

ANÁLISE DESCRITIVA ESTATÍSTICA DOS DADOS TERMODINÂMICOS DOS ISÔMEROS DE PROPANOL E BUTANOL

Pedro Lucas Silva e Silva¹; José de Brito Monteiro Neto²; Luana Vitoria Araújo dos Santos³; Anna Beatriz Vidal Pavão⁴; Raquel Maria Trindade Fernandes⁵; Alamgir Khan⁶.

pedrolucasmgl63@gmail.com¹; britomonteiro712@gmail.com²; luana.v.santos02@gmail.com³; bia.pavao133@gmail.com⁴; raquelfernandes@professor.uema.br⁵; alamgir@cecn.uema.br⁵

Palavras-Chaves: Biocombustíveis; Termodinâmica; Isômeros

INTRODUÇÃO

Como umas das principais fontes de energia que se formaram há milhares de anos e se desenvolveram ao longo desse extenso período, essas fontes permitiram grandes mudanças no mundo. No entanto, com o tempo, as consequências ambientais do uso intensivo dessas energias se tornaram cada vez mais evidentes, como as mudanças climáticas, que afetam as saúdes de vários indivíduos e os ambientes que estão vivenciando, assim, contribuindo para o efeito estufa (GEE).

Devido a esses impactos, os biocombustíveis surgiram como uma alternativa viável durante a crise do petróleo, o que levou ao desenvolvimento do etanol, uma das principais referências em biocombustíveis por sua sustentabilidade e capacidade de reduzir as emissões de gases poluentes. Isso possibilitou a substituição parcial dos combustíveis fósseis ou o uso de biocombustíveis como aditivos nos combustíveis atuais, como gasolina e querosene (HOUGHTON et al., 2001)

Esse cenário impulsionou várias pesquisas sobre o uso de álcoois como combustíveis. O butanol e o propanol vêm ganhando destaque tanto como aditivos quanto como substitutos dos combustíveis fósseis, devido às suas propriedades compatíveis com motores de combustão interna. Além disso, são amplamente utilizados como solventes e intermediários na produção de diversos produtos industriais.

Uma das principais formas de estudar o comportamento das moléculas de butanol e propanol é por meio da química computacional, que simula os processos químicos envolvidos. Assim, o objetivo é realizar simulações para prever o desempenho desses álcoois em determinados modelos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), analisando seus isômeros e suas estruturas como aditivos para combustíveis fósseis. As simulações também podem prever como estes compostos interagem com motores, sejam eles de combustão interna ou externa, proporcionando análises mais detalhadas e precisas.

Além disso, podem ser calculados parâmetros como a média, o desvio padrão, o RMSE (Erro Médio Quadrático) e os coeficientes de correlação e determinação, para comparar a eficiência dos álcoois em relação a outros combustíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

A análise das moléculas de propanol e butanol, incluindo seus isômeros, foi realizada com base em uma revisão teórica de fontes especializadas, com o objetivo de compreender o comportamento dessas moléculas de forma isolada ao longo do tempo. A pesquisa foi conduzida por meio de artigos científicos para entender como suas estruturas funcionam em métodos semi-empíricos, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A metodologia focou nas propriedades termodinâmicas dessas moléculas.

A análise das moléculas de propanol e butanol, incluindo seus isômeros, foi realizada com base em uma revisão teórica de fontes especializadas, com o objetivo de compreender o comportamento dessas moléculas de forma isolada ao longo do tempo. A pesquisa foi conduzida por meio de artigos científicos para entender como suas estruturas funcionam em

métodos semi-empíricos, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A metodologia focou nas propriedades termodinâmicas dessas moléculas.

Os gráficos gerados durante a pesquisa ajudaram a identificar padrões e discrepâncias, servindo como principais pontos de referência em comparação com a literatura científica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados termodinâmicos dos isômeros de butanol e propanol foram analisados em termos de capacidade térmica (CP), entropia (S), entalpia (H) e energia livre de Gibbs (G), utilizando métodos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), como PBE0, B3LYP e PM6. Essas análises ajudam a entender como variações estruturais afetam a estabilidade e a reatividade dos compostos. Ao comparar com dados experimentais, é possível avaliar a precisão dos métodos utilizados. O estudo cobriu uma faixa de temperaturas de 0K a 1500K, e médias e desvios padrão foram calculados para identificar padrões e tendências (Wang; Chen, 2021).

Tabela 1 - Tabela com o desvio padrão, a média, Erro padrão e Mediana para as diferentes propriedades termodinâmicas, utilizando métodos DFT de PBE0

		1-Propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Butanol	Ter-Butanol
Capacidade Calrífico	Média	38,78	39,36	49,34	49,60	50,03
	Des. pad	15,23	14,66	18,85	18,83	18,73
	Erro padrão	3,93	3,79	4,87	4,86	4,84
	Mediana	42,87	43,29	54,37	54,69	55,16
Entropia	Média	97,85	100,28	116,07	115,43	114,85
	Des. pad	24,42	25,12	31,22	31,52	32,01
	Erro padrão	6,31	6,49	8,06	8,14	8,26
	Mediana	100,45	103,32	119,57	119,09	118,77
Entalpia	Média	23,26	23,93	29,70	29,91	30,29
	Des. pad	18,25	18,48	23,17	23,31	23,54
	Erro padrão	4,71	4,77	5,98	6,02	6,08
	Mediana	20,22	21,06	25,94	26,21	26,68
Energia Livre de Gibbs	Média	73,71	75,27	85,17	84,36	83,44
	Des. pad.	14,94	15,67	19,24	19,32	19,54
	Erro padrão	3,86	4,05	4,97	4,99	5,04
	Mediana	75,17	77,00	87,15	86,32	85,42

Os isômeros de butanol que são mais estudando em relação ao propanol, apresentaram valores mais próximos a referência, principalmente o butanol-2 que mostrou variações significativas entre os isômeros. Apresentou a utilização em menor consumo de energia na capacidade térmica e entropia. Isso significa que ele requer menos energia para aumentar sua temperatura e tem uma menor quantidade de desordem molecular em comparação com os outros isômeros.

Enquanto os isômeros de propanol-2 exibiram valores médios, o propanol-1 exibiu valores menores em relação a entropia e energia livre de Gibbs. Essa diferença atribui às suas estruturas, como a presença do composto de hidroxila (-OH) e uma ligação a menos em suas estruturas conforme que foi apresentando no PM6.

Na próxima fase da pesquisa, foram observados e comparados os valores com as previsões das bases teóricas, que apresentaram discrepâncias entre os valores médios e os desvios padrão. Esses valores eram mais elevados ou mais baixos quando comparados com as referências em todas as bases semi-empíricas.

Para quantificar mais essa diferença entre os valores teóricos e experimentais, foi calculado o erro quadrático médio (RMSE) para cada propriedade estudada. O RMSE fornece uma métrica objetiva que mede a discrepância entre os valores preditivos e os valores experimentais, assim, permitindo uma avaliação clara da acurácia das previsões baseadas nas teorias em relação aos dados de referência.

Tabela 2 - Tabela com o desvio padrão, a média, Erro padrão e Mediana para as diferentes propriedades termodinâmicas, utilizando métodos DFT de B3LYP

		1-Propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Butanol	Ter-Butanol
Capacidade Calorífico	Média	38,52	38,77	48,59	48,91	47,27
	Des. pad	14,59	14,60	18,75	18,63	18,70
	Erro padrão	3,77	3,77	4,84	4,81	4,83
	Mediana	42,23	42,56	53,43	53,75	52,25
Entropia	Média	99,64	99,28	114,81	114,17	113,34
	Des. pad	24,38	24,66	31,22	30,94	31,39
	Erro padrão	6,29	6,37	7,91	7,99	8,10
	Mediana	102,38	102,18	118,14	117,65	117,07
Entalpia	Média	23,25	23,46	29,13	29,33	29,67
	Des. pad	18,04	18,19	22,80	22,95	23,17
	Erro padrão	4,66	4,70	5,89	5,92	5,98
	Mediana	20,31	20,57	25,34	25,61	26,03
Energia Livre de Gibbs	Média	75,33	74,82	84,56	82,69	82,66
	Des. pad.	15,22	15,29	18,79	19,15	19,02
	Erro padrão	3,93	3,95	4,85	4,94	4,91
	Mediana	77,00	76,46	86,46	82,94	84,52

Por exemplo, o método de PBE0 é que teve uma ampla variação de erros quadráticos, ou seja, que chegou mais perto do modelo que foi previsto diferentes dos outros métodos que estava um pouco mais longe das referências licenciaturas. Isso reflete que os dados calculados para o PBE0 e outros métodos, que apresentaram valores mais altos, indicam uma série de

realizações durante a fase de montagem das tabelas e cálculo do RMSE. Observou-se que o PBE0 teve uma ampla variação, diferente dos isômeros de propanol, que apresentaram valores menores em comparação com B3LYP e PM6.

Esses dados revelam uma grande variação nos valores de PBE0 e seus erros quadráticos. As medições variam de pequenas discrepâncias a grandes variações, mostrando uma gama significativa de valores e uma variabilidade nos erros quadráticos. Médias calculadas indicam uma tendência geral nas medições, enquanto as raízes quadradas das médias dos erros ilustram a dispersão dos dados.

Tabela 3 - Tabela com o desvio padrão, a média, Erro padrão e Mediana para as diferentes propriedades termodinâmicas, utilizando métodos DFT de PM6

		1-Propanol	2-Propanol	1-Butanol	2-Butanol	Ter-Butanol
Capacidade Calorífico	Média	40,40	40,54	50,77	49,17	51,57
	Des. pad	14,98	15,13	19,34	19,11	19,17
	Erro padrão	3,87	3,91	4,99	4,93	4,95
	Mediana	44,47	44,76	56,13	54,46	57,01
Entropia	Média	105,09	102,80	121,02	119,72	119,12
	Des. pad	25,63	25,81	32,08	32,41	32,94
	Erro padrão	6,62	6,66	8,28	8,37	8,50
	Mediana	108,03	105,83	124,54	123,41	123,08
Entalpia	Média	24,60	24,63	30,64	30,87	31,28
	Des. pad	18,92	19,04	23,84	23,99	24,25
	Erro padrão	4,89	4,92	6,15	6,19	6,26
	Mediana	21,54	21,62	26,72	27,01	27,52
Energia Livre de Gibbs	Média	79,17	77,01	89,00	87,52	86,54
	Des. pad.	16,38	16,17	20,01	20,10	20,35
	Erro padrão	4,23	4,18	5,17	5,19	5,25
	Mediana	81,10	78,80	91,14	89,65	88,68

Por fim, o coeficiente de correlação e o coeficiente de determinação são ferramentas estatísticas também foram calculados para avaliar a relação entre variáveis e a precisão das previsões (Zhao; Wang, 2020). O coeficiente de correlação, que varia entre -1 e 1, mede a força e a direção da relação linear entre duas variáveis; um valor próximo de 1 indica uma correlação positiva forte, enquanto um valor próximo de -1 sugere uma correlação negativa forte. Isso é visto nas tabelas que alguns valores butanol e propanol enquanto são analisadas na entropia (S) e energia livre de Gibbs, então próximo de -1 indicando que o comportamento

dessas substâncias em relação às variáveis mencionadas se comporta de maneira inversa em comparação com outras bases semi-empíricas observadas de forma mais detalhada.

Por outro lado, o coeficiente de determinação (R^2) é particularmente importante para avaliar a eficácia dos modelos. Em muitos casos, o R^2 é elevado, indicando que os modelos, especialmente com o método B3LYP, são eficazes em explicar a variabilidade dos dados. No entanto, alguns valores mais baixos de R^2 revelam limitações na precisão dos modelos para certos conjuntos de dados, evidenciando a complexidade e as possíveis fontes de erro na adaptação das previsões às propriedades termodinâmicas dos compostos.

CONCLUSÃO

A análise das moléculas de butanol e propanol, através de simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), revelou algumas importâncias sobre sua estrutura e como os isômeros pode mudar as suas propriedades termodinâmicas e seu potencial como biocombustíveis. Os resultados mostraram que o butanol-2, em particular, se destaca por requerer menos energia para aumentar sua temperatura, evidenciando sua eficiência em comparação com outros isômeros.

Além dos métodos DFT utilizados, como PBE0, B3LYP e PM6, permitiram não apenas a previsão das propriedades termodinâmicas, mas também a avaliação da precisão dos modelos em relação aos dados experimentais. Através do cálculo do erro quadrático médio (RMSE) e dos coeficientes de correlação e determinação, foi possível quantificar a discrepância entre os valores teóricos e experimentais, destacando a variabilidade nas previsões, indicaram que, enquanto alguns métodos mostraram-se mais eficazes em explicar a variabilidade dos dados, outros apresentaram limitações que podem ser atribuídas à complexidade estrutural das moléculas estudadas.

Em suma, os biocombustíveis como o butanol e propanol, não apenas por suas propriedades sustentáveis, mas também pela necessidade de alternativas aos combustíveis fósseis, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais relacionados às mudanças climáticas.

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.

REFERÊNCIA

Zhao, L.; Wang, Q. A comprehensive study on thermodynamic properties of hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 2020

Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M.; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C.A. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, 2001.