



Uema
UNIVERSIDADE ESTADUAL
DO MARANHÃO



PPGEA
Programa de
Pós-Graduação em
Engenharia Aeroespacial
UEMA



RNA
Mestrado em Rede - Nordeste

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL
REDE NORDESTE AEROESPACIAL (RNA)
MESTRADO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

LIANGELA AROUCHE FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS
NAS REAÇÕES DE COMBUSTÃO DO DIBORANO COMO COMBUSTÍVEL DE
FOGUETE**

São Luís - MA

2024

LIANGELA AROUCHE FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS
NAS REAÇÕES DE COMBUSTÃO DE DIBORANO COMO COMBUSTÍVEL DE
FOGUETE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestra em Engenharia Aeroespacial.

Orientador: Prof. Dr. Alamgir Khan.

São Luís - MA

2024

F383e

Ferreira, Liangela Arouche.

Estudo teórico das propriedades termodinâmicas e cinéticas nas reações de combustão do diborano como combustível de foguete / Liangela Arouche Ferreira. – São Luís, 2024.

67 f. il. ; color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) - Universidade Estadual do Maranhão, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Alamgir Khan.

1. Propelentes. 2. Diborano. 3. Reações Isodésmicas. 4. Combustíveis Aeroespaciais. 5. Formalismo DFT. I. Título.

CDU: 629.76:544.332.3

Elaborado por Giselle Frazão Tavares - CRB 13/665
Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca Central - Uema

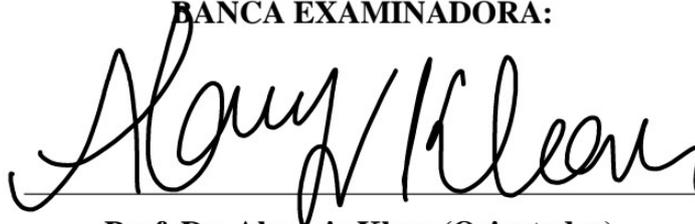
LIANGELA AROUCHE FERREIRA

**ESTUDO TÉORICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS
NAS REAÇÕES DE COMBUSTÃO DE DIBORANO COMO COMBUSTÍVEL DE
FOGUETE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão como parte dos requisitos obrigatórios para obtenção do grau de Mestra em Engenharia Aeroespacial.

Aprovado em: 18/12/ 2023.

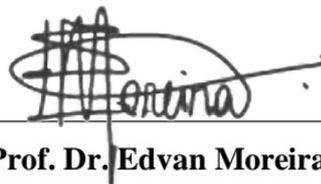
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Alamgir Khan (Orientador)

Doutor em Química

Universidade Estadual do Maranhão (UEMA)



Prof. Dr. Edvan Moreira

Doutor em Física

Universidade Estadual do Maranhão (UEMA)



Prof.ª Dr.ª Felix Silva Costa

Doutor em Matemática Aplicada

Universidade Estadual do Maranhão (UEMA)

RESUMO

Efetuu-se um estudo acerca das propriedades termodinâmicas e cinéticas nas reações de combustão do diborano como combustível de foguete. Para tanto, objetiva compreender as características e propriedades termodinâmicas e cinéticas da decomposição térmica das matérias de alta energia em busca de desenvolver um mecanismo das reações químicas de combustão. Do ponto de vista metodológico, foi realizada a geometrização das moléculas foram modeladas usando a programa Gaussian9, considerando as ligações de cada molécula de interesse B-B, B-H, B-O, O-O, H-H, O-H, mencionadas nas reações isódsmicas. Evidencia-se que as otimizações das moléculas de equilíbrio no estado fundamental, foram realizadas usando o modelo B3LYP funcional de DFT para as geometrias das moléculas. Afirma-se que os cálculos das reações foram computados em temperaturas distintas de 100K, 298K, 500K e 1000K, assim foi possível extrair do arquivo de saída do Gaussian, as propriedades termodinâmicas tais como Variação de entalpia, Energia Livre de Gibbs, e Constante de equilíbrio. As constantes de equilíbrio K_{eq} , foram computadas a partir das propriedades termodinâmicas dos reagentes e produtos em função da temperatura, e a variação de entalpia (ΔH), foram calculadas tomando como base a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes. Reforça que na Teoria do funcional da densidade (B3LYP) foi utilizado o conjunto de base cc-pVTZ (Tripla Zeta) para determinar a entalpia de formação das espécies neutras e críticas na decomposição térmica. A apresentação dos dados computacionais das geometrias moleculares foi apresentada nas formas de tabelas e gráficos. Concluiu-se que a técnica de reação isodésmicas tem muito sucesso em determinar os tipos de reações de combustão, e nos ajudou a esclarecer quais das reações estão envolvidas na absorção do calor produzido durante o processo. Observou-se que as reações I, II e III são reações com alto valor da variação da energia de Gibbs (negativa) e que liberam alta valor de energia para o meio.

Palavras-chave: Propelentes. Diborano. Reações Isodésmicas. Combustíveis Aeroespaciais. DFT.

ABSTRACT

A study was carried out on the thermodynamic and kinetic properties of the combustion reactions of diborane as rocket fuel. To this end, it aims to understand the characteristics and thermodynamic and kinetic properties of the thermal decomposition of high energy materials in order to develop a mechanism of chemical combustion reactions. From the methodological point of view, the geometrization of the molecules was modeled using the Gaussian9 software, considering the bonds of each molecule of interest B-B, B-H, B-O, O-O, H-H, O-H, mentioned in the isodesmic reactions. It is evident that the optimizations of the equilibrium molecules in the ground state were performed using the functional B3LYP model of DFT for the geometries of the molecules. It is stated that the calculations of the reactions were computed at different temperatures of 100K, 298K, 500K, and 1000K, thus it was possible to extract from the Gaussian output file, the thermodynamic properties such as enthalpy variation, Gibbs free energy, and equilibrium constant. The equilibrium constants K_{eq} were computed from the thermodynamic properties of the reactants and products as a function of temperature, and the enthalpy variation (ΔH) was calculated based on the difference between the enthalpies of the products and reactants. It reinforces that in the Density Functional Theory (B3LYP) the base set cc-pVTZ (Triple Zeta) was used to determine the enthalpy of formation of neutral and critical species in thermal decomposition. The presentation of the computational data of the molecular geometries was presented in the form of tables and graphs. It was concluded that the isodesmic reaction technique is very successful in determining the types of combustion reactions, and helped us to clarify which of the reactions are involved in the absorption of the heat produced during the process. It was observed that reactions I, II and III are reactions with a high value of the Gibbs energy variation (negative) and that release a high value of energy to the medium.

Keywords: Propellants. Diborane. Isodesmic Reactions. Aerospace Fuels. DFT Formalism.

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Varição de energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de entropia
Atm	Pressão atmosférica
C _p	Calor específico a pressão
C _v	Calor específico a volume constante
DFT	Teoria do funcional da densidade
H	Entalpia
J	Joule
K	Kelvin
Kcal	Quilocaloria
K _{eq}	Constante de equilíbrio
Kj	Quilojoule
OMF	Teoria dos Orbitais moleculares de fronteira
Q	Coefficiente reacional
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
U	Energia interna
V	Volume

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura molecular do Diborano	22
Figura 2 - Mecanismo das reações Isodésmicas	55

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Análise da Variação de Entalpia das Reações I a VI nas temperaturas de 100K a 1000K	36
Gráfico 2 - Análise da Variação de Entalpia das VII a XII Reações nas temperaturas de 100K a 1000K.....	36
Gráfico 3 - Análise da Variação de Entalpia das Reações XIII A XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.....	37
Gráfico 4 - Análise da Variação de Entropia das Reações I a V nas temperaturas de 100K a 1000K.	39
Gráfico 5 - Análise da Variação de Entropia das Reações de IV a XI nas temperaturas de 100K a 1000K.....	40
Gráfico 6 - Análise da Variação de Entropia das Reações de XII a XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.....	40
Gráfico 7 – Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações de I a VII nas temperaturas de 100K a 1000K.	43
Gráfico 8 - Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações de VIII a XII temperaturas de 100K a 1000K.	43
Gráfico 9 - Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações XIII a XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.	44
Gráfico 10 - Análise da decomposição térmica nas temperaturas de 100K a 298K.....	49
Gráfico 11 - Análise da decomposição térmica nas temperaturas de 100K a 1000K.....	50

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Decomposição térmica do diborano.....	48
Quadro 2 – Estrutura Molécular do B_2O_3	57
Quadro 3 - Estrutura Molécular do B_2H_6	57
Quadro 4 - Estrutura Molécular do BH_3	57
Quadro 5 - Estrutura Molécular do BH_3O	58
Quadro 6 - Estrutura Molécular do OH.....	58
Quadro 7 - Estrutura Molécular do H_2O	58
Quadro 8 - Estrutura Molécular do BH_2	59
Quadro 9 - Estrutura Molécular do O_2	59
Quadro 10 - Estrutura Molécular do B_2H_6O	59
Quadro 11 - Estrutura Molécular do HO_2	60
Quadro 12 - Estrutura Molécular do H_2O_2	60
Quadro 13 - Estrutura Molécular do H_2	60
Quadro 14 - Estrutura Molécular do BH_2O_2	61
Quadro 15 - Estrutura Molécular do HBOH.....	61
Quadro 16 - Estrutura Molécular do OOH.....	61
Quadro 17 - Estrutura Molécular do BO.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição das Reações isodésmicas utilizadas neste estudo.....	33
Tabela 2 – Análise da Variação de Entalpia das reações em temperaturas de 100K a 1000K	34
Tabela 3 – Análise da variação de Entropia das reações em temperaturas de 100K a 1000K	38
Tabela 4 – Análise da Variação de Energia Livre de Gibbs em temperaturas de 100K a 1000K	42
Tabela 5 – Análise da constante de Taxa das reações em temperaturas de 100K a 1000K	45
Tabela 6 - Análise da decomposição térmica da molécula do diborano	48
Tabela 7 - Calor específico a volume constante das moléculas das reações isodésmicas.	51
Tabela 8 -Calor específico a pressão constante das moléculas das reações isodésmicas	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Propulsão em foguetes	16
2.2 Propelentes	16
2.3 Propelentes Sólidos	17
2.4 Propelentes Sólidos de Dupla Base	18
2.5 Propelentes Sólidos Compostos	18
2.6 Propelentes Líquidos	18
2.7 Propelentes Químicos	19
2.8 Propelentes Híbridos	19
2.9 Características desejadas nos propelentes	20
2.10 Uso do elemento boro e do elemento diborano como aditivo para propelentes	20
2.10.1 Boro	20
2.10.2 Diborano	21
2.11 Teoria Computacional	23
2.11.1 Teoria do Funcional da Densidade	23
2.11.2 Funções de base	24
2.11.3 Funções de bases gaussianas.....	25
2.11.4 Classificação quanto ao número de funções	26
2.12 Reações Isodésmicas	27
2.13 Propriedades Termodinâmicas	27
2.13.1 Termodinâmica	27
2.13.2 Termoquímica	28
2.13.4 Variação de entalpia.....	28
2.13.5 Variação de energia livre de Gibbs.....	29
2.14 Cinética Química	30
2.14.1 Mecanismo de Reações.....	30
2.14.2 Orbitais moleculares de fronteiras	30
3 METODOLOGIA	31
3.1 Otimização das Geometrias	31
3.1.1 Gaussian.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

4.1 Discussões acerca das grandezas Termodinâmicas.....	34
4.1.1 Variação de entalpia ΔH	34
4.1.2 Variação de Entropia ΔS	37
4.1.3 Energia livre de Gibbs ΔG	41
4.1.4 Constante de taxa	44
4.1.5 Decomposição Térmica do Diborano	46
4.1.6 Relação de calor específico a volume constante (C_v) e calor específico a pressão constante (C_p), das moléculas das relações isodésmicas	50
4.2 Mecanismos das reações.....	55
4.2.1 Teoria dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO	56
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Os motores de foguetes caracterizam-se por ser motores independentes, não necessitam de ar do meio ambiente para ter um bom desempenho em suas operações. Este dispositivo vem sendo utilizado em diversas aplicações tanto militares como por exemplo mísseis de guerra, quanto civis na exploração do espaço, sendo aplicados para o lançamento de satélites que, quando orbitam a Terra, possibilitam o funcionamento do sistema de telecomunicações e sensoriamento remoto (MARTENSSON, 2008).

A propulsão nesses dispositivos é gerada pela ejeção de uma massa existente no veículo, chamada propelente, propelente é um composto químico do qual uma reação exotérmica de combustão produz um empuxo no motor de foguete que consiste num agente oxidante e um combustível. Ao combinar-se com o oxigênio o combustível queima liberando calor e gás para gerar a propulsão. Outrora o oxidante é a substância que libera o oxigênio para fundir-se com o combustível, a combinação desses elementos combustível e oxidante denomina-se proporção de mistura (JONKER, 2014).

Existem diversos tipos de motores de foguetes, logo há uma diversidade de propelentes que são específicos para cada modelo de motor, notadamente com relação ao propelente ou fonte de energia disponível é possível fazer uma primeira classificação em que os mais utilizados são líquidos, sólidos e híbridos. Os propelentes líquidos apresentam-se com custos elevados para o seu desenvolvimento e fabricação, os propulsores sólidos caracterizam-se por serem propelentes simples, com menores custos para o seu desenvolvimento outrora apresentam-se com alta periculosidade pois há risco de explosão no momento de ignição, caso haja qualquer imperfeição no grão do propelente, e sobre os propelentes híbridos caracterizam-se por utilizar um composto na fase líquida e outra na fase sólida apresentando características intermediárias aos motores a propelente sólido e líquido (CHEHROUDI, 2010).

Uma substância que vem se destacando como aditivo para propelente, é o composto hidreto de boro. Pesquisas que datam de 1947 trouxeram há tona, a relevância da utilização do diborano como combustível aeroespacial. Isso porque este composto apresenta boas propriedades como o seu manuseio, armazenamento, ignição, qualidades de combustão, ponto de ebulição, por obter resistência mecânica e resistência à corrosão servem para fabricar turbinas, injetores, e reatores que operam em alta temperatura. Além de funcionar como aditivo de combustível sólido, por sinal, essencial para foguetes; já que funcionam como propulsores, devido ao baixo peso molecular (HERMAN KRIER, 1998).

A partir desses comentários acerca da importância do diborano como aditivo para

combustíveis promissores, no que tange às pesquisas na área aeroespacial que este trabalho surge.

A escolha por um bom propelente é muito importante para o projeto de um motor de foguete, com alto desempenho, alto impulso específico, e taxa de queima previsível são características importantes e que são sempre desejadas na escolha de um combustível aeroespacial. Uma vez que esse conjunto de características é resultado das energias químicas de uma molécula, e para compreensão precisar-se de estudos termoquímicos e parâmetros termodinâmicos. Assim problematiza-se: quais as principais propriedades termodinâmicas e cinéticas podem ser consideradas propícias para as reações de combustão do diborano como combustível de foguetes?

Nesta perspectiva, objetiva-se com o presente estudo aplicar as reações do tipo isódsmicas para obter propriedades e parâmetros termodinâmicos e cinéticos, por fim este estudo busca desenvolver um mecanismo das reações químicas de combustão para que seja possível conhecer o caminho pela qual a reação se processa, e descrever as várias etapas pelas quais os reagentes passam até chegar ao produto final, considerando isso, a presente pesquisa será norteadada nos seguintes objetivos específicos: a) Aplicar as reações tipo isodésmicas para compreender as propriedades termodinâmicas e cinéticas; b) Determinar as propriedades termoquímicas e ligações de energias da decomposição das várias estruturas das matérias de altas energias usando o método da Teoria do Funcional da Densidade DFT; c) Determinar as diferenças de energias dos orbitais moleculares de fronteiras LUMO-HOMO; d) Compreender e desenvolver os mecanismos das reações de combustão. Neste estudo foram modeladas as reações isodésmicas de combustão usando software computacional Gaussian. As simulações computacionais foram realizadas utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) para a otimizar das moléculas estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propulsão em foguetes

Entende-se por propulsão como um ato de modificar o movimento de um corpo, cujos sistemas propulsivos remetem às forças que alteram a direção ou intensidade da velocidade de um corpo, estando em movimento ou em repouso (SUTTON, 2017). A propulsão a jato pode ser classificada a partir de motores cinéticos e motores de foguetes, onde o primeiro é utilizado para propulsão na atmosfera e o segundo realiza a propulsão dentro do próprio dispositivo que se move; sendo que este será classificado segundo a fonte de energia que utilizam (MAGGI, 2009).

Os sistemas de propulsão em foguete são classificados a partir de parâmetros que vão desde a fonte de energia; que pode ser química, nuclear ou solar; função básica; que é o estágio de propulsão, sustentação, controle de altitude, estação de órbita; o tipo de aeronave; tamanho; tipo de propelente; tipo de construção e número de unidades de propulsão do foguete (EL-SAYED, 2016).

É de suma relevância conhecer as substâncias que podem alterar a propulsão de um foguete, principalmente quando o assunto é velocidade, segurança e o sucesso de uma pesquisa. Seja ela como ferramenta didática, para conhecer, por exemplo, como funciona um minifoguete; seja ela para estudos abrangentes, como uma viagem para outros planetas. Na atualidade existem várias missões que são realizadas pelos foguetes desde observação da terra, estudo do clima espacial, voo de formação de satélites para posicionamento global, fornecer serviço de telecomunicações e de exploração espacial no espaço profundo. Contudo, para que o sucesso de uma pesquisa funcione com eficácia, elas devem considerar o combustível a ser adotado (EL-SAYED, 2016).

Logo, quando o assunto requer alto investimento, preocupação com meio ambiente e segurança pública, é essencial além de conhecimentos específicos acerca dos tipos de combustíveis a serem usados, à combinação destes a outros elementos químicos, de forma que resultem em propelentes compatíveis à determinada pesquisa e para tanto, para determinado foguete (MISHRA 2017).

2.2 Propelentes

Propelente é uma combinação de compostos químicos que ao longo de sua queima

gera gases e energia capazes de propelir artefatos como mísseis e foguetes, para obter-se uma boa confiabilidade suas propriedades devem possuir alto poder de calor por unidade de peso, alta velocidade de combustão, baixo volume específico, estabilidade para o transporte e armazenamento (DAVENAS, 2003).

2.3 Propelentes Sólidos

Propelente sólido é uma mistura de compostos redutores combustíveis e oxidantes que, ao serem injetados, queimam de maneira homogênea, contínua e controlada, formando nas altas temperaturas moléculas de baixa massa molecular (DAVENAS, 2003).

Conceitua-se propelente sólido como uma mistura complexa e estável de compostos oxidantes e redutores, em que propelente está contido em uma câmara de combustão e cuja câmara consiste em um vaso de pressão que é projetado para suportar as elevadas pressões geradas pelos gases oriundos da combustão do propelente (MANSON, 2019).

O foguete a propelente sólido funciona como uma espécie de vaso de pressão de saída única que tem em seu interior um bloco sólido composto e quando ocorre a ignição exotérmica entre o combustível e o oxidante gera um gás que se acumula no vaso de pressão, ocasionando em uma energia que movimenta o motor e aciona o foguete (LENGELLÉ, 2002).

Os propelentes sólidos constituem um método eficaz de propulsão, tanto que são utilizados por construtores amadores, quanto podem ser utilizados em aplicações espaciais e militares. Isso porque em um foguete a propelente sólido, é totalmente armazenado dentro da câmara de combustão sob a forma de um ou mais blocos chamados grão. A principal característica de um propelente sólido para motor foguete é a sua simplicidade (MANSON, 2019).

O propelente sólido é fácil de operar e relativamente pequeno, porém de difícil fabricação e manuseio; pois contém produtos tóxicos devido a sua origem e potencial explosivo. (BECKSTEAD, 2006).

Sobre a utilização dos foguetes à base de propelente sólido, eles são muito utilizados em ações militares como uso em mísseis balísticos intercontinentais e como veículos de satélites brasileiros (VLS). Dentre os propelentes sólidos se tem os de dupla base, os de estrutura homogênea e sólidos de estrutura heterogênea, como bem explica (BECKSTEAD, 2006).

2.4 Propelentes Sólidos de Dupla Base

Propelente sólido de dupla base, são propelentes constituídos por (água) H_2O e (Dióxido de carbono) CO_2 , que colaboram na propulsão de foguetes de pequeno e médio calibre (ELGHAFOUR, 2018).

Estes propelentes são mais energéticos que os propelentes de base simples. Isso porque o calor de explosão varia entre 3300 e 5200 J/g, esses propelentes, depois de processados passam a ser usados em foguetes antitanque e mísseis táticos (ELGHAFOUR, 2018).

2.5 Propelentes Sólidos Compostos

Estes tipos de propelentes sólidos são constituídos por três componentes. Uma porção orgânica, rica em carbono e hidrogênio, denominada *binder*, que serve como gerador de gases; um sal inorgânico oxidante, rico em oxigênio, e um auxiliar balístico, normalmente um metal, tendo os sólidos uma micro granulometria bem definida (SCIAMARELI, 2002).

2.6 Propelentes Líquidos

O propelente líquido é formado por tanques onde são armazenados o propelente que será injetado em uma câmara de combustão cujo combustível será aquecido a partir de uma reação química (ZHANG, 2013).

Há também um sistema de alimentação que pode ser feito utilizando uma bomba pressurizadora ou por armazenamento pressurizado. De forma que os gases aquecidos, ao se expandirem, aumentam a pressão da câmara e saem pelo bocal de exaustão.

Os propelentes líquidos apresentam algumas desvantagens. Primeiramente seria um projeto complexo pelo fato de possuir grande número de partes móveis e segundo, porque o valor para o seu desenvolvimento é alto.

Os propelentes líquidos apresentam, no que tange a categoria dos monopropelentes. Dividindo-os em classe dos explosivos, como nitrometano, nitrato de metila, nitroetano, nitrato de etila, nitroetanol, dinitrato de glicol etilênico, óxido de etileno, nitroglicerina, peróxido de hidrogênio; compostos instáveis e misturas sintéticas de oxidante mais combustível (ELLERBROCK, 2006).

Os propulsores a bipropelentes líquidos são relativamente complexos e apresentam custos elevados apesar de serem bem mais fáceis quando o assunto é a sua fabricação; são

perigosos porque podem explodir se o grão propelente apresentar trincas, bolhas ou outras imperfeições (AMRI, 2011).

Os bipropelentes líquidos de caráter orgânico mais usados são os de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos insaturados, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois alifáticos, aminas alifáticas e aromáticas. Já os de caráter inorgânicos os mais importantes seriam o hidrogênio, amoníaco, hidrazina, hidreto de fósforo (PH_3), sulfeto de hidrogênio, litonita (LiNH_2), hidreto de lítio, boro, berílio e silício, além de alguns metais leves no estado puro, em ligas ou em suspensão (CHEHROUDI, 2010).

A escolha do par de propelente a ser utilizado é definida a partir de decisões difíceis, que envolvem, principalmente, o tipo de missão do foguete (SANTOS, 2013).

2.7 Propelentes Químicos

Neste tipo, a propulsão dos foguetes é gerada a partir ligações químicas moleculares de propelentes (combustíveis e oxidantes). Onde a reação química, transforma a energia contida nas ligações químicas das moléculas dos propelentes em energia cinética da matéria ejetada, que pode estar em fase sólida, líquida, gasosa, plasma ou mista; tudo a uma temperatura entre 2.000 e 4.000 °C. Há também a propulsão química, onde o propelente líquido se decompõe na presença de catalisadores cujos gases resultantes são ejetados produzindo empuxo (FREM, 2018).

2.8 Propelentes Híbridos

Propulsores a propelentes híbridos são aqueles que utilizam dois propelentes; um na fase líquida e outro na fase sólida; apresentando uma singularidade; que seriam suas características intermediárias aos motores a propelente sólido e aos bipropelentes líquidos (MAZZETTI, 2016).

Os propelentes híbridos apresentam algumas vantagens e desvantagens. Para vantagens, cita-se a segurança durante a fabricação, operação sem possibilidade de explosão ou detonação; capacidade de reinicialização de empuxo; e custo baixo do sistema. Agora, acerca das desvantagens os propelentes híbridos apresentam instabilidade devido a proporção de mistura variar durante a operação em regime estacionário (KNOX, 2003).

O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2011), ao falar sobre os propulsores híbridos frisa que, no motor, são empregados combustível e oxidante em fases

diferentes. E que o mais comum envolve oxidante líquido e combustível sólido, como nos pares peróxidos de hidrogênio/polietileno, oxigênio líquido/polibutadieno e óxido nitroso/parafina. Ressalta-se que nesse tipo de propulsão, o módulo pode ser reiniciado várias vezes, ou seja, a propulsão híbrida pode utilizar o oxidante armazenado ou utilizar o oxigênio contido no ar atmosférico.

2.9 Características desejadas nos propelentes

Os propelentes possuem diversas propriedades e características, sendo as mais representativas a densidade e a taxa de queima. De forma que, para garantir uma previsão precisa do motor, a densidade do propelente deve ser conhecida (MENKER, 1996).

As características necessárias iriam desde o alto desempenho perpassando por alto impulso específico, alta massa específica, reprodutibilidade nas qualidades da ignição; facilidade de manuseio; longa vida de armazenamento; baixa absorção de umidade; simplicidade, baixo custo, que possam ser propelentes controláveis e com baixa periculosidade de manufatura; outrora cita outras características como controle das impurezas indesejadas; baixo risco técnico; histórico favorável de aplicação; relativa insensibilidade a estímulos energéticos; e gases de exaustão não tóxicos não propício à combustão instantânea (MENKER, 1996).

2.10 Uso do elemento boro e do elemento diborano como aditivo para propelentes

2.10.1 Boro

O boro fora descoberto no início do século XIX, pelos cientistas Joseph Louis- Josef Gay-Lussac e Louis-Jacques Thénard; e pelo cientista britânico Humphry Davy a partir do aquecimento do bórax e do metal potássio. Por mais de cem anos o boro foi tido como um metal de cor marrom. Contudo, ao ser purificado, se mostra de cor Preta lustrosa (LIU-LIN, 2013).

O boro é um elemento químico que possui características de um não-metal, contudo por possuir singularidades, apresenta-se muito diferente dos outros elementos do grupo 13. Como exemplos, tem-se: O B_2O_3 que é um ácido forte; e os hidretos de boro que são gasosos hidrolisam-se e inflamam-se espontaneamente (ISHIHARA, 2007).

Ao contrário de outros elementos, o boro caracteriza-se por combinar com o ar. Contudo, essa união faz com que ele se transforme em um trióxido de boro, espécie de película

fina que impede a continuação da reação com oxigênio (MITANI, 1991).

O boro forma uma classe de compostos chamados de boretos: eles normalmente têm um ponto de fusão mais alto. O boreto de alumínio é considerado exemplo típico de um material duro e com muita resistência ao calor. Já o nitreto de boro assemelha-se ao carbono e apresenta duas variedades alotrópicas: o borazon, resistente a temperaturas bem elevadas e semelhante ao diamante. Já a outra, são os boranos com estrutura molecular muito especial: isso porque tanto os átomos de boro, quanto de hidrogênio se apresentam ligados por mais átomos do que se pode explicar (PANG, 2019).

O boro, com baixa pureza, é obtido com redução de seu óxido B_2O_3 pelo magnésio; sendo que este óxido é obtido pela fusão do ácido bórico, H_3BO_3 que é um ácido fraco, escrito na literatura como $B(OH)_3$, o qual por sua vez, é obtido a partir do bórax. Já o boro puro pode ser obtido através da decomposição térmica de compostos (SERGEY, 2019).

Apesar da obtenção do boro ser bem trabalhosa, percebe-se que a aplicação do mesmo é bem diversificada. Alcançando desde indústrias eletrônica, construção civil e indústria aeroespacial (MARTHIN, 2022).

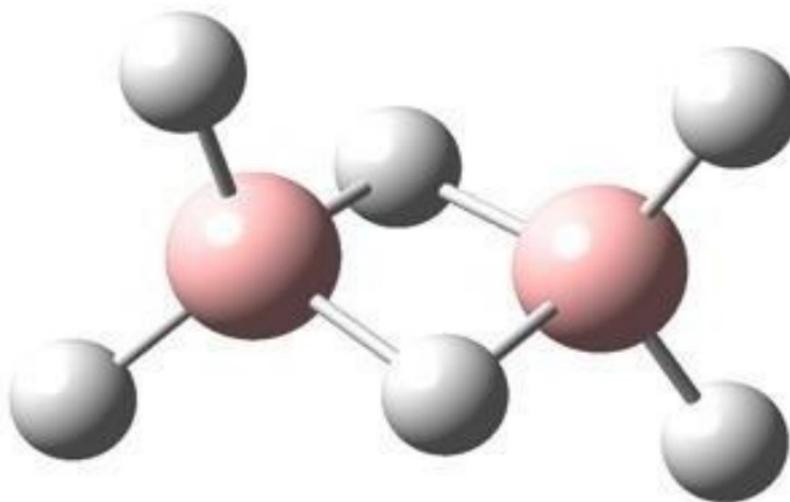
Contudo, mesmo ciente de que o boro e seus compostos são eficazes para aplicação na indústria aeroespacial, cabe ressaltar que devido aos variados tipos de propulsão para foguetes; como propelentes sólidos, líquidos, gasosos, e propelentes híbridos, deve-se pesquisar mais contundente acerca dos combustíveis utilizados na atualidade. Isso porque os explosivos, os oxidantes e os combustíveis metálicos carecem de constantes estudos e aperfeiçoamento (PANG, 2019).

Nessa perspectiva, entram os estudos acerca do composto diborano e a sua utilização como combustível para foguetes.

2.10.2 Diborano

Conhecido como diborano, hidreto de boro, com a fórmula B_2H_6 pertencente ao bloco P, do grupo III da tabela periódica; é um hidreto covalente porque basicamente, a classificação é definida pela eletronegatividade do elemento que está ligado ao hidrogênio (ZUBRIN, 1995).

Figura 1 - Estrutura molecular do Diborano.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Desde a década de 50 que os hidretos de boro, incluindo diborano B₂H₆, tetraborano B₄H₁₀, pentaborano B₅H₉ vêm sendo estudados. As pesquisas tiveram início em 1947; sendo que, em 1952, foi possível produzir pequenas quantidades de diborano e pentaborano. A partir de investigações acerca das propriedades físicas, forma de manuseio, armazenamento, ignição, e as qualidades de combustão. A pesquisa provou que hidretos de boro eram manuseáveis e que poderiam ser armazenados por períodos de tempo razoavelmente longos (RIEBLING, 1971). O diborano é um composto deficiente em elétrons, pode ser considerado um aglomerado de átomos mantidos juntos por pares de elétrons deslocalizados que estendem sua influência de ligação sobre todos os elétrons. A parte interessante são as 4 ligações B-H envolvendo os hidrogênios em ponte, ou seja, ligados ao mesmo tempo a 2 átomos de boro. Essas são chamadas ligações eletro deficientes ou ligações de 3 centros, onde um único par de elétrons mantém 3 átomos ligados (MORRIS, 1957).

As estruturas diboranas têm simetria D_{2h}, significando que quatro de seus hidretos são terminais, enquanto os outros dois fazem uma ponte entre os centros de boro. O comprimento da ligação da ponte B-H e dos terminais B-H é de 1,33 e 1,19 Ångstrom, respectivamente ((MORRIS, 1957).

Uma estrutura deste tipo deixaria o átomo de boro cercado por apenas seis elétrons de camada de valência, tornando-o uma molécula deficiente de elétrons. A ligação em B₂H₆ envolve ligações que não são todos os tipos habituais de par de elétrons compartilhados. Isso

porque cada átomo de boro é cercado por quatro átomos de hidrogênio que estão localizados nos cantos de um tetraedro irregular. Quatro dos átomos de hidrogênio estão em posições terminais e estão no mesmo plano que os átomos de boro. No entanto, os outros dois átomos de hidrogênio formam pontes entre os átomos de boro (LA MARCHE; BUSH, 1991).

As interações entre os átomos de boro e do hidrogênio acontecem a partir de ligações dipolo-dipolo ou por hiper segmentação. Sobre a primeira, uma molécula tende a se orientar atraindo outra molécula cuja extremidade positiva de uma, atrai a extremidade negativa da outra; interações ocorridas nas fases sólida e líquida (RIEBLING, 1971).

O aproveitamento das propriedades do diborano em foguetes iniciou nos anos sessenta. Porém, os estudos da época consideraram a massa molecular relativamente baixa e ainda descreveram que a molécula era de natureza instável e tóxica, ou seja, decompunha-se a uma taxa de cerca de 2-3% ao mês à temperatura ambiente. Com essas conclusões os estudos acerca do diborano foram deixados de lado e acabou sendo rejeitado pelo programa espacial como um propulsor. Entretanto, essas conclusões, um tanto negativas acerca do diborano, fomentaram outras pesquisas, principalmente às voltadas à compreensão do uso desse componente molecular como combustível aeroespacial (LA MARCHE; BUSH, 1991).

O diborano é uma espécie de chave na síntese de combustíveis de alta energia. Isso porque ele deriva de uma reação entre uma molécula contendo boro com outra contendo uma molécula de hidrogênio. Sendo que, o material de boro seria um dos três intermediários-chave e o hidrogênio molecular serviria mais como uma fonte do hidrogênio. Ressaltando que esse último não deu resultado satisfatório e para tanto fora substituído por um hidreto metálico ativo (MARTIN, 1959).

A temperatura dessas reações químicas, em um foguete, varia entre 2.000 e 4.000 °C e os produtos quer sejam sólidos, líquidos ou gasosos; são ejetados através de uma tubeira, ou bocal, supersônica em velocidades que variam de 1.800 a 4.300 m/s. De forma que, a partir de uma reação química, os propelentes à velocidade descrita, transformam-se em energia cinética, que culmina na ejeção de um foguete (INPE, 2008).

2.11 Teoria Computacional

2.11.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade ou DFT surgiu como um método alternativo aos tradicionais métodos *ab initio* e semiempíricos no estudo de propriedades do estado

fundamental e sistemas moleculares. A aplicação da teoria do funcional da densidade apresentou algumas vantagens em comparação aos métodos *ab initio*, tais como ganho em velocidade computacional e em espaço e memória (MORGON, 1995).

Levando-se em consideração um sistema arbitrário sendo modelado com n funções de base, a aplicação computacional desse sistema utilizando a teoria do funcional da densidade irá aumentar na ordem de n^3 , enquanto na metodologia de Hartree-Fock-Roothaan -HFR o aumento apresentado é de n^4 e n^5 para técnicas de interação de configuração (MORGON, 1995).

A teoria do funcional da densidade DFT é uma teoria fundamentada na estrutura eletrônica do estado fundamental, apresenta-se em termos da distribuição da densidade eletrônica $n(r)$. Desde sua origem tornou-se cada vez mais útil para a compreensão e cálculo da densidade do estado fundamental $n(r)$, e da energia E , de moléculas aglomerados e sólidos, independentes do sistema formado por núcleos e elétrons com ou sem perturbações estatísticas aplicadas. Refere-se a uma abordagem alternativa e complementar aos métodos tradicionais da química quântica, que são formados em termos da função de onda de muitos elétrons (KOHN, 1996).

A teoria do funcional da densidade apresentou-se como um método extremamente útil para estudos de grandes sistemas moleculares representando realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. Todavia, por essas e outras razões a DFT tem sido cada vez mais empregada para estudos de sistemas moleculares (MORGON, 1995).

2.11.2 Funções de base

Funções de base é um conjunto de cálculos matemáticos, as primeiras funções de base a serem utilizadas, foram as soluções exatas da equação Schrödinger, todavia a partir da escolha de um conjunto de funções de base que se tem a precisão do cálculo de uma estrutura eletrônica molecular (BOESE, 2003).

As funções de Schrödinger e a de Bohr, apresentam-se com algumas características interessantes onde esta última previa que o elétron se movia em órbita circular perfeitamente conhecida, significando que o elétron não ocuparia uma órbita bem definida, mas uma região do espaço onde existe a probabilidade de se encontrar um elétron (HUZINAGA, 2012).

Para utilização das funções de base, faz-se necessário fazer algumas ponderações, primeiro é impossível o uso de infinitos termos na expansão de uma função desconhecida; segundo, porque, quanto menor a base, mais pobre seria a representação do sistema; terceiro, que o custo computacional será diretamente proporcional a partir do momento em que se

estender o conjunto de base, a escolha de um conjunto de base deve ser cuidadosa, visando à maior precisão dos cálculos, considerando-se os recursos computacionais disponíveis (HUZINAGA,2012).

Existem dois grupos principais de funções de base, “Slater (STOs) e as funções tipo Gaussianas (GTFs)”. O primeiro conjunto de funções foi proposto por Slater e Zener em 1930, para fins de simplificar os orbitais hidrogenóides empregados até àquele momento, os estudos acerca do conjunto de base tipo Slater contribuiu para qualidade da descrição dos orbitais atômicos. Entretanto, apesar da alta qualidade da função Slater, a mesma apresentava algumas limitações (AZZALONI, 2014).

2.11.3 Funções de bases gaussianas

Boys em 1950 propôs o uso das GTFs em substituição STFs para simplificar os cálculos computacionais de integrais multicêntricas cujos termos podem ser escritos em forma de coordenadas polares. As bases Gaussianas surgiram para resolver de forma rápida as integrais de dois elétrons de mais de um centro ou ainda integrais de atração nuclear de três centros. A utilização das funções de bases Gaussianas apresenta algumas vantagens, isso porque a combinação de diversas funções gaussianas pode ser representada por apenas uma função gaussiana (MORGON, 2001).

Faz-se necessário um número bastante significativo de funções gaussianas para descrever de forma mais eficaz certos pontos do espaço, as bases gaussianas, por possuírem derivada nula sobre o núcleo, apresentariam problemas quanto ao comportamento adequado em regiões muito próximas ao núcleo e ainda, caso estejam muito distantes, também decaem muito rapidamente. A escolha pelas GTFs é mais eficaz quando o assunto é precisão nos cálculos das integrais multicêntricas (HUZINAGA, 2012).

Para utilização das funções de base deve-se levar em consideração a facilidade de ajuste com relação ao sistema utilizado; que a escolha pelo tipo e número de funções de base escolhidos corresponderá ao de uma série completa ou próxima desta quanto possível e, por último, essas escolhas deverão ser “norteadas por um aspecto puramente computacional: a determinação de todas as integrais necessárias ao cálculo de qualquer propriedade do sistema deve ser obtida sem grande dificuldade (MORGON, 2001).

2.11.4 Classificação quanto ao número de funções

Como foi abordado, a escolha do número de funções de base é de suma importância, como forma de se objetivar cálculos mais precisos, principalmente quando se busca ajustar, por exemplo, uma função de onda. Enfatiza-se que, após a seleção de um tipo de função (STF/GTF) e sua posição (núcleo), o fator mais crucial é a quantidade de funções de base a serem utilizadas. Huzinaga (2012) ressalta que a precisão no cálculo da estrutura eletrônica está diretamente ligada à seleção do conjunto de funções de base para descrever os orbitais moleculares.

Uma série de nomenclaturas é apresentada aos cientistas, quando a questão é a escolha da quantidade de funções para determinada pesquisa. Que vão desde as Gaussianas Contraídas, as Bases Mínimas ou Simples-Zeta, Bases Estendidas (também conhecida de Dupla-Zeta), Bases de Valência Dividida, Bases Iguamente Temperadas, Funções Polarizadas e Difusas. Nesse sentido, pontua-se que a precisão no cálculo da estrutura eletrônica está fortemente ligada à escolha do conjunto de funções de base para descrever os orbitais moleculares (HUZINGA, 2012). O mesmo autor, acrescenta que para melhorar a descrição dos orbitais atômicos em (n) funções Gaussianas, de mesmo núcleo atômico, essas serão combinadas concomitantemente para formar uma única função, denominada de função Gaussiana contraída.

A contração é muito útil para orbitais que descrevem elétrons internos e ajuda a aumentar a energia, pelo fato dela restringir o número de parâmetros variacionais. A decisão de se realizar uma contração deve ponderar entre a perda de precisão e o ganho em eficiência computacional (HUZINAGA, 2012).

Tello (2016), por sua vez, ao falar sobre as funções difusas diz que elas permitem descrever uma região maior do espaço dos orbitais ocupados e que são muito utilizadas para calcular densidades eletrônicas à longa distância.

O conjunto de base constituído por um número reduzido de funções, chama-se base mínima. Ela constitui uma função unitária para representar cada orbital ocupado com números quânticos. O conjunto de base constituído por bases mínimas não possibilita cálculos quânticos com resultados satisfatórios, no entanto é útil em estudos qualitativos, pois requer pouco tempo computacional (HUZINAGA, 2012).

A partir de um conjunto de bases mínimas, dobrando-se o número de função de bases é possível produzir uma base conhecida como dupla zeta. Sobre a base estendida ou dupla zeta frisa-se que ao se aumentar gradativamente o número de funções, obter-se-ão conjuntos de base de valência do tipo tripla zeta, quádrupla zeta e assim por (HUZINAGA, 2012).

A utilização de bases extensas, como por exemplo as Triplas-Zetas; por conterem três vezes o número de funções de base mínima; melhora a precisão dos cálculos atômicos e moleculares, pois impõem menos restrições à localização dos elétrons no espaço, entretanto para a realização desses cálculos; demandam mais tempo computacional (HUZINAGA, 2012).

2.12 Reações Isodésmicas

Mesmo que a Química Computacional seja empregada a qualquer sistema, corre-se o risco de que aconteçam erros durante os cálculos. Contudo, para minimizar essas questões, buscam-se soluções como a utilização das reações isodésmicas. Lourenço (2009, p. 21) ao citar IUPAC conceitua como “[...] reações hipotéticas nas quais se conservam o número de ligações químicas e seu caráter.”

As reações isodésmicas surgiram como proposta para calcular energias de ligação e calores de formação utilizando cálculos *ab initio* simples com bases gaussianas de baixa complexidade, o uso de reações de "tipo isodésmica" fornece um meio indireto para a obtenção de cálculos termoquímicos adequadamente precisos, usando métodos dos níveis mais baixos, e assim, podendo aplicar para os sistemas substancialmente maiores. Em essência, essas reações são construídas com o intuito de preservar as características químicas entre reagentes e produtos (POSSAMAL, 2018).

A combinação entre valores teóricos e experimentais garante a aplicabilidade dessas reações isso porque os erros computacionais inerentes para uma dada ligação química serão cancelados em ambos os lados da reação. Desta forma, erros incorridos no lado do reagente idealmente seriam semelhantes aos do lado do produto, independentemente do método usado para obter a energia da reação (LOURENÇO, 2009).

2.13 Propriedades Termodinâmicas

2.13.1 Termodinâmica

Termodinâmica é a parte da física que trata das reações entre os fenômenos caloríficos e as outras formas de energia mecânica, é a ciência que estuda as trocas de energia que ocorrem entre o sistema e as vizinhanças durante uma mudança de estado (SMITH, 2004).

Nesse sentido, Gokcen (1996) estende os conceitos, frisando que a Termodinâmica estuda um sistema, um corpo ou uma máquina, de forma que esses transformam calor em

energia mecânica e vice-versa.

Os estudos acerca da Termodinâmica teriam surgido, durante a Revolução Industrial, impulsionados pelo desenvolvimento das máquinas a vapor. Importante ressaltar que antes dos estudos sobre a Termodinâmica, Joseph Black fundou os estudos acerca da calorimetria, por sinal, um ramo da termologia que se responsabiliza pelo estudo das trocas de energia térmicas entre os corpos (SMITH, 2004).

Os conhecimentos sobre a termodinâmica se aplicam em várias situações do cotidiano. Desde uso de eletrodomésticos, como os refrigeradores, passando pelos motores dos carros, a processos de transformação dos minérios (LESCHE, 2021). Uma aplicação comum diz respeito ao uso dos termômetros, segundo o autor, antes do usuário averiguar uma temperatura, os termômetros passam por comparações empíricas e termodinâmicas.

2.13.2 Termoquímica

Logo, assim como a Termodinâmica, e termoquímica podem ser facilmente comprovadas no dia a dia. Segundo Rakin (2019), a energia liberada nas reações químicas está presente em várias atividades cotidianas. Desde o calor liberado, na queima do gás que cozinha os alimentos, ao calor liberado pela combustão do álcool ou da gasolina que movimenta os veículos.

A Termoquímica é um ramo da Química que estuda os processos de mudança do estado físico, de forma que envolvam trocas de energia em calor (LEWIS, 2020). Para Rakin (2019), a termoquímica é um ramo da termodinâmica que se preocupa em estudar a liberação ou absorção do calor durante uma reação química; levando-se em consideração as condições físico-químicas dos elementos químicos envolvidos em uma reação. Lewis (2020), por sua vez, explica que a Termoquímica é a área da química responsável pelas trocas de calor no meio reacional e pelos fatores que alteram essa troca.

Sabendo que a troca de calor é uma consequência de reações químicas, Smith (2004) frisa que a maioria delas produz variações de energia, que, frequentemente, manifestam-se na forma de variações de calor. Por isso também a termoquímica se ocupa do estudo quantitativo das variações térmicas que acompanham as reações químicas.

2.13.4 Variação de entalpia

Variação entalpia é uma grandeza física representada pela sigla ΔH cuja letra grega

Δ significa variação e a letra H representa entalpia. Ilharco (2022), ao falar sobre essa grandeza, frisa que o conceito vem do alemão “*enthalten*”, que significa “conter”. E, que *H* vem do inglês, *Heat*, que significa calor, a variação entalpia indica a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma reação química (RAJU, 2010).

Ao se ter consciência da entalpia de um reagente é possível também compreender a variação da entalpia desse mesmo reagente, toda substância química apresenta uma quantidade específica de entalpia, por isso para calcular a variação da entalpia é necessário também levar em consideração a quantidade energética de cada membro da reação. Sendo que para que as reações atendam aos propósitos de uma pesquisa, o cientista também deve compreender a classificação das entalpias, as entalpias em: Entalpia de Formação, Combustão, ligação, Neutralização e de Dissolução (SWAMINATHAN, 1993).

2.13.5 Variação de energia livre de Gibbs

A energia livre de Gibbs (ΔG) é uma grandeza que fora determinada pelo cientista norte-americano Josiah Willard Gibbs, no ano de 1883, com o intuito de prever a espontaneidade de uma reação química, antes de 1883, acreditava-se que a espontaneidade de uma reação era determinada por apenas duas grandezas, neste caso, a variação da entalpia e a variação da entropia (HYUK, 2021).

Fogaça (2022) salienta que “[...] um sistema possui uma energia global, mas apenas uma fração dessa energia será usada para realizar trabalho, essa é a chamada energia livre de Gibbs, simbolizada por G.”

Para se calcular a energia livre de Gibbs haverá a necessidade de um sistema ser descrito, pelas seguintes variáveis: Joule (J), Quilojoule (kJ) – 1 kJ equivale a 1000 J, Caloria e Quilocaloria (kcal) – 1 kcal equivale a 1000 cal. O mesmo autor também chama atenção para algumas singularidades; denominadas como “Detalhes Fundamentais”. Por exemplo, que a energia livre de Gibbs só será aceita se a reação estiver sendo realizada sobre pressão e temperatura constantes e que no cálculo da energia livre de Gibbs, a temperatura deve estar na unidade Kelvin (HYUK, 2021).

A energia livre de Gibbs é de fundamental importância para a determinação da energia máxima que pode ser obtida de um sistema para realizar trabalho, porém, neste caso, à pressão constante (JIA SHENG, 2019).

2.14 Cinética Química

2.14.1 Mecanismo de Reações

Mecanismo de uma reação, trata-se de o caminho pelo qual uma reação se processa, de forma que ela deva passar por várias etapas. O mesmo autor, ao tratar sobre essa questão, salienta que, em casos de das reações orgânicas, os mecanismos das reações podem ocorrer ou de maneira iônica ou por via dos radicais livres (ASGHARZADE, 2017).

Para Atkins *et al.* (2018), a cada evento descrito faz com que os cientistas proponham um mecanismo de reação. Os autores ainda salientam que reações elementares serão classificadas, conforme a sua molecularidade, ou seja. Quando apenas uma molécula de reagente está envolvida na reação é unimolecular; bimolecular, porque duas espécies se encontram e reagem e, por último, a trimolecular; pois se trata de uma reação elementar que requer a colisão simultânea de três moléculas. Claro que, essas etapas e classificações devem levar em consideração, como os próprios autores frisam: “[...] que você precisa escrever a lei de velocidade determinada experimentalmente [...]” (ATKINS *et al.*, 2018, p. 619).

2.14.2 Orbitais moleculares de fronteiras

Orbitais moleculares de fronteiras apresentam-se com grande importância para compreensão da reatividade química em nível atômico e são notáveis descritores para a racionalização de várias reações químicas. Nesta perspectiva, o conceito de orbital molecular de fronteira refere-se ao uso da densidade eletrônica dos orbitais, consistindo-se no orbital de mais alta energia (HOMO) e no orbital de baixa energia (LUMO). A compreensão destes orbitais é de grande interesse pois, Fukui e seus colaboradores entenderam que a densidade eletrônica do orbital molecular ocupado de maior energia, ou apenas HOMO, era extremamente importante para reatividades destes compostos (FUKUI, 1982).

Dentro dos postulados de Fukui sobre OMF a compreensão da reatividade química ocorre por meios dos *Gaps* entre os orbitais, no qual moléculas que possuem um Gap pequeno é mais polarizável e sendo assim é associada com uma alta reatividade química e baixa instabilidade cinética (FUKUI, 1982).

3 METODOLOGIA

Visando alcançar os objetivos propostos para este estudo, ao longo desta seção serão destacados os enquadramentos e procedimentos metodológicos da pesquisa, na perspectiva de explicitar sua tipologia, instrumentos e estratégias de análise adotadas. Nesse sentido, concorda-se com Marconi e Lakatos (2017, p. 146), a explicarem que “Consideradas como um conjunto de preceitos ou processos de que se serve uma ciência, as técnicas constituem, também, a habilidade para usar esses preceitos ou normas na obtenção de seus propósitos.” Desse modo, no decorrer desta seção, são trazidos os enquadramentos metodológicos pertinentes ao estudo.

3.1 Otimização das Geometrias

Quanto aos procedimentos, inicialmente, as moléculas foram modeladas usando o programa *Gaussview 5.0*, para as ligações de cada molécula de interesse B-B, B-H, B-O, O-O, H-H, O-H, mencionadas nas reações isodésmicas, a escolha por essas reações, fora motivada, devido elas terem um papel relevante na aquisição precisa das quantidades termoquímicas e por ser um método de baixo custo sendo muito empregadas em sistemas de grande porte, a simplicidade de aplicar esses esquemas de reações é ainda superior pela hierarquia embasada em conectividade, que automatiza o processo da pesquisa (CHAN *et al.*, 2020).

As otimizações das moléculas de equilíbrio no estado fundamental, foram realizadas usando o modelo B3LYP funcional de DFT para as geometrias das moléculas. Diante disso, afirma-se que os cálculos das reações foram computados em temperaturas distintas de 100K, 298K, 500K e 1000K, assim foi possível extrair do arquivo de saída do Gaussian 09 as propriedades termodinâmicas tais como Variação de entalpia, Energia Livre de Gibbs, e Constante de equilíbrio. As constantes de equilíbrio K_{eq} , foram computadas a partir das propriedades termodinâmicas dos reagentes e produtos em função da temperatura, e a variação de entalpia (ΔH), foram calculadas tomando como base a diferença entre as entalpias dos produtos e reagentes representados pela fórmula abaixo:

$$\Delta H^\circ = [\sum \Delta H_{\text{PRODUTOS}}] - [\sum \Delta H_{\text{REAGENTES}}] \quad (1)$$

Na Teoria funcional da densidade (B3LYP) fora utilizado o conjunto de base cc-pVTZ (Tripla Zeta) para determinar a entalpia de formação das espécies neutras e críticas na

decomposição térmica. A apresentação dos dados computacionais das geometrias moleculares fora apresentada nas formas de tabelas e gráficos.

3.1.1 Gaussian

Proposto por John Pople o *gaussian* é um software amplamente utilizado por químicos, engenheiros químicos, bioquímicos e físicos. Ele é comumente aplicado para realização de estudos das moléculas, e para estudos das reações químicas. O programa computa propriedades termoquímicas e físicas, como por exemplo geometrias moleculares, modos vibracionais, espectros eletrônicos e vibracionais, e propriedades termodinâmicas. Os cálculos podem ser executados tanto para os sistemas na fase gasosa, ou em solução, no estado fundamental ou em estados excitados (ORTOLAN, 2014, p. 24).

Adentro do *software gaussian* a uma interação de interface gráfica intitulada *gaussian 5.0*, ele auxilia na criação de arquivos, permite executar cálculos gaussianos a partir de uma interface gráfica sem a necessidade de usar uma instrução de linha de comando e ajuda na interpretação de saída gaussianiana, é possível construir ou importar as estruturas moleculares de interesse, configurar, iniciar, monitorar e controlar cálculos gaussianos, e visualizar os resultados previstos graficamente (GAUSSIAN, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao longo desta seção, serão apresentados os resultados do estudo, o qual intenta evidenciar as características e propriedades termodinâmicas e cinéticas da decomposição térmica das matérias de alta energia em busca de desenvolver um mecanismo das reações químicas de combustão. Nesse sentido, visando favorecer a compreensão dos cálculos e discussões realizados, na Tabela 1 são apresentadas as reações isodésmicas utilizadas, por sua vez acompanhadas de suas respectivas legendas.

Tabela 1 – Descrição das Reações isodésmicas utilizadas neste estudo

$\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	(I)
$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{O}$	(II)
$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	(III)
$\text{BH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	(IV)
$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	(V)
$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	(VI)
$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2$	(VII)
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	(VIII)
$2\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	(IX)
$\text{BH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$	(X)
$\text{O} + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBOH}$	(XI)
$\text{HBOH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	(XII)
$\text{BH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{BH}_2$	(XIII)
$\text{OH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	(XIV)
$\text{BH}_3\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O}$	(XV)
$\text{O} + \text{BH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{O}_2$	(XVI)
$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{OH}$	(XVII)
$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{BH}_3$	(XVIII)
$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{OOH} \rightarrow \text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(XIX)

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Conforme o que foi descrito na Tabela 1, na seção a seguir apresenta-se as discussões acerca das grandezas termodinâmicas, e cinéticas nas quais calcula-se a variação de entalpia, a variação de entropia, a energia livre de Gibbs, a constante de taxa, decomposição térmica, relações de calor, os mecanismos das reações, seguida da Teoria dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO.

4.1 Discussões acerca das grandezas Termodinâmicas

4.1.1 Variação de entalpia (ΔH)

A variação de entalpia é definida termodinamicamente como sendo a quantidade de calor trocada a pressão constante. Para representar que o calor foi liberado uma das formas utilizadas é $\Delta H < 0$. Consequentemente para reações endotérmicas utiliza-se $\Delta H > 0$. Na Tabela 2, seguido dos Gráficos 1, 2, e 3, podem ser mais bem observados os resultados e as respectivas ponderações.

Tabela 2 – Análise da Variação de Entalpia das reações em temperaturas de 100K a 1000K

Nº	Reações	100K	298K	500K	1000K
		kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
I	$\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	-70,868	-70,276	-70,097	-67,318
II	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{O}$	-104,923	-105,515	-105,751	-109,021
III	$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	-70,868	-70,276	-70,097	-67,318
IV	$\text{BH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-50,533	-50,144	-49,559	-45,407
V	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-155,456	-155,659	-155,314	-154,429
VI	$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	-34,055	-35,238	-35,652	-34,921
VII	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2$	-25,988	-26,466	-26,817	-23,713
VIII	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-46,533	-47,678	-48,581	-49,738
IX	$2\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	-0,241	-0,241	-0,241	-0,238
X	$\text{BH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,252	-0,252	-0,252	-0,253
XI	$\text{O} + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBOH}$	-0,169	-0,170	-0,170	-0,165
XII	$\text{HBOH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	-174,373	-174,371	-174,369	-174,364
XIII	$\text{BH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{BH}_2$	43,299	43,980	44,499	48,101
XIV	$\text{OH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	23,649	25,021	25,514	24,408
XV	$\text{BH}_3\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O}$	14,245	14,554	14,893	15,723
XVI	$\text{O} + \text{BH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{O}_2$	92,491	92,834	92,826	96,038
XVII	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{OH}$	33,799	34,529	35,085	38,869
XVIII	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{BH}_3$	104,923	105,514	105,750	109,021
XIX	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{OOH} \rightarrow \text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	49,637	51,489	52,332	53,349

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Verificou-se que de acordo com os gráficos as reações I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII,

IX, X, XI e XII, são exotérmicas enquanto as demais são endotérmicas independente da temperatura. Geralmente, para reações exotérmicas, ocorre diminuição de entalpia quando há aumento de temperatura. Como pode ser verificado nos resultados apresentados pela tabela 2.

Comparando as reações I e II apresentadas no gráfico 1, é possível observar que enquanto a quantidade de calor liberada vai diminuindo com o aumento da temperatura na reação I, o que é esperado, a quantidade de calor liberada na reação II vai aumentando.

O comportamento das reações III e IV no gráfico 1 são semelhantes ao observado para reação I em relação a temperatura. Na reação V no gráfico 1 observa-se um comportamento diferente dos demais, pois de 100K para 298 K é observado o aumento de variação de entalpia, fugindo do padrão, e só nas próximas temperaturas, de 298 K para 500 K e de 500K para 1000K, o padrão volta a ser observado, ocorrendo diminuição da entalpia.

Na reação VI gráfico I e na reação VII gráfico 2 observa-se aumento de entalpia ao analisar o processo no intervalo de 100 K a 500 K. O padrão só é observado quando comparamos a entalpia a 500 K com a entalpia a 1000 K, nesse sentido é possível inferir que o aumento da temperatura de 100K até 500 K favoreceu as reações enquanto o aumento da temperatura de 500K para 1000 K as desfavorece.

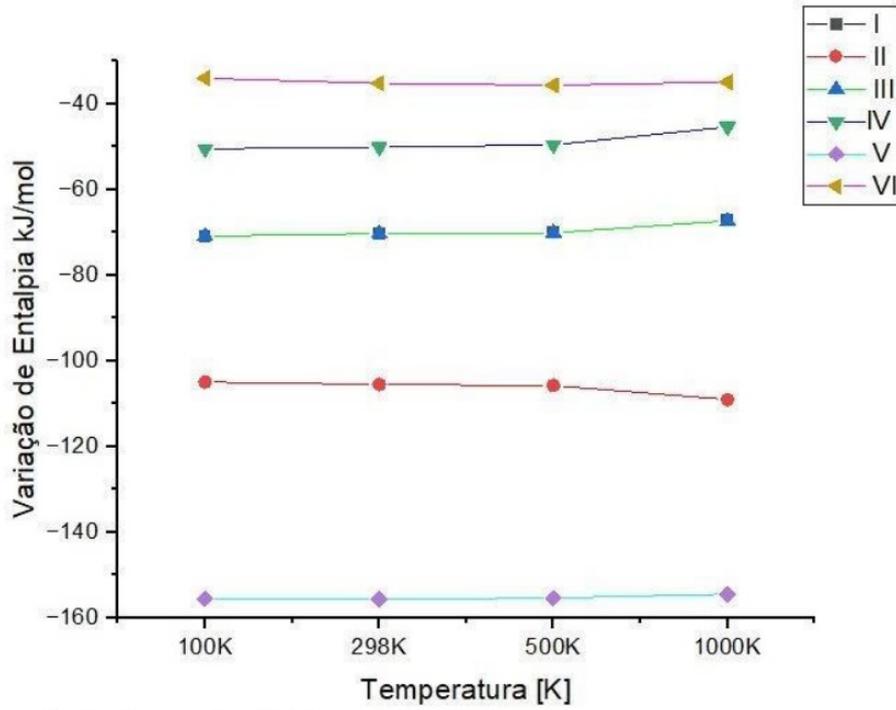
A reação VIII gráfico 2, foge totalmente do padrão, pois observa-se que em todos os aumentos de temperatura analisados ocorre aumento de entalpia, o que não é esperado para uma reação exotérmica.

Para reações endotérmicas de modo geral observa-se que o aumento da temperatura favorece o aumento da entalpia na reação. Isso pode ser verificado nas reações XIII, XVII, XVIII e XIX gráfico 3. Na reação XIV gráfico 3 observa-se o padrão quando comparamos a ocorrência da reação a 100 K, a 298 K e a 500 K, porém de 500 K para 1000 K ocorre diminuição de entalpia.

Na reação XVI gráfico 3 verifica-se um pequeno desvio do padrão quando a temperatura aumenta de 298 K para 500 K, mas volta ao esperado quando aumenta a temperatura para 1000 K. A reação XIX no gráfico 3 é a mais exotérmica enquanto a reação XI gráfico 2 é a mais endotérmica independente da temperatura em que as mesmas ocorrem. A reação XIX gráfico 3 é a menos exotérmica enquanto a reação XV gráfico 3 é a menos endotérmica independente da temperatura reacional.

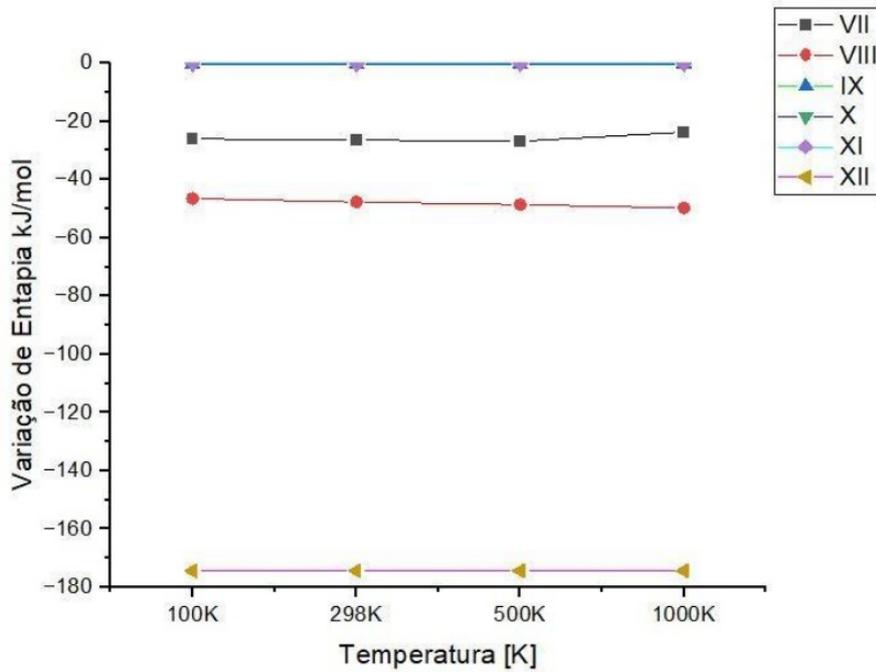
Essas alterações podem estar relacionadas tanto com a energia de ligação quanto a energia de estabilização. Em processos exotérmicos a quantidade de energia liberada durante o processo é maior que a energia absorvida para quebra de ligações, ou seja, o saldo energético é negativo.

Gráfico 1 – Análise da Variação de Entalpia das Reações I a VI nas temperaturas de 100K a 1000K



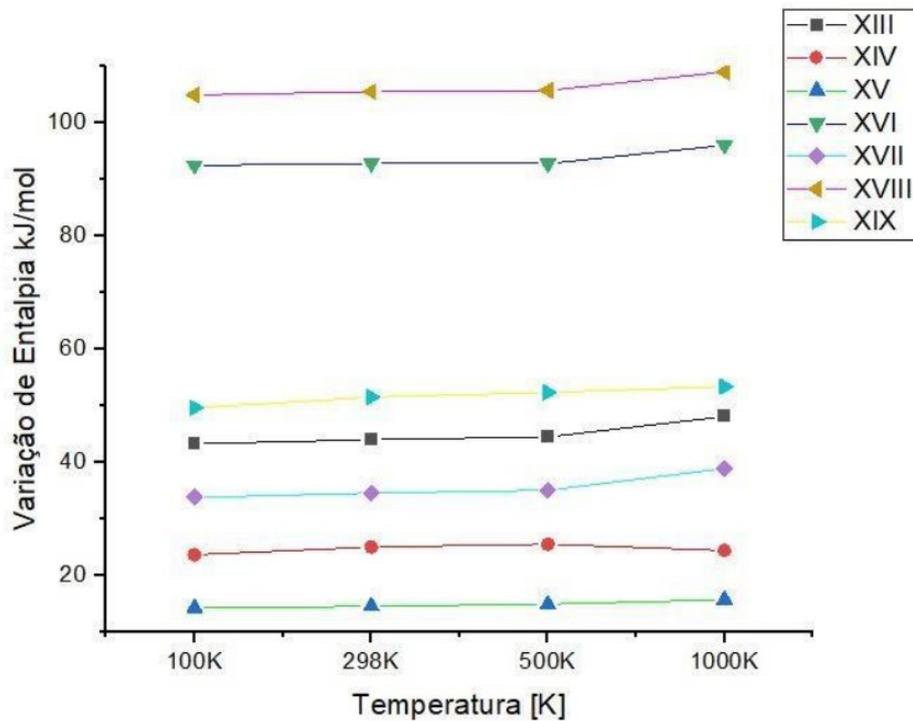
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 2 - Análise da Variação de Entalpia das VII a XII Reações nas temperaturas de 100K a 1000K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 3 - Análise da Variação de Entalpia das Reações XIII A XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

4.1.2 Variação de Entropia (ΔS)

A variação de entropia é uma grandeza termodinâmica referente ao grau de desordem dos sistemas. Nas reações químicas é possível inferir que houve aumento ou diminuição de entropia através do sinal.

Processos que ocorrem com aumento de entropia são representados por $\Delta S > 0$ e processos que ocorrem com diminuição de entropia são representados por $\Delta S < 0$. Na Tabela 3 podem ser mais bem observados os seus resultados.

Tabela 3 – Análise da variação de Entropia das reações em temperaturas de 100K a 1000K

Nº	Reações	100K	298K	500K	1000K
		kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
I	$\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	15,011	18,502	18,995	18,241
II	$\text{BH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{BH}_2$	16,791	20,554	21,911	22,301
III	$\text{OH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	27,752	35,688	37,039	35,687
IV	$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	15,011	18,502	18,995	18,241
V	$\text{O} + \text{BH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{O}_2$	13,766	15,924	15,924	15,664
VI	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{OH}$	14,688	18,693	20,146	20,769
VII	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{BH}_3$	9,918	13,3035	13,945	13,816
VIII	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{OOH} \rightarrow \text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	36,3955	46,983	49,252	55,491
IX	$\text{BH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$,	0,657	0,558	0,215	-0,636
X	$\text{HBOH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	9,664	14,24	17,718	-118,688
XI	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-24,122	30,476	32,819	34,505
XII	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{O}$	-9,918	-13,303	-13,945	-13,816
XIII	$\text{BH}_3\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O}$	-5,692	-4,143	-3,264	-2,25
XIV	$\text{BH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-2,694	-0,844	0,659	1,792
XV	$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	-24,935	-31,806	-32,944	-32,057
XVI	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2$	-8,643	-11,2955	-12,213	-12,656
XVII	$2\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	-39,115	-41,656	-40,48	-37,764
XVIII	$\text{O} + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBOH}$	-11,0305	-14,4435	-15,188	-15,173
XIX	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	12,612	-14,147	-13,285	-12,023

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

As reações I, II, III, IV e V são ilustradas no Gráfico 4. No Gráfico 5, evidencia-se as reações VI, VII, VIII, IX e X, as quais ocorrem com aumento de entropia enquanto as demais ocorrem com diminuição de entropia.

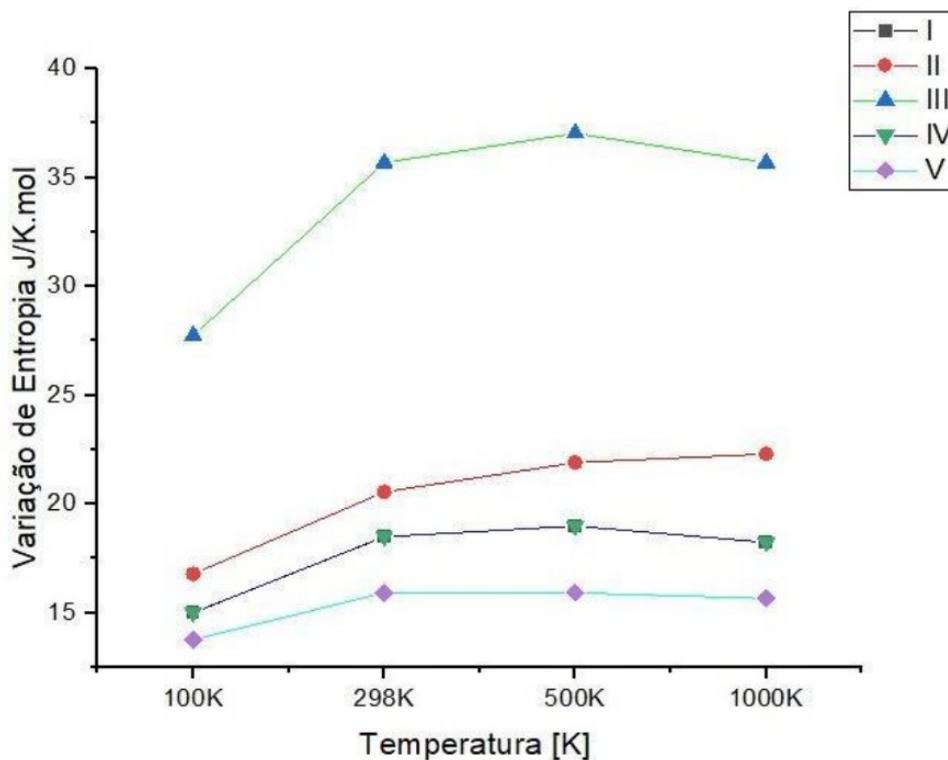
De modo geral o aumento da temperatura provoca aumento de entropia, pois quanto maior a variação de temperatura maior será a quantidade de calor e conseqüentemente verifica-se maior agitação molecular. Para reações exotérmicas esse fato é termodinamicamente favorável, pois toda reação exotérmica com aumento de entropia é espontânea.

Na reação III gráfico 4 observa-se um comportamento que não atende ao padrão que as outras reações seguem. O aumento de temperatura de 500K para 1000K provoca diminuição de entropia. O mesmo pode ser observado, no mesmo intervalo de temperatura, para

as reações I, Gráfico 4 e XII, XIII gráfico 6. Nesse sentido é possível inferir que o intervalo de temperatura em questão não é adequado para ser trabalhado.

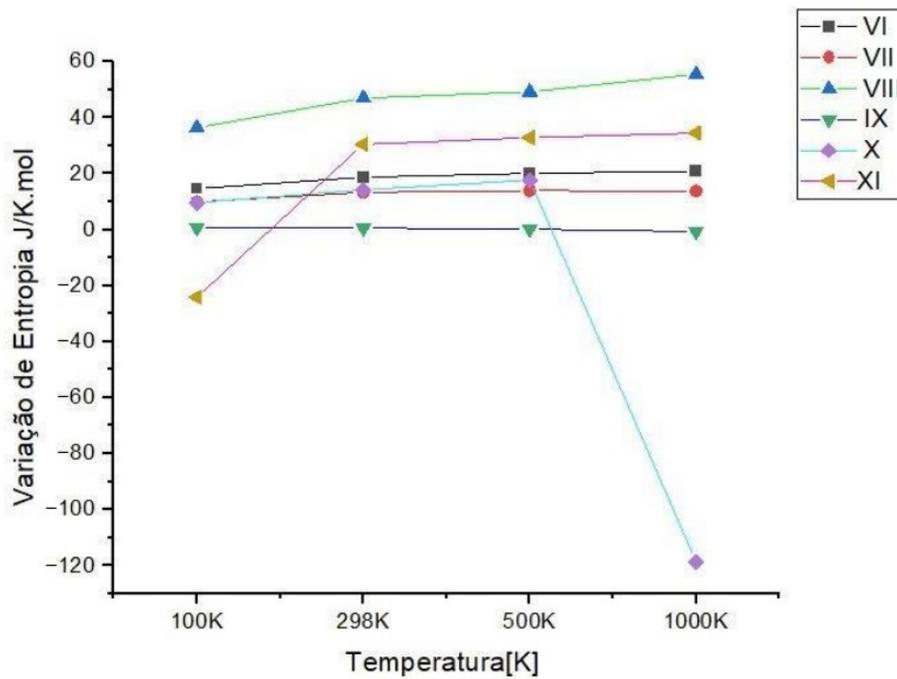
A reação XI gráfico 5 ocorre com diminuição de entropia em baixas temperaturas (100K), mas ocorre com aumento de entropia nas demais temperaturas analisadas. Na temperatura de 298K a reação VIII é a que ocorre com maior aumento de grau de desordem e a reação XVII é a que ocorre com maior diminuição de grau de desordem, na reação IV gráfico 5 a aumento de entropia nas temperaturas de 100K, 298K, 500K, no entanto de 500K para 1000K ocorre diminuição de entropia conforme pode ser observado nos Gráficos a seguir. Nesse caso é possível inferir que o processo é termodinamicamente desfavorável para reação XII e favorável para as demais reações nas temperaturas abordadas.

Gráfico 4 - Análise da Variação de Entropia das Reações I a V nas temperaturas de 100K a 1000K.



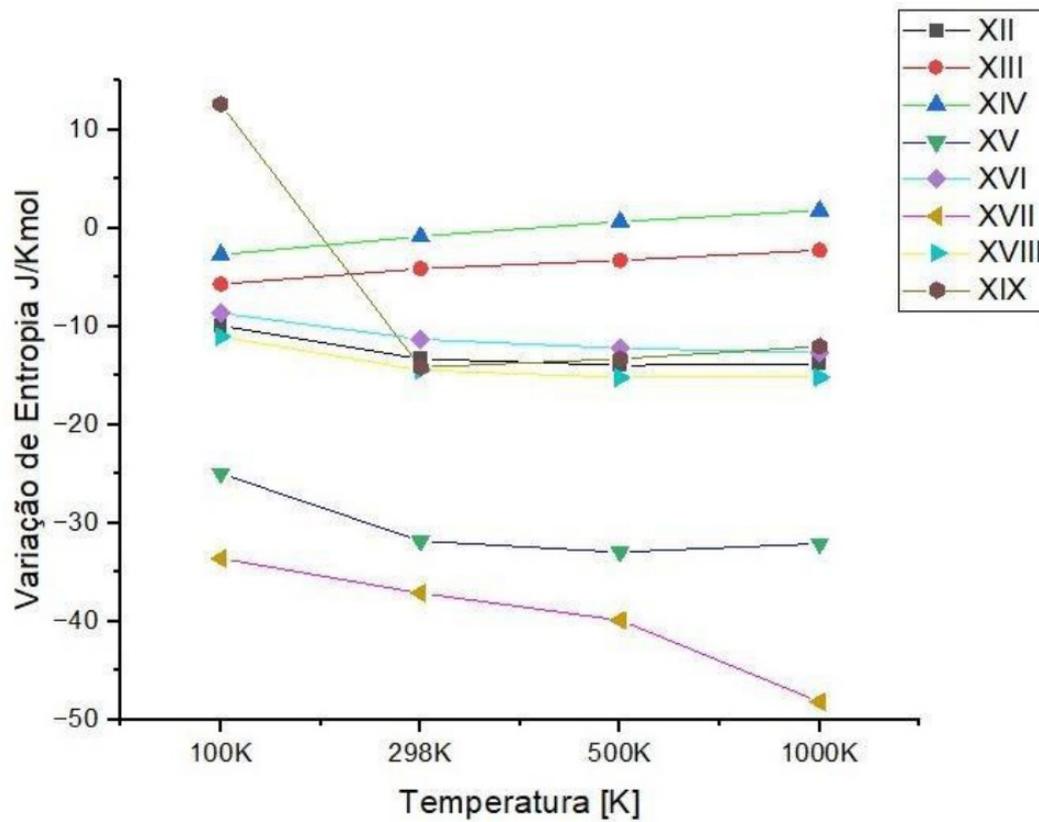
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 5 - Análise da Variação de Entropia das Reações de IV a XI nas temperaturas de 100K a 1000K



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 6 - Análise da Variação de Entropia das Reações de XII a XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

4.1.3 Energia livre de Gibbs (ΔG)

A energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico através do qual identifica-se a espontaneidade de processos. Em reações químicas é necessário conhecer o valor da variação de entalpia ($\Delta H < 0$), da variação de entropia (ΔS) e da temperatura em que acontece cada reação, e pode ser descrito pela seguinte equação (ATKINS,2018).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Onde o ΔG é a variação de energia livre de Gibbs, o ΔH é a variação de entalpia, o T a temperatura e o ΔS a variação de entropia. Nesse sentido é possível inferir que uma reação química sempre será espontânea quando a mesma for exotérmica ($\Delta H < 0$) e ocorrer com aumento de entropia ($\Delta S > 0$), pois assim sempre teremos $\Delta G < 0$, o que indica reação termodinamicamente espontânea, todavia sempre que um processo químico espontâneo ocorre, este processo acaba liberando energia, no entanto parte dessa energia é utilizada pelo próprio sistema para que assim possa se reorganizar (ATKINS,2018).

Tabela 4 – Análise da Variação de energia Livre de Gibbs em temperaturas de 100K a 1000K

Nº	Reações	100K	298 K	500K	1000K
		kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
I	$\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	-72,372	-75,807	-79,625	-89,009
II	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{O}$	-103,929	-101,537	-98,756	-91,771
III	$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	-72,372	-75,807	-79,625	-89,009
IV	$\text{BH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-50,262	-49,891	-49,889	-50,596
V	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	-154,191	-151,429	-148,643	-142,368
VI	$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	-31,554	-25,730	-19,131	-2,762
VII	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2$	-25,120	-23,089	-20,691	-14,408
VIII	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-44,113	-38,568	-32,120	-15,124
IX	$2\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	-0,235	-0,222	-0,208	-0,177
X	$\text{BH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$,	-0,252	-0,252	-0,252	-0,252
XI	$\text{O} + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBOH}$	-0,167	-0,163	-0,158	-0,146
XII	$\text{HBOH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	-174,374	-174,378	-174,383	-174,400
XIII	$\text{BH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{BH}_2$	41,615	37,836	33,509	22,339
XIV	$\text{OH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	20,866	14,353	6,937	-11,392
XV	$\text{BH}_3\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O}$	14,817	15,794	16,531	17,980
XVI	$\text{O} + \text{BH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{O}_2$	91,111	88,074	84,839	76,933
XVII	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{OH}$	32,326	28,941	24,980	14,644
XVIII	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{BH}_3$	103,928	101,537	98,756	91,771
XIX	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{OOH} \rightarrow \text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	45,986	37,442	27,629	-28,627

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

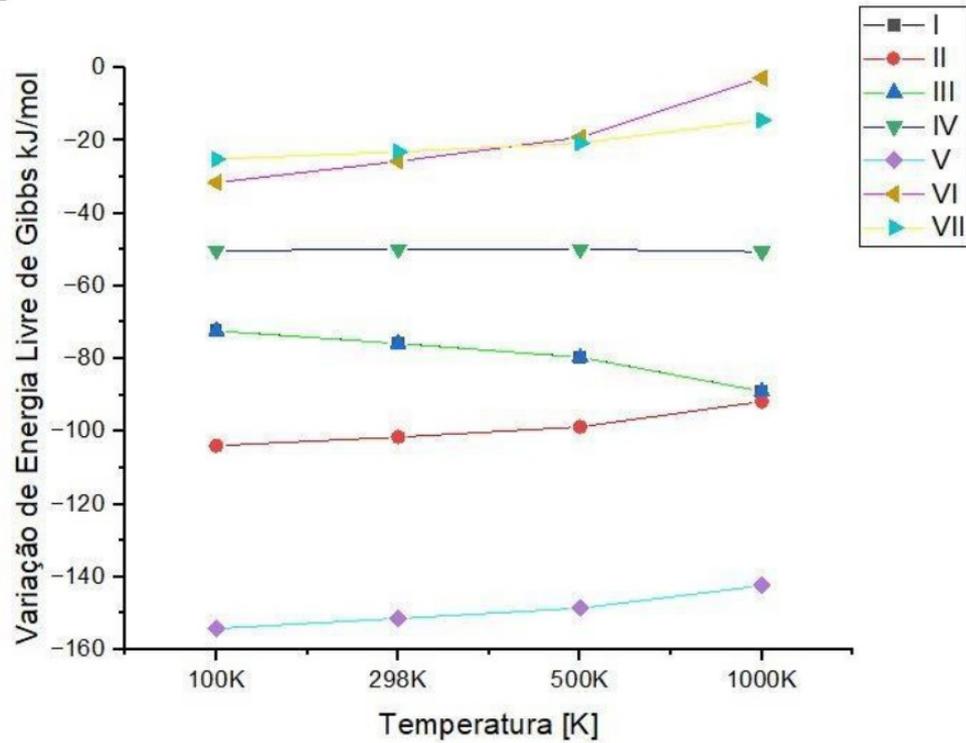
Na reação I, presente no Gráfico 7, pode-se observar que o processo é espontâneo em todas as temperaturas de 100 K, 298 K e 500 K, porém apresenta um aumento em relação a sua espontaneidade na temperatura de 1000 K, tal comportamento é semelhante nas reações III, IV e XII o aumento da temperatura torna a reação mais espontânea. Tal fato é observado nos resultados obtidos.

No entanto nota-se um comportamento contrário para as reações II, V, VI, VII, VIII e IX, onde o aumento da temperatura torna as reações menos espontâneas.

Em reações endotérmicas com diminuição de entropia sempre é observado processo não espontâneo. Isso pode ser observado claramente através dos resultados obtidos referentes à reação XV gráfico 9.

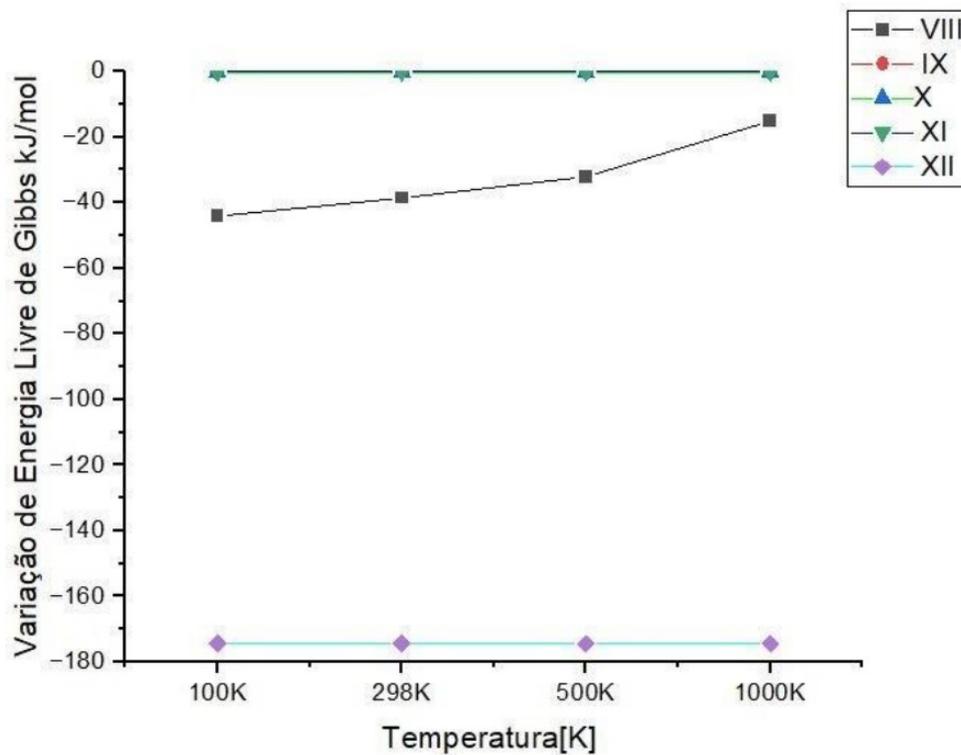
As reações que, em todas as temperaturas analisadas, se apresentaram como não espontâneas foram reação XIII XV, XVI, XVII, XVIII gráfico 9, e as reações que em todas as temperaturas analisadas apresentaram-se como espontâneas foram I, II, III, IV, V e VI, gráfico 7, VII, VIII IX, X, XI e XII. Nesse sentido é possível inferir que o processo de modo geral é espontâneo podendo consumir menos energia para acontecer.

Gráfico 7 – Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações de I a VII nas temperaturas de 100K a 1000K.



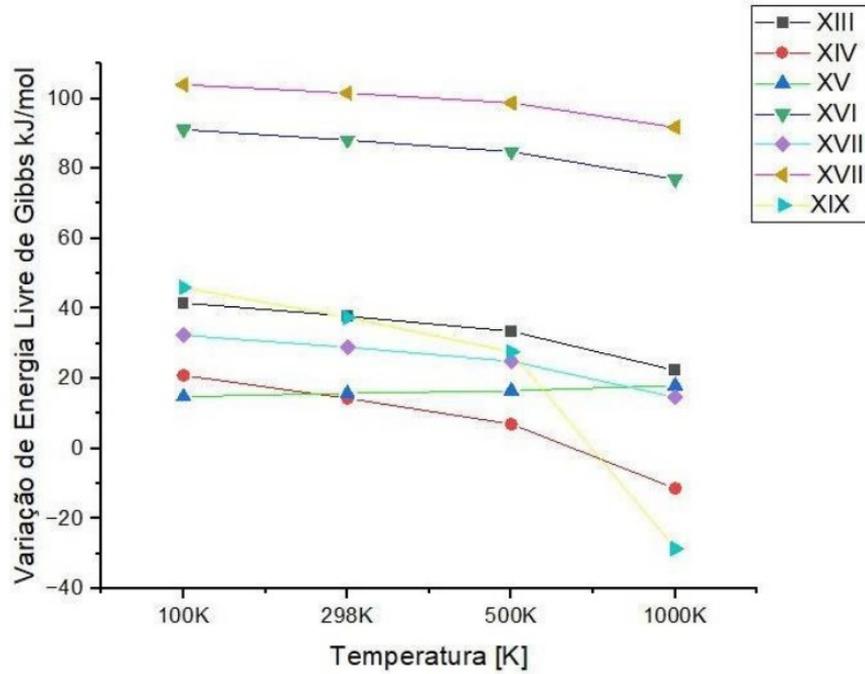
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 8 - Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações de VIII a XII temperaturas de 100K a 1000K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Gráfico 9 - Análise de Variação de Energia Livre de Gibbs das Reações XIII a XIX nas temperaturas de 100K a 1000K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

4.1.4 Constante de taxa

Prossegue-se nesta seção, apresentando os resultados dos cálculos da Constante de Taxa, como pode ser observado na Tabela 5, abaixo.

Tabela 5 – Análise da constante de Taxa das reações em temperaturas de 100K a 1000K

Nº	Reações	100K	298K	500K	1000K
		kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol	kcal/mol
I	$\text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	1,439	1,136	1,083	1,045
II	$\text{BH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{BH}_2$	0,811	0,938	0,966	0,988
III	$\text{OH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3$	0,900	0,976	0,993	1,005
IV	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{O}$	1,687	1,187	1,104	1,047
V	$\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3\text{O} + \text{BH}_3$	1,439	1,136	1,083	1,045
VI	$\text{BH}_3\text{O} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{BH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6\text{O}$	0,928	0,973	0,983	0,992
VII	$\text{BH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	1,287	1,087	1,051	1,025
VIII	$\text{BH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O}_2 + \text{H}$	2,172	1,291	1,161	1,074
IX	$\text{O} + \text{BH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{O}_2$	0,632	0,861	0,918	0,962
X	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{BH}_2\text{O} + \text{OH}$	0,849	0,952	0,975	0,992
XI	$\text{O} + \text{BH}_3\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{BH}_3$	0,592	2,591	0,905	0,954
XII	$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	1,172	1,044	1,019	1,001
XIII	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2$	1,134	1,039	1,021	1,007
XIV	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,248	1,067	1,032	1,007
XV	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{OOH} \rightarrow \text{O} + \text{BH}_2 + \text{BH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,925	0,938	0,972	1,014
XVI	$2\text{BO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$	1,011	1,013	1,021	1,089
XVII	$\text{BH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO} + \text{H}_2\text{O}$,	1,012	1,013	1,025	1,012
XVIII	$\text{O} + \text{BH}_2 \rightarrow \text{HBOH}$	1,084	1,082	1,015	1,073
XIX	$\text{HBOH} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$	2,405	2,406	1,191	1,091

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Uma reação que se processa de forma espontânea, além de consumir pouca energia para iniciar, geralmente apresenta um rendimento maior. Para uma reação em equilíbrio químico é possível inferir que à medida em que a concentração dos produtos aumenta tem-se um aumento no rendimento reacional e, conseqüentemente, na constante de equilíbrio, como mostra a equação 5 em que K_{eq} é a constante de equilíbrio, [A] e [B] são as concentrações de reagentes e produtos, respectivamente, e “a” e “b” são os coeficientes estequiométricos.

$$aA \rightleftharpoons bB \quad (2)$$

$$K_{eq.} = \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

A expressão que relaciona a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio está representada pela equação 6, onde ΔG é a energia livre de Gibbs, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em Kelvin e K_{eq} é a constante de equilíbrio.

(3)

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq.}$$

Nesse sentido pode-se afirmar que:

$$K_{eq.} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (4)$$

Ressalta-se que alguns fatores são capazes de deslocar o equilíbrio químico reacional, porém a temperatura é o único fator capaz de alterar a constante de taxa, daí a necessidade de avaliar tal parâmetro em temperaturas baixas e altas.

Outro fator importante para um processo termodinamicamente favorável é o fato dessa constante de taxa apresentar valores maior de 1.000, quanto maior o valor desse parâmetro maior também será o rendimento reacional.

Em baixas temperatura é possível verificar que a reação VIII apresenta um alto rendimento reacional. Como a mesma fornece como produtos BH_2O_2 e H, que são utilizados em etapas posteriores, pode-se concluir que tal etapa é muito importante durante o processo. O mesmo acontece com a reação XIX, que apresenta rendimento alto tanto na temperatura de 100 K quanto na temperatura de 298 K.

De modo geral o aumento da temperatura deve provocar diminuição de rendimento nas reações espontâneas que são exotérmicas com aumento de entropia. Isso pode ser evidenciado nas reações I, V.

A reação XI apresenta comportamento diferente. O rendimento aumenta quando a temperatura passa de 100 K para 298 K, mas ao passar de 298 K para 500 k há uma queda considerável. Tal observação pode ser justificada pelo fato de tratar-se de uma reação não espontânea, endotérmica com aumento de entropia. Pode-se inferir que no intervalo de 298 K a 500 K o processo não ocorre como se espera para finalidade do trabalho.

4.1.5 Decomposição Térmica do Diborano

A ocorrência ou a facilidade com que uma reação ocorre pode ser verificada termodinamicamente através da energia livre de Gibbs (ΔG), que é definida pela equação:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_{eq.} \end{aligned} \quad (5)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, K_{eq} é a constante de

equilíbrio da reação e Q é o coeficiente reacional. O primeiro termo da equação corresponde à variação de Energia Livre de Gibbs padrão (ΔG°), que é a responsável pela variação de energia quando os reagentes e produtos se encontra em seus estados padrão (298 K e 1 atm). A segunda parte da equação tem relação com o quociente reacional (Q). A expressão matemática que define Q é formalmente igual à equação que permite o cálculo de K_{eq} .

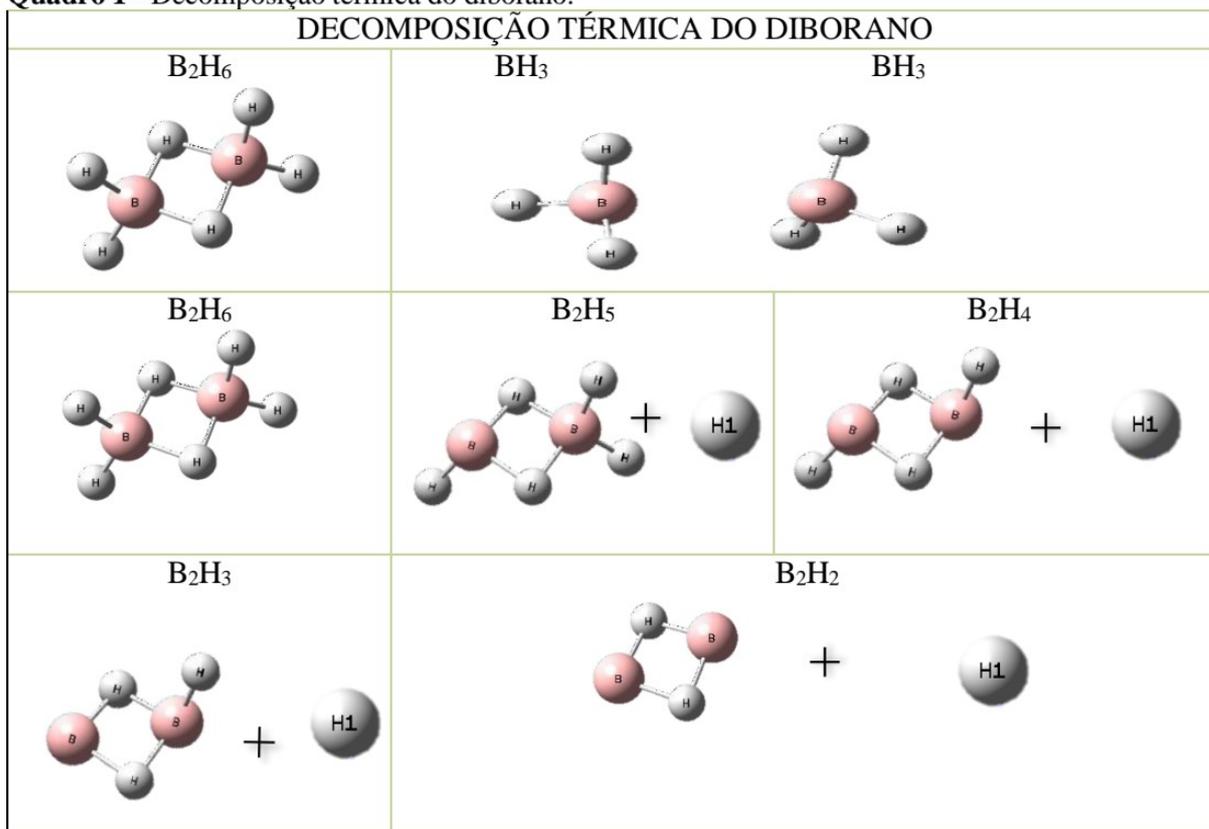
No entanto, K_{eq} e Q somente apresentaram valores idênticos quando as atividades químicas envolvidas são iguais aos valores esperados no equilíbrio.

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (6)$$

Desta forma, dependendo dos valores de K_{eq} e de Q , é possível determinar as condições e a viabilidade do processo passar pelas avaliações do ΔG nas condições dadas nos seguintes casos:

- a) $\Delta G < 0$, se $Q < K_{eq}$, o sistema não está em equilíbrio, e parte dos reagentes são convertidos em produtos (reação termodinamicamente possível no sentido direto).
- b) $\Delta G > 0$, se $Q > K_{eq}$, o sistema não está em equilíbrio e parte dos produtos é convertida em reagentes (reação termodinamicamente impossível no sentido direto)
- c) $\Delta G = 0$, se $Q = K$, o sistema está em equilíbrio, ou seja, $\Delta G = RT \ln Q$.

De uma maneira geral, independentemente do valor de Q estabelecido em um sistema reacional qualquer, quanto mais negativo o valor de ΔG numa certa temperatura, maior será a viabilidade termodinâmica da reação, conforme pode ser observado no Quadro 1.

Quadro 1 - Decomposição térmica do diborano.

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Mediante a representação da decomposição térmica do diborano presente no Quadro 1, prossegue-se com a descrição dos cálculos da decomposição térmica da molécula do diborano na Tabela 6, a seguir.

Tabela 6 - Análise da decomposição térmica da molécula do diborano

	100K				500K			
	Entalpia	E. L. Gibbs	Energia	Entropia	Entalpia	E. L. Gibbs	Energia	Entropia
B_2H_6	-53,247	-53,255	-53,311	47,398	-53,238	-53,291	-53,311	66,798
BH_3	-26,596	-26,602	-26,624	36,164	-26,591	-26,630	-26,624	49,869
B_2H_5	-52,583	-52,591	-52,635	48,154	-52,575	-52,628	-52,635	67,208
B_2H_4	-52,024	-52,032	-52,064	46,535	-52,016	-52,068	-52,064	66,347
B_2H_3	-51,390	-51,397	-51,420	48,154	-51,382	-51,434	-51,420	65,257
B_2H_2	-50,674	-50,681	-50,693	44,568	-50,668	-50,715	-50,693	59,799
	298 K				1000 K			
	Entalpia	E. L. Gibbs	Energia	Entropia	Entalpia	E. L. Gibbs	Energia	Entropia
B_2H_6	-53,244	-53,271	-53,311	58,142	-53,217	-53,352	-53,311	85,043
BH_3	-26,594	-26,615	-26,624	44,974	-26,580	-26,674	-26,624	58,556
B_2H_5	-52,580	-52,608	-52,635	58,859	-52,555	-52,689	-52,635	83,787
B_2H_4	-52,021	-52,048	-52,064	58,051	-51,998	-52,128	-52,064	81,299
B_2H_3	-51,387	-51,414	-51,420	57,873	-51,367	-51,491	-51,420	77,936
B_2H_2	-50,674	-50,681	-50,693	53,922	-50,656	-50,767	-50,693	70,136

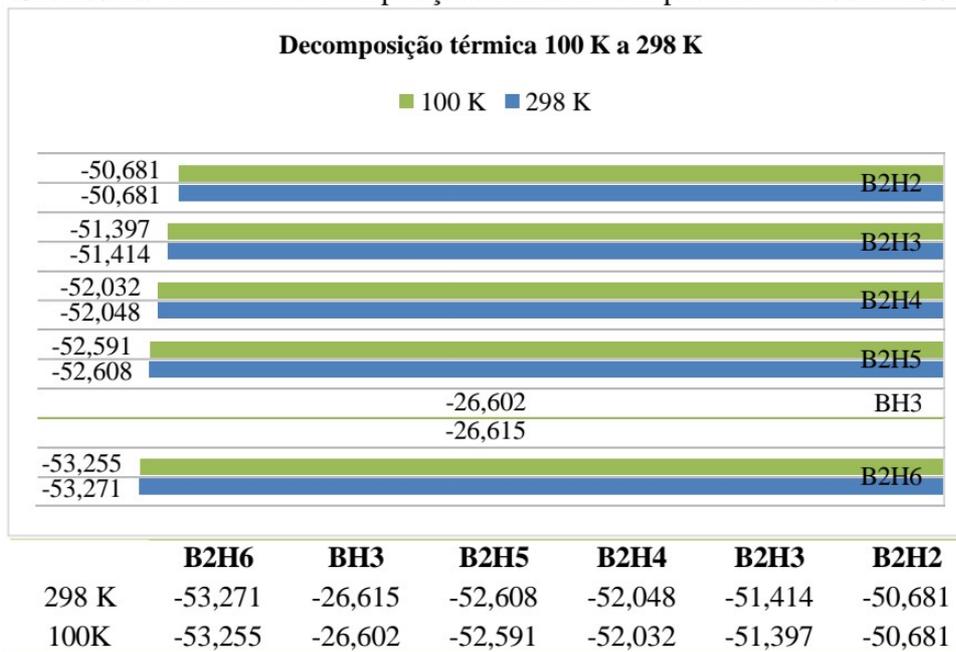
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Desta forma, dentro do contexto da decomposição térmica do diborano mencionado, a viabilidade termodinâmica pode ser apreciada em uma primeira abordagem através de gráficos de variação da energia livre padrão (ΔG) com função da temperatura (T).

É possível observar que a decomposição térmica do B_2H_6 é viável nas temperaturas analisadas de modo que o processo se torna mais espontâneo à medida em que a temperatura aumenta (maior valor em 1000 K). Esse fato pode ser explicado por se tratar de uma reação exotérmica com aumento de entropia nas temperaturas analisadas.

Analisando a rota de decomposição pela formação de BH_3 observa-se uma quantidade menor de energia livre de Gibbs mostrando que por essa rota o processo se apresenta menos favorecido. O BH_3 é um composto instável e só uma existência momentânea na decomposição térmica do diborano.

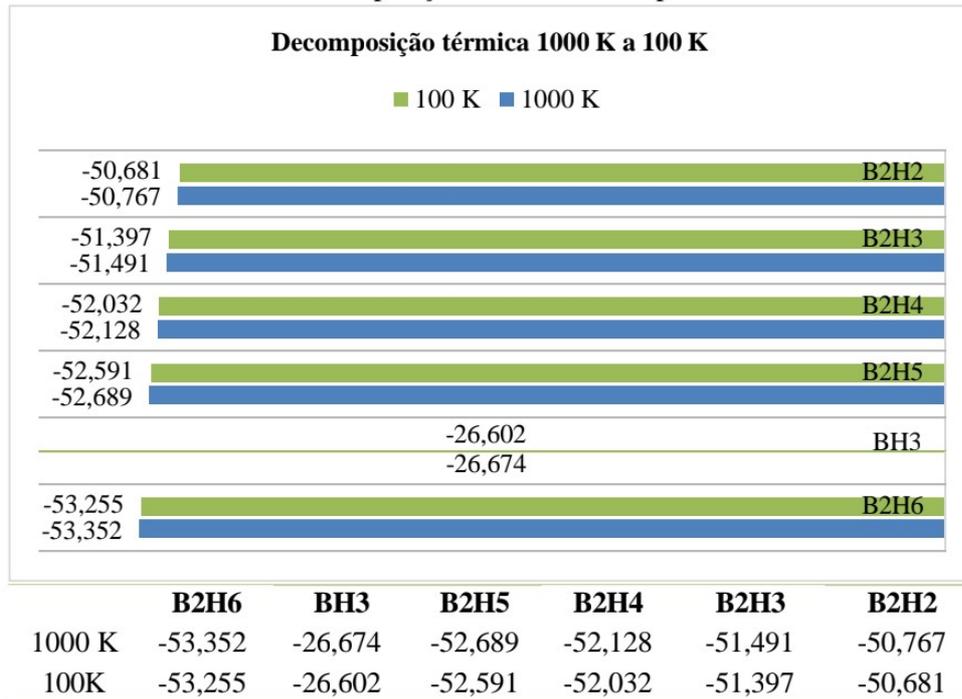
Gráfico 10 - Análise da decomposição térmica nas temperaturas de 100K a 298K.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Como pode ser visualizado no gráfico 13 se compararmos a variação de energia livre nas temperaturas de 100 K e 298 K pode-se inferir que não há diferença significativa na espontaneidade do processo.

Comparando o processo a 100 K com o processo a 1000 K, gráfico 14 é possível verificar de forma mais significativa a ocorrência da reação de maneira espontânea.

Gráfico 11 - Análise da decomposição térmica nas temperaturas de 100K a 1000K.

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

A 1000 K todos os valores de energia livre são maiores. Nesse sentido é possível inferir que essa é a melhor temperatura para ocorrência da reação. Os resultados obtidos por decomposição térmica concordam com os dados referentes às constantes de equilíbrio bem como o rendimento reacional.

4.1.6 Relação de calor específico a volume constante (C_v) e calor específico a pressão constante (C_p), das moléculas das relações isodésmicas

Nesta seção, aborda-se a relação de calor específico a volume constante (C_v) e calor específico a pressão constante (C_p), das moléculas das relações isodésmicas. Na perspectiva de favorecer a compreensão do cálculo desses valores, evidencia-se nas tabelas 7 e 8, o calor específico a volume constante das moléculas e o calor específico a pressão constante das moléculas das reações isodésmicas, respectivamente.

Tabela 7 - Calor específico a volume constante das moléculas das reações isodésmicas.

Moléculas	100K	298K	500K	1000K
O	2,484	2,509	2,693	3,129
B ₂ H ₆	6,265	11,332	18,562	30,026
BH ₃	5,962	6,599	8,565	12,659
BH ₃ O	5,966	8,016	11,814	17,342
OH	4,968	4,968	4,973	5,246
H ₂ O	5,962	6,007	6,372	7,719
BH ₂	5,962	6,356	7,130	8,965
O ₂	4,968	5,018	5,387	6,259
B ₂ H ₆ O	6,839	14,692	23,190	31,575
HO ₂	5,962	6,288	7,379	9,259
H ₂ O ₂	5,962	6,635	8,303	11,048
H ₂	4,968	4,968	4,969	5,108
BH ₂ O ₂	6,279	11,009	14,612	18,523
H	2,484	2,484	2,484	2,554
BO	4,968	4,984	5,213	6,060
HBOH	5,967	7,634	10,158	13,552
OOH	5,962	6,288	7,379	9,259

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Tabela 8 - Calor específico a pressão constante das moléculas das reações isodésmicas

Moléculas	100K	298K	500K	1000K
O	4,471	4,496	4,680	5,116
B ₂ H ₆	8,212	13,319	20,549	32,013
BH ₃	7,949	8,586	10,552	14,646
BH ₃ O	7,953	10,003	13,801	19,329
OH	6,955	6,955	6,960	7,233
H ₂ O	7,949	8,064	8,359	9,706
BH ₂	7,949	8,343	9,117	10,952
O ₂	6,955	7,005	7,374	8,246
B ₂ H ₆ O	8,826	16,679	25,117	33,562
HO ₂	7,949	8,275	9,366	11,246
H ₂ O ₂	7,949	8,622	10,290	13,035
H ₂	6,955	6,955	6,956	7,095
BH ₂ O ₂	8,266	12,996	16,599	20,510
H	4,471	4,471	4,471	4,541
BO	6,955	6,971	7,200	8,047
HBOH	7,954	9,621	12,145	15,539
OOH	7,949	8,275	9,366	11,246

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

A capacidade calorífica é uma grandeza extensiva, ou seja, depende da quantidade de matéria. É uma função de estado que pode ser determinada a partir do Cp médio de maneira empírica, completamente experimental.

A capacidade térmica de um material qualquer representa a resistência ao aumento de temperatura para uma dada quantidade de calor fornecida. Quanto maior a capacidade térmica, mais energia deve ser fornecida para gerar o mesmo incremento na temperatura. Para

um processo a volume constante a capacidade térmica (C_v) é definida com base na energia interna (U) do material. Nesse sentido pode-se representar C_v pela derivada da quantidade de calor trocado em função da temperatura. A volume constante não há realização de trabalho, logo a quantidade de calor trocada é igual a variação de energia interna, de acordo com a primeira lei da termodinâmica ($\Delta U = Q - W$).

$$C_v = \left(\frac{dQ_v}{dT} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (7)$$

Onde C_v é a capacidade térmica em volume constante, dQ_v é a derivada da quantidade de calor do sistema em função do volume, dT é a derivada da função temperatura, e dU é a derivada da energia interna em função do volume e número de mols do sistema.

Nesse sentido, como mostra a equação 10, C_v pode ser representado pela derivada da energia interna em função da temperatura.

No caso de um processo a pressão constante o cálculo da capacidade térmica (C_p) requer a substituição da energia interna pela entalpia (H), pois a quantidade de calor trocada a pressão constante é dada pela variação da soma entre a energia interna com o produto da pressão pelo volume, $\Delta(U + P.V)$

$$C_p = \left(\frac{dQ_p}{dT} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (8)$$

Onde, C_p é a capacidade térmica com pressão constante em função da temperatura; dQ_p é a derivada da quantidade de calor em função da pressão; dT a derivada da temperatura constante; dH a variação de entalpia do sistema em função da pressão e capacidade molar (n).

De acordo com as equações os valores de C_p e C_v podem ser obtidos diretamente em um sistema isolado termicamente do ambiente, no qual quantidades controladas de calor (dQ_v ou dQ_p) podem ser administradas à amostra num processo adiabático.

De acordo com o formalismo da termodinâmica clássica C_p e C_v se encontram intimamente relacionados. Para tanto deve-se conhecer o volume (V), o coeficiente de expansão térmica (α_p) e a compressibilidade isotérmica k_T como funções da temperatura e pressão, como mostra a equação 12.

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha_p^2}{k_T}$$

Onde, C_p é a capacidade térmica com pressão constante; C_v a capacidade com volume constante; T a temperatura em Kelvin (K°); V o volume; α_p^2 o coeficiente de expansão térmica e k_T a compressibilidade isotérmica do sistema.

O coeficiente de expansão térmica é obtido a partir da derivada da função logarítmica do volume em função da temperatura. Já a compressibilidade isotérmica é dada pela derivada da função logarítmica do volume em função da pressão. Ambos são obtidos diretamente a partir do conhecimento da equação de estado característica do material.

$$d_v(T, P) = \alpha_p dT - k_T dP \quad (10)$$

$$k_T(T, P) = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T ; \alpha_p(T, P) = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Onde, $k_i(T, P)$ é a compressibilidade isotérmica do sistema em função da temperatura e da pressão constantes; $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ é a derivada da função logarítmica do volume em função da pressão, com temperatura e volume molar variáveis; α_p é o coeficiente de expansão térmica do sistema em função da temperatura e pressão constantes; ∂V é a derivada da função logarítmica em função do volume com temperatura constante em função da pressão e capacidade molar.

Do ponto de vista da modelagem de dados de capacidade térmica convém discutir dois regimes, dados obtidos em temperaturas abaixo de 298 K (baixas temperaturas) e dados obtidos em temperaturas acima de 298 K. Em baixas temperaturas, a informação coletada admite modelagem com elevado fundamento físico, pois o C_v nessa faixa é fortemente dependente da quantidade de energia térmica. Já no caso de dados obtidos acima de 298 K, funções polinomiais são fortemente empregadas.

Convém ressaltar a importância inerente à modelagem de dados de capacidade calorífica à pressão constante, pois esta viabiliza o cálculo da energia de Gibbs como função da temperatura. Tendo como padrão 298 K e 1 atm temos:

$$G = H_{298} + \int_{298}^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (11)$$

Onde H_{298} representa a entalpia de formação do composto de interesse nas

condições dadas. A mesma é dada pela diferença entre a integral de C_p em função da temperatura, num intervalo de 298 K até uma temperatura T , e o produto de T pela integral de C_p/T em função da temperatura, num intervalo de zero até T .

Analisando a capacidade térmica a pressão constante (C_p) para os sistemas em questão é possível inferir que de 100K para 298 K o componente B_2H_6O apresenta maior resistência ao aumento de temperatura, e vai mantendo a resistência à medida em que a mesma é aumentada para 500 K e para 1000 K, enquanto os componentes H e O, possivelmente por serem átomos isolados, não apresentam aumento significativo de C_p .

O componente H_2 permanece com valor constante de C_p no intervalo de aquecimento de 100 K a 298 K e sua resistência vai aumentando à medida em que a temperatura é aumentada

A principal maneira de assimilação de energia térmica se dá através do aumento na energia vibracional dos átomos que, em virtude das ligações atômicas, essas vibrações estão coordenadas de modo que produzem ondas que se propagam pela rede. Assim, a energia térmica vibracional para um material, consiste em uma série dessas ondas elásticas com uma faixa de distribuições e frequências. Outras contribuições além da vibracional, porém em uma magnitude muito menor, é a eletrônica, no qual os átomos absorvem energia pelo aumento de sua energia cinética, no entanto, isso é possível apenas para os elétrons livres.

Na temperatura de 1.000K os componentes que apresentam maior resistência ao aumento de temperatura a pressão constante, em ordem decrescente são: B_2H_6O , B_2H_6 , BH_2O_2 , BH_3O e BH_3 . Tal fato pode ser justificado tendo em vista a complexidade do componente em relação também ao número de ligações.

Certamente os valores referentes a capacidade térmica a volume constante C_v são menores que os valores de C_p nas temperaturas estudadas.

Para sistemas atômicos como H e O a variação de C_v é mínima no intervalo de 100 K a 500 K. Quanto maior a capacidade térmica, mais energia deve ser fornecida para gerar o mesmo incremento na temperatura tal fato pode ser observado apenas na temperatura de 1.000 K.

Para os sistemas B_2H_6O , B_2H_6 e BH_2O_2 é possível observar um aumento significativo de C_v , bem como de C_p , quando comparamos os valores a 100K e a 298K. Tal fato pode ser justificado pela quantidade de ligações que possibilitam vibrações mais intensas com essa variação.

Os demais sistemas apresentam variações positivas com aumento da temperatura,

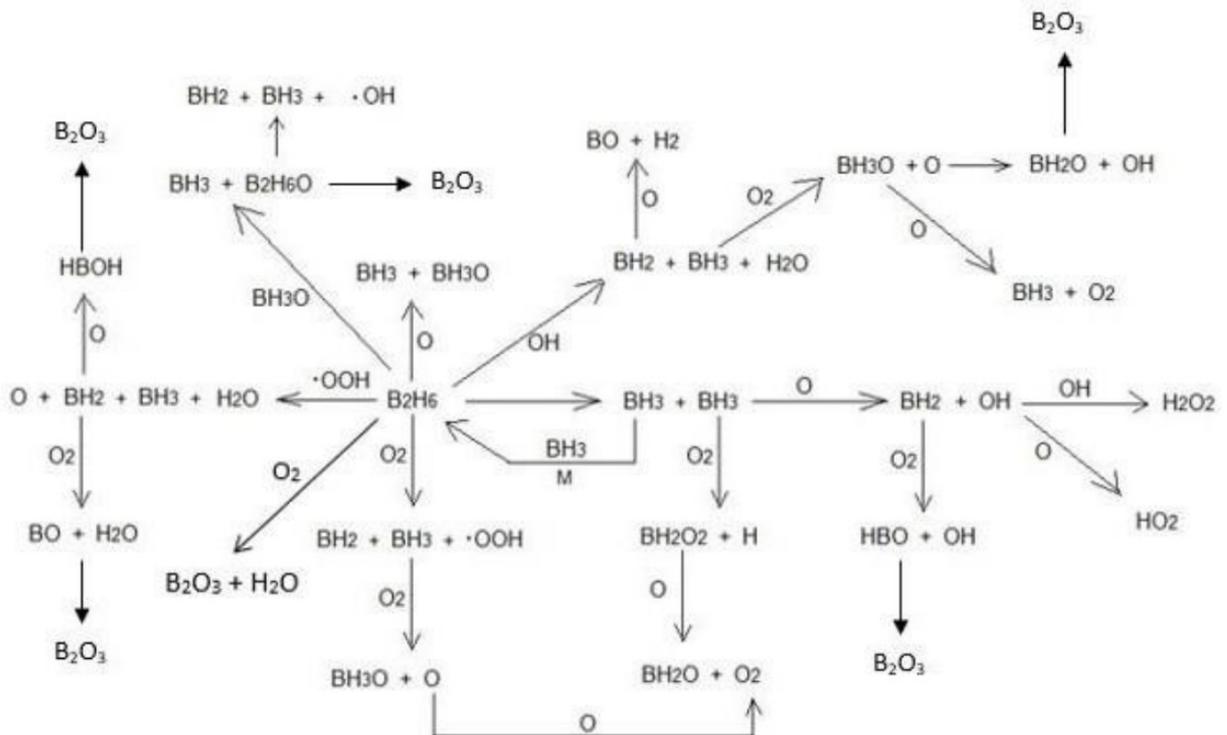
no entanto as mesmas só apresentam valores significativos na temperatura de 1.000K.

Pelos dados apresentados é possível inferir que os sistemas que apresentam maior quantidade de ligações químicas em sua estrutura também apresentam os maiores valores de C_p e C_v nas temperaturas estudadas. Logo serão mais resistentes ao aumento de temperatura.

4.2 Mecanismos das reações

Ao concluir o bloco das análises termodinâmicas, nesta seção dá-se continuidade explicitando as discussões cinéticas desta investigação. Para tanto, na Figura 2 apresenta-se o diagrama acerca dos mecanismos das reações isodérmicas:

Figura 2 - Mecanismo das reações Isodérmicas.



Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Conforme observado na Figura 2, acima, durante o processo de queima do diborano uma série de reações podem ser observadas em se tratando de queda de ligações (ESSAFI; GÓMEZ-ALEXANDRE; ALBELLA, 1995; TOKAMAK *et al.*, 1991). Uma das primeiras reações que se pode observar é sua decomposição produzindo amônia, a qual pode reagir com gás oxigênio produzindo BH_2O_2 e hidrogênio radicalar, ou pode reagir com oxigênio nascente gerando BH_2 e OH . A reação do BH_2 com gás oxigênio gera HBO e OH enquanto a reação do HB_2O_2 com oxigênio nascente gera BH_2O e gás O_2 . A hidroxila, por sua vez, pode reagir com

outra hidroxila gerando H_2O_2 ou com oxigênio nascente gerando HO_2 .

Uma outra rota pode ser observada através da reação de B_2H_6 com O_2 . Nesse caso pode ocorrer a quebra da molécula gerando BH_2 , OOH e BH_3 , que por sua vez por reagir com gás oxigênio produzindo BH_3O e oxigênio nascente. Ao longo do mecanismo é possível observar formação de oxigênio nascente e conseqüentemente restabelecimento de gás oxigênio O_2 , o qual participa diretamente de várias etapas. O componente OOH , formado em uma das etapas, pode reagir diretamente com B_2H_6 possibilitando uma nova rota produzindo BH_3 , oxigênio nascente, água e BH_2 .

Como o oxigênio nascente tem facilidade de se restabelecer, formando O_2 , pode ocorrer tanto a reação de O_2 com BH_2 , gerando BO e H_2O , como a reação de BH_2 com oxigênio nascente gerando HBOH . B_2H_6 , ao ser quebrado com oxigênio nascente, pode gerar BH_3 e BH_3O numa nova rota. O excesso de BH_3O pode reagir com O restabelecendo BH_3 , o que tem participação em várias etapas do processo, e $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$.

Por ser instável o $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$ gera BH_3 , BH_2 e OH . O grupo OH gerado em diversas reações pode reagir com B_2H_6 produzindo também BH_2 , BH_3 e H_2O . Uma rota que também pode ser observada, em se tratando de estabilidade de compostos, é a formação de B_2O_3 através da reação de B_2H_6 com gás oxigênio gerando água como subproduto $\text{B}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. O óxido de boro é um componente mais estável estruturalmente.

4.2.1 Teoria dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO

Nesta seção, destaca-se o papel relevante que os Orbitais moleculares exercem no entendimento da reatividade química em nível atômico. De acordo com Pereira *et al.* (2016), constituem relevantes descritores para a racionalização de várias reações químicas. Ainda segundo os autores, “[...] refere-se ao uso da densidade eletrônica dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, para prever a posição mais reativa sobre espécies químicas: HOMO (Orbital Molecular Ocupado de maior energia) e LUMO (Orbital Molecular desocupado de menor energia).” (PEREIRA *et al.*, 2016, p. 245). Nesse sentido, ao longo dos próximos quadros, são apresentadas as modelagens referentes aos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO adotados neste estudo.

Quadro 2 - Molécula B_2O_3 .

B_2O_3	
HOMO	LUMO
	
-0,363	0,004
GAP (0,367) eV	

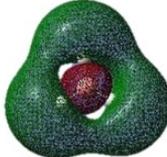
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 3 - Molécula B_2H_6 .

B_2H_6	
HOMO	LUMO
	
-0,334	0,004
GAP (0,338) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 4 - Molécula BH_3 .

BH_3	
HOMO	LUMO
	
-0,358	0,101
GAP (0,459) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 5 - Molécula BH₃O.

BH ₃ O	
HOMO	LUMO
	
-0,318	0,026
GAP (0,344) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 6 - Molécula OH.

OH	
HOMO	LUMO
	
-0,318	0,523
GAP (0,841) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 7 - Molécula H₂O.

H ₂ O	
HOMO	LUMO
	
-0,309	0,096
GAP (0,405) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 8 - Molécula BH₂

BH ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,215	0,068
GAP (0,283) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 9 - Molécula O₂

O ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,256	0,194
GAP (0,450) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 10 - Molécula B₂H₆O

B ₂ H ₆ O	
HOMO	LUMO
	
-0,342	0,018
GAP (0,360) eV	

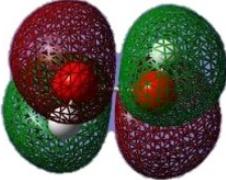
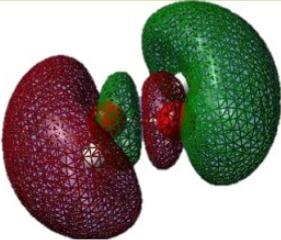
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 11 - Molécula HO₂

HO ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,303	0,009
GAP (0,312) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 12 - Molécula H₂O₂

H ₂ O ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,261	0,084
GAP (0,345) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 13 - Molécula H₂

H ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,434	0,058
GAP (0,492) eV	

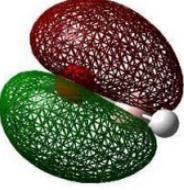
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 14 - Molécula BH₂O₂.

BH ₂ O ₂	
HOMO	LUMO
	
-0,199	0,023
GAP (0,222) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 15 - Molécula HBOH.

HBOH	
HOMO	LUMO
	
-0,393	-0,546
GAP (0,939) eV	

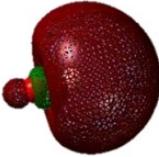
Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 16 - Molécula OOH.

OOH	
HOMO	LUMO
	
-0,284	0,013
GAP (0,154) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Quadro 17 - Molécula BO.

BO	
HOMO	LUMO
	
-0,551	0,111
GAP (0,662) eV	

Fonte: Dados da pesquisa (2024).

Orbitais moleculares são formados a partir da combinação linear de orbitais atômicos. Dentre eles os orbitais de fronteira HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado) e LUMO (Orbital molecular de mais baixa energia desocupado) (PEREIRA *et al.*, 2016).

O LUMO, por se tratar de orbital vazio, caracteriza uma molécula como ácido de Lewis sendo mais fácil receber elétrons. Já o HOMO está mais relacionado com a ionização da molécula (PEREIRA *et al.*, 2016).

A facilidade de ocorrer fragmentação de moléculas durante as reações descritas no mecanismo pode ser justificada pela relação entre os orbitais de fronteira. A diferença entre os orbitais LUMO e HOMO é chamado de GAP, sendo um importante indicador de estabilidade molecular. Moléculas com baixo valor de GAP são reativas, enquanto moléculas com alto valor GAP indicam alta estabilidade da molécula, logo apresentam baixa reatividade nas reações (PEREIRA *et al.*, 2016).

Comparando as moléculas B_2H_6 e B_2O_3 é possível afirmar, pela análise do GAP, que o B_2H_6 é reativo enquanto o B_2O_3 é mais estável. Esse fato justifica as diversas rotas de mecanismo que partem do B_2H_6 e o fato de não ter outra etapa que envolva degradação de B_2O_3 . O valor do GAP para o BH_3 também justifica sua participação em várias rotas do mecanismo. É possível concluir, pela análise do GAP, que o sistema mais reativo é o grupo OH. Como se trata de um componente radicalar é de se esperar essa alta reatividade.

Outro componente que pode ter sua rota justificada pelo alto valor de GAP é o BH_2O_2 . Esse componente aparece apenas como produto numa das reações em que o BH_3 reage com O_2 .

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo viabilizar o estudo da utilização do diborano, como combustível de propulsão para foguetes, tendo em vista os aspectos termodinâmicos e cinéticos, os quais foram produzidos ao longo do processo reacional.

Pela análise de parâmetros termodinâmicos das reações que ocorrem durante o processo é possível inferir que na reação III observa-se um comportamento que não atende ao padrão observado ao comparar com as demais reações. O aumento de temperatura de 500 K para 1000 K provoca diminuição de entropia. O mesmo pode ser observado, no mesmo intervalo de temperatura, para as reações I, IV, V, VI, VIII, IX, XI e XII. Nesse sentido é possível inferir que o intervalo de temperatura em questão não é adequado para ser trabalhado, visto que o processo deixa de ser espontâneo e requer mais energia para acontecer e se manter.

Pelos dados apresentados é possível inferir que os sistemas que apresentam maiores quantidades de ligações químicas em sua estrutura também apresentam os maiores valores de C_p e C_v nas temperaturas estudadas. Logo serão mais resistentes ao aumento de temperatura. Como ΔH é dado também como sendo o produto entre a quantidade de matéria, a capacidade calorífica molar a pressão constante, é possível inferir que maiores valores de C_p condicionam maiores valores de ΔH

O mesmo pode ser observado para processos a volume constante, pois ΔU é dado pelo produto entre a quantidade de matéria, a capacidade calorífica molar a volume constante e ΔT . Logo quanto maior o valor de C_v maior será a variação de energia interna.

Comparando as moléculas B_2H_6 e B_2O_3 é possível afirmar, pela análise do GAP, que o B_2H_6 é reativo enquanto o B_2O_3 é mais estável. Esse fato justifica as diversas rotas de mecanismo que partem do B_2H_6 e o fato de não ter outra etapa formando B_2O_3 . Nesse sentido o uso do diborano se mostra viável como um bom combustível para propulsão de foguete, tendo em vista as diversas etapas espontâneas em seu mecanismo reacional.

De posse dos resultados concluímos que a técnica de reação isodésmica tem muito sucesso em determinar os tipos de reações de combustão, e nos ajudou a esclarecer quais das reações estão envolvidas na absorção do calor produzido durante o processo. Observou-se que as reações I, II e III são reações com alto valor da variação da energia de Gibbs (negativa) e que liberam alta valor de energia para o meio.

REFERÊNCIAS

- AMRI, R.; REZOUQ, T. Numerical study of liquid propellants combustion for space applications. **Acta Astronautica**, v. 69, p. 485-498, 2011.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVORMAN, Leroy. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BECKSTEAD, Merrill W. et al. Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, p. 497–551, 2007.
- BOESE, A. Daniel; MARTIN, Jan M. L.; HANDY, Nicholas C. The role of the basis set: Assessing density functional theory. **J. Chem. Phys.**, v. 119, p. 3005, 2003. DOI: 10.1063/1.1589004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1589004>.
- CHEHROUDI, Bruce; TALLEY, Doug; YANG, Vigor. Liquid Propellants and Combustion: Fundamentals and Classifications. **Encyclopedia of Aerospace Engineering**, p. 1-14, dez. 2010. DOI: 10.1002/9780470686652.eae108.
- CHENG, Gui-Juan et al. Computational Organic Chemistry: Bridging Theory and Experiment in Establishing the Mechanisms of Chemical Reactions. **Journal of the American Chemical Society**, p. 1-48, jan. 2015.
- DAVENAS, Alain. Development of Modern Solid Propellants. **Journal of Propulsion and Power**, v. 19, n. 6, p. 1108-1128, nov./dec. 2003.
- EL-SAYED, Ahmed F. **Fundamentals of Aircraft and Rocket Propulsion**. 1. ed. London: Springer London, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6796-9>.
- ELGHAFOR, Ashraf M.A. et al. Highly energetic nitramines: A novel platonizing agent for double-base propellants with superior combustion characteristics. **Fuel**, v. 227, p. 478-484, 2018.
- ELLERBROCK, Hartwig; ZIEGENHAGEN, Stefan. Liquid rocket engine test facility engineering challenges. **Acta Astronautica**, v. 59, p. 1123-1134, 2006.
- FREM, D. A Reliable Method for Predicting the Specific Impulse of Chemical Propellants. **J Aerosp Technol Manag**, v. 10, e3318, 2018. DOI: 10.5028/jatm.v10.945.
- FUKUI, Kenichi. Role of frontier orbitals in chemical reactons. **Science**, v. 218, n. 4574, nov. 1982.
- GAUSSIAN. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2016. Disponível em: <https://gaussian.com>. Acesso em: 20 ago. 2023.
- HIDDING, Bernhard; PFITZNER, Michael. Rocket-Propellant Characteristics of Silanes/O₂. **Journal of Propulsion and Power**, v. 22, n. 4, p. 786-789, jul./ago. 2006.
- HUZINAGA, Sigeru. Basis sets for molecular calculations. **Computer Physics Reports**, v. 2, n. 6, p. 281-339, maio 1985.

INPE. **Combustão e Propulsão**. 11 de Jun 11, 2018. <http://www.lcp.inpe.br/linhas-pesquisa/propulsao/>. Acesso em: 15 mar. 2022.

ISHIHARA, A.; BREWSTER, M. Q. Combustion Studies of Boron, Magnesium, and Aluminum Composite Propellants. **Combustion Science and Technology**, v. 87, n. 1-6, p. 275-290, 1993. DOI: 10.1080/00102209208947219.

JIA, C-S.; ZHANG, L-H.; PENG, X-L.; LUO, J-X.; ZHAO, Y-L.; LIU, J-Y.; GUO, J-J.; TANG, L-D. Prediction of entropy and Gibbs free energy for nitrogen. **Chemical Engineering Science**, p. 1-18, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.033>.

KNOX, L. Richard; MOSER, Marlow D.; FREDERICK, Robert A. Jr. Mixed Hybrid Propellants. *In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT*, 39., 2003. **Proceedings** [...] Huntsville, Alabama: [s.n.], 2003.

KOHN, W.; BECKER, A. D.; PARR, R. G. Teoria do funcional da densidade da estrutura eletrônica. **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 1-14, 1991.

LA MARCHE, P.H.; BUSH, H.L. **The diborane gas injection and exhaust system for the tokamak fusion test reactor**. *In: Fusion Technology - Science Direct* 1990, 1991.

LEE, Joon Hyuk; SUH, Dong Hack. Entropy, enthalpy, and Gibbs free energy variations of ¹³³Cs via CO₂-activated carbon filter and ferric ferrocyanide hybrid composites. **Nuclear Engineering and Technology**, p. 1-6, jun. 2021.

LENGELLÉ, G.; DUTERQUE, J.; TRUBERT, J.F. Combustion of Solid Propellants. *In: Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion*. **Rhode-Saint-Genèse**, Belgium, p. 27-31 may 2002.

LESCHÉ, Bernhard. **Termodinâmica 6 aplicações técnicas**. 27 de janeiro de 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348815057_Termodinamica_6_Aplicacoes_tecnicas. Acesso em: 04 maio 2022.

LEWIS, Gilbert Newton et al. **Thermodynamics**. [S.l.]: Dover Publications, 2020. 736 p.

LIU, Li.; HE, Gq.; WANG, Yh. Thermal reaction characteristics of the boron used in the fuel-rich propellant. **J Therm Anal Calorim**, v. 114, p. 1057–1068, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3119-y>.

MAGGI, Filippo et al. Efficient solid rocket propulsion for access to space. **Acta Astronautica**, v. 66, p. 1563–1573, 2010.

MÅRTENSSON, H.; ANDERSSON, S.; TROLLHEDEN, S.; BRODIN, S. Rocket Engines: Turbomachinery. *In: R&T E ORGANIZATION*. **Advances on Propulsion Technology for High-Speed Aircraft**. Neuilly-sur-Seine, France: RTO, 2008. p. 05-28.

MASON, B. P.; ROLAND, C. M. Solid Propellants. **Rubber Chemistry and Technology**, Vol. 92, No. 1, pp. 1–24, 2019.

- MAZZETTI, Alessandro; MEROTTO, Laura; PINARELLO, Giordano. Paraffin-Based Hybrid Rocket Engines Applications: a Review and a Market Perspective. **Acta Astronautica**, v. 126, p. 286-297, sep./oct. 2016.
- MENKE, Klaus; BOHNLEIN-MAUSS, Jutta; SCHUBERT, Hiltmar. Characteristic Properties of AN/GAP-Propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 21, p. 139-145, 1996.
- MISHRA, D. **Fundamentals of Rocket Propulsion**. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 462 p.
- MITANI, Tohru; IZUMIKAWAT, Muneo. Combustion Efficiencies of Aluminum and Boron in Solid Propellants. **Journal of Spacecraft**, v. 28, n. 1, p. 79, jan./fev. 1991.
- MORGON, Nelson H.; CUSTODIO, Rogério. Teoria funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, 1985.
- MORGON, Nelson Henrique. **Funções de Base: O Ajuste Variacional** Chemkeys - Liberdade para aprender. 2001.
- MORRIS, James F. Analyses for Turbojet Thrust Augmentation with Fuel-Rich Afterburning of Hydrogen, Diborane, and Hydrazine. **Research Memorandum**, Jun. 1957.
- ORTOLAN, Alexandre Osmar. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. 2014. 88f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.
- PANG, Weiqiang (ed.). **Boron-Based Fuel-Rich Propellant: Properties, Combustion, and Technology Aspects**. Edição em inglês. [S.l.]: CRC Press, 2019.
- PEREIRA, D. H. et al. Novas perspectivas sobre o papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo da reatividade química: uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 2, p. 1-30, 2016.
- POSSAMAI, Ana Maria. **Explorando as Diferenças Eletrônicas e Estruturais entre Cubanofanos e Ciclofanos**. Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial da disciplina de Estágio II (QMC 5512). Florianópolis, 2018.
- RAJU, S.; RAI, Arun Kumar. Thermodynamics of enthalpy, volume and bulk modulus in a-Pu. **Journal of Nuclear Materials**, v. 408, p. 40–44, 2011.
- RANKIN, W. J. **Chemical Thermodynamics: Theory and Applications**. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2020.
- RASHKOVSKIY, Sergey A. Formation of solid residues in combustion of boron-containing solid propellants. **Acta Astronautica**, v. 158, p. 277–285, 2019.
- RIEBLING, R. W.; POWELL, W. B. Thrust-Chamber Technology for Oxygen Difluoride/Diborane Propellants. **Journal of Spacecraft**, v. 8, n. 1, p. 4-14, jan. 1971.

SELLINGERI, Frederick et al. Chemical Propellants: Stability of Mononitromethane. **Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1-4, jul. 1948.

SMITH, E. Brian. **Basic Chemical Thermodynamics**. 2. ed. London: Oxford University Press, 1977.

SUTTON, George P.; BIBLARZ, Oscar. **Rocket Propulsion Elements**. [S.l.]: Wiley, 2016. 800 p.

SUTTON, George Paul. **History of Liquid Propellant Rocket Engines**. AIAA, 2006 - 911 p.

SWAMINATHAN, C. R.; VOLLER, V. R. On the Enthalpy Method. **International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow**, v. 3, p. 233-244, 1993.

TOKAMAK, P.H. LA MARCHE, ... H.L. BUSH, in: **O Sistema de Injeção de Gás Diborano e Exaustão para o Reator de Teste de Fusão**. Fusion Technology 1990, 1991.

ZANDBERGEN, B. T. C.; JONKER, W. A.; MAYER, A. E. H. J. Development of a Rocket Engine Igniter Using the Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide. In: **INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREEN PROPELLANTS FOR SPACE PROPULSION IN COMBINATION WITH THE 9TH INTERNATIONAL HYDROGEN PEROXIDE PROPULSION CONFERENCE**, 3., 2006. **Proceedings** [...] [S.l.]: IAC, 2006. p. 5-7.

ZHANG, Qinghua; SHREEVE, Jeanne M. Ionic Liquid Propellants: Future Fuels for Space Propulsion. **Chem. Eur. J.**, v. 19, p. 15446-15451, 2013.

ZUBRIN, Robert. Diborane/CO₂ rockets for use in Mars ascent vehicles. In: **31st JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT**, 31., 2012. **Proceedings** [...] San Diego, CA: [s.n.], 2012. DOI: <https://doi.org/10.2514/6.1995-2640>.