

APLICAÇÃO DO MODELO DE BOX-PLOT NA EXPLORAÇÃO E COMPARAÇÃO DAS QUANTIDADES TERMODINÂMICAS DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

APPLICATION OF THE BOX-PLOT MODEL IN THE EXPLORATION AND COMPARISON OF THE THERMODYNAMIC QUANTITIES OF BIOFUEL

Anna B. V. Pavão¹, Aparecida H. M. do Carmo², Guilherme R. Araújo³, José de B. M. Neto⁴, Rafaela G. Faustino⁵, Raquel M. T. Fernandes⁶, Alamgir Khan⁷.

1 – Graduanda em Química Licenciatura, pela Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), São Luís, MA, Brasil.

2 - Departamento de Química (DQM), Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.

bia.pavao133@gmail.com

RESUMO

A crescente preocupação com os impactos ambientais decorrentes do uso de combustíveis fósseis tem impulsionado a busca por alternativas sustentáveis e menos poluentes. Nesse contexto, álcoois como o propanol e o butanol emergem como candidatos promissores a combustíveis ambientalmente amigáveis. Este trabalho busca investigar 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, são utilizados métodos semiempíricos que permitem avaliar a eficiência e a viabilidade desses álcoois como fontes de energia. A análise foi realizada a partir dos valores e das moléculas energéticas comuns de propanol e butanol encontradas na literatura, que foram adequadamente comparados. A partir disso, a construção visual foi realizada por meio de gráficos de caixa (boxplot). O estudo busca compreender como as diferenças estruturais impactam as propriedades termodinâmicas desses compostos, contribuindo para o desenvolvimento de combustíveis mais sustentáveis e eficientes.

Palavras-chave: Química Computacional, Termodinâmica, Biocombustível.

ABSTRACT

Growing concern about the environmental impacts of using fossil fuels has driven the search for sustainable and less polluting alternatives. In this context, alcohols such as propanol and butanol have emerged as promising candidates for environmentally friendly fuels. This work aims to investigate the relationship between the thermodynamic properties and the effects of the isomeric structures of propanol and butanol molecules in the production of alternative fuels. Semi-empirical methods are used to assess the efficiency and viability of these alcohols as energy sources. The analysis was carried out on the basis of the values and common energy molecules of propane and butane found in the literature, which were appropriately compared. From this, the visual construction was carried out using boxplots. The study aims to understand how structural differences impact the thermodynamic properties of these compounds, contributing to the development of more sustainable and efficient fuels.

Keywords: Computational Chemistry, Thermodynamics, Biofuel.

INTRODUÇÃO

As fontes de energia renovável têm ganhado destaque diante da crescente urgência global por iniciativas que contribuam para a redução dos impactos ambientais. A geração de energia, especialmente quando realizada por meio de usinas termelétricas, é reconhecida como uma atividade altamente poluente, devido ao processo de combustão envolvido — seja este baseado em combustíveis de origem renovável ou não renovável. Esse cenário reforça a necessidade de repensar as matrizes energéticas atuais em favor de alternativas mais limpas e sustentáveis [1]. Nesse contexto, álcoois como o propanol e o butanol emergem como candidatos promissores a combustíveis ambientalmente amigáveis. A avaliação do desempenho desses combustíveis alternativos requer uma compreensão aprofundada de suas propriedades termodinâmicas, tais como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, visto que estas estão diretamente relacionadas ao comportamento dos álcoois em questão, sob diferentes condições. Desta forma, a utilização de métodos estatísticos tem se tornado cada vez mais comum, principalmente para guiar a interpretação de dados termodinâmicos. A coleta de dados estatísticos tem se expandido significativamente em diversas áreas de pesquisa, impulsionada pelo avanço dos computadores e pelo desenvolvimento de softwares cada vez mais sofisticados. No entanto, analisar longas listas de dados brutos, especialmente quando se trata de grandes volumes com múltiplas variáveis, não permite extrair conclusões de forma eficiente. A análise descritiva representa a etapa inicial do estudo dos dados coletados. Por meio da Estatística Descritiva, aplicamos métodos para organizar, resumir e destacar os principais aspectos de um conjunto de informações, além de possibilitar comparações entre diferentes conjuntos de dados [2]. Logo, 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, a partir da utilização de métodos estatísticos para a interpretação dos dados.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para a o estudo das propriedades termodinâmicas das moléculas envolveu, primeiramente, a coleta dos valores da literatura científica, utilizando as bases de cálculo PBE0, B3LYP e PM6. Os valores de referência foram igualmente organizados para a comparação. Os dados coletados foram estruturados em tabelas específicas para cada molécula, contendo os resultados obtidos para cada base de cálculo utilizada e os valores de referência correspondentes. A análise dos dados incluiu o cálculo da média dos valores para cada propriedade termodinâmica, considerando as diferentes bases de cálculo. Essa medida central permitiu uma comparação direta com os valores de referência. O desvio padrão foi determinado para quantificar a variabilidade dos resultados em torno da média e a concordância entre as bases de cálculo. Para avaliar a precisão de cada base de cálculo, a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) foi calculado para cada molécula, com base na diferença entre os valores teóricos e os valores de referência. O RMSE serviu como indicador da precisão dos métodos computacionais. Por fim, a distribuição dos dados e a comparação entre as bases de cálculo e os valores de referência foram visualizadas por meio de gráficos de box plot, gerados com o software Statistica 08. Esses gráficos foram cruciais para identificar tendências, outliers e a dispersão das propriedades termodinâmicas sob diferentes abordagens.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de visualizar a distribuição dos dados e avaliar a concordância com a literatura, foram construídos gráficos estatísticos de Boxplot, tendo a média como ponto central de referência. Com o objetivo de visualizar a distribuição dos dados e avaliar a concordância com a literatura, foram construídos gráficos estatísticos de Boxplot, tendo a média como ponto

central de referência. A disposição dos valores em torno da média e sua proximidade aos valores de referência são claramente representadas nesses gráficos. Um alinhamento horizontal das caixas dos quartis sugere uma similaridade entre os resultados calculados e os valores conhecidos, reforçando a coerência dos resultados com a realidade. Os gráficos contemplam todas as moléculas estudadas – 1-propanol (1P), 2-propanol (2P), 1-butanol (1B), 2-butanol (2B) e ter-butanol (3B) – e foram elaborados utilizando o software Statística 08. Foram gerados quatro gráficos distintos, cada um dedicado a uma das propriedades termodinâmicas investigadas: capacidade de calor, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

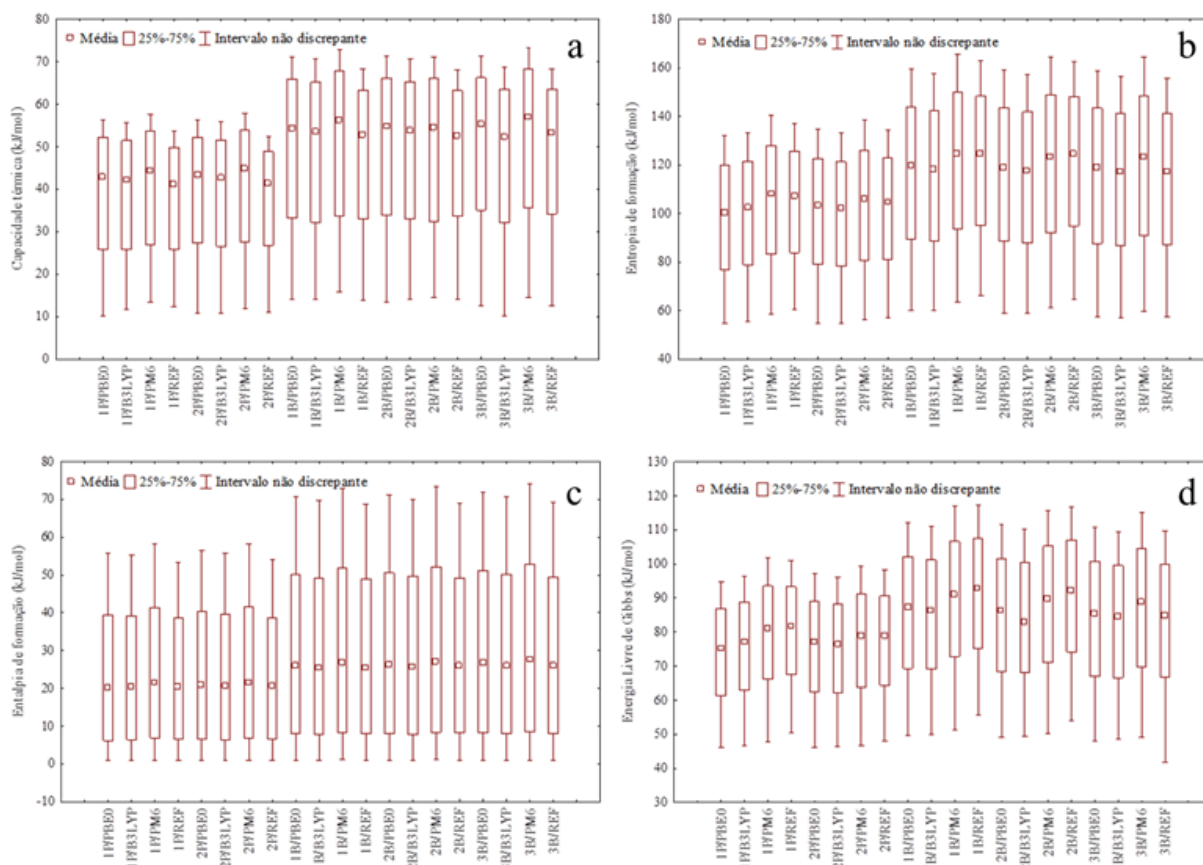


Fig. 1 - Diferença dos resultados das propriedades termodinâmicas utilizadas para cada base de cálculo. (a) Capacidade térmica; (b) Entropia de formação; (c) Entalpia de formação;

A análise dos boxplots revelou que, para a capacidade térmica (figura a), a base B3LYP apresentou a melhor concordância com os valores de referência, enquanto a PM6 tendeu a superestimar esses valores. No gráfico de entropia (figura b), os valores do propanol e seu isômero foram similares, especialmente considerando suas estruturas. A base PM6 se mostrou mais próxima dos valores de referência para essa propriedade, enquanto a PBE0 exibiu uma discrepância entre o 1-propanol (1P) e o 2-propanol (2P), com o primeiro apresentando valores inferiores. Essa diferença, possivelmente relacionada à simplicidade da base PBE0, reflete pequenas variações na atividade de entropia entre as estruturas. Para a entalpia (figura c), as diferentes bases de cálculo e os valores de referência mostraram boa concordância, com médias próximas. A exceção foi a base PM6, que apresentou a maior dispersão. O gráfico sugere que os valores calculados para a entalpia são consistentes com os dados da literatura, sendo útil para identificar potenciais problemas metodológicos. Já a energia livre de Gibbs

(figura c), exibiu a maior variabilidade entre os resultados, com a base PM6 apresentando a melhor aproximação dos valores de referência. As demais bases tenderam a subestimar essa propriedade. Entre as moléculas, os butanóis (1B e 2B) mostraram valores mais elevados, indicando uma maior espontaneidade em comparação com os propanóis (1P e 2P). A análise global sugere um melhor desempenho do butanol em relação ao propanol para a energia livre de Gibbs. Como foi citado anteriormente, o a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) também foi calculado para cada uma das moléculas, conforme mostra a tabela 1. Considerou-se a diferença de cada base com os valores de referência (obtido através da literatura).

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, 2025.

O RMSE É uma métrica utilizada para medir a média das diferenças entre os valores previstos e os valores reais, atribuindo penalidades maiores a erros mais significativos. Dessa forma, quanto maior for a discrepância entre o valor estimado e o valor observado, maior será o impacto dessa diferença no resultado final da métrica [3]. Com base na análise da tabela apresentada, observou-se que a capacidade termodinâmica com menor valor de erro foi a Entalpia, sugerindo que os resultados gerados pelas bases de cálculo utilizadas estão mais próximos dos valores reais, o que evidencia um bom ajuste do modelo.

CONCLUSÕES

Na investigação de propriedades termodinâmicas moleculares, os gráficos de boxplot se destacam como ferramentas analíticas essenciais. Eles oferecem uma visão detalhada da distribuição dos dados, da sua variabilidade e da ocorrência de potenciais outliers, revelando informações importantes sobre o impacto de variáveis como a temperatura. Graças aos boxplots, torna-se possível identificar tendências de forma eficiente, comparar a performance de diferentes abordagens computacionais e detectar valores atípicos, conferindo maior solidez e clareza à análise dos dados. Portanto, o emprego de boxplots em estudos científicos não só simplifica a visualização e a interpretação dos resultados, mas também fortalece a precisão e a confiabilidade das conclusões alcançadas.

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. Agradeço à minha família e a Deus por tudo.

REFERÊNCIAS

- [1] FREITAS, Giovana Souza; DATHEIN, Ricardo. As energias renováveis no Brasil: uma avaliação acerca das implicações para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental. *Nexos Econômicos – CME-UFBA*, Salvador, v. 7, n. 1, p. 71–93, jan./jun. 2013. Disponível em: <https://www.revistas.uneb.br/index.php/nexos/article/view/42296>. Acesso em: 5 abr. 2025.
- [2] REIS, Edna Afonso; REIS, Ilka Afonso. *Análise Descritiva de Dados*. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Estatística, 2002. Disponível em: www.est.ufmg.br. Acesso em: 31 mar. 2025.
- [3] JÚNIOR, Clébio de Oliveira. Métricas para Regressão: Entendendo as métricas R^2 , MAE, MAPE, MSE e RMS. Medium – Data Hackers, 12 dez. 2021. Disponível em: <https://medium.com/data-hackers/prevendo-n%C3%BAmoros-entendendo-m%C3%A9tricas-de-regress%C3%A3o-35545e011e70>. Acesso em: 5abr. 2025.