



AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICA DA DISSOCIAÇÃO DE ALDEÍDO BUTÍLICO

Rafaela G. Faustino¹; Pedro H. B. de Almeida²; José de B. M. Neto³; Luana V. A. dos Santos⁴; Anna B. V. Pavão⁵; Guilherme R. Araújo⁶; Pedro L. S. e Silva⁷; Raquel M. T. Fernandes⁸; Alamgir Khan⁹

¹Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapecuru-Mirim – Maranhão, Brasil. rafaela.faustino27@gmail.com

²Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

³Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁴Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁵Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁶Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapecuru-Mirim – Maranhão, Brasil.

⁷Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁸Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁹Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

Palavras-Chave: DFT, Química Computacional, Termodinâmica.

Introdução

Desde os tempos mais primitivos até os dias de hoje, o uso de combustível, foi essencial para o desenvolvimento da sociedade em vários aspectos. Cada etapa trouxe profundas transformações econômicas, sociais e ambientais. Um dos primeiros materiais utilizados pelo homem como combustível foi a madeira, que servia para diversas atividades, e ao longo do tempo foram usados outros meios e materiais, como por exemplo, o carvão, que com a Revolução Industrial, tornou-se o combustível dominante, alimentando máquinas a vapor e permitindo o crescimento das fábricas e ferrovias (Zamberlan, 2024). No entanto, foi o uso do petróleo que revolucionou, dando a origem a diversos segmentos e atividades que se tornaram crucial nos dias de hoje, a sua utilização causa impactos diretos em várias áreas e segmentos, seja eles positivos ou negativos. De acordo com Santos e Pinto (2009), grande parte de toda a energia que é consumida no mundo tem como origem o petróleo, que é um recurso fóssil, limitado e não renovável. Embora seja essencial, o uso de combustíveis fósseis apresenta desafios ambientais significativos, devido a sua grande capacidade poluidora.

A Química possui um grande papel dentro da sociedade, através dos estudos e pesquisas realizadas, é possível desenvolver soluções a diversas problemáticas existentes, proporcionando avanços e progressos para o mundo (Bizerra et al., 2018). A procura por fontes energéticas sustentáveis se tornou prioridade na conjuntura atual do mundo, devido o avanço do debate das questões ambientais, o que impulsionou uma crescente investigação e o surgimento de pesquisas em diversas áreas do conhecimento, incluindo a química e a termodinâmica (Cunha e Augustin, 2014). O estudo termodinâmico e cinético dos compostos orgânicos oxigenados

como combustíveis alternativos representa uma abordagem promissora para enfrentar os desafios ambientais e energéticos modernos. Dentro desse cenário, o presente estudo se propõe abordar a termodinâmica e a cinética desses compostos, explorando, em particular, o uso de conjuntos de base de Dunning's para aprofundar a compreensão sobre processos envolvidos e contribuir para o avanço do conhecimento na busca por fontes de energia mais sustentáveis, explorando a eficácia desse conjunto de base através de simulações computacionais para obter resultados abrangentes e precisos. O butiraldeído, também conhecido como butanal ou aldeído butílico, é um composto orgânico com a fórmula C_4H_8O . É um líquido incolor inflamável, miscível com a maioria dos solventes, apresenta um cheiro acre, e se oxida em ácido butírico quando exposto ao ar. Sobre temperatura de $230^\circ C$ (503 K), o butanal inflama-se espontaneamente ao ar. Além disso, ele pode ser obtido por desidrogenação catalítica do 1-butanol, hidrogenação catalítica do crotonaldeído, ou via hidroformilação do propileno (Paulo, 2016). De acordo com Silva (2013), a análise da variação de Entalpia (ΔH), variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG), variação de Entropia (ΔS) e Capacidade Calorífica à Pressão Constante (ΔC_p) ilustra informações ou insights sobre a viabilidade do uso desses compostos como fonte de energia, destacando suas propriedades em relação a mudanças de temperatura.

Neste contexto, no trabalho atual utiliza-se as abordagens de química computacional para estudar as propriedades termodinâmicas e cinéticas das dissociações térmicas das moléculas de butanal (C_4H_8O). Aonde a modelagem molecular do butanal e seus radicais formados por meio foram examinados utilizando o conjunto de base de Dunning's (*cc-pVDZ*), em diferentes condições térmicas. Todos os cálculos foram realizados utilizando o método de *DFT* (Teoria do Funcional de Densidade), com o auxílio dos programas *GaussView* (*GaussView*, 2016) e *Gaussian 09W* (Frisch et al., 2016).

Material e Métodos

Tomando como base a metodologia realizada por Ochterski (2000), o trabalho foi dividido em três etapas. No primeiro momento, utilizou-se o programa *GaussView* (*GaussView*, 2016) para modelagem das moléculas do butanal em 3D. Para o segundo passo foi utilizado o software *Gaussian 09W* (Frisch et al., 2016) para a realização dos cálculos através do método *DFT* (Teoria Funcional da Densidade), utilizando o funcional de densidade (*B3LYP*) junto a um conjunto de base Dunning's (*cc-pVDZ*). Para cada espécie química presente no estudo, as temperaturas calculadas foram de 5, 298, 500, 1000 e 1500 K. Já o terceiro foi tratar os dados e tabelar pelo software *Statistica*, versão 7.0 (*StatSoft.*, 2004) e *Microsoft Excel* 2016. Foram obtidos os resultados das seguintes propriedades: Variação da Entalpia (ΔH), variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG), variação de Entropia (ΔS) e Capacidade Calorífica à Pressão Constante (C_p). A propriedade termodinâmica de Capacidade Calorífica à Pressão Constante foi calculada somando a Capacidade Calorífica a Volume Constante com a constante dos gases na unidade de medida cal./mol.K ($R = 1,987\text{ cal/mol.K}$).

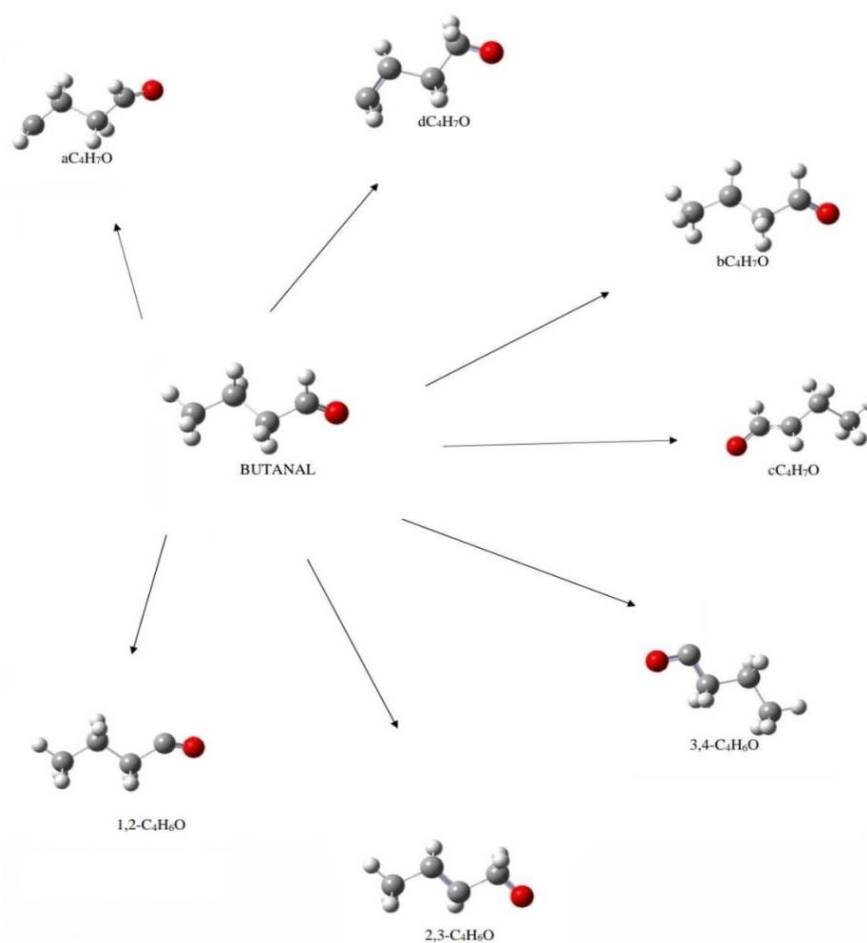
Em seguida realizou-se o cálculo para determinar a taxa de reação (k), através da equação: $K(T) = (K_b T / hc^\circ) e^{\pm \Delta G^\circ / RT}$, onde K_b é a constante de Boltzmann ($1,380662 \times 10^{-23}\text{ J/K}$); h é a constante de Planck ($6,626176 \times 10^{-34}$); c° é a concentração do sistema (para 1 unidade, logo igual a 1); ΔG é a variação da Energia Livre de Gibbs; R é a constante dos gases [$8,31441\text{ J/(mol K)} = 1.987\text{ cal/(mol K)}$].

Resultados e Discussão

A geometria de todas as moléculas de estudo, foram geradas pelo software GaussView e calculada através do método da teoria funcional da densidade (DFT, B3LYP) com sua função de base Dunnigns (cc-pVDZ) para realização da otimização e frequência. O resultado obtido da geometria e da decomposição térmica do butanal é demonstrado na figura-1. A modelagem foi realizada utilizando certos parâmetros como o comprimento de ligação entre os átomos revisados na literatura, e em picômetros (pm), equivalente à 1×10^{-12} m.

Na tabela – 1, temos os valores para o comprimento e ângulo das ligações entre os átomos da molécula de Butanal.

Figura 1: Geometria e decomposição térmica da molécula de Butanal.



Fonte: Autor (2024).

Tabela 1: Medidas de comprimento e ângulo das ligações

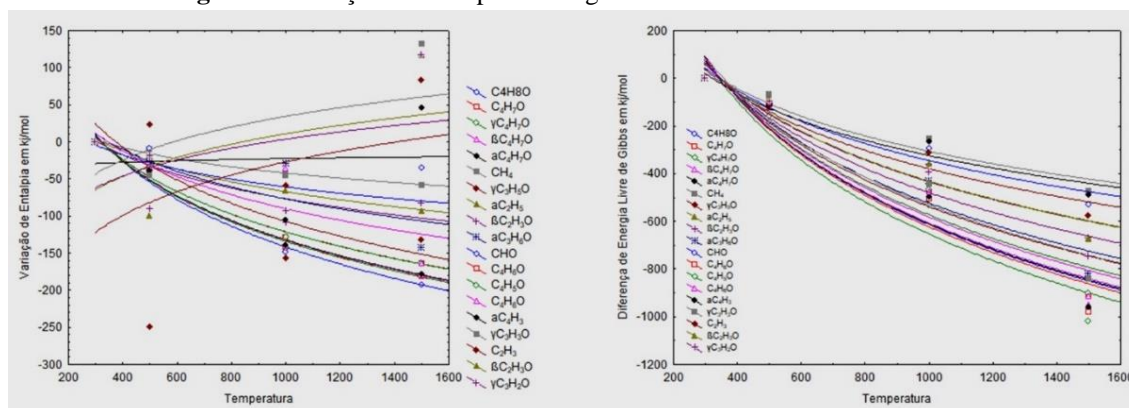
Comprimento de Ligações (pm)		Ângulo entre moléculas (°)	
C-C	154 pm	C-C-C	109,5°
C-O	143 pm	C-O-C	125,9°
C-H	107 pm	C-C-H	35,7°
C=C	134 pm	C=C-C	122,4°
C=O	121 pm	C-C=O	121,6°

Fonte: Autor (2024).

Os resultados e valores obtidos de Hartree foram convertidos para kJ/mol, essa conversão é essencial para compreender o comportamento termodinâmico dos compostos e suas reações em diferentes condições térmicas.

Na figura – 2 é fornecido dados detalhados da variação de entalpia (ΔH) em kJ/mol dos isômeros do butanal C_4H_8O em diferentes faixas de temperatura, representadas por 298K, 500K, 1000K e 1500K. Ao examinar estes valores (ΔH), é possível verificar uma tendência geral de aumento da variação de entalpia à medida que a temperatura aumenta, sugerindo uma maior energia liberada ou absorvida em temperaturas mais elevadas. Isso reflete as mudanças nas interações moleculares e na energia de ligação à medida que a temperatura aumenta, afetando diretamente a estabilidade e a reatividade dos compostos.

Figura 2: Variação de Entalpia e Energia Livre de Gibbs em kJ/mol.

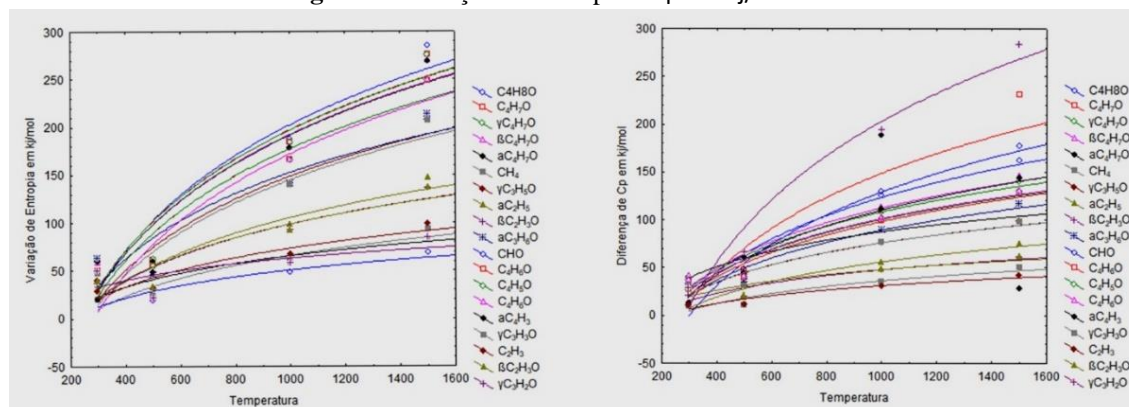


Fonte: Autor (2024).

Ainda na figura – 2 são explicitados os valores de Variação de Energia Livre de Gibbs (ΔG) em kJ/mol para as mesmas variações de temperatura. Os valores de ΔG variam de forma consideravelmente entre os diferentes compostos e temperaturas.

Já na figura – 3 são mostrados os valores de variação de entropia (ΔS) e a variação da capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p), ambos em kJ/mol. É perceptível que a variação de entropia (ΔS) é positiva para todos os compostos, o que indica um aumento na desordem do sistema à medida que a temperatura aumenta. Isso vai de encontro com a segunda lei da termodinâmica, que afirma que a entropia total de um sistema e de seu entorno tende a aumentar ao longo do tempo em processos espontâneos. Já a valores de C_p variam de acordo com o composto e a temperatura. Para muitos compostos, como C_4H_8O , C_4H_7O , e C_4H_6O , os valores de C_p aumentam com o aumento da temperatura, o que indica um aumento na capacidade desses compostos em absorver calor.

Figura 3: Variação de Entropia e C_p em kJ/mol



Fonte: Autor (2024).

A análise cinética das reações é feita com base nas propriedades termodinâmicas e envolve a interpretação sobre os dados obtidos das interações entre entalpia, entropia, energia de ativação e a capacidade calorífica à pressão constante. Integrar essas informações permite uma melhor previsão da velocidade das reações e a otimização das condições de reação em ambientes laboratoriais e industriais.

A constante de equilíbrio (k) indica a espontaneidade na formação de produtos em uma reação, onde valores maiores do que um (>1), indicam que a reação está favorável para a formação de produtos. Logo, vale deduzir que o rendimento aumenta na medida que a concentração dos produtos aumenta, e como consequência a constante de equilíbrio também aumenta. Veja na tabela – 5 os valores referentes a constante de equilíbrio, onde é possível visualizar dados diferentes de acordo com a temperatura.

Tabela 5: Valores da constante de equilíbrio em $\times 10^3$ joule/mol

	298K	500K	1000K	1500K
C ₄ H ₈ O	1,022	1,036	1,045	1,052
C ₄ H ₇ O	1,010	1,037	1,046	1,054
γ C ₄ H ₇ O	1,015	1,038	1,047	1,055
β C ₄ H ₇ O	1,013	1,036	1,045	1,052
α C ₄ H ₇ O	1,003	1,036	1,045	1,053
CH ₄	1,031	1,035	1,043	1,050
γ C ₃ H ₅ O	1,030	1,034	1,042	1,049
α C ₂ H ₅	1,030	1,034	1,043	1,049
β C ₂ H ₃ O	1,018	1,020	1,023	1,026
α C ₃ H ₇	1,028	1,032	1,039	1,045
CHO	1,022	1,025	1,030	1,034
C ₄ H ₆ O	1,026	1,029	1,034	1,038
C ₄ H ₆	1,026	1,030	1,037	1,043
C ₄ H ₅ O	1,022	1,025	1,028	1,030
α CH ₃	1,027	1,030	1,037	1,041
γ C ₃ H ₃ O	1,028	1,031	1,037	1,042
C ₂ H ₃	1,022	1,025	1,029	1,032
β C ₂ H ₃ O	1,190	1,035	1,043	1,050
γ C ₃ H ₂ O	1,020	1,034	1,042	1,049

Fonte: Autor (2024).



Conclusões

O presente estudo obteve êxito ao obter informações importantes sobre as propriedades termodinâmicas da decomposição térmica da molécula de Butanal, o que ajudou nas investigações em relação da utilização deste composto como possível combustível alternativo.

Os dados referentes as propriedades termodinâmicas trazem consigo diversos parâmetros que podem ser analisados, por exemplo, a variação de entalpia mostra que compostos com ΔH mais negativos tendem a liberar mais energia durante reações exotérmicas, enquanto valores menos negativos ou positivos indicam uma energia de ligação menos estável ou reações endotérmicas. A análise desse parâmetro é crucial para uma variedade de aplicações, desde a otimização de processos industriais até o desenvolvimento de novos materiais e combustíveis. Sendo assim, foi possível identificar padrões significativos que podem ser utilizados como subsídio em futuras pesquisas e serem aplicados no desenvolvimento de novos processos industriais e tecnológicos relacionados à produção e utilização de combustíveis alternativos, que são mais sustentáveis para o meio ambiente e estão alinhadas aos desafios contemporâneos para a redução de emissões e mitigação das mudanças climática.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão ao programa PIBIC da UEMA, laboratório de Físico-Química e ao Núcleo de Ensino de Química Teórica e Aplicada (NEQTA). Agradeço à minha família e a Deus por tudo.

Referências

- BIZERRA, A. M. C., QUEIROZ, J. L. A. DE, & COUTINHO, D. A. M. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. *Revista Brasileira De Educação Ambiental*, 13(3), 299–315, 2018.
- FRISCH, M. J.; et al. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- GAUSSVIEW, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- LEHMANN, F. G. Análise da combustão e emissões em motores a biodiesel. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2015.
- OCHTERSKI, Joseph W. *Thermochemistry in gaussian*. Gaussian Inc, 1(1), 2000.
- SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. *Química Nova na Escola*, 31(1), 58-62, 2009.
- STATSOFT, Inc. (2004). *STATISTICA* (data analysis software system), version 7. www.statsoft.com
- ZAMBERLAN PEREIRA, Thales. O debate sobre as causas da Revolução Industrial. *História Econômica & História de Empresas*, [S. l.], 27(1), 7–56, 2024.