolein and acrylic acid instead of the desorption steps 3 and 4 (Figure 3a e 3b).

The vanadium presence does not alter the “shape” of the mechanism, however, the results of the thermodynamic analysis indicate that the catalysts $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2$ have certain selectivity for the production of acrylic acid in relation to the other studied products. Furthermore, the catalyst $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2$ presented lower energetic costs during the mechanism (Table 1),

mainly in the steps involving the oxidation of acrolein by peroxo groups, thus showing a higher potential of conversion of glycerol into acrylic acid when compared to the catalyst $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$. These results are in accordance with experimental studies that showed a greater conversion of glycerol when the reaction was catalyzed with niobium pentoxide doped with vanadium [19].

3.3 Influence of the treatment with H_2O_2 and doping with V

The electronic properties of the catalysts Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ were studied with peroxo groups in their surface, which came from the treatment with H_2O_2 . Such groups decreased the band gap values of the catalyst Nb_2O_5 from 2.6 to 1.5 eV and from 2.7 to 1.1 eV in the catalyst $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$. Furthermore the presence of peroxo groups displaced the oxygen band for higher energy values (Figure 5). This data may indicate higher activity of catalysts after the treatment with H_2O_2 mainly in steps that involve oxidation. Considering the higher energy of oxygen bands after the treatment, the electrons are more distributed on the surface, and therefore more susceptible to interactions with glycerol during the oxidation reaction.

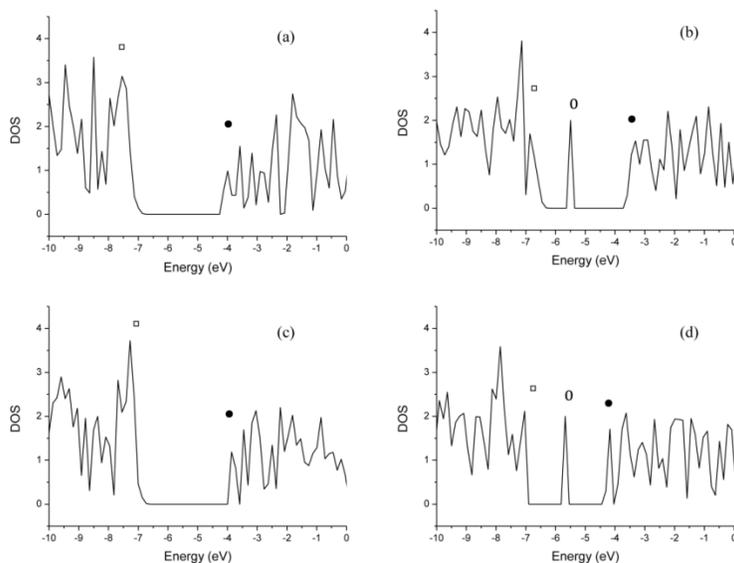


Figure 5 Density of states (DOS) of the structures (a) Nb_2O_5 , (b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}_2$, (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ and (d) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2$. • Valence bands of the Nb atoms; ○ Valence bands of the O atoms of the peroxy group and □ Valence bands of the O atoms.

The dehydration reaction is related to the Lewis acidity of atoms from metals in the surface. This acidity is commonly associated to the non-protic systems resulting from the interaction with metals through their incomplete *d* orbitals, which are able to receive electrons. Table 2 presents the VDD charges (Voronoi Deformation Density) [28] of the Nb and V atoms in the active sites of the first layer of the pure structures of Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ as well as in the presence of peroxy groups. The attendance of oxidizing groups makes the atoms of Nb2 and V2 in the site where the dehydration occurs less positive, and this is related with the generation of a lower tendency to receive electrons. Therefore we may infer that the presence of the peroxy group may not favor dehydration steps.

Table 2 Charge of the Nb and V atoms of the first layer in the structure of Nb₂O₅ and Nb₂O₅/V

System	VDD Charge			
	Nb1	Nb2	V1	V2
Nb ₂ O ₅	0.778	0.779	--	--
Nb ₂ O ₅ /H ₂ O ₂	0.729	0.685	--	--
Nb ₂ O ₅ /V1	--	0.782	0.448	--
Nb ₂ O ₅ /V1/H ₂ O ₂	--	0.702	0.346	--
Nb ₂ O ₅ /V2	0.774	--	--	0.447
Nb ₂ O ₅ /V2/H ₂ O ₂	0.759	--	--	0.327

The variation of electrophilic character of niobium atoms on the surface is very small when compared to the catalysts Nb₂O₅ and Nb₂O₅/V (Table 2). Therefore the advantage of the vanadium presence can be related to synergetic effect between V and Nb atoms, leading to a higher catalytic performance for the doping structure. In fact, structural and electronic parameters are affected by the presence of vanadium atoms in the material structure. For instance, the O-O bond length of the peroxo group in Nb₂O₅/V/H₂O₂ is larger than Nb₂O₅/H₂O₂, resulting in a weaker chemical bond. This scenario also favors electronically the orbital superposition between carbocation (intermediate 6A) and the peroxo group on the material surface (Figure 6a), resulting in an easier formation of the (carbocation) C-O (peroxo group) chemical bond and intermediate 7A.

The advantage of the replacement by vanadium may also be related to the higher amount of peroxo groups formed in the Nb₂O₅/V/H₂O₂ surface. In fact other authors had already observed that compounds of vanadium react faster with H₂O₂ to form reactive species that may transfer oxygen for organic

substrates [29]. The thermodynamic analysis is in accordance with such experimental results. The energetic consumption to form the peroxy group in the surface of the catalyst $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ is approximately 13.3 kcal/mol lower than the formation of this group in Nb_2O_5 (Figure 6b).

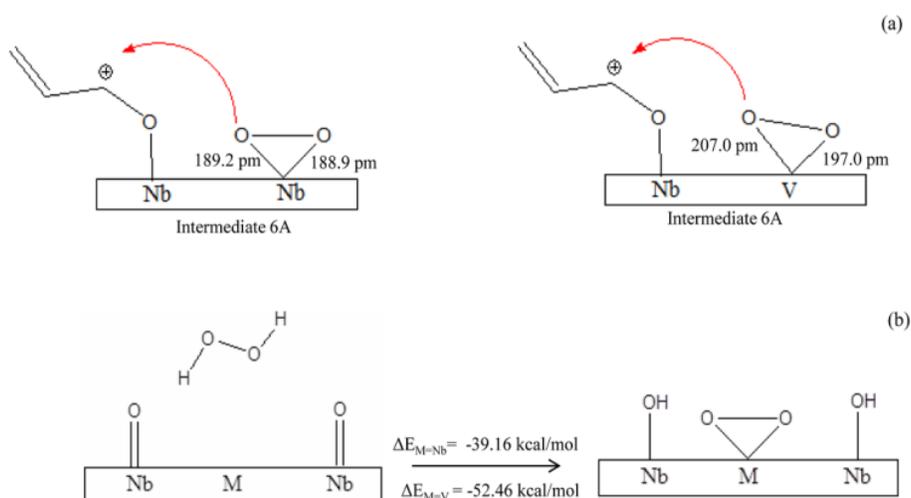


Figure 6 (a) length of M-O bond (M= Nb or V) in intermediate 6A e (b) Formation of the peroxy group on the surface due to the interaction of the Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ catalysts with H_2O_2 .

Therefore the joint presence of the dopant and peroxy groups can optimize the conversion of glycerol in acrylic acid, thus influencing both the dehydration steps and those in which occur the oxidation reactions. Thus, the bifunctional catalyst $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}/\text{H}_2\text{O}_2$ is able to promote simultaneously the dehydration and oxidation processes with considerable activity and selectivity, then eliminating the need to use mixtures of catalysts, methods in which the selectivity of the acrylic acid is still very low.

4. Conclusions

The energetic analysis of the intermediates, reagents and products involved on the proposed mechanism for the oxidative dehydration of glycerol in the surface of the catalysts Nb_2O_5 and $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}$ treated with H_2O_2 indicated that the used catalysts had a certain selectivity for the production of acrylic acid in relation to the other studied products. Furthermore, the catalyst doped with vanadium presented lower energetic costs during the process, mainly in steps involving the oxydation of acrolein by the oxygens of the peroxy groups.

The study of structural and electronic properties of the models indicated that the peroxy groups from the treatment with hydrogen peroxide presented a greater oxidation capacity in relation to the pure catalysts.

Considering the experiments conducted, our findings point out that changes in the properties of the catalyst Nb_2O_5 caused by the simultaneous presence of vanadium and peroxy groups can leverage the process to obtain acrylic acid directly from glycerol. Surprisingly, this conversion can occur using only a bifunctional structure as catalyst in the reaction medium. Thus, we strongly feel that those results might be helpful for designing new catalysts for the production of strategic chemical products, such as acrylic acid, from glycerol.

5. Acknowledgements

We are honestly thankful to Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES and CNPq for all the financial support, fellowships and scholarships. This work was also supported by Excellence project FIM.

6. References

- [1] A. Demirbas, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 2271.
- [2] D. Ghosh, I.F. Sobro, P.C. Hallenbeck, *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 154.
- [3] E.F. de Souza, T.C. Ramalho, C.A. Chagas, R.B. de Alencastro, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 2550.
- [4] C.J.A. Mota, C.X.A. Silva, V.L.C. Gonçalves, *Quim. Nova* 32 (2009) 639.
- [5] L.C.A. Oliveira, T.C. Ramalho, E.F. Souza, M. Goncalves, D.Q.L. Oliveira, M.C. Pereira, J.D. Fabris, *Applied Catalysis B-Environmental* 83 (2008) 169.
- [6] B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey, F. Dumeignil, *Green Chemistry* 12 (2010) 2079.
- [7] I. Dosuna-Rodríguez, E.M. Gaigneaux, *Catalysis Today* 195 (2012) 14.
- [8] P.F.F. Amaral, T.F. Ferreira, G.C. Fontes, M.A.Z. Coelho, *Food and Bioproducts Processing* 87 (2009) 179.
- [9] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, M.P. Vecchi, *Science* 220 (1983) 671.
- [10] I. Nowak, M. Ziolk, *Chemical Reviews* 99 (1999) 3603.
- [11] K. Musialska, E. Finocchio, I. Sobczak, G. Busca, R. Wojcieszak, E. Gaigneaux, M. Ziolk, *Applied Catalysis A: General* 384 (2010) 70.

- [12] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 342.
- [13] J. Deleplanque, J.-L. Dubois, J.-F. Devaux, W. Ueda, *Catalysis Today* 157 (2010) 351.
- [14] M. Ziolk, I. Sobczak, P. Decyk, L. Wolski, *Catalysis Communications* 37 (2013) 85.
- [15] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* 22 (2001) 931.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* 78 (1996) 1396.
- [17] C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, G.M. Dalpian, J.M. Osorio-Guillén, *Computational Materials Science* 81 (2014) 133.
- [18] M.A. Goncalves, F.C. Peixoto, E.F.F. da Cunha, T.C. Ramalho, *Chemical Physics Letters* 609 (2014) 88.
- [19] J.P. Souza, T. Melo, M.A.L. de Oliveira, R.M. Paniago, P.P. de Souza, L.C.A. Oliveira, *Applied Catalysis a-General* 443 (2012) 153.
- [20] H. Zhao, C.H. Zhou, L.M. Wu, J.Y. Lou, N. Li, H.M. Yang, D.S. Tong, W.H. Yu, *Applied Clay Science* 74 (2013) 154.
- [21] I. Martinuzzi, Y. Azizi, J.F. Devaux, S. Tretjak, O. Zahraa, J.P. Leclerc, *Chemical Engineering Science* 116 (2014) 118.

- [22] S. Raksaphort, S. Pengpanich, M. Hunsom, *Kinetics and Catalysis* 55 (2014) 434.
- [23] W. Buhler, E. Dinjus, H.J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *Journal of Supercritical Fluids* 22 (2002) 37.
- [24] Y.Y. Zhou, Z.F. Qiu, M.K. Lu, A.Y. Zhang, Q. Ma, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1369.
- [25] M. Paulis, M. Martin, D.B. Soria, A. Diaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Applied Catalysis a-General* 180 (1999) 411.
- [26] G.S. Foo, D. Wei, D.S. Sholl, C. Sievers, *Acs Catalysis* 4 (2014) 3180.
- [27] K.T.G. Carvalho, A.C. Silva, L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, Z.M. Magriots, *Química Nova* 32 (2009) 1373.
- [28] C.F. Guerra, J.W. Handgraaf, E.J. Baerends, F.M. Bickelhaupt, *Journal of Computational Chemistry* 25 (2004) 189.
- [29] F. Difuria, G. Modena, R. Curci, S.J. Bachofer, J.O. Edwards, M. Pomerantz, *Journal of Molecular Catalysis* 14 (1982) 219.