



UTILIZAÇÃO DE REAÇÕES HIPOTÉTICAS NA AVALIAÇÃO DA POTÊNCIA TÉRMICA E CINÉTICA DE MOLÉCULA DE BUTANAL: UM ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DE DFT

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: Butanal, DFT, Química Computacional

Introdução

Há um interesse crescente na produção de estudos e pesquisas voltadas a área da Química Computacional nos dias atuais devido vários fatores. Esse campo científico busca unir métodos matemáticas e computacionais para estudar e simular o comportamento de sistemas químicos (IUPAC, 1988). Ao longo dos anos, foram desenvolvidos diversas metodologias, sistemas e aplicações para investigação desses diferentes sistemas, o que têm contribuído para o avanço do campo científico e da química como um todo (Ferreira et al., 2019). Dentro desses vários métodos investigativos há a realização de simulações, conhecida como reações isodésmicas, que de forma geral se trata de reações hipotéticas, idealizadas para simular o comportamento e propriedades termodinâmicas que uma substância química ou composto pode apresentar ao ser colocada em determinada condição (Ponomarev e Takhistov, 1997). Essas simulações trazem consigo dados ou insights valiosos sobre processos químicos que seriam difíceis de observar experimentalmente dentro do laboratório, seja por sua periculosidade ou inviabilidade.

O presente trabalho busca aplicar conhecimentos da química computacional para realizar reações hipotéticas e avaliar a partir dos dados obtidos a potência térmica e cinética do butanal (C₄H₈O), também conhecido como aldeído butílico. Em estudos voltados a combustíveis alternativos, esse composto é apontado como promissor, mas ainda se faz necessário a realização de mais estudos e pesquisas para efetivar sua posição como viável e subsidiar assim o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis.

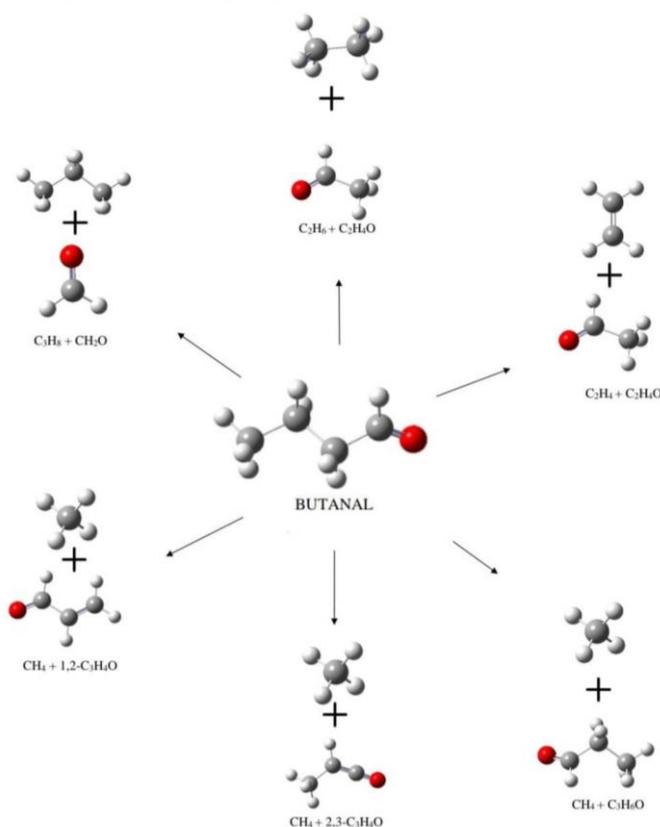
Material e Métodos

A partir da metodologia aplicada por Ochterski (2000), este estudo foi dividido em três etapas principais: (1) Modelagem Molecular, (2) Cálculos através do método DFT (Teoria Funcional da Densidade) e (3) Análise dos Dados. Na etapa (1) foi realizado a modelagem das moléculas do Butanal no formato 3D através do software GaussView (GaussView, 2016), após isso, entrando na etapa (2), os cálculos foram efetuados no software Gaussian 9W (Frisch et al., 2016) através da Teoria Funcional de Densidade (DFT), utilizando o funcional da densidade (B3LYP) com sua função de base Dunnigns (cc-pVDZ). Ademais, as temperaturas usadas nos cálculos foram de 5K, 298K, 500K, 1000K e 1500 K. A escolha de trabalhar com esses valores para a temperatura advém do estudo de Serra et al. (2023), onde foi utilizado esses valores. Além disso, a escolha desses valores permitiu identificar o comportamento do Butanal em altas temperaturas, analisando sua possível viabilidade em ser usado como combustível alternativo. Na última etapa (3) os dados coletados foram analisados, tratados com auxílio do software Statistica 07 (StatSoft., 2004) e tabulados no software Microsoft Excel 2016. Foram obtidos resultados significativos das reações isodésmicas baseados na variação de Entalpia (ΔH), variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) e variação de Entropia (ΔS). Além disso, foi possível obter dados importantes sobre a constante de equilíbrio das moléculas trabalhadas.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através dessa metodologia são de grande importância, pois fornecem informações detalhadas e previsões sobre propriedades moleculares, estruturas e reatividades dos compostos, muitas vezes inacessíveis por métodos experimentais. A modelagem e a decomposição térmica do butanal são processos importantes para entender a estabilidade e o comportamento deste composto sob altas temperaturas. Veja na figura -1.

Figura 1: Decomposição térmica da molécula de Butanal.



Fonte: Autor (2024).

Tendo como foco o estudo das propriedades termodinâmicas, empregou-se as reações isodésmicas. A realização dessas reações serve para garantir resultados mais precisos e confiáveis ao comparar energias e propriedades termodinâmicas de diferentes compostos. Na tabela - 1, encontram-se as reações isodésmicas formuladas, denominadas de ButanI, ButanII e ButanIII.

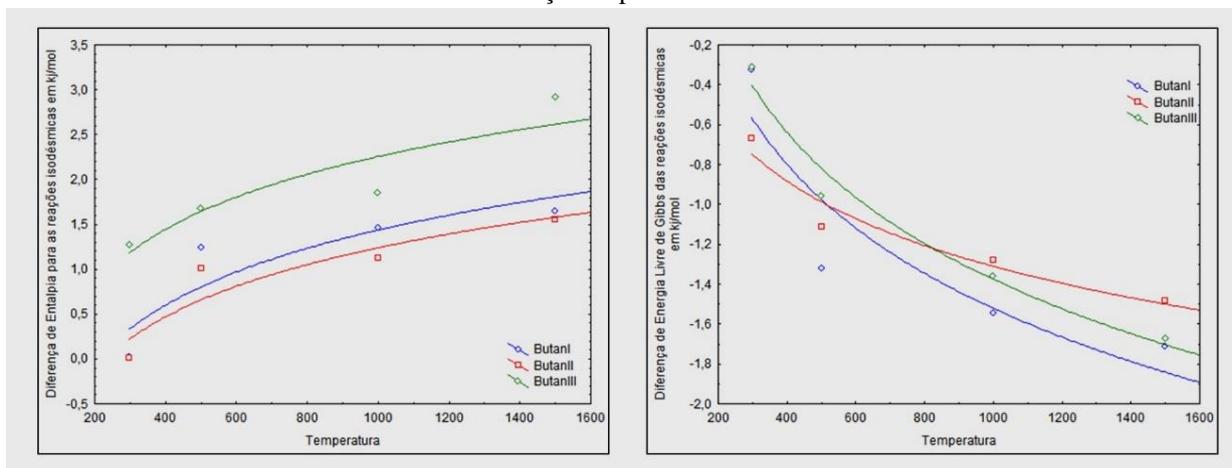
Tabela 1: Reações hipotéticas da molécula de Butanal

ButanI	$C_4H_8O \rightarrow C_3H_6 + CH_2O$
ButanII	$C_4H_8O \rightarrow C_3H_6O + C_2H_2$
ButanIII	$C_4H_8O \rightarrow C_4H_6 + H_2O$

Fonte: Autor (2024).

Essas reações apresentam a decomposição térmica da molécula de Butanal em formato de um craqueamento simples em relação da composição térmica da molécula mantendo a quantidade de átomos da estrutura química na formação do produto, diferenciando nas ligações químicas e formando outras moléculas mediante as variações de temperatura impostas. Na figura - 2 é possível observar os resultados das reações hipotéticas do ButanI, ButanII e ButanIII.

Figura 2: Valores para a variação de Entalpia e variação de Energia Livre de Gibbs em KJ/mol das reações hipotéticas.

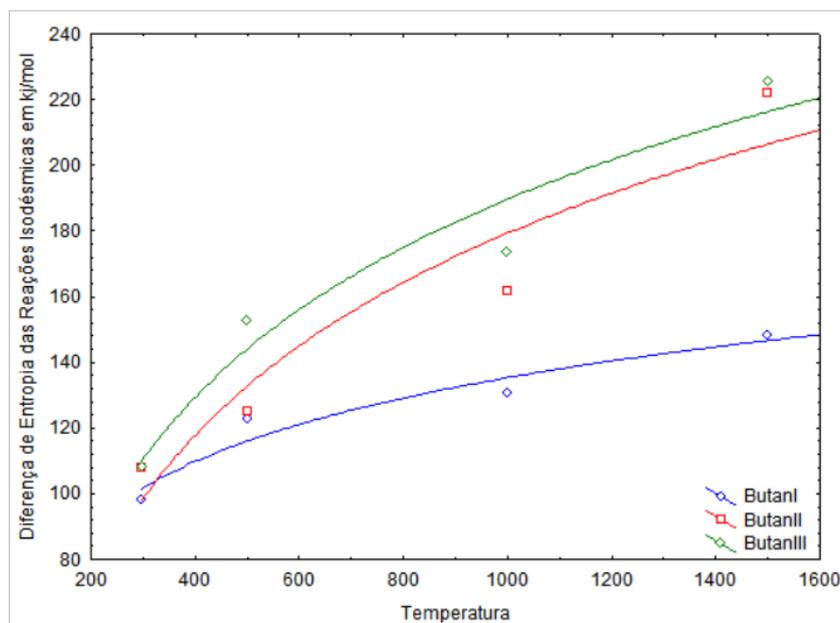


Fonte: Autor (2024).

É notório que os valores para as variações de Entalpia aumentam de forma gradativa conforme o aumento da temperatura, levando a interpretação que as moléculas, radicais e intermediários do Butanal são favoráveis à alta liberação de energia. Além disso, nota-se que a Energia Livre de Gibbs em todas as reações, com o aumento da temperatura os valores decaírem de forma significativa, sendo em alguns casos, por conta da sua inércia. Na reação ButanI, a partir de 298 K, que está próximo da temperatura de motores a combustão, percebe-se uma mudança no seu comportamento, fazendo com que o processo seja espontâneo. As reações do ButanII e ButanIII, apresentam comportamento semelhante, conforme o aumento da temperatura, os valores decaem, caracterizando assim para que sejam um processo espontâneo nessas duas reações, as temperaturas devem ser bem elevadas. Essas informações são importantes para entender o comportamento energético do Butanal em elevadas temperaturas, contribuindo para a análise da sua utilização como combustível alternativo.

A figura – 3 ilustra que conforme o aumento da temperatura a Entropia aumenta de forma significativa. Isso ocorre porque temperaturas altas resultam em maior movimento molecular, aumentando a desordem e o número de estados acessíveis para as partículas.

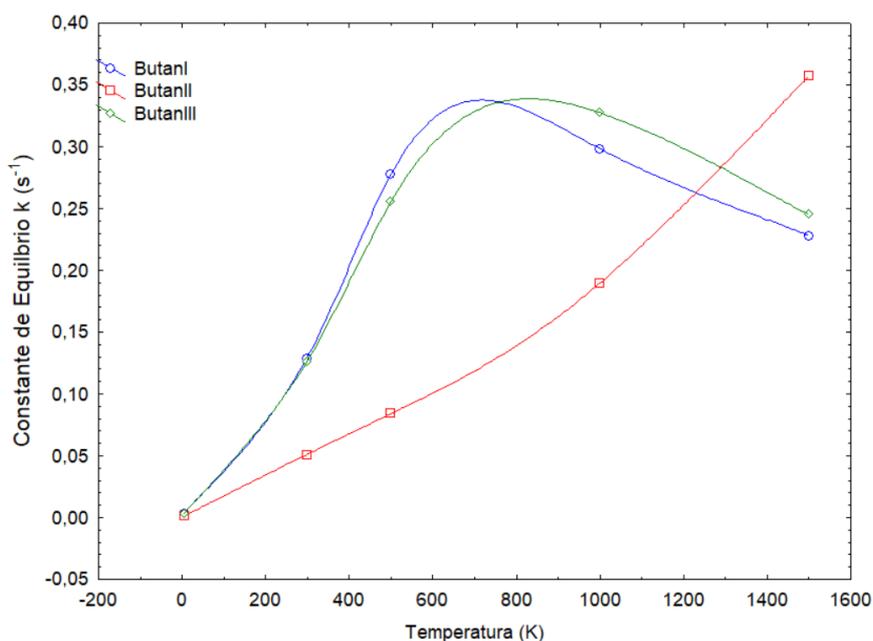
Figura 3: Valores para a variação de Entropia em KJ/mol das reações hipotéticas.



Fonte: Autor (2024).

Na figura – 5 estão os resultados obtidos da constante de equilíbrio (k) para as reações hipotéticas. A constante foi calculada a partir das temperaturas de interesse do estudo. Em uma reação em equilíbrio químico, pode-se concluir que o rendimento aumenta à medida que a concentração dos produtos se eleva, o que, por sua vez, eleva a constante de equilíbrio.

Figura 5: Valores da constante de equilíbrio (k) em (s^{-1})



Fonte: Autor (2024).

Conforme o aumento da temperatura, é possível visualizar que a reação do ButanII tem o aumento da sua constante de equilíbrio em comparação com as demais. Esse aumento acontece devido a formação dos produtos 1-propeno C_3H_6 e 1,3-butadieno C_4H_6 (Trogo et al., 2016).

Conclusões

O Butanal tem um papel significativo para a química como um todo. Sua versatilidade, importância nas sínteses químicas e na produção de diversos produtos o tornam um composto de grande interesse tanto para pesquisadores quanto para a indústria. Além disso, o Butanal é apresentado como uma opção promissora para o cenário industrial de combustíveis alternativos.

A pesquisa apresentou resultados precisos e abrangentes sobre as moléculas estudadas, onde por sua maioria apresentaram maior liberação de calor, desordem e espontaneidade nas temperaturas analisadas. Em conclusão, todas essas variáveis trazem consigo dados ou insights importantes que podem ser usados como subsídio para o desenvolvimento de futuras pesquisas, melhorias em processos industriais e no desenvolvimento de novas tecnologias mais sustentáveis.

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

- FERREIRA, Eric José Braga et al. Estudo de Prospecção em Química Computacional. Cadernos de Prospecção, 12(3), 538-538, 2019.
- 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.
- IUPAC. Glossary of terms used in medicinal chemistry (IUPAC Recommendations 1998). Pure & Appl. Chem., 70(5), 1129-1143, 1998.
- OCHTERSKI, Joseph W. Thermochemistry in gaussian. Gaussian Inc, 1(1), 2000.
- PONOMAREV, D. A.; TAKHISTOV, V. V. O que são reações isodêmicas?. Jornal de educação química, 74(2), 201, 1997.
- SERRA, K. F. DA C.; KHAN, A.; FERNANDES, R. M. T., VAZQUEZ, P. A. M. Multivariate statistical analysis approach to investigate the thermodynamic quantities of the benign alternative fuel: Scientific paper. J. Serb. Chem. Soc., 89(4), 485-503, 2024.
- STATSOFT, Inc. (2004). STATISTICA (data analysis software system), version 7. www.statsoft.com
- TROGOLO, D.; MARANZANA, A.; GHIGO, G., & TONACHINI, G. (2016). Reaction between propargyl radical and 1,3-butadiene to form five to seven membered rings. Theoretical study. Combustion and Flame, 168, 331-341, 2016.