

MÉTODO ALTERNATIVO DE DIAGRAMA DE BOX-WHISKER NA VISUALIZAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS COMBUSTÍVEIS BENIGNOS

Anna Beatriz Vidal Pavão¹; Pedro Lucas Silva e Silva²; Rafaela Gonçalves Faustino³; José de Brito Monteiro Neto⁴; Luana Vitoria Araújo dos Santos⁵; Guilherme Ribeiro Araújo⁶; Raquel Maria Trindade Fernandes⁷; Alamgir Khan⁸.

¹bia.pavao133@gmail.com;

²pedrolucasmgl63@gmail.com;

³rafaela.faustino27@gmail.com;

⁴britomonteiro712@gmail.com;

⁵luana.v.santos02@gmail.com;

⁶guilherme.araujo1201@gmail.com;

⁷raquelfernandes@professor.uema.br;

⁸alamgir@cecen.uema.br

Palavras-Chave: Computação, Combustível, Termodinâmica.

Introdução

A busca por combustíveis alternativos tem se intensificado nas últimas décadas devido às crescentes preocupações ambientais e à necessidade de reduzir a dependência dos combustíveis fósseis. Entre as diversas alternativas, os álcoois, como o propanol e o butanol, têm se destacado como potenciais combustíveis benignos devido às suas propriedades termodinâmicas favoráveis e à possibilidade de produção a partir de fontes renováveis (Hansen et al., 2005; Zhang et al., 2016).

Os álcoois podem existir em diferentes formas isoméricas, o que influencia significativamente suas propriedades físicas e químicas. Estudos anteriores sugerem que a estrutura isomérica de uma molécula pode afetar suas propriedades termodinâmicas, como capacidade calorífica, entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, que são cruciais para determinar a eficiência de um combustível (Smith et al., 2003; Kim e Park, 2008).

Neste contexto, o presente trabalho visa analisar a relação entre as propriedades termodinâmicas e os efeitos das estruturas isoméricas das moléculas de propanol e butanol na produção de combustíveis alternativos. Para isso, serão utilizados métodos semiempíricos, que oferecem uma combinação de precisão e eficiência computacional, permitindo a investigação detalhada dessas moléculas (Pople et al., 1987; Dewar et al., 1985).

A compreensão dessas relações é fundamental para o desenvolvimento de combustíveis alternativos mais eficientes e sustentáveis. Neste estudo, utilizou-se gráficos de caixa (boxplot) de forma rápida e robusta para avaliar os dados das propriedades moleculares termodinâmicas das estruturas de combustíveis benignos.

Material e Métodos

Inicialmente, os valores das propriedades termodinâmicas das moléculas de interesse foram obtidos a partir da literatura científica, utilizando as seguintes bases de cálculo: PBE0, B3LYP e PM6. Além disso, foram considerados os valores de referência disponíveis na literatura para comparação.

Os dados coletados foram organizados em tabelas, categorizados de acordo com as bases de cálculo (PBE0, B3LYP, PM6) e os valores de referência.

Cada tabela representa uma molécula específica, contendo os resultados obtidos para

cada uma das bases de cálculo e o valor de referência correspondente.

Para cada propriedade termodinâmica analisada, foi calculada a média dos valores obtidos nas diferentes bases de cálculo. A média proporciona uma medida central que facilita a comparação entre as diferentes abordagens teóricas e os valores de referência.

O desvio padrão foi calculado para cada conjunto de dados das propriedades termodinâmicas em cada molécula. Esse cálculo permite avaliar a dispersão dos resultados em torno da média, fornecendo uma medida da consistência das diferentes bases de cálculo em relação aos valores de referência.

Para avaliar a precisão das diferentes bases de cálculo em relação aos valores de referência, foi calculado o erro quadrático médio (RMSE). O RMSE foi determinado para cada molécula, considerando a diferença entre os valores calculados e os valores de referência. Esse índice foi utilizado para identificar quais métodos de cálculo apresentam maior precisão na predição das propriedades termodinâmicas das moléculas estudadas.

Com base nos resultados obtidos, foram desenvolvidos gráficos de box plot para cada uma das propriedades termodinâmicas estudadas. Esses gráficos foram essenciais para visualizar a distribuição dos valores calculados por cada base em comparação com os valores de referência, permitindo identificar a presença de outliers, assim como a variação e o comportamento das propriedades termodinâmicas em diferentes condições. Para a elaboração dos gráficos, foi utilizado o software Statistica 08.

Resultados e Discussão

O Erro Quadrático Médio (RMSE) foi calculado para cada molécula, onde foi considerada a diferença entre os valores calculados para cada base e os valores de referência. Os resultados obtidos foram organizados em uma tabela.

Tabela 1 – Valores computados para o Erro Quadrático Médio das moléculas utilizadas.

RMSE - CAPACIDADE DE CALOR					
	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	3-butanol
PBE0	1,8080	2,3458	1,8302	2,1107	2,0142
B3LYP	1,1740	1,8992	1,2901	1,5484	1,3740
PM6	2,9810	3,6011	3,3411	2,1494	3,6189
RMSE - ENTROPIA					
	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	3-butanol
PBE0	6,3352	1,4468	5,0534	5,3728	1,7435
B3LYP	4,5347	2,1793	6,2693	6,5820	0,4470
PM6	1,8368	2,1179	1,5621	1,9445	6,0109
RMSE - ENTALPIA					
	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	3-butanol
PBE0	0,8429	1,1839	0,9651	1,0054	1,2216
B3LYP	0,6602	0,6958	0,3797	0,4881	0,5497
PM6	2,1510	2,0670	2,0953	2,1332	2,4240
RMSE - ENERGIA LIVRE DE GIBBS					
	1-propanol	2-propanol	1-butanol	2-butanol	3-butanol

PBE0	6,1727	1,7991	5,6202	5,5780	1,7940
B3LYP	4,5267	2,2418	6,2237	7,4799	1,7426
PM6	1,1732	0,7395	2,0580	2,5241	4,3092

Fonte: Autoral, 2024.

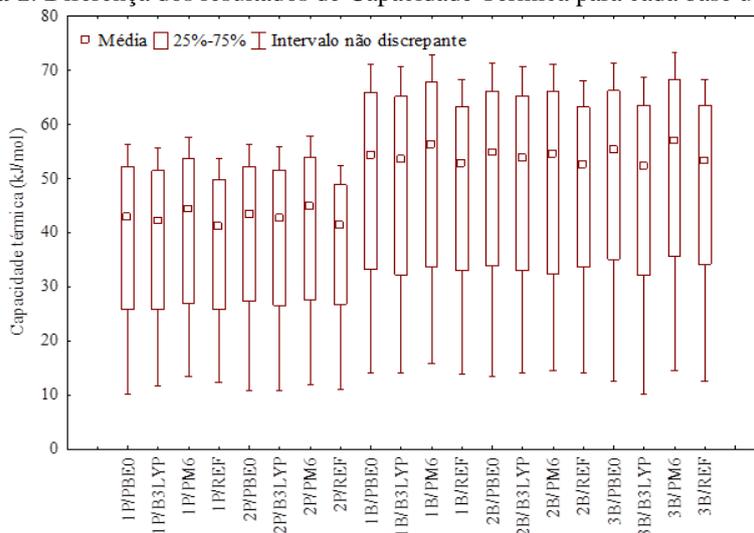
A importância do RMSE reside no fato de que ele fornece uma única medida quantitativa do desempenho do modelo, facilitando a comparação entre diferentes modelos ou ajustes de modelo. A partir da análise da tabela acima, a capacidade termodinâmica que apresentou menor erro foi a Entropia, o que indica que as previsões das bases de cálculo utilizadas estão mais próximas dos valores reais, o que indica um bom ajuste de dados.

Além disso foram criados gráficos estatísticos (Boxplot) utilizando a média como medida central. Isso permite ter uma visão mais ampla em relação a distribuição dos valores em torno da média e sua proximidade com os valores conhecidos na literatura. Se os valores são semelhantes, as caixas dos quartis ficarão “alinhadas” no sentido horizontal. Esta etapa é, de fato, muito importante, visto que ela serve para determinar a coerência dos resultados obtidos com os fenômenos reais.

Todas as moléculas (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol e ter-butanol) estão representadas nos gráficos. Onde as moléculas são representadas por 1P para 1-propanol; 2P para 2-propanol; 1B para 1-butanol; 2B para 2-butanol e 3B para ter-butanol. Para a elaboração dos gráficos, foi utilizado o software Statistica 08.

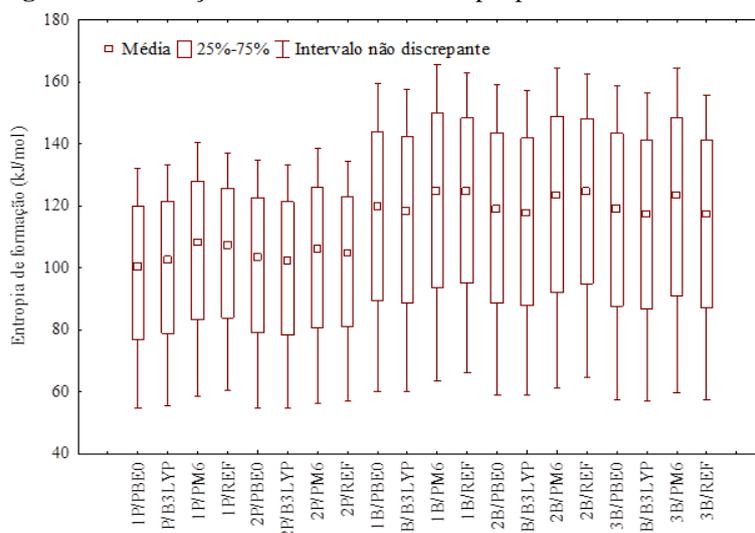
Foram elaborados quatro gráficos, um para cada propriedade termodinâmica investigada: capacidade de calor, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs:

Figura 1: Diferença dos resultados de Capacidade Térmica para cada base utilizada.



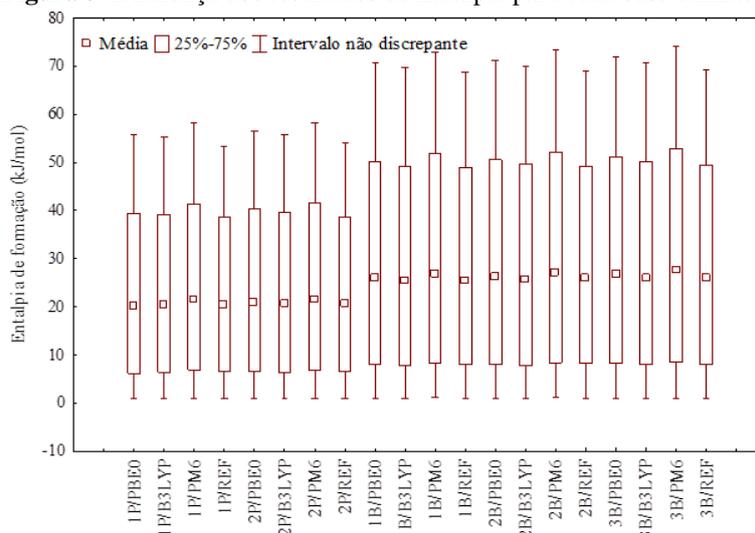
Fonte: Autoral, 2024.

Figura 2: Diferença dos resultados de Entropia para cada base utilizada.



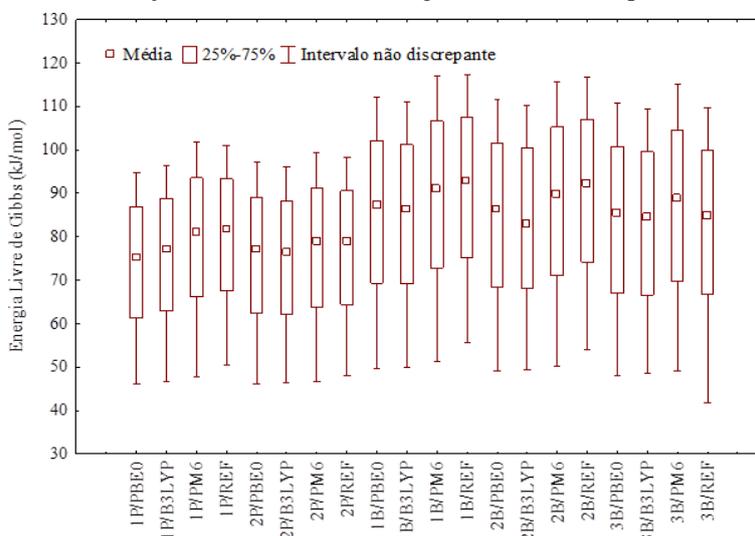
Fonte: Autoral, 2024.

Figura 3: Diferença dos resultados de Entalpia para cada base utilizada.



Fonte: Autoral, 2024.

Figura 4: Diferença dos resultados de Energia Livre de Gibbs para cada base utilizada.



Fonte: Autoral, 2024.

A partir das análises dos gráficos apresentados, pode-se observar que no gráfico de box plot das capacidades térmicas das moléculas a base **B3LYP** demonstrou uma maior concordância com os valores de referência. Além disso, observa-se que a base **PM6** apresentou valores ligeiramente superiores aos valores de referência.

Já no gráfico obtido para a entropia, os valores para o propanol e seu isômero são bastante próximos, principalmente quando levamos em consideração a similaridade de suas estruturas. No entanto, a base **PM6** exibiu valores mais próximos das referências. Além disso, observa-se uma discrepância nos valores das duas moléculas em relação à base **PBE0**. Para o 1-propanol (1P), há um valor inferior em comparação com o 2-propanol (2P). Essa diferença pode ser atribuída à maior simplicidade operacional da primeira base, refletindo as discrepâncias nas atividades de entropia entre as duas estruturas, embora não sejam substancialmente significativas.

No gráfico de box plot de entalpia, os valores calculados não apresentam grandes diferenças entre as bases utilizadas e o referencial literário (Ref.). A média dos resultados está muito próxima entre si, com exceção da **PM6**, que se destaca por ter a maior margem de erro. Portanto, o gráfico indica que os valores calculados não são discrepantes dos obtidos em laboratório, sendo uma ferramenta útil para avaliar possíveis falhas, anomalias ou erros na metodologia.

Já a propriedade de energia livre de Gibbs apresenta a maior variação nos resultados, com a base **PM6** sendo a que mais se aproxima dos valores de referência. As outras bases tendem a relatar valores inferiores em todas as análises. Entre as moléculas estudadas, o butanol, especialmente o 1-butanol e o 2-butanol, destacam-se por apresentar altos valores, indicando uma atividade espontânea superior à do 1-propanol e 2-propanol. Assim, a avaliação evidencia que o butanol tem resultados melhores em comparação ao propanol.

Conclusões

O uso da química computacional oferece uma vantagem significativa no meio acadêmico, pois permite obter resultados com baixo custo de execução. Utilizando os conjuntos de base, verifica-se que os métodos B3LYP e PM6 fornecem valores satisfatórios.

Destaca-se que a propriedade de Energia Livre de Gibbs apresenta a maior discrepância, evidenciando as diferenças entre as moléculas. Em contrapartida, propriedades como a entalpia mostram resultados bastante semelhantes entre os isômeros. A atividade reacionária pode ser utilizada para determinar a eficiência das moléculas durante a realização de trabalho.

Nesse contexto, o butanol, especialmente, se sobressai em relação ao propanol, apresentando uma diferença considerável nos resultados, principalmente devido à sua maior densidade energética, melhor compatibilidade com motores e menor higroscopicidade. No entanto, desafios relacionados à produção e infraestrutura devem ser superados para que o butanol se torne uma opção viável e amplamente utilizada como combustível alternativo.

Agradecimentos

Gratidão ao programa PIBIC/UEMA pela concessão de bolsa, laboratório de Físico-Química (LFQ) do curso de Química e ao grupo de pesquisa NEQTA, obrigada. Agradeço à minha família e a Deus por tudo.

Referências



HANSEN, A. C., ZHANG, Q., & LYNE, P. W. L. (2005). Ethanol–diesel fuel blends—a review. *Bioresource Technology*, 96(3), 277-285.

ZHANG, Y., MA, X., & XU, H. (2016). Recent progress in theoretical study of bioalcohol combustion reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(44), 8753-8765.

SMITH, M. B., & MARCH, J. (2003). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons.

KIM, H. S., & PARK, K. H. (2008). Influence of molecular structure on the thermodynamic properties of alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(12), 2979-2985.

POPLE, J. A., HEAD-GORDON, M., & RAGHAVACHARI, K. (1987). Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *The Journal of Chemical Physics*, 87(10), 5968-5975.

DEWAR, M. J. S., ZOEBISCH, E. G., HEALY, E. F., & STEWART, J. J. P. (1985). AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3902-3909.