

INVESTIGAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DA DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DA MOLÉCULA DE BUTANAL

THERMODYNAMIC AND KINETIC INVESTIGATION OF THE THERMAL DISSOCIATION OF BUTANAL MOLECULE

**Rafaela G. Faustino¹, José de B. M. Neto², Guilherme R. Araújo³, Anna B. V. Pavão⁴,
Aparecida H. M. do Carmo⁵, Raquel M. T. Fernandes⁶, Alamgir Khan⁷**

*1 - Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA).
Itapecuru-Mirim, MA, Brasil.*

*2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial - PPGEA, Universidade Estadual do
Maranhão, (UEMA). São Luís, MA, Brasil*

*3 - Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA).
Itapecuru-Mirim, MA, Brasil.*

*4 - Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís,
MA, Brasil.*

*5 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial - PPGEA, Universidade Estadual do
Maranhão, (UEMA). São Luís, MA, Brasil*

*6 - Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do
Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.*

*7 - Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do
Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.*

rafaela.faustino27@gmail.com

RESUMO

O presente estudo investiga as propriedades termodinâmicas e cinéticas da dissociação térmica do aldeído butílico (butanal) por meio de cálculos computacionais baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para a otimização geométrica e análise espectroscópica, foi empregado o funcional B3LYP com a base de Dunning cc-pVDZ. Foram determinados parâmetros fundamentais, como a variação de entalpia (ΔH), variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entropia (ΔS) e capacidade calorífica à pressão constante (C_p) em diferentes temperaturas (5 K, 298 K, 500 K, 1000 K e 1500 K). Os resultados demonstraram que a variação de entalpia aumentou com a temperatura, refletindo um maior consumo de energia para a dissociação da molécula. A energia livre de Gibbs apresentou tendência decrescente, indicando que a reação se torna mais espontânea em temperaturas mais elevadas. Além disso, a entropia cresceu proporcionalmente, evidenciando um aumento da desordem no sistema. A constante de equilíbrio foi calculada para diferentes faixas térmicas, revelando a influência direta da temperatura na posição do equilíbrio da reação. Os dados obtidos confirmam que métodos computacionais são ferramentas eficientes para a predição de propriedades termodinâmicas e cinéticas de compostos atmosféricos, contribuindo para uma melhor compreensão de sua estabilidade e reatividade. A análise desses parâmetros é essencial para o desenvolvimento de tecnologias voltadas à combustão de combustíveis alternativos e para a compreensão do comportamento de aldeídos na atmosfera.

Palavras-chave: Química Computacional, Termodinâmica, DFT, Butanal.

ABSTRACT

This study investigates the thermodynamic and kinetic properties of the thermal dissociation of butyl aldehyde (butanal) through computational calculations based on Density Functional Theory (DFT). The B3LYP functional with the Dunning cc-pVDZ basis set was employed for geometric optimization and vibrational analysis. thermodynamic parameters such as enthalpy variation (ΔH), Gibbs free energy variation (ΔG), entropy variation (ΔS), and heat capacity at constant pressure (C_p) were determined at different temperatures (5 K, 298 K, 500 K, 1000 K, and 1500 K). The results showed that enthalpy variation increased with temperature, reflecting higher energy consumption for molecular dissociation. Gibbs free energy exhibited a decreasing trend, indicating that the reaction becomes more spontaneous at higher temperatures. Additionally, entropy increased proportionally, highlighting a rise in system disorder. The rate constant was calculated across different temperature ranges, revealing the direct influence of temperature on the reaction rate. The data confirm that computational methods are efficient tools for predicting the thermodynamic and kinetic properties of atmospheric compounds, contributing to a better understanding of their stability and reactivity. The analysis of these parameters is essential for developing technologies related to the combustion of alternative fuels while understanding the behavior of bifuel in the nature.

Keywords: Computational Chemistry, Thermodynamics, DFT, Butanal.

INTRODUÇÃO

Ao longo da história, o uso de combustíveis desempenhou um papel essencial no desenvolvimento socioeconômico, promovendo avanços tecnológicos e industriais. Inicialmente, a madeira foi a principal fonte de energia, sendo posteriormente substituída por combustíveis como o carvão durante a Revolução Industrial, e, mais tarde, pelo petróleo, que impulsionou a economia global. No entanto, o uso extensivo de combustíveis fósseis gera impactos ambientais consideráveis, aumentando a necessidade de fontes energéticas mais sustentáveis [1]. A química desempenha um papel crucial na busca por soluções energéticas mais limpas e eficientes, destacando-se a termodinâmica e a cinética química na compreensão de processos de combustão e estabilidade molecular. Estudos recentes exploram o uso de compostos orgânicos oxigenados, como o butanal (C_4H_8O), devido às suas propriedades energéticas e potencial como alternativa viável. O butanal é um líquido inflamável que, sob temperaturas elevadas, sofre dissociação térmica, um processo que pode ser analisado por meio de parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p) [2]. A variação da entalpia (ΔH) mede a quantidade de calor absorvida ou liberada durante uma reação química sob pressão constante, sendo um fator determinante para processos endotérmicos e exotérmicos [3]. Sua equação é expressa por:

$$\Delta H = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_v + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG) indica a espontaneidade de uma reação, sendo essencial para avaliar a viabilidade termodinâmica de um processo químico [4]. Sua formulação matemática é dada por:

$$\Delta G = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (2)$$

Já a entropia (ΔS) mede o grau de desordem de um sistema e está associada à distribuição da energia molecular. A segunda lei da termodinâmica estabelece que a entropia de um sistema isolado sempre aumenta em processos espontâneos [5].

$$S = \frac{U+U_0}{T} + k \ln Q \quad (3)$$

A capacidade calorífica (C) é uma propriedade termodinâmica fundamental que quantifica a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de um sistema em uma unidade de temperatura. Essa propriedade está diretamente relacionada à quantidade de energia interna do sistema e depende do número de graus de liberdade das moléculas, bem como do modo como essa energia é distribuída entre os estados translacionais, rotacionais e vibracionais [6]. Matematicamente, a capacidade calorífica é expressa como:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

Neste estudo, a química computacional foi empregada para modelar e analisar a dissociação térmica do butanal utilizando o conjunto de base de Dunning (cc-pVDZ) [7]. Foram realizadas simulações via Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com os softwares GaussView 6 [8] e Gaussian 09W [9], permitindo uma avaliação detalhada do comportamento do butanal em diferentes condições térmicas. Esses resultados contribuem para a compreensão da viabilidade do butanal como fonte alternativa de energia, promovendo o desenvolvimento de estratégias mais sustentáveis.

MATERIAIS E MÉTODO

A metodologia adotada neste estudo foi baseada na abordagem proposta por Ochterski [10] e estruturada em três etapas principais. Na primeira etapa, a das moléculas de butanal foi realizada por meio do software GaussView [8], permitindo a visualização e preparação adequada das estruturas moleculares para os cálculos subsequentes. Na segunda etapa, os cálculos computacionais foram conduzidos utilizando o software Gaussian 09W [9], aplicando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para isso, empregou-se o funcional B3LYP [11] em conjunto com o conjunto de bases Dunning cc-pVDZ [7]. As propriedades termodinâmicas foram analisadas em cinco diferentes temperaturas: 5 K, 298 K, 500 K, 1000 K e 1500 K. Na terceira etapa, os dados obtidos foram tratados e organizados com auxílio dos softwares Statistica 7.0 [12] e Microsoft Excel 2016.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modelagem das geometrias moleculares foi realizada no software GaussView [8], e os cálculos de otimização e frequência foram conduzidos pelo método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP e a base de Dunning cc-pVDZ. A Figura 1 apresenta a geometria otimizada e a decomposição térmica do butanal, obtidas a partir dessas simulações. Durante a modelagem, parâmetros como comprimentos de ligação, baseados em valores da literatura, foram considerados, sendo expressos em picômetros (pm), unidade equivalente a 1×10^{-12} m.

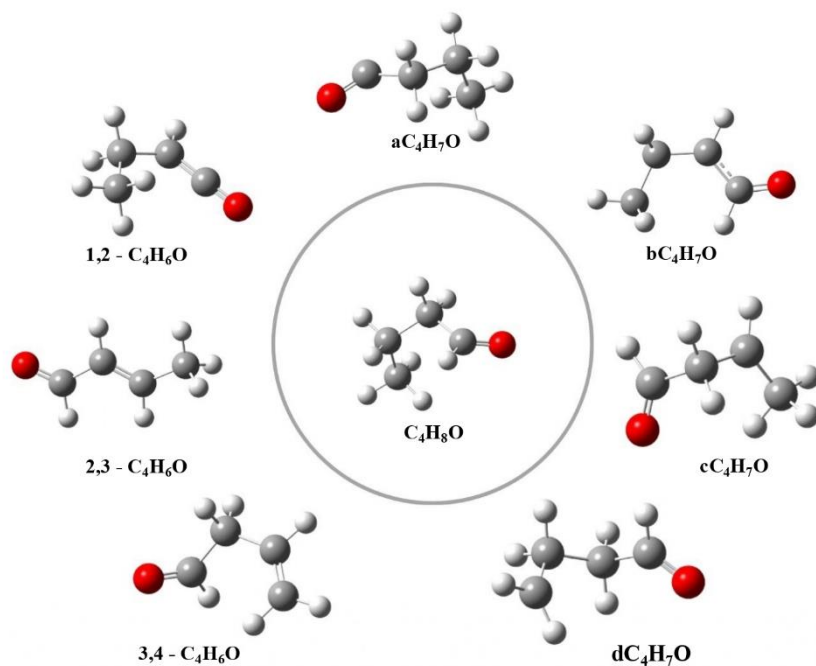
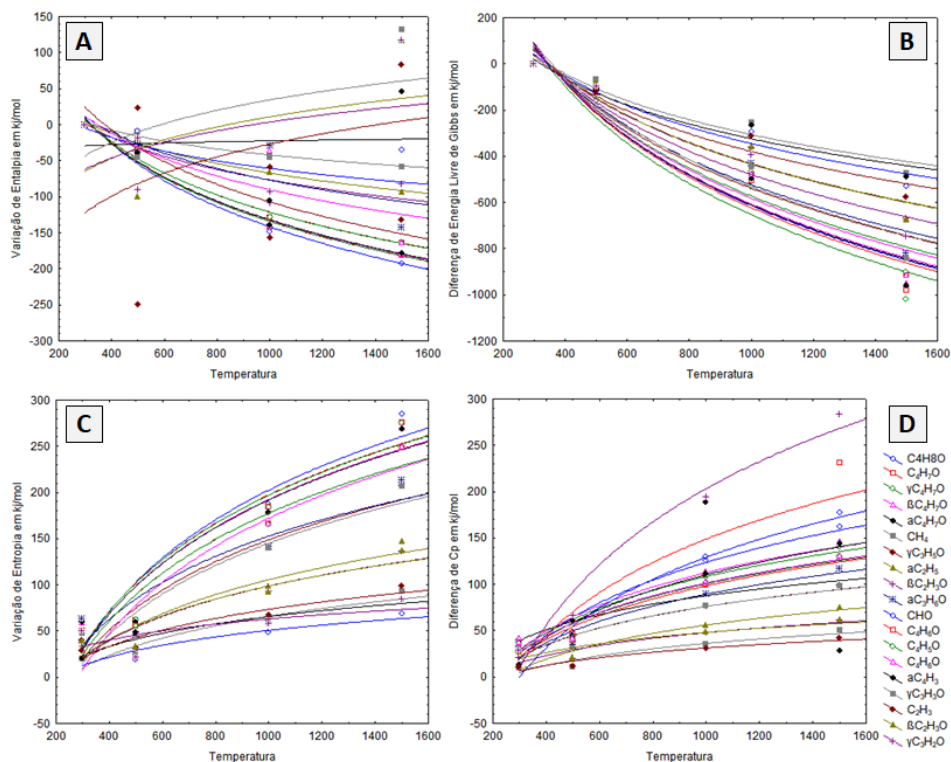


Fig. 1 - Geometria e decomposição térmica da molécula de Butanal.

As propriedades termodinâmicas dos isômeros do butanal (C_4H_8O) foram analisadas em diferentes temperaturas (298 K, 500 K, 1000 K e 1500 K), e seus comportamentos estão organizados em quatro gráficos distintos: entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p), identificados como A, B, C e D, respectivamente.



No gráfico 2A, observa-se que os valores de entalpia, expressos em kJ/mol, aumentam gradualmente conforme a temperatura se eleva. Esse padrão indica maior absorção de energia térmica pelas moléculas, refletindo diretamente em sua estabilidade e reatividade química. As variações sugerem alterações nas energias de ligação e nas interações intermoleculares em função das condições térmicas. Já no gráfico 2B, os dados de energia livre de Gibbs demonstram variações significativas entre os isômeros ao longo das diferentes faixas de temperatura. Como esperado, valores negativos de ΔG indicam maior espontaneidade e favorecimento termodinâmico das reações, sendo um parâmetro fundamental na previsão da viabilidade de transformação dos compostos. A análise da entropia, apresentada no gráfico 2C, revela valores positivos para todos os compostos. Esse comportamento está de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica e indica aumento na desordem do sistema com a elevação da temperatura, fenômeno comum em processos envolvendo maior movimentação molecular. Por fim, o gráfico 2D mostra a evolução da capacidade calorífica à pressão constante (ΔC_p), também em kJ/mol. Os resultados revelam que os compostos C_4H_8O , C_4H_7O e C_4H_6O apresentam elevação de C_p à medida que a temperatura aumenta, o que indica uma maior capacidade de absorção de calor e possíveis variações estruturais ou dinâmicas nesses sistemas químicos. A Figura 3 apresenta a variação da constante de equilíbrio (K) em função da temperatura para os isômeros do butanal (C_4H_8O) e seus derivados, considerando os valores obtidos em 298 K, 500 K, 1000 K e 1500 K. A constante de equilíbrio permite avaliar a tendência das reações em formar produtos ou reagentes em diferentes condições térmicas, sendo um parâmetro essencial na análise da viabilidade reacional.

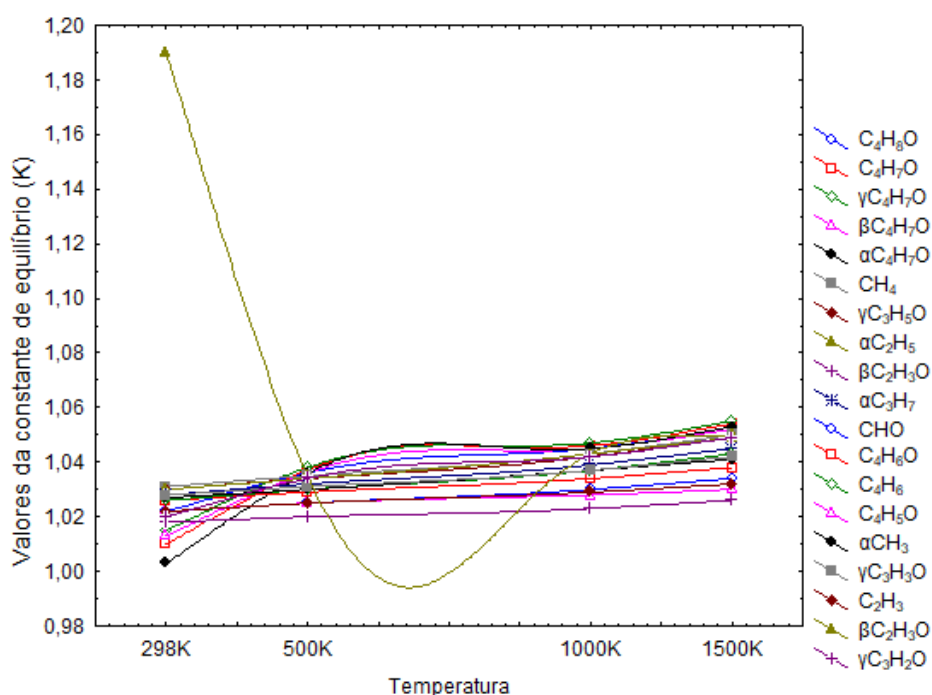


Fig. 3 - Variação da constante de equilíbrio (K) em função da temperatura para os isômeros do butanal (C_4H_8O) e seus derivados.

Com o aumento da temperatura, observa-se uma leve elevação nos valores de K para a maioria dos compostos, indicando que a formação de produtos se torna gradualmente mais favorecida. Quando K assume valores superiores a 1, a reação tende a se deslocar para a formação de produtos, o que implica maior rendimento e eficiência, aspectos desejáveis em reações de combustão.

Esse comportamento está diretamente relacionado à cinética química. O aumento da temperatura acelera a taxa das reações ao fornecer energia suficiente para que as moléculas superem a barreira de ativação. Em sistemas combustíveis, isso significa reações mais rápidas e maior liberação de energia em menor intervalo de tempo, contribuindo para processos mais eficientes e completos. Além disso, a estabilidade térmica dos compostos pode ser inferida pela variação de K . Compostos com pequenas oscilações ao longo da faixa de temperatura apresentam maior estabilidade, enquanto os que mostram mudanças bruscas podem ser mais sensíveis às condições térmicas, impactando sua aplicabilidade em processos industriais. Portanto, a integração entre os dados de equilíbrio e os fatores cinéticos é fundamental para prever o comportamento de sistemas reativos, especialmente em contextos que envolvem aumento de temperatura, como a combustão, onde controle e eficiência são determinantes.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos neste estudo teórico-computacional evidenciam que a dissociação do aldeído butílico (butanal) resulta em radicais cujas propriedades termodinâmicas e cinéticas variam significativamente com a temperatura. Observou-se que a variação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) aumenta com a elevação da temperatura, refletindo a maior desordem associada à formação dos radicais. A energia livre de Gibbs (ΔG) apresentou comportamento decrescente, indicando que a dissociação se torna termodinamicamente mais favorável em temperaturas elevadas. Em relação à constante de equilíbrio (K), observou-se uma leve elevação com o aumento da temperatura para a maioria dos sistemas analisados. Esse crescimento gradual sugere que a formação dos produtos da dissociação torna-se progressivamente mais favorecida. Além disso, os dados referentes às propriedades termodinâmicas trazem consigo parâmetros essenciais que podem ser analisados sob diferentes perspectivas. A avaliação dessas variáveis é fundamental para aplicações diversas, que vão desde a otimização de processos industriais até o desenvolvimento de materiais e combustíveis alternativos. Nesse sentido, o estudo permitiu identificar padrões significativos que podem servir de base para futuras pesquisas e contribuir com o avanço de processos mais eficientes e sustentáveis. Esses achados estão alinhados aos desafios contemporâneos de redução de emissões e mitigação das mudanças climáticas, evidenciando o papel estratégico da química computacional na busca por soluções energéticas inovadoras e ambientalmente responsáveis.

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

- [1] SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. Química Nova na Escola, 31(1), 58-62, 2009
- [2] SILVA, D. N. Ensino e aprendizagem da termodinâmica: questões didáticas e contribuições da história da ciência. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [3] ATKINS, P. e DE PAULA, J. Physical Chemistry. 11. ed. Oxford: Oxford University Press, 2018.
- [4] CASTELLAN, Gilbert W. Físico-Química. 3. ed. São Paulo: LTC, 2004.
- [5] LEVINE, Ira N. Físico-química. 6. ed. Vol.1. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.
- [6] RUSSELL, John Blair. Química Geral: volume 2. 2. ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 2013.
- [7] DUDEK, R. W.; POPLE, J. A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. Journal of Chemical Physics, v. 56, n. 9, p. 4187-4195, 1972.
- [8] GAUSSVIEW, Version 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [9] FRISCH, M. J.; et al. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.

- [10] OCHTERSKI, Joseph W. Thermochemistry in gaussian. Gaussian Inc, 1(1), 2000.
- [11] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [12] STATSOFT, Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7. www.statsoft.com.