

ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA PARA INVESTIGAR AS QUANTIDADE TERMODINÂMICA DOS COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS BENIGNOS

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.br⁶

Palavras-Chaves: Biocombustíveis; PCA; 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.

Essas simulações que foram possíveis utilizado o software Statistic 8.0 para a análise de Principal Component Analysis (PCA), uma técnica estatística que reduz a dimensionalidade dos dados, preservando a máxima quantidade de informação relevante (Jolliffe; Cadima, 2016).

METODOLOGIA

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 nas propriedades termodinâmica com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) junto com a capacidade térmica (CP), entalpia (H), entropia (S) e energia livre de Gibbs (G). A metodologia focou nas propriedades termodinâmicas dessas moléculas entre os conjuntos de bases teóricas PBE0, B3LPY e PM6.

Esses conjuntos foram escolhidos com base em sua adequação para a simulação das propriedades termodinâmicas das moléculas estudadas. Para realizar a análise estatística detalhada, utilizou-se o software Statistica 8.0. Esse software foi fundamental na comparação das propriedades termodinâmicas

Os dados gerados pelas simulações no Statistica 8.0 foram utilizados para criar gráficos que ilustram as variações das propriedades termodinâmicas em diferentes condições. O software também facilitou a análise comparativa dos isômeros, fornecendo valores de referência e ajudando a identificar padrões, tendências e discrepâncias nos resultados.

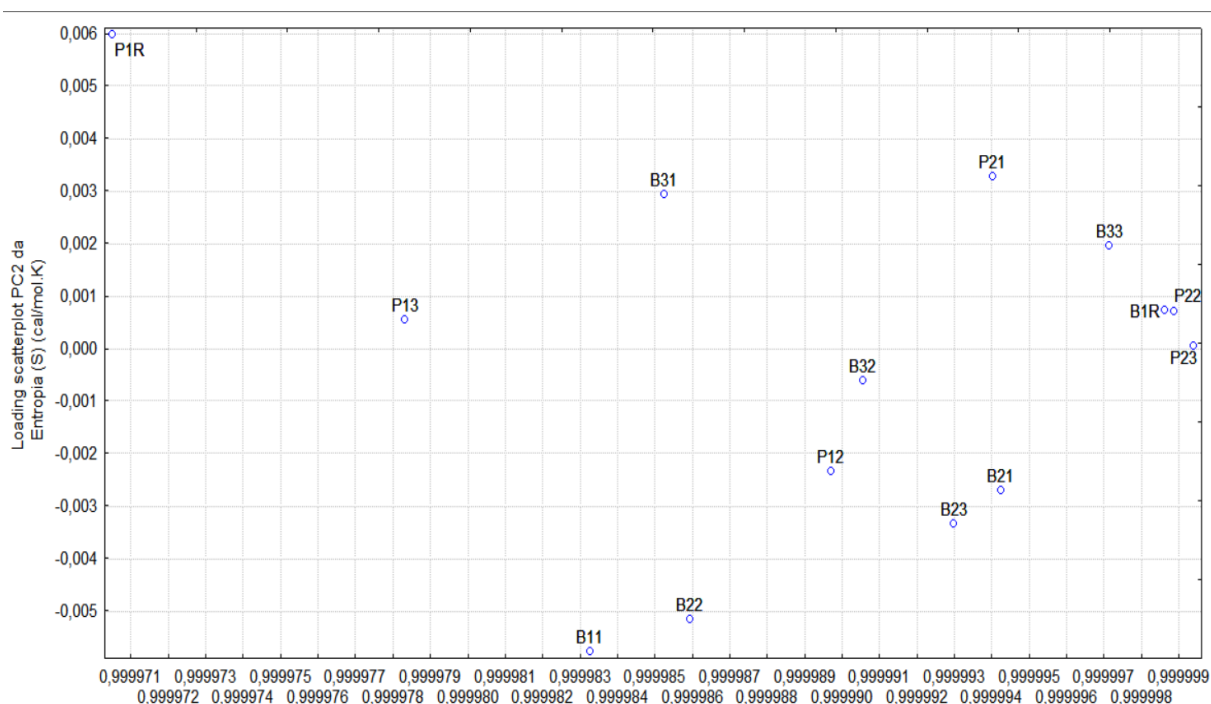
RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica estática usada para reduzir a dimensionalidade de grandes conjuntos de dados, preservando a máxima quantidade de informações relevantes (Jolliffe; Cadima, 2016) transformando as variáveis originais em um novo conjunto de variáveis ortogonais, chamadas de componentes principais, ordenadas conforme a variabilidade que capturam, ajudando a identificar padrões e simplificar.

Neste estudo a PCA envolveu duas etapas que são consideradas principais para a compressão dos dados que remove as redundâncias e retém a maior parte das informações nos primeiros componentes principais (PC) e além da visualização de agrupamentos que criam gráficos bidimensionais que podem ser interpretados incluindo parâmetros como cargas, scores, autovetores e autovalores (Mardia; Kent, 1979)

Assim, os autovetores e autovalores foram usados para identificar as mudanças e inclinações mínimas que refletem uma concentração de pontos ao longo de um eixo, devido à alta variância total, uma vez que os primeiros componentes das bases empíricas estão muito próximos de 100%.

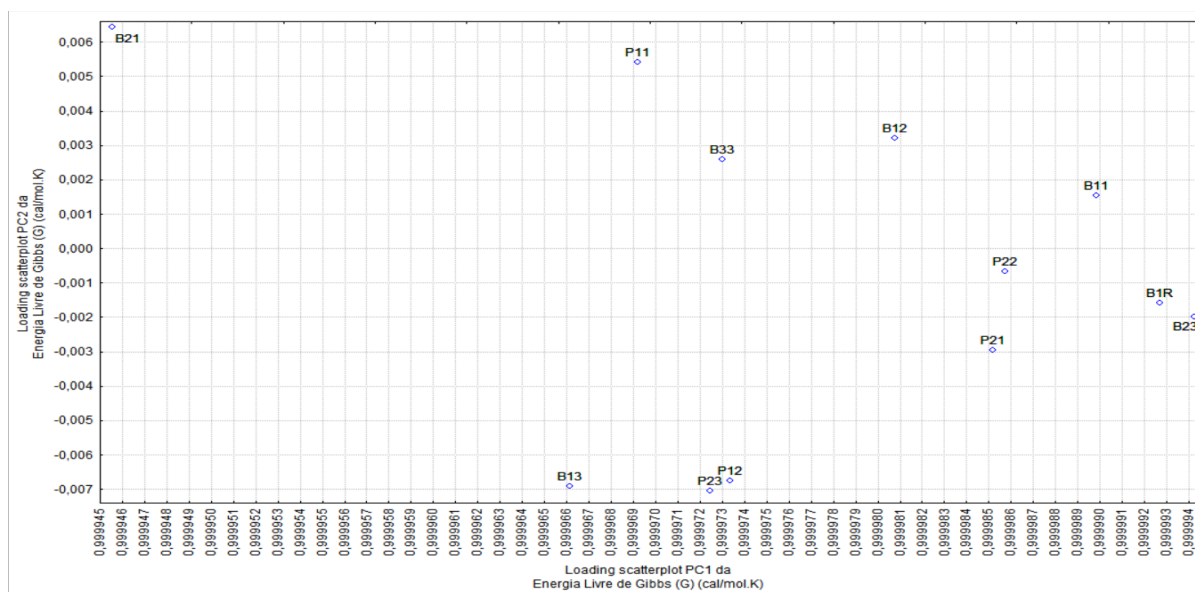
Figura 1 - Gráfico de loading scatterplot para entropia (S).



Em uma análise mais aprofundada, começou a apresentar um comportamento decrescente em torno dos seis isômeros entre as 20 variáveis, como pode ser visto no gráfico de dispersão (scatter plot). Esse gráfico é fundamental para visualizar como as variáveis se distribuem ao longo dos componentes principais (Pcs). Em todos os gráficos que foram apresentados durante a pesquisa estiveram ou quase todos os pontos próximos uns dos outros, mostrando que a diferença entre os componentes é muito pequena e quase impossível de perceber visualmente (Jolliffe; Cadima, 2016), devido a isso abrimos mais a figura para melhorar a imagem e as interpretações de dados.

Sendo assim, no gráfico da base de entropia, o propanol-1 está posicionado na parte inferior, enquanto as referências estão localizadas na parte superior (Mardia; Kent, 1979). Essa disposição sugere que o propanol-1 apresenta um comportamento distinto em relação às referências, indicando uma diferença significativa na maneira como é representado em comparação com os outros compostos (Lattin; Carroll, 2003). Isso explica uns dos motivos para o forte impacto do estado físico das moléculas, particularmente pelas forças intermoleculares.

Figura 2 - Gráfico de loading scatterplot para Energia livre de Gibbs (G)



Por outro lado, a propriedade termodinâmica de Gibbs apresenta uma discrepância visível. Enquanto o butanol-2 (B3LYP) aparece destacado no topo do gráfico, a referência está posicionada na parte inferior (Tipping; Bishop, 1999). Essa diferença marcante entre a base de Gibbs e as outras bases semi-empíricas destaca a variação específica dessa base em relação às demais, indicando que o comportamento do butanol-2 é mais pronunciado na base de Gibbs, ao contrário da uniformidade observada nas outras bases.

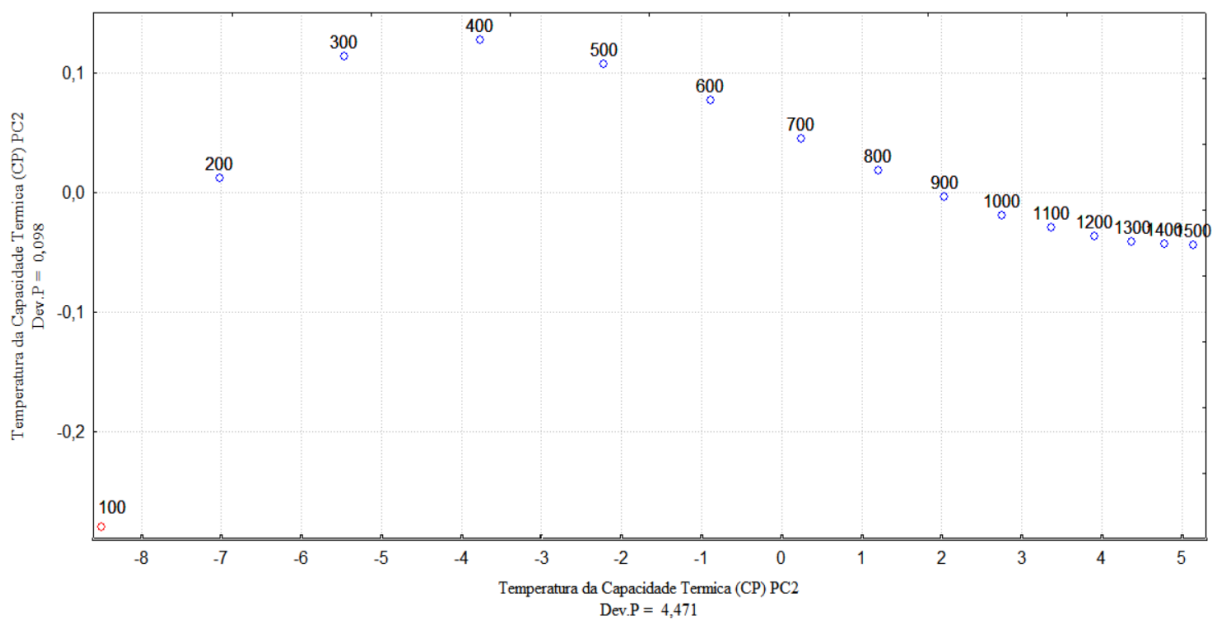
Sobre a segunda parte da pesquisa, introduzimos o gráfico de dispersão (scatter plot) da temperatura (T), observamos como as propriedades moleculares se comportam em função da temperatura (Gnanadesikan, 1997). Esse gráfico revela o comportamento flutuante das propriedades ao longo da faixa de temperatura analisada (Tukey, 1977). Através desse gráfico, podemos visualizar como os isômeros do propanol, com menos átomos de carbono e hidrogênio em comparação com os isômeros do butanol, exibem variações distintas nas propriedades moleculares (Jolliffe; Morgan, 1982).

As propriedades que mais foram afetadas foram a capacidade térmica e a energia livre de Gibbs que começaram a variar mais cedo que o previsto, e o que demorou para chegar em

seu auge foram a entalpia e principalmente a entropia que chegou ao 600K e começou a decrescer.

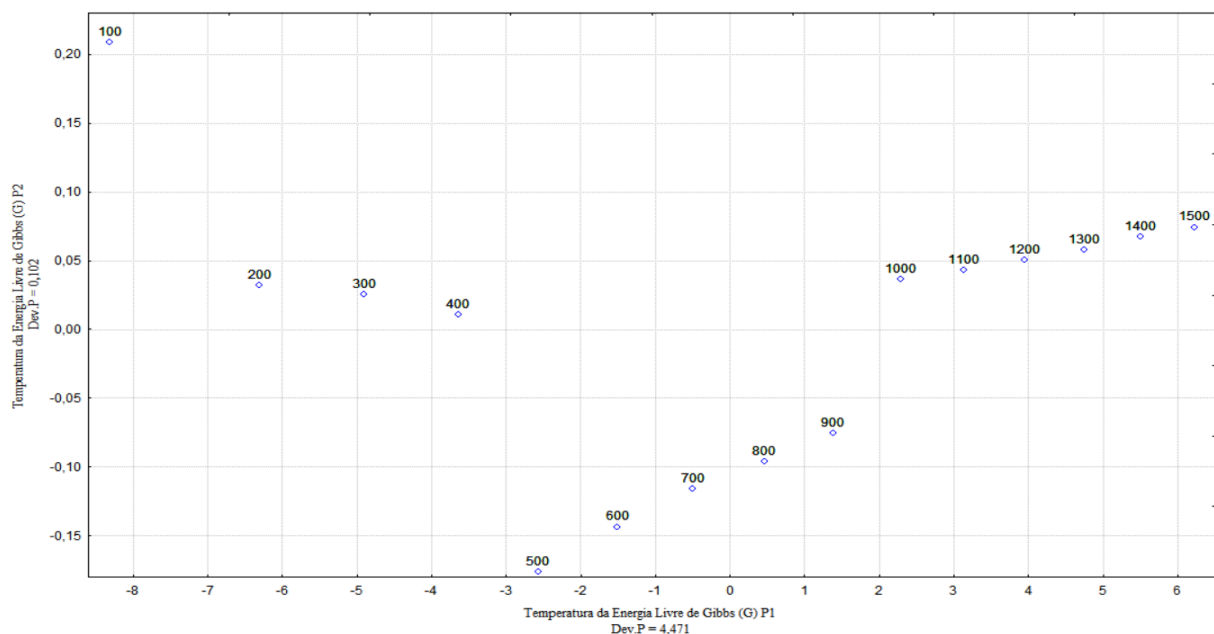
Inicialmente, a capacidade térmica apresenta flutuações significativas e um comportamento fora de ordem até 100 K, antes de se estabilizar que começa a partir dos 200K aumentando até 400 K e, depois, diminuindo até retornar à estabilidade em temperaturas mais altas.

Figura 3 - Gráfico das temperaturas para Capacidade térmica (CP) em variação de 100K a 1500K.



Em contraste, a energia livre de Gibbs exibe um padrão mais complexo, diminuído com o aumento da temperatura até um certo ponto e, em seguida, começa a aumentar, mostrando uma variação considerável antes de finalmente se estabilizar sugerido que a energia livre de Gibbs pode se estabilizar entre a variações de temperaturas ou até maiores. Essas variações indicam que, enquanto a capacidade térmica se ajusta e estabiliza com o aumento da temperatura, a energia livre de Gibbs passa por uma série de mudanças.

Figura 4 - Gráfico das temperaturas para Energia livre de Gibbs em variação de 100K a 1500K



Antes de atingir um estado estável (Jackson, 1991). Essa variedade no comportamento das propriedades moleculares pode estar relacionada às diferenças estruturais dos isômeros, como os do propanol em comparação com os do butanol (Jolliffe; Morgan, 1982). O gráfico revela como essas propriedades podem flutuar e eventualmente se estabilizar, refletindo a complexidade das interações moleculares e a influência das mudanças de temperatura nas características termodinâmicas das substâncias (Tipping; Bishop, 1999)

CONCLUSÃO

A análise realizada sobre as moléculas de butanol e propanol, incluindo seus isômeros, destacou a importância da química computacional na compreensão de suas propriedades termodinâmicas. Os resultados obtidos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Análise de Componentes Principais (PCA) permitiram identificar padrões e tendências significativas no comportamento dessas moléculas em diferentes condições.

Observou-se que as propriedades termodinâmicas, como capacidade térmica, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, variaram de forma distinta em relação às mudanças de temperatura, refletindo as características únicas de cada isômero. A interação entre as forças intermoleculares e a estrutura molecular desempenhou um papel fundamental nessas variações, evidenciando como a composição química influencia o comportamento termodinâmico das substâncias.

Os gráficos de dispersão ilustram claramente as diferenças entre os isômeros, mostrando que, embora muitos dos pontos estivessem próximos uns dos outros, havia comportamentos notáveis que justificavam uma análise mais aprofundada. A diferença significativa no posicionamento do propanol-1 em relação às referências, assim como a variação acentuada da energia livre de Gibbs do butanol-2, sublinharam a relevância dos fatores estruturais na determinação das propriedades termodinâmicas.

Este estudo não apenas reforça a necessidade de um entendimento mais profundo sobre as propriedades dos biocombustíveis, como também aponta para as implicações práticas na busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis.

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.

REFERENCIAS

Jolliffe, Ian T., and Jorge Cadima. "Principal component analysis: a review and recent developments." *Philosophical transactions of the royal society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374.2065 (2016)

Mardia, Kanti V., John T. Kent, and Charles C. Taylor. *Multivariate analysis*. Vol. 88. John Wiley & Sons, 2024.

Tipping, Michael E., and Christopher M. Bishop. "Probabilistic principal component analysis." *Journal of the Royal Statistical Society Series B: Statistical Methodology* 61.3 (1999): 611-622.