

## ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE HIDRETOS DE BORO COMO COMBUSTÍVEL AEROESPACIAL

Ricardo C. Soares<sup>1</sup>, Rafaela. G. Faustino<sup>2</sup>, Olivar. A. C. Junior,<sup>3</sup> José de B. M. Neto<sup>4</sup>, Raquel M. T. Fernandes<sup>5</sup>, Alamgir Khan<sup>6</sup>.

[ricardo.20220053199@aluno.uema.br](mailto:ricardo.20220053199@aluno.uema.br)

**Palavras-Chave:** Boranos, Parâmetros termodinâmicos, Análise multivariada.

### Introdução

O avanço da exploração aeroespacial e o desenvolvimento de veículos movidos por reações químicas exigem combustíveis cada vez mais eficientes, sustentáveis e seguros. Sistemas de propulsão, como lançadores orbitais, sondas espaciais e minifoguetes acadêmicos, demandam propelentes com características específicas, como alta densidade energética, ignição facilitada, estabilidade térmica e bom desempenho sob diferentes pressões e temperaturas (Zhao et al., 2021). Nesse cenário, o boro (B) destaca-se como elemento estratégico. Seus compostos, especialmente os hidretos como o diborano ( $B_2H_6$ ), demonstram elevado potencial como combustíveis de alta energia devido à sua alta liberação de calor na combustão, baixa massa molar e estrutura favorável a reações exotérmicas rápidas. Estudos realizados entre 1947 e 1952 indicaram que o diborano proporcionava impulso específico elevado, com queima limpa e eficiente (Lin et al., 2020).

Compreender o comportamento termoquímico desses compostos em diferentes temperaturas é essencial para avaliar sua viabilidade em aplicações aeroespaciais. Parâmetros como entalpia ( $\Delta H$ ), entropia (S), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e capacidade calorífica ( $C_p$ ) são fundamentais para prever a espontaneidade das reações, o rendimento energético e as condições ideais de estabilidade. A obtenção desses dados por meio de métodos de química computacional, especialmente a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT), permite estimativas precisas e seguras, mesmo para reações ainda não exploradas experimentalmente, reduzindo custos e riscos operacionais. A análise dessas propriedades em função da temperatura amplia a compreensão sobre tendências de estabilidade térmica e variações estruturais, contribuindo para o desenvolvimento de propelentes mais eficazes.

Além do cálculo termoquímico, a interpretação estatística dos dados obtidos é essencial para identificar padrões e garantir a robustez da análise. Indicadores como média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil (Q1) e coeficiente de variação (CV) auxiliam na descrição quantitativa do comportamento térmico dos compostos e permitem avaliar sua estabilidade e reproduzibilidade ao longo da faixa de temperatura de 25 K a 1000 K. No entanto, à medida que aumenta o número de compostos estudados e a complexidade dos dados, a interpretação direta torna-se desafiadora. Assim, o uso de técnicas estatísticas multivariadas, como a Análise de Componentes Principais (PCA), também conhecida como *Principal Component Analysis* (PCA), é fundamental para reduzir a dimensionalidade dos dados, facilitar a visualização de agrupamentos, detectar padrões comuns entre compostos com propriedades semelhantes e distinguir entre os sistemas mais ou menos estáveis em condições térmicas variáveis (LI et al., 2021).

Neste estudo, sete compostos derivados do diborano ( $\text{BH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_3\text{O}$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  e  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$ ) são analisados quanto às suas propriedades termodinâmicas, com base em cálculos realizados em diferentes temperaturas. Busca-se compreender como essas propriedades variam, avaliar seu potencial como combustíveis alternativos de alta energia e classificá-los quanto ao desempenho termoquímico. A aplicação combinada dos métodos computacionais baseados em DFT com ferramentas de análise estatística descritiva e multivariada tem como finalidade oferecer um modelo teórico robusto para a triagem e o desenvolvimento de novos combustíveis aeroespaciais. Ao correlacionar os resultados da PCA com os dados termoquímicos simulados, pretende-se construir uma base confiável para a seleção racional de compostos com maior viabilidade energética e estabilidade térmica, apoiando iniciativas voltadas à inovação em tecnologias de propulsão.

## Material e Métodos

As propriedades termodinâmicas dos compostos  $\text{BH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_3\text{O}$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  e  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$  foram obtidas por meio de cálculos de química computacional baseados na DFT. As geometrias moleculares foram otimizadas no estado fundamental, seguidas por cálculos de frequências harmônicas, com o objetivo de assegurar que os pontos encontrados correspondessem a mínimos verdadeiros na superfície de energia potencial. Os dados de entalpia ( $\Delta H$ ), entropia (S), energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ) foram extraídos a partir dos arquivos de saída dos cálculos em um intervalo de temperatura entre 25 K e 1000 K.

Os cálculos foram realizados com o software Gaussian 09, utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base 6-311++G(d,p), amplamente reconhecido pelo bom desempenho na modelagem de compostos contendo boro. Os resultados obtidos foram organizados em planilhas eletrônicas para facilitar a visualização das variações térmicas de cada propriedade. Em seguida, os dados termoquímicos foram submetidos a tratamento estatístico descritivo, com cálculo da média, desvio padrão, erro padrão, mediana, Q1 e CV. Esses parâmetros possibilitaram avaliar a distribuição e a variabilidade dos dados para cada composto em função da temperatura. Para aprofundar a análise e revelar padrões ocultos, foi aplicada a PCA, visando reduzir a dimensionalidade dos dados e identificar agrupamentos ou semelhanças relevantes entre os compostos.

A PCA foi executada no software Statistica 8.0, utilizando dados previamente padronizados, garantindo comparabilidade entre variáveis com escalas distintas. Foram gerados gráficos de escores principais ( $PC_1 \times PC_2$ ) e gráficos de cargas fatoriais (*loadings*) para visualizar a correlação entre as propriedades termoquímicas e os compostos, facilitando a interpretação de tendências térmicas e a distinção entre sistemas mais ou menos estáveis. Essa abordagem metodológica híbrida, que alia modelagem molecular e estatística multivariada, justifica-se pela necessidade de compreender não apenas os valores absolutos das propriedades, mas também suas inter-relações. A combinação entre DFT e PCA fornece uma estrutura robusta para avaliar a estabilidade térmica e o potencial energético dos compostos simulados, apoiando a seleção racional de combustíveis alternativos voltados à propulsão aeroespacial.

## Resultados e Discussão

A investigação teórica das propriedades termodinâmicas dos compostos derivados do diborano, com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e em análises estatísticas

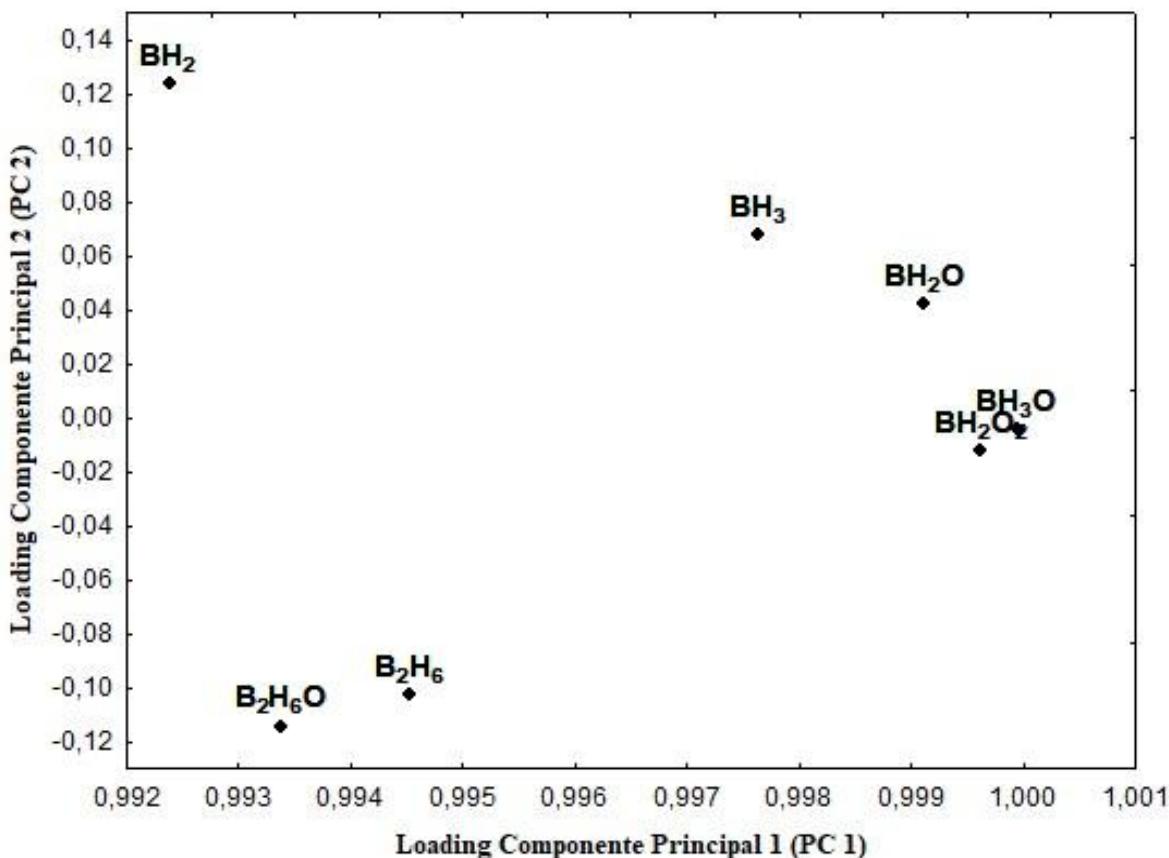
descritivas e multivariadas, permitiu compreender melhor o comportamento térmico desses sistemas e suas implicações como combustíveis de alta energia. Os dados, processados no software Statistica 8.0, incluíram média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil e coeficiente de variação para entropia (S), capacidade calorífica a pressão constante (Cp), entalpia ( $\Delta H$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Essa abordagem revelou padrões ocultos e tendências relevantes.

**Tabela 1** – Estatísticas descritivas das propriedades termodinâmicas (média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil e coeficiente de variação) de Entropia dos compostos analisados ( $BH_2$ ,  $BH_3$ ,  $BH_2O$ ,  $BH_2O_2$ ,  $BH_3O$ ,  $B_2H_6$ ,  $B_2H_6O$ ).

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mediana	Primeiro Quartil	Coeficiente de variação
$BH_2O$	58,05	8,67	8,67	59,63	53,24	14,94%
$BH_2O_2$	66,87	11,16	11,16	68,79	59,98	16,69%
$B_2H_6O$	74,31	15,61	15,61	75,61	63,20	21,01%
$BH_3O$	60,07	9,49	9,49	61,41	54,38	15,80%
$BH_3$	52,05	8,04	8,04	53,55	47,90	15,45%
$BH_2$	49,19	7,41	7,41	50,97	45,77	15,06%
$B_2H_6$	65,73	12,77	12,77	66,59	56,86	19,43%

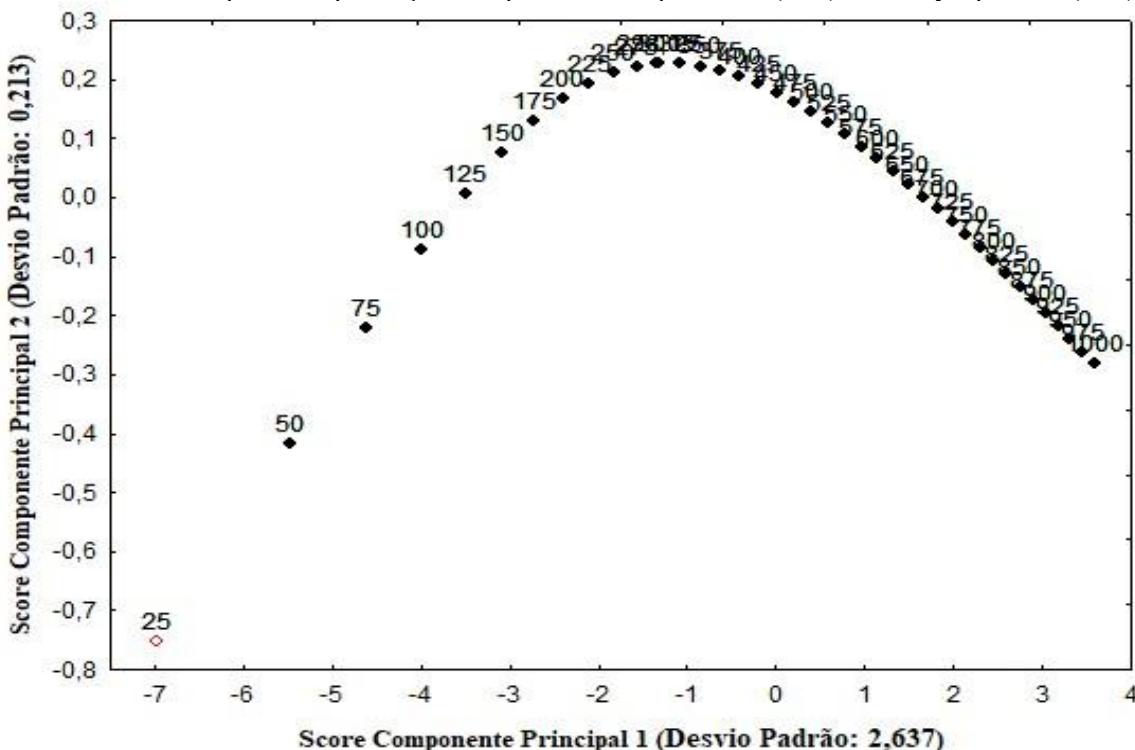
**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via Excel.

**Gráfico 1** de dispersão de entropia o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

**Gráfico 2** de dispersão de pontuação entropia o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

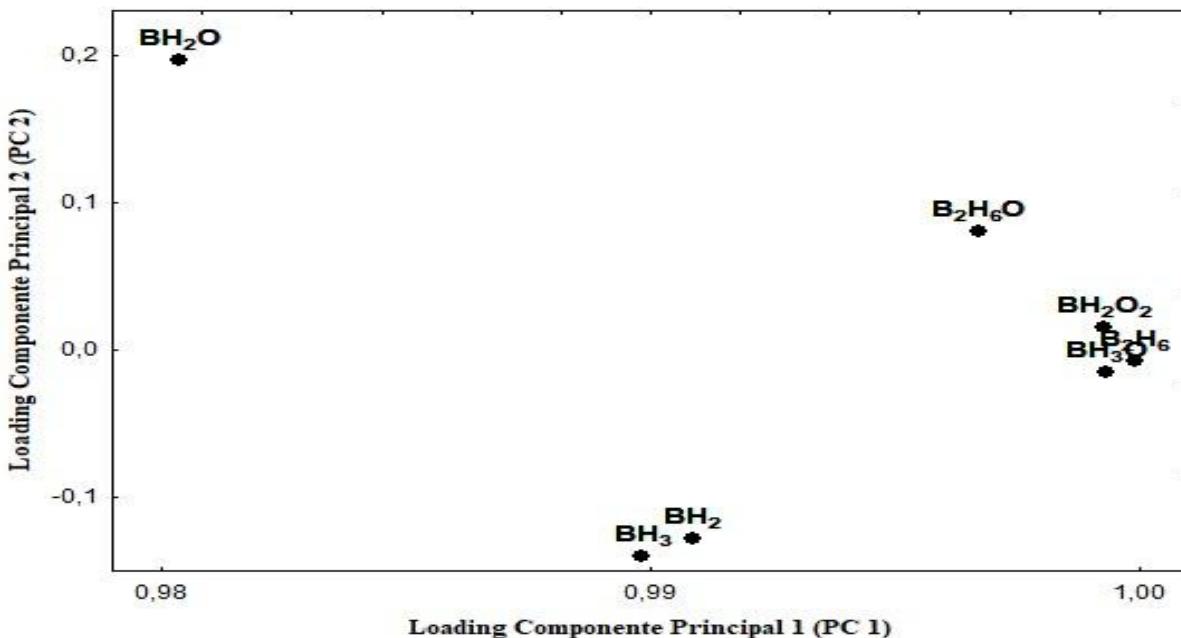
A entropia indica o grau de desordem molecular e a liberdade de movimento dos sistemas. Os valores aumentaram com a complexidade estrutural dos compostos. BH<sub>2</sub> apresentou a menor entropia média ( $49,19 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), coerente com sua estrutura simples, enquanto B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O apresentou a maior ( $74,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), refletindo maior massa molar e liberdade de movimento. O coeficiente de variação variou de 14,94% a 21,01%, indicando variabilidade moderada. Compostos com maior entropia tendem a ser mais adaptáveis a variações térmicas, favorecendo seu uso como combustíveis.

**Tabela 2** – Estatísticas descritivas das propriedades termodinâmicas (média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil e coeficiente de variação) de Capacidade de Calor dos compostos analisados (BH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, BH<sub>2</sub>O, BH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>O, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O).

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mediana	Primeiro Quatil	Coeficiente de variação
<b>BH<sub>2</sub>O</b>	15,61	4,12	4,12	16,76	12,72	26,42%
<b>BH<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	11,83	2,69	2,69	12,21	9,32	22,77%
<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</b>	24,16	9,72	9,72	25,71	16,24	40,23%
<b>BH<sub>3</sub>O</b>	13,63	4,08	4,08	14,06	9,74	29,93%
<b>BH<sub>3</sub></b>	10,88	2,43	2,43	10,72	8,47	22,30%
<b>BH<sub>2</sub></b>	9,29	1,06	1,06	9,20	8,30	11,45%
<b>B<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	20,02	8,37	8,37	20,72	12,41	41,80%

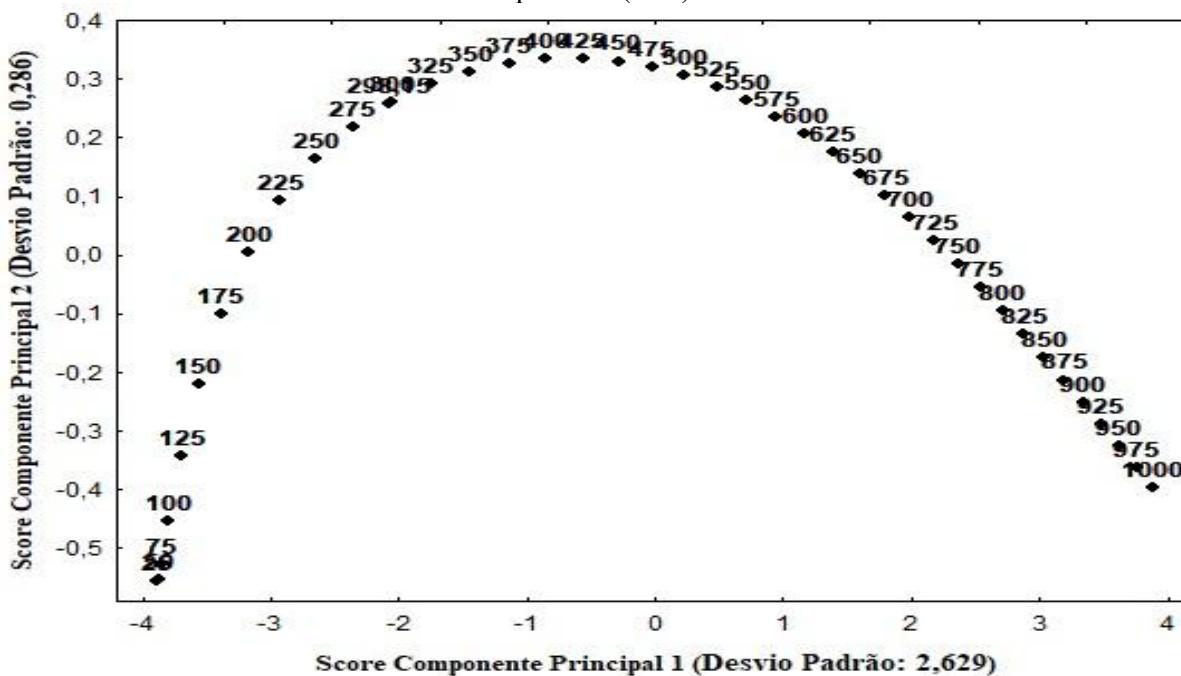
**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via Excel.

**Gráfico 3** de dispersão capacidade de calor o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

**Gráfico 4** de dispersão de pontuação capacidade de calor o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

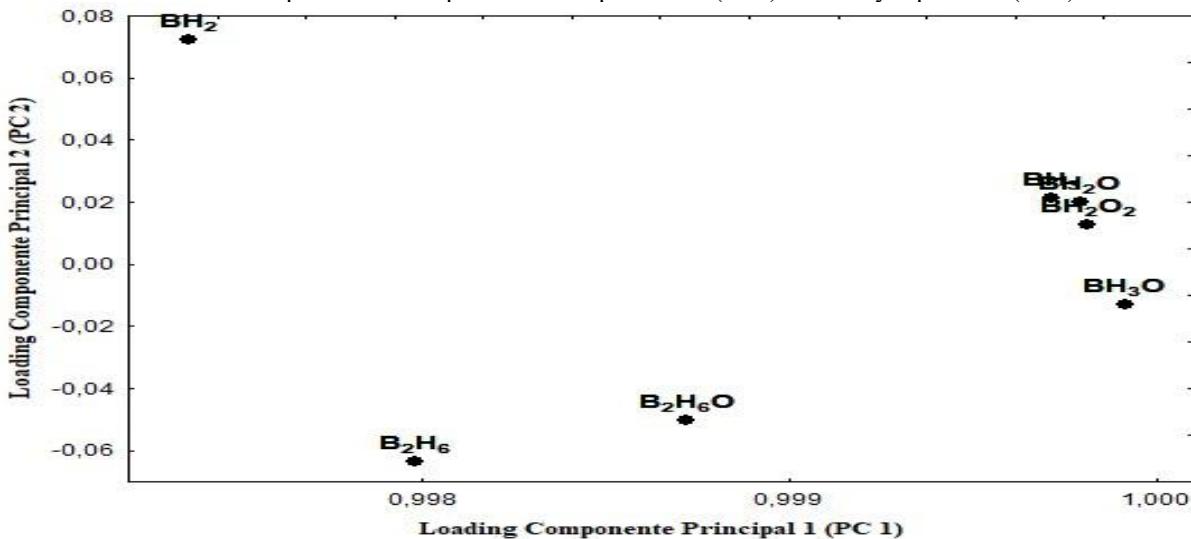
A Capacidade Calorífica expressa a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de 1 mol do composto em 1 K.  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$  apresentou o maior valor médio ( $24,15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), sugerindo maior estabilidade térmica.  $\text{BH}_2$  apresentou a menor Cp ( $9,28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e o menor coeficiente de variação (11,45%), evidenciando comportamento mais previsível.  $\text{B}_2\text{H}_6$  teve um coeficiente de variação elevado (41,80%), indicando possível instabilidade térmica em certas condições.

**Tabela 3** – Estatísticas descritivas das propriedades termodinâmicas (média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil e coeficiente de variação) de Entalpia dos compostos analisados ( $\text{BH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_3\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$ ).

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mediana	Primeiro Quartil	Coeficiente de variação
<b><math>\text{BH}_2\text{O}</math></b>	19,84	3,50	3,50	19,34	16,90	17,65%
<b><math>\text{BH}_2\text{O}_2</math></b>	25,90	4,71	4,71	25,22	21,86	18,20%
<b><math>\text{B}_2\text{H}_6\text{O}</math></b>	52,00	7,36	7,36	50,40	45,62	14,15%
<b><math>\text{BH}_3\text{O}</math></b>	27,24	4,06	4,06	26,50	23,81	14,89%
<b><math>\text{BH}_3</math></b>	20,65	3,17	3,17	20,18	18,03	15,38%
<b><math>\text{BH}_2</math></b>	13,00	2,70	2,70	12,77	10,81	20,76%
<b><math>\text{B}_2\text{H}_6</math></b>	46,39	6,04	6,04	44,96	41,21	13,02%

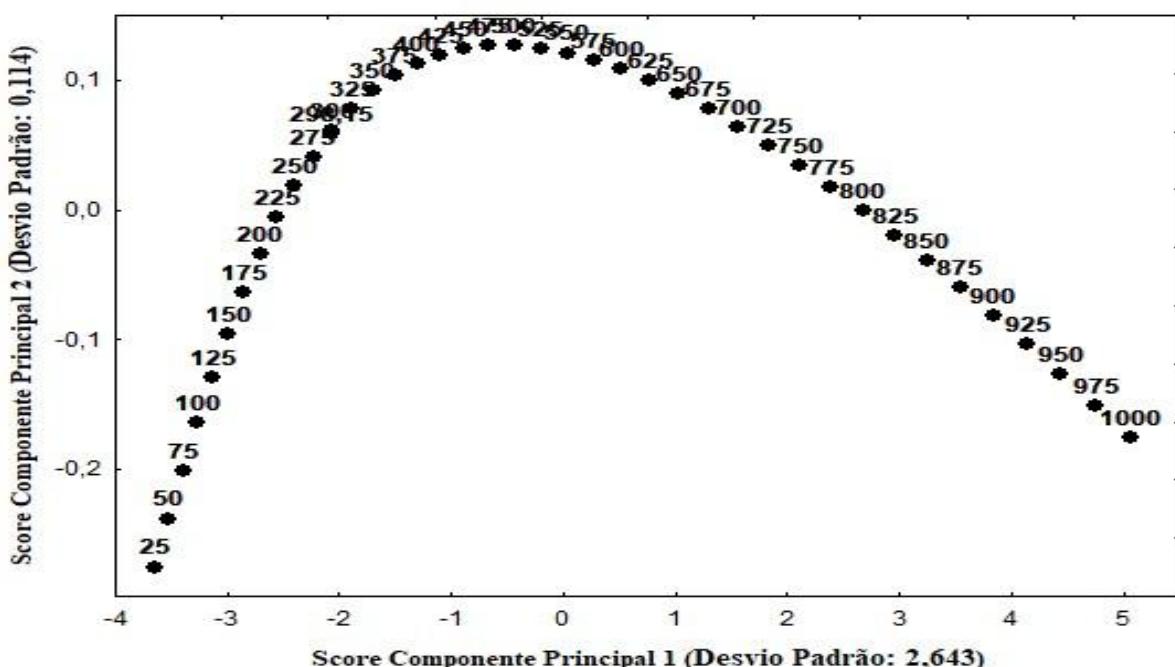
**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via Excel.

**Gráfico 5** de dispersão de entalpia o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

**Gráfico 6** de dispersão de pontuação entalpia o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

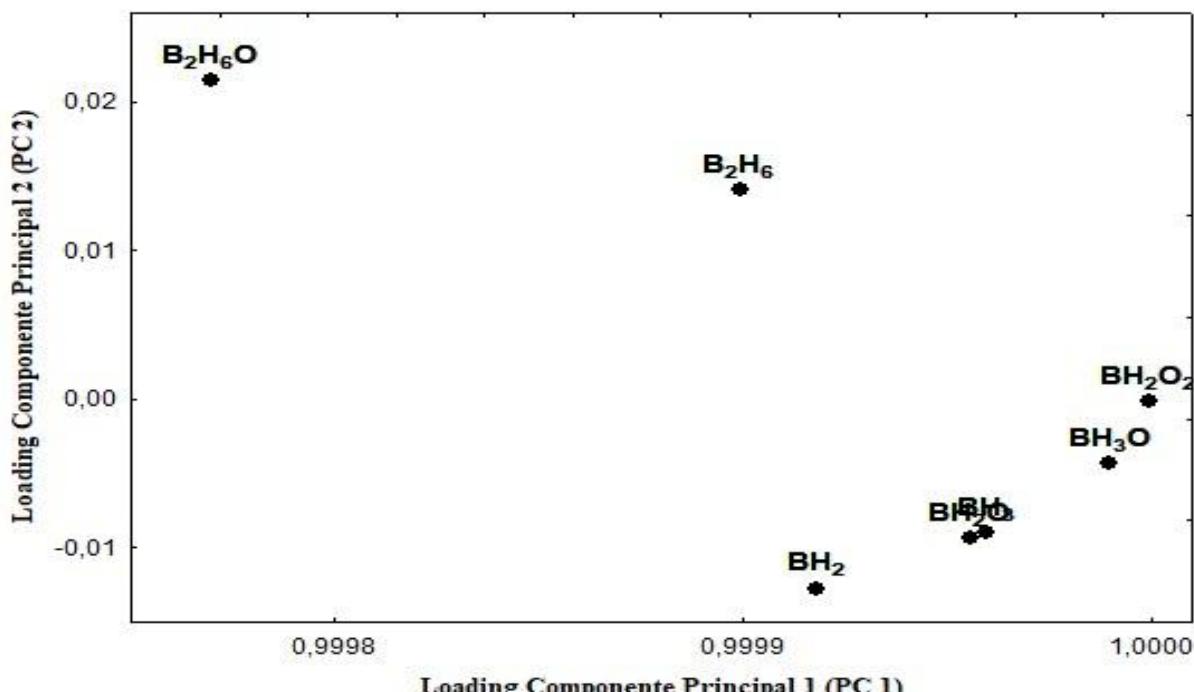
A entalpia média estima o conteúdo energético total das moléculas.  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$  (52,00) e  $\text{B}_2\text{H}_6$  (46,39) mostraram os maiores valores, associados a múltiplas ligações B–B e B–O. Isso os torna candidatos a combustíveis de alta energia.  $\text{BH}_2$  teve a menor entalpia (13,00), refletindo sua simplicidade estrutural.  $\text{B}_2\text{H}_6$  apresentou menor variabilidade ( $\text{CV} = 13,02\%$ ), o que sugere maior previsibilidade térmica.

**Tabela 4** – Estatísticas descritivas das propriedades termodinâmicas (média, desvio padrão, erro padrão, mediana, primeiro quartil e coeficiente de variação) de Energia Livre de Gibbs dos compostos analisados ( $\text{BH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{BH}_2\text{O}$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_3\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6\text{O}$ ).

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mediana	Primeiro Quartil	Coeficiente de variação
<b><math>\text{BH}_2\text{O}</math></b>	-11,96	17,20	17,20	-10,48	-26,08	-143,84%
<b><math>\text{BH}_2\text{O}_2</math></b>	-11,10	19,83	19,83	-9,17	-27,32	-178,72%
<b><math>\text{B}_2\text{H}_6\text{O}</math></b>	9,92	22,00	22,00	12,60	-7,83	221,71%
<b><math>\text{BH}_3\text{O}</math></b>	-5,84	17,78	17,78	-4,20	-20,38	-304,37%
<b><math>\text{BH}_3</math></b>	-7,92	15,45	15,45	-6,59	-20,60	-194,92%
<b><math>\text{BH}_2</math></b>	-13,91	14,63	14,63	-12,71	-25,97	-105,21%
<b><math>\text{B}_2\text{H}_6</math></b>	9,47	19,42	19,42	11,67	-6,23	205,06%

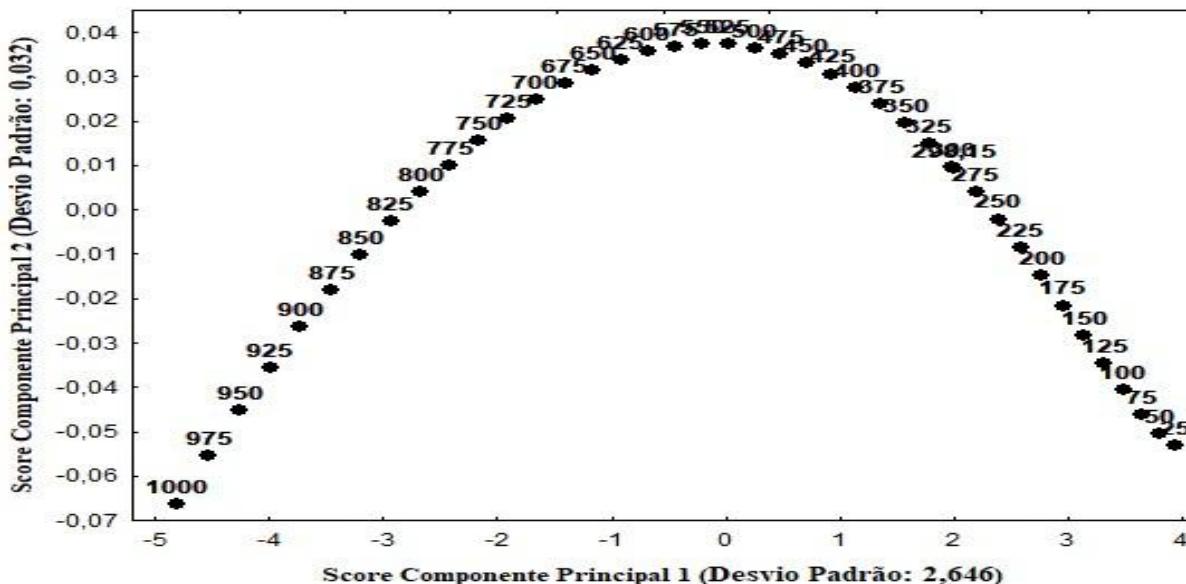
**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via Excel.

**Gráfico 7** de dispersão de energia livre de gibbs o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

**Gráfico 8** de dispersão de pontuação energia livre de gibbs o eixo x representa o (PC1) e o eixo y representa (PC2).



**Fonte:** Elaboração própria a partir dos dados obtidos via PCA no software Statistica v.8.

A  $\Delta G$  é crucial para avaliar a viabilidade de reações.  $BH_2O$  ( $-11,95$ ) e  $BH_2O_2$  ( $-11,09$ ) tiveram valores negativos, sugerindo reações espontâneas, favoráveis a aplicações energéticas. Já  $B_2H_6O$  e  $B_2H_6$  apresentaram  $\Delta G$  positivos ( $+9,92$  e  $+9,47$ ), indicando necessidade de energia externa.  $BH_3O$  teve o maior CV negativo ( $-304,37\%$ ), indicando alta instabilidade com a temperatura. Compostos com grande variabilidade exigem controle rigoroso para uso seguro.

Compostos mais complexos, como  $B_2H_6O$  e  $B_2H_6$ , mostram desempenho energético superior, mas maior variabilidade térmica. Compostos mais simples, como  $BH_2$  e  $BH_3$ , oferecem menor rendimento, mas maior estabilidade. A Análise de Componentes Principais (PCA) revelou agrupamentos com base em  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , S e Cp, permitindo identificar compostos mais promissores para uso como propelentes. Os dados obtidos reforçam o potencial dos hidretos de boro como base para combustíveis alternativos, aplicáveis em contextos aeroespaciais e energéticos.

## Conclusões

Este estudo realizou uma análise aprofundada das propriedades termodinâmicas de compostos derivados do diborano, abrangendo as grandezas entropia (S), capacidade calorífica (Cp), entalpia ( $\Delta H$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Utilizando dados calculados em diferentes temperaturas e tratados estatisticamente por meio de análise descritiva e análise de componentes principais (PCA), foi possível identificar quais compostos apresentam maior potencial para aplicação como combustíveis aeroespaciais. Destacaram-se  $BH_2O$  e  $BH_2O_2$ , que exibiram valores negativos de  $\Delta G$ , indicando maior espontaneidade em processos reacionais. Já  $B_2H_6O$  e  $B_2H_6$  apresentaram as maiores entalpias, reforçando seu alto conteúdo energético, mas com necessidade de controle operacional devido à instabilidade térmica em determinadas faixas de temperatura. A avaliação dos oito compostos estudados ( $BH_2O$ ,  $BH_2O_2$ ,  $B_2H_6O$ ,  $BH_3O$ ,  $BH_3$ ,  $BH_2$ ,  $B_2H_6$  e  $BH_2O$ ) revelou que  $BH_2O$  e  $BH_2O_2$  combinam espontaneidade energética, valores moderados de entropia e Cp, favorecendo seu uso em condições controladas. Em contrapartida,  $BH_3O$  e  $B_2H_6O$ , embora energéticos, apresentaram comportamento térmico menos previsível. A PCA demonstrou-se essencial para sintetizar a complexidade dos dados e visualizar padrões

de agrupamento, evidenciando que compostos com maior S e Cp tendem a ocupar regiões semelhantes no plano de componentes, enquanto os mais estáveis situam-se próximos ao centro.

Conclui-se que a integração entre métodos computacionais e estatísticos representa uma estratégia robusta para seleção racional de combustíveis alternativos. Entre os compostos avaliados, BH<sub>2</sub>O e BH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> destacam-se como os mais promissores, reunindo desempenho energético, estabilidade térmica e segurança operacional, configurando-se como candidatos viáveis para futuros propelentes eficientes.

### 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

- VIVAS-REYES, R.; NAVARRO, D.; CORTES, L. E. Exploring Emergent Properties in Chemistry Education: A Philosophical Perspective on the Molecular Revolution. *J. Chem. Educ.* 101(10), 4173–4181, 2024.
- BÖCK, F. C.; HELFER, G. A.; COSTA, A. B.; DESSUY, M. B.; FERRÃO, M. F. Rapid Determination of Ethanol in Sugarcane Spirit Using Partial Least Squares Regression Embedded in Smartphone. *Food Analytical Methods*, 11(4), 1951-1957, 2018.
- KIM, S.; PARK, J.; LEE, Y. Statistical analysis of thermochemical properties of boron-based compounds for fuel applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 141, p. 1451–1462, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08546-4>. Acesso em: 7 ago. 2025.
- LI, Y.; WANG, J.; ZHAO, W. Principal component analysis of thermodynamic data in boron hydride derivatives. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1196, p. 113103, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113103>. Acesso em: 7 ago. 2025.
- LIN, H.; SONG, Y.; ZHANG, G. High-energy boron fuels: review of progress and prospects. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 77, p. 100806, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100806>. Acesso em: 7 ago. 2025.
- XIE, Y.; CHEN, L.; ZHU, Y. Thermodynamic investigation of boron compounds using DFT methods. *Journal of Molecular Modeling*, v. 28, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04987-w>. Acesso em: 7 ago. 2025.
- ZHAO, Y.; YANG, Y.; GUO, X. Evaluation of boron-based propellants for aerospace propulsion systems. *Aerospace Science and Technology*, v. 113, p. 106683, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ast.2021.106683>. Acesso em: 7 ago. 2025.
- ZHOU, Q.; LI, F.; CHENG, X. Thermochemical performance of diborane derivatives at high temperatures: A DFT and statistical analysis. *Fuel*, v. 344, p. 121069, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.121069>. Acesso em: 7 ago. 2025.