

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE POTÊNCIA-TÉRMICA DOS RADICAIS ENVOLVIDOS NA DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DA MOLÉCULA DO DIBORANO

Luana V.A. Santos^{1*}; Pedro L.L. Santos²; Pedro L.S. Silva³; José B.M. Neto⁴; *Rafaela G. Faustinos*; Anna B.V. Pavão⁶; Raquel M.T. Fernandes⁷; Alamgir Khan⁸.

¹*Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

²*Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

³*Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

⁴*Pós-graduando em engenharia aeroespacial, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

⁵*Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapecuru-Mirim – Maranhão, Brasil. rafaela.faustino27@gmail.com*

⁶*Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

⁷*Departamento de Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

⁸*Departamento de Química, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.*

luana.v.santos02@gmail.com^{*};

Resumo

O trabalho foca nas propriedades termodinâmicas do diborano, calculando a variação de Entalpia, energia livre de Gibbs, Entropia e Capacidades calorífica a volume constante em temperaturas de 5K a 2000K. Usando os programas Gaussian View 6 e Gaussian 09w, foi possível modelar as moléculas e comparar o desempenho do Hidreto de borano com combustíveis tradicionais. Embora o B₂H₆ seja negligenciado por sua toxicidade e instabilidade, os dados indicam que ele pode ser estável em condições controladas e oferecer maior energia por massa em relação a outros combustíveis.

Palavras-Chave: Combustíveis, foguete, aeroespacial, termodinâmica.

Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias de propulsão tem sido fundamental para a exploração espacial, demandando a busca contínua por combustíveis com maior densidade energética e eficiência. Nesse contexto, o B₂H₆ emergiu como uma das alternativas mais promissoras. Este composto, um hidreto de boro, foi amplamente estudado nas décadas de 1950 e 1960 por suas propriedades energéticas, mas sua alta toxicidade e instabilidade levaram ao abandono de seu uso em larga escala. No entanto, com os avanços nas tecnologias de simulação e controle de combustíveis, o interesse no diborano foi renovado, especialmente devido à sua capacidade de armazenar energia em uma massa molecular relativamente baixa.

A literatura científica destaca o potencial do Hidreto de borano como combustível de foguetes devido à sua densidade energética significativamente maior do que outros combustíveis convencionais, como o hidrogênio líquido. La Marche *et al.* (1991) apontaram que o diborano tem uma capacidade de liberar o dobro da energia em comparação com hidrocarbonetos, o que pode resultar em foguetes mais leves e eficientes. Estudos posteriores de Kara *et al.* (2020) reafirmaram que, apesar da toxicidade e reatividade do composto, ele continua sendo um candidato atraente para aplicações espaciais, sobretudo com o desenvolvimento de novas técnicas de armazenamento seguro. Além das contribuições pioneiras de Herbert C. Brown na compreensão das propriedades dos compostos de boro forneceram uma base sólida para o estudo de suas aplicações em propulsão espacial. Seu trabalho explorou as interações químicas e a reatividade do hidreto de borano, promovendo uma melhor compreensão de como esses compostos podem ser manipulados para maximizar sua eficiência energética. Outro estudo importante, realizado por L.D Betowski e Mark Enlow (2003), que investigou a afinidade experimental de prótons do diborano (B_2H_6), combustão e suas propriedades redutoras, tornando-o especialmente relevante para sistemas de propulsão que exigem combustão rápida e eficiente.

A relevância deste estudo está relacionada à crescente demanda por combustíveis mais eficientes na exploração espacial. O B_2H_6 , devido à sua alta densidade de energia, oferece uma oportunidade única de melhorar o desempenho de foguetes, possibilitando maiores velocidades e menores volumes de combustível transportado. Em comparação com combustíveis tradicionais, como o hidrogênio líquido, o diborano requer uma quantidade significativamente menor para gerar a mesma energia, tornando-o atrativo para missões espaciais de longa duração.

Além disso, a utilização de simulações computacionais avançadas, como a (DFT), permite uma análise detalhada do comportamento do B_2H_6 em condições de alta temperatura e pressão. Essas simulações são essenciais para prever o desempenho do combustível sem os riscos associados aos testes experimentais. Assim, a compreensão teórica das propriedades termodinâmicas e cinéticas desse Hidreto de boro pode auxiliar no desenvolvimento de novos propelentes, tornando o estudo altamente relevante para a indústria aeroespacial.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações hipotéticas de combustão do diborano visando compreender seu desempenho como combustível de foguete. Serão utilizados métodos de simulação computacional, baseados no DFT com função de base B3LYP/cc-pVDZ, para calcular propriedades como Entalpia de formação, energia livre de Gibbs formação, Entropia de formação e Capacidade calorífica. A análise será realizada em uma faixa de temperatura de 5K a 2000K, permitindo uma avaliação abrangente das propriedades do B_2H_6 em diferentes condições. A escolha do como foco deste estudo justifica-se por suas propriedades energéticas superiores, que o colocam como um candidato promissor para combustíveis de foguetes. Embora o composto tenha sido descartado em aplicações práticas no passado devido à sua toxicidade, o avanço nas tecnologias de manipulação e controle de combustíveis oferece a possibilidade de sua utilização em sistemas de propulsão modernos. Adicionalmente, o uso de simulações computacionais para prever o comportamento termodinâmico do diborano reduz significativamente os riscos e custos associados a testes experimentais, fazendo deste estudo uma abordagem eficiente para compreender o potencial desse combustível em futuras missões espaciais.

Material e Métodos

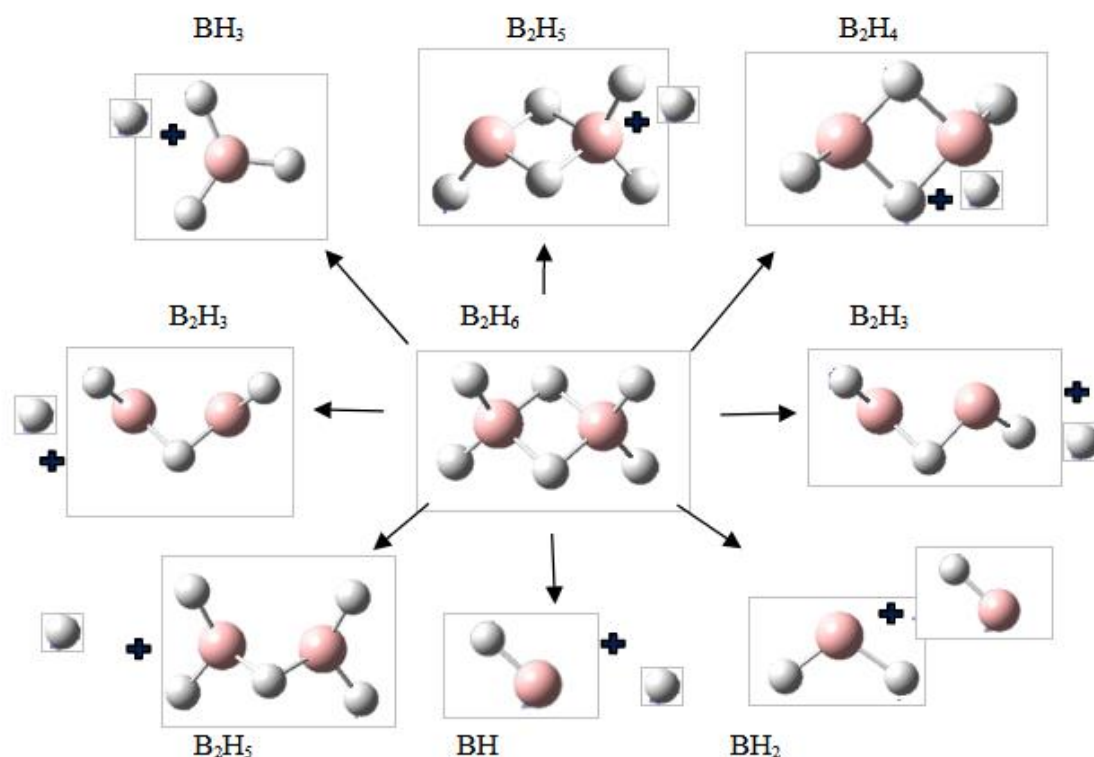
A pesquisa foi desenvolvida com base em simulações computacionais, utilizando o software Gaussian 09w para realizar os cálculos das propriedades moleculares. O GaussView 6 foi aplicado para visualizar e modelar as geometrias moleculares das substâncias estudadas para garantir resultados precisos, adotamos o método de Density Functional Theory (DFT)

Becke, A. D. (1993), B3LYP com a função de base cc-pVDZ, reconhecida por sua eficácia em estudos moleculares. As temperaturas estudadas variaram entre 5K e 2000K, permitindo a simulação de diferentes condições de combustão e decomposição térmica.

O foco principal foi na molécula de hidreto de borano e suas variações, como B_2H_5 , B_2H_4 , BH_2 , entre outras. Cada uma dessas moléculas foi otimizada em termos de sua geometria antes de analisarmos suas propriedades termodinâmicas, como a variação de Entalpia, energia livre de Gibbs, Entropia e Capacidades caloríficas. E a partir disso, os cálculos foram realizados em um computador com processador Intel Core i3 de décima primeira geração, 8GB de RAM e placa gráfica Intel UHD Graphics Xe G4 48EUs. Embora essa configuração seja modesta, ela foi adequada para realizar os cálculos necessários, com tempos de processamento entre 10 e 20 minutos por molécula. Todos os resultados obtidos foram organizados em planilhas no Excel, o que facilitou a comparação entre os diferentes dados.

Primeiramente, as geometrias moleculares foram otimizadas para garantir que estivessem em seu estado mais estável. Em seguida, foram realizadas análises de frequência para calcular as propriedades termodinâmicas nas diferentes temperaturas, com isso permitiu observar comportamentos relevantes, como a diminuição da Entalpia e o aumento da espontaneidade das reações a temperaturas mais altas, especialmente a 2000K.

Figura 1: Decomposição térmica da molécula do *Hidreto de Borano*.



Todos os cálculos seguiram as normas do Sistema Internacional de Unidades (SI), garantindo a padronização das unidades de medida e dos símbolos utilizados. Embora este estudo tenha se concentrado em simulações teóricas, ele fornece informações importantes que podem ser aplicadas em pesquisas experimentais, especialmente no desenvolvimento de combustíveis para a indústria aeroespacial.

Resultados e Discussão

A análise da Entalpia para as diferentes moléculas envolvidas (Tabela 1) indica que, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um aumento na liberação de calor, o que caracteriza o comportamento exotérmico dessas moléculas. Este comportamento é esperado, uma vez que a Entalpia, uma medida da energia interna mais o trabalho necessário para manter o volume constante, tende a diminuir à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno reflete a tendência de dissipação de energia calorífica em sistemas exotérmicos. Num alguns casos a maior liberação de calor a 2000 K foram observados, aonde para a molécula de diborano (B_2H_6) foi notado o valor de -135,047 J/mol a 298K. Esses resultados são consistentes com os estudos teóricos e experimentais de combustíveis para foguetes, onde a tendência é que a temperatura mais elevada provoque uma decomposição mais completa e liberação de energia. Segundo Huff et al. (1949), combustíveis contendo boro, como o diborano, são conhecidos por suas propriedades altamente energéticas, liberando grandes quantidades de calor durante a combustão.

Tabela 1: Diferença de Entalpia em J/mol

	5K	298K	500K	1000K	1500K	2000K
B_2H_6	-130,37	-135,05	-135,03	-134,98	-134,91	-134,83
B_2H_5	-133,38	-133,37	-133,36	-133,31	-133,25	-133,18
B_2H_4	-131,95	-131,94	-131,93	-131,89	-131,84	-131,78
B_2H_3	-130,37	-130,35	-130,34	-130,30	-130,26	-130,21
BH_2	-65,78	-65,77	-65,76	-65,74	-65,72	-65,70
BH	-64,17	-64,16	-63,97	-64,14	-64,13	-64,11
B_2H_5	-133,41	-133,40	-133,38	-133,33	-133,27	-133,20
B_2H_3	-130,37	-130,35	-130,34	-130,30	-130,26	-130,21
BH_3	-67,46	-67,45	-67,44	-67,42	-67,39	-67,35
BH_3	-67,46	-67,45	-67,44	-67,42	-67,39	-67,35

Fonte: Autor

Tabela 2: Diferença de Energia Livre de Gibbs em J/mol

	5K	298K	500K	1000K	1500K	2000K
B_2H_6	-135,06	-135,12	-135,17	-135,33	-134,22	-135,73
B_2H_5	-133,38	-133,44	-133,50	-133,65	-132,55	-134,04
B_2H_4	-131,96	-132,01	-132,06	-132,21	-131,11	-132,56
B_2H_3	-130,37	-130,42	-130,47	-130,62	-129,53	-130,96
BH_2	-65,78	-65,83	-65,87	-65,98	-65,48	-66,24
BH	-64,17	-64,21	-64,25	-64,35	-63,83	-64,56
B_2H_5	-133,41	-133,47	-133,53	-133,69	-132,60	-134,09
B_2H_3	-130,37	-130,42	-130,47	-130,62	-129,53	-130,96
BH_3	-67,46	-67,51	-67,55	-67,67	-67,16	-67,95
BH_3	-67,46	-67,51	-67,55	-67,67	-67,16	-67,95

Fonte: Autor

A energia livre de Gibbs é a energia que um processo tem para realizar trabalho útil em condições de temperatura e pressão constantes e é crucial para determinar a espontaneidade de uma reação. A análise dos dados da Tabela 2, observa-se valores negativos de energia livre de Gibbs para todas as moléculas com aumento na temperatura. Esses valores se indicam que a decomposição dessas moléculas é termodinamicamente favorável tanto nas temperaturas baixas quanto as temperaturas altas.

Comparando esses resultados com a literatura, podemos observar que os valores obtidos estão de acordo com os estudos de La Marche *et al.* (1991), que investigaram a estabilidade de hidretos de boro em sistemas de propulsão de foguetes, destacando que essas moléculas tendem a se estabilizar em temperaturas elevadas. A variação observada nas diferentes moléculas, especialmente para B_2H_6 , é consistente com a sua alta energia armazenada e seu potencial como propelente.

A Entropia, que mede o grau de desordem de um sistema, aumentou com o incremento da temperatura, como mostrado na Tabela 3. A molécula de B_2H_6 , por exemplo, apresentou um aumento significativo de Entropia, passando de 98,742 J/mol a 5 K para 464,529 J/mol a 2000 K. Esse comportamento é esperado, uma vez que o aumento de temperatura geralmente leva a uma maior agitação molecular, resultando em um sistema mais desordenado.

Moléculas mais simples, como BH e BH_2 , apresentaram menores aumentos na Entropia em comparação com moléculas mais complexas, como B_2H_6 , o que está alinhado

com as expectativas teóricas. Essa tendência é confirmada por estudos de Huff *et al.* (1949), que mostraram que moléculas com maior massa molecular ou mais complexidade estrutural tendem a exibir maiores variações de Entropia com o aumento da temperatura.

A capacidade calorífica a volume constante (C_v) é uma medida da quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de uma substância em um volume fixo. Como esperado, a C_v aumenta com o incremento da temperatura para todas as moléculas estudadas (Tabela 4). Por exemplo, a molécula de B_2H_6 apresentou um aumento de C_v de 24,945 J/mol a 5 K para 158,323 J/mol a 2000 K. Esse comportamento pode ser explicado pela maior energia vibracional nas moléculas em temperaturas mais altas, o que exige mais energia térmica para aumentar a temperatura do sistema. O aumento observado na C_v das moléculas complexas, como B_2H_6 , reflete a maior energia interna associada a essas estruturas. O comportamento é consistente com os dados da literatura sobre a termodinâmica de combustíveis contendo boro, que requerem maior energia em altas temperaturas para manter suas estruturas moleculares intactas.

Tabela 3: Diferença de Entropia J/mol.

	5K	298K	500K	1000K	1500K	2000K
B_2H_6	98,74	242,76	281,45	358,65	417,97	464,53
B_2H_5	102,05	245,40	282,58	352,59	404,84	445,47
B_2H_4	91,15	232,40	265,79	326,77	371,42	405,90
B_2H_3	93,59	237,77	268,47	321,78	358,95	387,28
BH_2	63,75	200,13	218,99	247,91	267,58	282,65
BH	53,08	172,03	187,18	208,58	222,25	232,38
B_2H_5	103,28	259,38	297,61	369,45	421,96	462,64
B_2H_3	93,59	237,79	268,50	321,82	358,99	387,32
BH_3	66,92	203,47	224,10	260,66	287,57	308,64
BH_3	66,92	203,47	224,10	260,66	287,57	308,64

Fonte: Autor

Tabela 4: Diferença de Calor específico volume constante em J/mol.

	5K	298K	500K	1000K	1500K	2000K
B_2H_6	24,95	47,31	79,19	126,52	148,09	158,32
B_2H_5	24,95	46,65	73,51	111,42	128,59	136,73
B_2H_4	24,95	42,18	64,06	94,64	108,14	114,52
B_2H_3	24,95	43,70	58,48	78,44	87,74	92,30
BH_2	24,95	26,63	29,89	37,61	42,65	45,32
BH	20,79	20,80	21,25	24,32	26,37	27,41
B_2H_5	24,95	54,08	77,84	112,56	128,88	136,80
B_2H_3	24,95	43,71	58,50	78,44	87,74	92,30
BH_3	24,95	27,82	36,20	53,23	62,46	67,11
BH_3	24,95	27,82	36,20	53,23	62,46	67,11

Fonte: Autor

Nos trabalhos de Estudos de La Marche *et al.* (1991) e Huff *et al.* (1949) indicam que o diborano e outros hidretos de boro exibem alta estabilidade em temperaturas elevadas e são altamente energéticos, liberando grandes quantidades de calor e apresentando alta eficiência em sistemas de combustão de foguetes. Além disso, a estabilidade termodinâmica a temperaturas elevadas e a espontaneidade das reações hipotéticas de combustão confirmam que o B_2H_6 é um candidato promissor para uso como propelente em tecnologias espaciais.

Conclusões

A aplicação do método de Densidade Funcional (DFT) com a função de base B3LYP/cc-pVTZ mostrou uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis na literatura, particularmente para a molécula de B_2H_6 .

A comparação dos dados computacionais e literatura mostrou que, mesmo com pequenas discrepâncias, especialmente em temperaturas mais altas, a metodologia empregada oferece resultados consistentes e confiáveis. As simulações termodinâmicas possibilitaram a avaliação da espontaneidade, da absorção e liberação de calor, bem como da desordem relacionada a diversas reações de dissociação da molécula de diborano.

Concluimos, assim, que o hidreto de borano é uma opção viável para estudos futuros em propulsão aeroespacial, e os resultados obtidos podem orientar o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes. O sucesso dos métodos que empregamos reforça a validade de nossa abordagem teórica para a determinação desses parâmetros.

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

AGÊNCIA DE SUBSTÂNCIAS TÓXICAS E DOENÇAS REGISTRO (ATSDR). Gerenciando Incidentes com Materiais Perigosos. Volume III – Diretrizes de Manejo Médico para Doenças Agudas Exposições químicas: Diborano. Atlanta, GA: Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos EUA, Serviço de Saúde Pública, 2002.

Becke, A. D. (1993). "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange." *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652.

Davenport, Derek A.. "Herbert Charles Brown". *Enciclopédia Britânica*, 19 de fevereiro de 2024, <https://www.britannica.com/biography/Herbert-C-Brown>. Acessado em 29 de fevereiro de 2024.

Gaussiano 09, Revisão A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman e D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

GaussView, Versão 6, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Missão Shawnee, KS, 2016.

L.D Betowski, Mark Enlow, A high-level calculation of the proton affinity of diborane, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Volume 638, Issues 1–3, 2003, Pages 189-195, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00582-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00582-7).

P.H. LA MARCHE, G.R. WALTON, E.D. PERRY, D.M. MANOS, M. LEONARD, G.J. GETTELFINGER, H.F. DYLLA, H.L. BUSH, THE DIBORANE GAS INJECTION AND EXHAUST SYSTEM FOR THE TOKAMAK FUSION TEST REACTOR**This work funded by the United States Department of Energy, Contract No. DE-AC02-CHO3076., Editor(s): B.E. KEEN, M. HUGUET, R. HEMSWORTH, *Fusion Technology* 1990, Elsevier, 1991, Pages 341-345, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-88508-1.50051-7>.

Ozan Kara, Hakkı Karakaş, M. Arif Karabeyoğlu, Hybrid rockets with mixed N₂O/CO₂ oxidizers for Mars Ascent Vehicles, *Acta Astronautica*, Volume 175, 2020, Pages 254-267, <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.05.060>.