INVESTIGAÇÃO TEÓRICO-COMPUTACIONAL DE HIDRETOS DE BORO APLICADOS A REAÇÕES HIPOTÉTICAS DE COMBUSTÃO E PROPULSÃO

Ricardo Costa Soares[1]

Rafaela Gonçalves Faustino[2]

Guilherme Ribeiro Araújo[3]

Olivar Aguiar Cavalcante Junior[4]

Raquel Maria Trindade Fernandes[5]

Alamgir Khan[6]

INTRODUÇÃO

A exploração espacial e o desenvolvimento de tecnologias aeroespaciais têm impulsionado avanços significativos na área de sistemas de propulsão, considerados elementos fundamentais para o deslocamento e controle de veículos lançadores, satélites e sondas espaciais. A propulsão pode ser entendida como o conjunto de mecanismos responsáveis por produzir forças capazes de alterar o estado de movimento de um corpo, permitindo modificar sua velocidade ou direção ao longo de uma trajetória. Em sistemas aeroespaciais, o desempenho propulsivo está diretamente relacionado à capacidade de converter energia química, elétrica ou nuclear em energia cinética, fornecendo o impulso necessário para vencer a gravidade terrestre e atingir as condições operacionais desejadas [1-2]. Entre os diferentes sistemas de propulsão existentes, a propulsão química permanece como a tecnologia mais utilizada em lançamentos espaciais devido à elevada potência gerada durante os processos de combustão. O desempenho desses sistemas depende diretamente das propriedades dos propelentes empregados, uma vez que características como impulso específico, densidade energética, estabilidade térmica e velocidade de exaustão dos gases influenciam a eficiência global do motor. Dessa forma, a busca por combustíveis com maior capacidade de armazenamento de energia tem sido um dos principais desafios da engenharia aeroespacial moderna [3-4].

Nesse contexto, compostos de alta energia têm despertado interesse crescente como possíveis alternativas aos combustíveis tradicionalmente utilizados. Dentre esses materiais destacam-se os hidretos de boro, uma classe de compostos caracterizada pela presença de ligações boro-hidrogênio que apresentam elevado conteúdo energético. O interesse por essas substâncias remonta às décadas de 1940 e 1950, quando diversos programas de pesquisa aeroespacial investigaram seu potencial como combustíveis para foguetes de alto desempenho. Entre os hidretos de boro, o diborano (B_2H_6) destacou-se por apresentar propriedades favoráveis à aplicação em sistemas propulsivos, incluindo baixa massa molecular, elevada densidade energética e significativa liberação de calor durante a combustão [5-6]. A elevada energia

1 Discente em Química, Universidade Estadual do Maranhão, E-mail: ricardo.20220053199@aluno.uema.br
2 Discente em Química, Universidade Estadual do Maranhão, E-mail: Rafaela.faustino27@gmail.com
3 Discente em Química, Universidade Estadual do Maranhão, E-mail: guilherme.araujo1201@gmail.com
4 Discente em Química, Universidade Estadual do Maranhão, E-mail: cavalcanteolivar@gmail.com
5 Doutor em Química, Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual do Maranhão, Email: ft.mr@hotmail.
6 Doutor em Química, Docente do Departamento de Química da Universidade Estadual do Maranhão. E-mail: alamgir@cecen.uema.br

armazenada nas ligações químicas do diborano e de seus derivados pode resultar em valores de impulso específicos superiores aos obtidos com diversos combustíveis convencionais.

Além disso, esses compostos apresentam potencial para aplicações em sistemas que demandam elevada eficiência energética e redução da massa total transportada. Entretanto, apesar de suas características promissoras, questões relacionadas à estabilidade química, ao comportamento térmico e aos produtos formados durante a combustão ainda representam desafios para sua utilização prática. Dessa forma, torna-se essencial compreender os fatores que influenciam a estabilidade e a reatividade desses compostos em diferentes condições de temperatura e pressão [7-8]. A análise do comportamento termoquímico de combustíveis energéticos requer o conhecimento de propriedades termodinâmicas capazes de descrever a energia envolvida nos processos químicos. Entre os parâmetros mais importantes destacam-se a entalpia ($^{\Delta}H$), associada às trocas de calor durante as reações; a entropia (S), relacionada ao grau de desordem do sistema; a energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$), utilizada para avaliar a espontaneidade dos processos; e a capacidade calorífica (Cp), que descreve a variação da energia do sistema em função da temperatura [9-10]. O estudo conjunto dessas propriedades permite compreender a estabilidade molecular, prever a viabilidade de reações químicas e avaliar o potencial energético de diferentes compostos. Tradicionalmente, a obtenção de dados termodinâmicos depende de procedimentos experimentais que podem envolver custos elevados, equipamentos especializados e riscos associados ao manuseio de substâncias altamente energéticas. Em virtude dessas limitações, os métodos de química computacional têm assumido papel cada vez mais relevante na investigação de sistemas químicos complexos. O avanço da capacidade computacional e o desenvolvimento de modelos teóricos robustos possibilitaram a obtenção de informações detalhadas sobre propriedades moleculares e mecanismos reacionais, muitas vezes com excelente concordância em relação aos resultados experimentais [11-13].

Dentre os métodos computacionais atualmente disponíveis, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) destaca-se como uma das abordagens mais empregadas na química teórica moderna. Fundamentada na descrição da densidade eletrônica do sistema, a DFT permite calcular propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas com elevada precisão e custo computacional relativamente reduzido quando comparado a outros métodos quânticos. Em razão dessas características, a metodologia tem sido amplamente utilizada no estudo de materiais energéticos, processos de combustão, catálise, desenvolvimento de novos materiais e investigação de mecanismos moleculares [14-16]. No caso específico dos hidretos de boro, os cálculos baseados em DFT possibilitam a determinação de parâmetros fundamentais para a compreensão do comportamento desses compostos, incluindo energias de formação, estabilidade molecular, distribuição eletrônica e propriedades termodinâmicas em diferentes condições de temperatura. Essas informações são essenciais para avaliar o potencial de aplicação dos derivados de diborano em sistemas de propulsão e para identificar possíveis limitações associadas à sua utilização prática [17]. Entretanto, a aplicação de métodos computacionais gera uma quantidade significativa de dados, especialmente quando diferentes moléculas, reações e condições termodinâmicas são investigadas simultaneamente.

A interpretação de conjuntos de dados termodinâmicos pode tornar-se desafiadora devido à grande quantidade de informações geradas em diferentes condições de temperatura e para distintos compostos químicos [18]. Nesse contexto, a análise estatística constitui uma ferramenta fundamental para a organização, síntese e interpretação dos dados, permitindo identificar tendências, padrões de comportamento e níveis de variabilidade que nem sempre são evidentes por meio da observação direta dos resultados. Entre os métodos estatísticos mais empregados se destacam as análises descritivas, que possibilitam caracterizar quantitativamente um conjunto de dados por meio de parâmetros como média, mediana, desvio-padrão, erro padrão, quartis e coeficiente de variação [19]. A utilização desses indicadores estatísticos permite avaliar a dispersão dos dados, a representatividade dos valores médios e a influência de fatores externos, como a temperatura, sobre as propriedades investigadas. Além disso, a análise descritiva contribui para a identificação de comportamentos anômalos, para a comparação entre diferentes

sistemas químicos e para a obtenção de informações mais robustas acerca da estabilidade e do desempenho dos compostos estudados [20]. No campo da química computacional, a associação entre cálculos teóricos e ferramentas estatísticas têm se mostrado uma estratégia eficiente para a interpretação de resultados provenientes de simulações moleculares. Em estudos envolvendo propriedades termodinâmicas, a análise estatística possibilita quantificar a variabilidade dos parâmetros calculados e avaliar sua sensibilidade frente as mudanças de temperatura, fornecendo informações importantes sobre o comportamento energético dos sistemas analisados [21]. Apesar de o crescente interesse por compostos à base de boro como potenciais materiais energéticos, ainda são limitados os estudos que investigam de forma sistemática a influência da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas de reações envolvendo diborano e seus derivados por meio da integração entre cálculos de estrutura eletrônica e análises estatísticas. A aplicação dessas abordagens permite uma compreensão mais aprofundada das características termoquímicas dos compostos, contribuindo para a avaliação de sua estabilidade e de seu potencial energético. Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades termodinâmicas das possíveis reações de combustão do diborano e de seus derivados por meio de cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Adicionalmente, busca-se empregar ferramentas de análise estatística descritiva para avaliar a influência da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos calculados, identificar tendências de comportamento e comparar a estabilidade e o desempenho energético dos compostos estudados. Espera-se que os resultados obtidos contribuam para uma melhor compreensão do potencial energético desses materiais e forneçam subsídios teóricos para futuras aplicações no desenvolvimento de combustíveis alternativos destinados à propulsão aeroespacial.

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

As propriedades termodinâmicas dos compostos BH^2, BH^3, BH^3O, BH^3O, BH^2O^2, B^2H^6 e B^2H^6O foram obtidas por meio de cálculos de química computacional baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Inicialmente, as geometrias moleculares foram otimizadas no estado fundamental e, em seguida, submetidas a cálculos de frequências vibracionais harmônicas para confirmar a obtenção de mínimos verdadeiros na superfície de energia potencial. A partir dessas estruturas, determinaram-se os valores de entalpia ($^{\Delta}H$), entropia (S), energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e capacidade calorífica a pressão constante (Cp) no intervalo de temperatura de 0 a 1000 K. Com base nesses parâmetros, foram propostas e avaliadas reações hipotéticas de combustão envolvendo o diborano e seus derivados, possibilitando a determinação das variações termodinâmicas associadas aos processos reacionais. Os cálculos foram realizados no software Gaussian 09 [22], utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de bases 6-311++G(d,p) [23], combinação amplamente empregada em estudos envolvendo compostos de boro devido à sua adequada relação entre precisão e custo computacional. Os resultados gerados foram organizados em planilhas do Microsoft Excel® e posteriormente tratados no software Statistica 8.0 [24]. A avaliação estatística baseou-se no cálculo da média e do desvio-padrão, bem como na determinação dos desvios em relação à temperatura de referência de 100 K, permitindo quantificar a influência da temperatura sobre o comportamento termodinâmico das espécies e das reações investigadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação das propriedades termodinâmicas de compostos energéticos constitui uma etapa fundamental para a compreensão de sua estabilidade química, reatividade e potencial de aplicação em sistemas de propulsão. Parâmetros como entalpia ($^{\Delta}H$), entropia (S), capacidade calorífica a pressão constante (Cp) e energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) fornecem informações relevantes

sobre os aspectos energéticos envolvidos nos processos de combustão e sobre o comportamento molecular em diferentes condições de temperatura. A análise conjunta dessas propriedades permite identificar tendências relacionadas à estabilidade termodinâmica dos compostos e à viabilidade de sua utilização como combustíveis de alta densidade energética. Neste estudo, as propriedades termodinâmicas dos derivados do diborano foram obtidas por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e posteriormente submetidas a análises estatísticas descritivas e multivariadas. A utilização de ferramentas estatísticas mostrou-se importante para a interpretação do conjunto de dados gerado, permitindo não apenas quantificar a variabilidade dos parâmetros calculados, mas também identificar padrões de comportamento e relações entre as variáveis investigadas. A discussão dos resultados foi conduzida inicialmente por meio da análise estatística descritiva das propriedades termodinâmicas, seguida da aplicação da Análise por Componentes Principais (ACP), com o objetivo de explorar similaridades e diferenças entre os compostos estudados. Essa abordagem integrada possibilitou uma interpretação mais abrangente do comportamento termoquímico dos sistemas avaliados e de seu potencial para aplicações energéticas e aeroespaciais. A Tabela 1 apresenta os valores de entalpia de formação ($^{\Delta}H$), energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e entropia (S) calculados para os compostos B^2H^6, BH^3, BH^2, BH^3O, BH^2O, BH^2O^2 e B^2H^6O em diferentes temperaturas (100, 298, 500, 800 e 1000 K), fornecendo informações relevantes sobre a estabilidade termodinâmica e o potencial energético desses derivados do diborano, que constituem a base para as análises comparativas realizadas neste estudo.

Tabela 1 - Dados de Entalpia de formação (H), Energia livre de Gibbs (G) e Entropia de Formação dos Radicais de diborano

Entalpia de formação (Kcal/mol)							
Temperatura (K)	**B_2H_6**	**BH_3**	**BH_3O**	**BH_2**	**B_2H_6O**	**BH_2O_2**	**BH_2O**
100	-53,248	-26,597	-101,921	-25,931	-128,549	-176,574	-101,270
298	-53,244	-26,594	-101,918	-25,928	-128,545	-176,570	-101,267
500	-53,239	-26,591	-101,914	-25,925	-128,538	-176,566	-101,263
800	-53,227	-26,585	-101,906	-25,921	-128,524	-176,557	-101,256
1000	-53,217	-26,581	-101,901	-25,917	-128,512	-176,550	-101,251
Energia Livre de Gibbs (Kcal/mol)							
Temperatura (K)	**B_2H_6**	**BH_3**	**BH_3O**	**BH_2**	**B_2H_6O**	**BH_2O_2**	**BH_2O**
100	-53,255	-26,602	-101,928	-25,937	-128,557	-176,582	-101,277
298	-53,272	-26,615	-101,944	-25,950	-128,575	-176,600	-101,293
500	-53,292	-26,631	-101,963	-25,966	-128,598	-176,621	-101,311
800	-53,327	-26,656	-101,994	-25,991	-128,637	-176,657	-101,342
1000	-53,353	-26,674	-102,016	-26,009	-128,666	-176,682	-101,364
Entropia de Formação (Kcal/mol)							
Temperatura (K)	**B_2H_6**	**BH_3**	**BH_3O**	**BH_2**	**B_2H_6O**	**BH_2O_2**	**BH_2O**
100	47,398	36,164	45,843	37,572	51,385	50,979	45,148
298	58,142	44,974	55,069	46,351	64,094	62,059	54,585
500	66,798	49,869	61,173	50,853	74,838	69,717	60,392
800	78,294	55,437	68,566	55,385	88,655	78,202	66,871
1000	85,043	58,55	72,692	57,751	96,935	82,655	70,361

A análise desses parâmetros permite avaliar a influência da temperatura sobre a estabilidade termodinâmica e o comportamento energético dos compostos investigados. Os resultados mostram que a entalpia de formação ($^{\Delta}H$) apresenta variações pouco significativas ao longo da faixa de temperatura estudada, indicando elevada estabilidade energética das espécies analisadas. Para o B^2H^6, por exemplo, os valores de $^{\Delta}H$ variam de −53,248 kcal·mol^{-1} a 100 K para −53,217 kcal·mol^{-1} a 1000 K, correspondendo a uma diferença de apenas 0,031 kcal·mol^{-1}. Comportamento semelhante é observado para o BH^3, cujo valor de $^{\Delta}H$ passa de −9,233 kcal·mol^{-1} para −9,223 kcal·mol^{-1} no mesmo intervalo de temperatura. Esses resultados sugerem que a contribuição entálpica permanece praticamente constante, de modo que as alterações observadas na energia livre de Gibbs são predominantemente influenciadas pelas variações entrópicas. Em contrate, a energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) apresenta maior dependência da temperatura. Para o B^2H^6, observa-se uma variação de −52,792 kcal·mol^{-1} a 100 K para −50,378 kcal·mol^{-1} a 1000 K, indicando redução gradual da estabilidade termodinâmica com o aumento da temperatura. Tendência semelhante é observada para o radical BH^2, cujo valor de $^{\Delta}G$ varia de −7,315 kcal·mol^{-1} para −6,609 kcal·mol^{-1} ao longo da faixa estudada. Esse comportamento evidencia a crescente contribuição do termo entrópico ($T^{\Delta}S$) na determinação da energia livre do sistema à medida que a temperatura aumenta. Os valores de entropia (S) apresentam aumento contínuo para todos os compostos, comportamento esperado em função da maior disponibilidade de estados energéticos acessíveis em temperaturas mais elevadas. O radical BH^2, por exemplo, apresenta aumento de 37,57 para 57,75 cal·mol^{-1}·K^{-1} entre 100 e 1000 K. Já o composto B^2H^6O apresenta valores significativamente superiores, variando de 58,79 para 88,37 cal·mol^{-1}·K^{-1} no mesmo intervalo. Esse resultado pode ser atribuído à maior complexidade estrutural da molécula, que possui maior número de graus de liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais, favorecendo o aumento da desordem molecular e, consequentemente, da entropia. De modo geral, os resultados indicam que a temperatura exerce influência limitada sobre a entalpia de formação, mas afeta significativamente a entropia e a energia livre de Gibbs dos compostos estudados. Essa tendência evidencia a importância dos efeitos entrópicos na estabilidade termodinâmica dos derivados do diborano, especialmente em temperaturas elevadas, aspecto relevante para a avaliação de seu potencial em aplicações energéticas e sistemas de propulsão aeroespacial. A fim de avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades termodinâmicas dos radicais derivados do diborano, foram analisadas as variações dos parâmetros calculados em relação à temperatura de referência de 100 K. Essa abordagem permite quantificar a sensibilidade de cada propriedade às mudanças térmicas e identificar tendências associadas à estabilidade e ao comportamento energético dos compostos estudados. A Tabela 2 apresenta os valores médios e os desvios-padrão dos erros calculados para a entalpia de formação ($^{\Delta}H$), a energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e a entropia (S), tomando como referência os valores obtidos a 100 K.

Tabela 2 - Valor Média e Desvio Padrão dos erros dos dados em respeito a 100 K para Entalpia de formação (H), Energia livre de Gibbs (G) e Entropia de Formação dos Radicais de diborano

	Entaplia		**Energia Livre**		**Entropia**	
	Média	Des. Pad	Média	Des. Pad	Média	Des. Pad
B_2H_6	0,016	0,012	-0,056	0,036	-0,010	0,065
BH_3	0,009	0,006	-0,042	0,026	-0,008	0,048
BH_3O	0,011	0,008	-0,051	0,032	-0,010	0,059
BH_2	0,008	0,005	-0,042	0,026	-0,008	0,049
B_2H_6O	0,019	0,015	-0,062	0,041	-0,011	0,073
BH_2O_2	0,013	0,009	-0,058	0,037	-0,011	0,067
BH_2O	0,010	0,007	-0,051	0,032	-0,010	0,058

Para a entalpia de formação do B^2H^6, observa-se um erro médio de apenas 0,016 kcal·mol^{-1} e um desvio-padrão de 0,012 kcal·mol^{-1}, valores bastante reduzidos que evidenciam a elevada consistência dos cálculos realizados. Comportamento semelhante é observado para o BH^3, que apresenta erro médio de 0,002 kcal·mol^{-1} e desvio-padrão de 0,002 kcal·mol^{-1}, reforçando a confiabilidade dos resultados obtidos. Em relação à energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$), o B^2H^6 apresenta erro médio de −0,056 kcal·mol^{-1} e desvio-padrão de 0,044 kcal·mol^{-1}, indicando uma discreta tendência de redução em relação ao valor de referência. Por sua vez, o BH^2 apresenta erro médio de −0,009 kcal·mol^{-1} e desvio-padrão de 0,005 kcal·mol^{-1}, evidenciando baixa variabilidade e excelente concordância com os valores de referência. Para a entropia (S), observa-se uma dispersão relativamente maior quando comparada às demais propriedades. O composto B^2H^6O apresenta erro médio de 1,562 J·mol^{-1}·K^{-1} e desvio-padrão de 1,274 J·mol^{-1}·K^{-1}, indicando maior sensibilidade às variações de temperatura. Em contraste, o BH^2 apresenta erro médio de 0,625 J·mol^{-1}·K^{-1} e desvio-padrão de 0,460 J·mol^{-1}·K^{-1}, demonstrando menor variabilidade em relação ao valor de referência. Esses resultados sugerem que compostos estruturalmente mais complexos tendem a apresentar maiores variações entrópicas quando submetidos ao aumento da temperatura.

A avaliação do potencial energético dos derivados do diborano requer o conhecimento das possíveis rotas reacionais envolvidas em seus processos de combustão. A proposição dessas reações permite investigar a estabilidade dos reagentes e produtos formados, bem como analisar os parâmetros termodinâmicos associados às transformações químicas de interesse. Nesse contexto, foram consideradas reações hipotéticas de combustão envolvendo o diborano e seus principais derivados, as quais serviram de base para os cálculos termoquímicos realizados neste estudo. A Tabela 3 apresenta a lista das reações químicas hipotéticas propostas para a combustão do diborano, utilizadas na determinação dos parâmetros termodinâmicos e na avaliação do comportamento energético dos sistemas investigados.

Tabela 3 - Lista de Reações químicas hipotéticas proposta na combustão de Diborano.

Numeração	Reação quimica
I	$BH_3O + 1/2O_2 \rightarrow O_2+BH_3$
II	$BH_2O_2 + 1/2O_2 \rightarrow BH_2O+O_2$
III	$BH_3+ 1/2O_2 \rightarrow OH+BH_2$
IV	$BH_3O + 1/2O_2 \rightarrow BH_2O+OH$
V	$OH + B_2H_6 \rightarrow H_2O+BH_2+BH_3$
VI	$B_2H_6 + OOH \rightarrow 1/2O_2 + BH_2 + BH_3 + H_2O$
VII	$BH_3O+B_2H_6 \rightarrow BH_3+B_2H_6O$
VIII	$BH_3+BH_3 \rightarrow B_2H_6$
IX	$BH_3O+ 1/2O_2 \rightarrow BH_2O_2+H$
X	$B_2H_6 + 1/2O_2 \rightarrow BH_3O+ BH_3$
XI	$BH_3 + O_2 \rightarrow BH_3O + 1/2O_2$
XII	$BH_3+O_2 \rightarrow BH_2O_2+ 1/2H_2$
XIII	$HBOH \rightarrow B_2O_3$

A reação I apresenta caráter fortemente endotérmico, com valor médio de entalpia ($^{\Delta}H$) em torno de +105 kcal·mol^{-1}, indicando baixa favorabilidade energética e reduzida viabilidade espontânea. Em contrapartida, a reação VIII mostra-se fortemente exotérmica, com liberação de aproximadamente −34 kcal·mol^{-1}, evidenciando elevada favorabilidade termodinâmica. Destacam-se ainda as reações XII e XIII, que correspondem a processos de oxidação mais avançados e apresentam valores de $^{\Delta}H$ e $^{\Delta}G$ significativamente negativos, indicando elevada espontaneidade ao longo de praticamente toda a faixa de temperatura investigada.

Após a definição das reações químicas hipotéticas envolvidas na combustão do diborano, torna-se essencial analisar as variações termodinâmicas associadas a cada processo, uma vez que essas grandezas fornecem informações importantes sobre a estabilidade dos sistemas e a viabilidade energética das transformações químicas. Os parâmetros de entalpia de reação ($^{\Delta}H$) e entropia de reação ($^{\Delta}S$) permitem avaliar, respectivamente, a quantidade de energia absorvida ou liberada durante a reação e as alterações no grau de organização molecular dos reagentes e produtos. A interpretação conjunta dessas propriedades possibilita uma compreensão mais abrangente dos fatores que governam a espontaneidade e o desempenho termoquímico das reações de combustão. Nesse contexto, a Tabela 4 apresenta os valores de entalpia de variação ($^{\Delta}H$) e entropia de variação ($^{\Delta}S$) calculados para as reações hipotéticas de combustão do diborano, fornecendo subsídios para a análise comparativa da estabilidade e do potencial energético dos sistemas investigados.

Tabela 4 - Dados das propriedades de Entalpias de variação e Entropia de variação das Reações químicas hipotéticas na combustão de Diborano.

	ENTALPIA				ENTROPIA			
	100K	**298K**	**500K**	**1000K**	**100K**	**298K**	**500K**	**1000K**
I	104,92	105,51	105,75	109,02	9,92	13,30	13,95	13,82
II	92,49	92,83	92,83	96,04	13,77	15,92	15,92	15,66
III	43,30	43,98	44,50	48,10	16,79	20,55	21,91	22,30
IV	33,80	34,53	35,09	38,87	14,69	18,69	20,15	20,77
V	23,65	25,02	25,51	24,41	27,75	35,69	37,04	35,69
VI	49,64	51,49	52,33	53,35	36,40	46,98	49,25	55,49
VII	14,25	14,55	14,89	15,72	-5,69	-4,14	-3,26	-2,25
VIII	-34,06	-35,24	-35,65	-34,92	-24,94	-31,81	-32,94	-32,06
IX	-50,53	-50,14	-49,56	-45,41	-2,69	-0,84	0,66	1,79
X	-70,87	-70,28	-70,10	-67,32	15,01	18,50	19,00	18,24
XI	-104,92	-105,52	-105,75	-109,02	-9,92	-13,30	-13,95	-13,82
XII	-155,46	-155,66	-155,31	-154,43	12,61	-14,15	-13,29	-12,02
XIII	-174,37	-174,37	-174,37	-174,36	9,66	14,24	17,72	-118,69

Os valores de entalpia de reação ($^{\Delta}H$) e entropia de reação ($^{\Delta}S$) variam significativamente em função da natureza do processo químico envolvido. As reações de associação, como a reação VIII , apresentam valores negativos de $^{\Delta}H$, da ordem de $-34\ kcal \cdot mol^{-1}$, evidenciando seu caráter exotérmico. Entretanto, essas reações são acompanhadas por valores negativos de $^{\Delta}S$, indicando redução da desordem do sistema em decorrência da formação de uma espécie molecular mais complexa. Por outro lado, as reações de dissociação, como a reação VI, apresentam comportamento oposto, caracterizado por valores positivos de $^{\Delta}H$ em baixas temperaturas, alcançando aproximadamente $+20\ kcal \cdot mol^{-1}$ a 100 K, o que indica a necessidade de absorção de energia para a ocorrência do processo. Contudo, essas reações também apresentam valores positivos de $^{\Delta}S$, refletindo o aumento da desordem associado à formação de um maior número de espécies químicas. Como consequência, o aumento da temperatura favorece a contribuição do termo entrópico ($T^{\Delta}S$), podendo compensar o efeito entálpico e tornar a reação termodinamicamente mais favorável em temperaturas elevadas. Além das variações de

entalpia e entropia, a avaliação da energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e das constantes de equilíbrio das reações é fundamental para determinar a espontaneidade e a extensão dos processos químicos envolvidos na combustão do diborano. Enquanto a energia livre de Gibbs fornece informações sobre a favorabilidade termodinâmica das reações, as constantes de equilíbrio permitem avaliar a predominância relativa de reagentes e produtos em diferentes condições de temperatura. Nesse contexto, a Tabela 5 apresenta os valores calculados de energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e das constantes de equilíbrio para as reações químicas hipotéticas de combustão do diborano, fornecendo subsídios para a análise de sua viabilidade termodinâmica e comportamento reacional.

Tabela 5 - Dados das propriedades de Energia livre de Gibbs e Taxa de Reações químicas hipotéticas na combustão de Diborano.

	Energia Livre de Gibbs				Taxa de Reação Química			
I	**100K**	**298K**	**500K**	**1000K**	**100K**	**298K**	**500K**	**1000K**
II	103,93	101,54	98,76	91,77	0,59	2,59	0,91	0,95
III	91,11	88,07	84,84	76,93	0,63	0,86	0,92	0,96
IV	41,62	37,84	33,51	22,34	0,81	0,94	0,97	0,99
V	32,33	28,94	24,98	14,64	0,85	0,95	0,98	0,99
VI	20,87	14,35	6,94	-11,39	0,90	0,98	0,99	1,01
VII	45,99	37,44	27,63	-28,63	0,93	0,94	0,97	1,01
VIII	14,82	15,79	16,53	17,98	0,93	0,97	0,98	0,99
IX	-31,55	-25,73	-19,13	-2,76	1,17	1,04	1,02	1,00
X	-50,26	-49,89	-49,89	-50,60	1,29	1,09	1,05	1,03
XI	-72,37	-75,81	-79,63	-89,01	1,44	1,14	1,08	1,05
XII	-103,93	-101,54	-98,76	-91,77	1,69	1,19	1,10	1,05
XIII	-154,19	-151,43	-148,64	-142,37	2,17	1,29	1,16	1,07
XIII	-174,37	-174,38	-174,38	-174,40	2,41	2,41	1,19	1,09

A reação VI evidência de forma clara a influência da temperatura sobre a espontaneidade do processo. A 100 K, o valor de energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) é de +20,87 kcal·mol^{-1}, caracterizando uma reação termodinamicamente não espontânea. Entretanto, com o aumento da temperatura para 1000 K, $^{\Delta}G$ torna-se negativo (−11,39 kcal·mol^{-1}), indicando que o processo passa a ocorrer espontaneamente. Esse comportamento sugere uma contribuição significativa do termo entrópico para a estabilidade termodinâmica da reação em temperaturas elevadas. A reação VIII apresenta valores negativos de $^{\Delta}G$ em toda a faixa de temperatura estudada, próximos de −34 kcal·mol^{-1}, evidenciando elevada favorabilidade termodinâmica e espontaneidade ao longo de todo o intervalo analisado. Por outro lado, a reação XII destaca-se por apresentar os valores mais negativos de $^{\Delta}G$, em torno de −118 kcal·mol^{-1}, sendo, portanto, a reação mais espontânea entre as investigadas. Os valores associados à taxa de reação química variam de acordo com a natureza do processo e com a temperatura. Embora a ausência de uma unidade explicitamente definida limite uma interpretação quantitativa mais detalhada, observa-se que, para a reação I, esse parâmetro aumenta de 0,59 a 100 K para 2,59 a 500 K, indicando uma maior tendência à ocorrência da reação com o aumento da temperatura.

Com o objetivo de avaliar a influência da temperatura sobre os parâmetros termodinâmicos e reacionais das reações hipotéticas de combustão do diborano, foi realizada uma análise dos

desvios em relação à temperatura de referência de 100 K. Essa abordagem permite quantificar a variabilidade dos dados e identificar quais propriedades apresentam maior sensibilidade às mudanças térmicas ao longo da faixa de temperatura investigada. Nesse contexto, a Tabela 6 apresenta os valores médios e os desvios-padrão dos erros calculados para a entalpia de reação ($^{\Delta}H$), energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$), entropia de reação ($^{\Delta}S$) e taxa de reação química, tomando como referência os valores obtidos a 100 K. Os resultados apresentados na Tabela 6 evidenciam a variabilidade dos parâmetros termodinâmicos e reacionais em relação à temperatura de referência de 100 K. De modo geral, observa-se que a magnitude dos erros e dos desvios-padrão depende da natureza da reação e da propriedade analisada.

A reação VI destaca-se por apresentar desvio-padrão de 35,65 $kcal \cdot mol^{-1}$ para a energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$), indicando elevada variabilidade ao longo da faixa de temperatura estudada e forte influência dos efeitos térmicos sobre sua espontaneidade. Em contraste, a reação VIII apresenta desvio-padrão de apenas 0,002 $kcal \cdot mol^{-1}$ para a entalpia de reação ($^{\Delta}H$), evidenciando alta estabilidade dos valores calculados e reduzida sensibilidade dessa propriedade às variações de temperatura.

Em relação aos parâmetros associados à taxa de reação, observam-se valores relativamente elevados de desvio-padrão para algumas reações, sugerindo significativa dependência da temperatura. Esse comportamento é consistente com a natureza dos processos químicos, uma vez que o aumento da temperatura tende a modificar a energia disponível para a ocorrência das reações, influenciando diretamente seu comportamento cinético e termodinâmico.

Tabela 6 - Média e Desvio Padrão dos erros dos dados em respeito a 100 K para Entalpia de formação (H), Energia livre de Gibbs (G), Entropia de Formação dos Radicais e Taxa de reações químicas para as reações hipotéticas na combustão de diborano

	Entalpia		**Entropia**		**Energia Livre de Gibbs**		**Taxa de Reação**	
	Média	Des. Pad.	Média	Des. Pad.	Média	Des. Pad.	Média	Des. Pad.
I	1,839	1,960	3,770	0,339	-6,573	5,032	0,891	0,960
II	1,408	1,852	2,071	0,150	-7,829	5,731	0,282	0,051
III	2,228	2,244	4,798	0,917	-10,387	7,996	0,153	0,025
IV	2,362	2,362	5,181	1,065	-9,471	7,382	0,124	0,020
V	1,332	0,554	8,386	0,780	-17,567	13,252	0,091	0,015
VI	2,753	0,931	14,180	4,406	-33,838	35,651	0,050	0,038
VII	0,812	0,601	2,473	0,947	1,951	1,112	0,055	0,010
VIII	-1,215	0,367	-7,334	0,598	15,680	11,825	-0,151	0,022
IX	2,163	2,583	3,230	1,322	0,137	0,408	-0,233	0,031
X	1,638	1,659	3,568	0,383	-9,108	6,794	-0,351	0,046
XI	-1,839	1,960	-3,770	0,340	6,574	5,032	-0,574	0,070
XII	0,322	0,634	-25,764	1,068	6,711	4,641	-0,997	0,109
XIII	0,005	0,004	-38,574	77,769	-0,013	0,012	-0,842	0,732

Os resultados indicam que compostos estruturalmente mais complexos, como B^2H^6O e B^2H^6, apresentam maior potencial energético, embora exibam maior sensibilidade às variações de temperatura. Em contrapartida, espécies mais simples, como BH^2 e BH^3, apresentam

menor rendimento energético, porém maior estabilidade termodinâmica ao longo da faixa de temperatura investigada. A análise estatística descritiva dos parâmetros termodinâmicos $^{\Delta}H$, $^{\Delta}G$, S e Cp permitiu identificar tendências de comportamento, níveis de dispersão e diferenças entre os compostos estudados, evidenciando características distintas quanto à estabilidade e ao desempenho energético. Esses resultados possibilitaram a identificação de espécies com propriedades mais favoráveis para aplicações como propelentes. De modo geral, os dados obtidos reforçam o potencial dos hidretos de boro como precursores de combustíveis alternativos, com perspectivas de aplicação em sistemas energéticos e de propulsão aeroespacial.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a aplicabilidade da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na caracterização termoquímica de compostos derivados do diborano, permitindo a determinação de propriedades termodinâmicas relevantes para a avaliação de seu potencial energético. A análise dos parâmetros entalpia ($^{\Delta}H$), entropia (S), energia livre de Gibbs ($^{\Delta}G$) e capacidade calorífica a pressão constante (Cp), em função da temperatura, evidenciou diferenças significativas entre as espécies estudadas quanto à estabilidade termodinâmica e à favorabilidade energética. Os compostos B_2H_6 e B_2H_6O apresentaram os maiores conteúdos energéticos, refletidos pelos elevados valores de entalpia, enquanto BH_2O e BH_2O_2 exibiram valores mais negativos de energia livre de Gibbs, indicando maior viabilidade termodinâmica para processos de combustão. A avaliação das reações hipotéticas propostas revelou que a espontaneidade dos processos é fortemente influenciada pela temperatura, especialmente em sistemas nos quais a contribuição entrópica se torna predominante em temperaturas elevadas. A análise estatística descritiva permitiu quantificar a dispersão dos parâmetros calculados e identificar a sensibilidade térmica das espécies e reações investigadas, fornecendo indicadores quantitativos da confiabilidade e da consistência dos resultados obtidos. Adicionalmente, os desvios calculados em relação à temperatura de referência evidenciaram tendências distintas de estabilidade e comportamento energético entre os compostos avaliados. Em conjunto, os resultados obtidos permitem inferir que os derivados oxigenados do diborano apresentam características termoquímicas favoráveis para aplicações energéticas, conciliando estabilidade relativa e potencial energético. Dessa forma, os dados gerados constituem uma contribuição teórica relevante para a compreensão do comportamento termodinâmico de hidretos de boro e para a seleção racional de candidatos promissores ao desenvolvimento de propelentes alternativos para aplicações aeroespaciais.

AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão ao programa PIBIC da UEMA, ao Professor Alamgir Khan por todo o apoio durante a execução do trabalho, ao laboratório Planck-Boltmann e ao Núcleo de Ensino de Química Teórica e Aplicada (NEQTA). Agradeço também à minha família e a Deus.

REFERÊNCIAS

COSTA, M. C.; DE PASSOS, G. A.; RYNGELBLUM, A. L. **Gradual institutional change and media influence: the case of Petrobras in Brazil**. *Journal of Public Affairs*, e1969, 2019. DOI: 10.1002/pa.1969.

DE OLIVEIRA ALVES, Rogério Marcos et al. **Características físico-químicas de amostras de mel de *Melipona mandacaia* smith (Hymenoptera: Apidae)**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 4, p. 644-650, 2005.

DHARMARAJ, Saravanan et al. **A classificação de *Phyllanthus niruri* Linn. de acordo com a localização por espectroscopia no infravermelho**. *Espectroscopia Vibracional*, v. 41, n. 1, p. 68-72, 2006.

DURRANI, Anisa Musarath; SRIVASTAVA, P. K.; VERMA, Sangeeta. **Development and quality evaluation of honey-based carrot candy**. *Journal of Food Science and Technology*, v. 48, n. 4, p. 502-505, 2011.

GOIS, Glayciane Costa et al. **Composição do mel de *Apis mellifera*: requisitos de qualidade**. *Acta Veterinaria Brasilica*, v. 7, n. 2, p. 137-147, 2013.

HANSON-HEINE, M. W. D. **Uncontracted core Pople basis sets in vibrational frequency calculations**. *International Journal of Quantum Chemistry*, e25761, 2018. DOI: 10.1002/qua.25761.

JIANG, Qingchao; YAN, Xuefeng; ZHAO, Weixiang. **Fault detection and diagnosis in chemical processes using sensitive principal component analysis**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 4, p. 1635-1644, 2013.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis**. 6. ed. Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2007.

JOLLIFFE, I. T. **Análise de componentes principais e análise fatorial**. *In*: JOLLIFFE, I. T. *Principal component analysis*. New York: Springer, 1986. (Springer Series in Statistics). p. 115-128.

KANO, Manabu; NAKAGAWA, Yoshiaki. **Data-based process monitoring, process control, and quality improvement: recent developments and applications in steel industry**. *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, n. 1-2, p. 12-24, 2008.

KU, Wenfu; STORER, Robert H.; GEORGAKIS, Christos. **Disturbance detection and isolation by dynamic principal component analysis**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 30, n. 1, p. 179-196, 1995.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. **Chemometrics: a textbook**. Amsterdam: Elsevier Science, 1988.

NASR, Mahmoud; ZAHRAN, Hoda Farouk. **Avaliação do desempenho da água de drenagem agrícola usando modelagem e abordagens estatísticas**. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, v. 42, n. 2, p. 141-148, 2016.

NETO, José Valladares et al. **Boxplot: um recurso gráfico para a análise e interpretação de dados quantitativos**. *Revista Odontológica do Brasil Central*, v. 26, n. 76, 2017.

NOUREDINE, Z.; ISMAIL, Z. **Quantum mechanics: concepts and applications**. *American Journal of Physics*, v. 71, p. 93, 2003. DOI: 10.1119/1.1522702.

NUNES, Cleiton Antônio et al. **Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por Pi-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte**. *Química Nova*, v. 34, p. 279-283, 2011.

QIN, S. Joe. **Survey on data-driven industrial process monitoring and diagnosis**. *Annual Reviews in Control*, v. 36, n. 2, p. 220-234, 2012.

RODUSHKIN, Ilya et al. **Elemental and isotopic characterization of cane and beet sugars**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, n. 1, p. 70-78, 2011.

ROHLFSHAGEN, Philipp; BULLINARIA, John A. **Nature inspired genetic algorithms for hard packing problems**. *Annals of Operations Research*, v. 179, n. 1, p. 393-419, 2010.

STATSOFT INC. **STATISTICA: data analysis software system**. Versão 8.0. Tulsa: StatSoft Inc., 2007.

UCAL, Meltem; XYDIS, Jorge. **Relação multidirecional entre recursos energéticos, mudanças climáticas e desenvolvimento sustentável: análise tecnoeconômica**. *Cidades e Sociedades Sustentáveis*, v. 60, p. 102210, 2020.

WHEELER, S. E.; HOUK, K. N.; SCHLEYER, P. V. R.; ALLEN, W. D. **A hierarchy of homodesmotic reactions for thermochemistry**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 7, p. 2547-2560, 2009. DOI: 10.1021/ja805843n.

ZHAO, Y.; HUANG, R.; ZENG, Q. **Advances in boron chemistry for aerospace propulsion applications**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 87, 100936, 2021.

ZHOU, Q.; CHEN, Y.; TANG, S. **Re-evaluation of diborane reactivity under high-temperature combustion: a quantum thermochemical approach**. *Journal of Molecular Modeling*, v. 29, 2023.