

Estudo Teórico de Novos Materiais Energéticos: O Complexo Hidrazina Borano como Alternativa à Hidrazina

Augusto R. Rodrigues, Lachlan T. Belcher, Rene F. K. Spada
Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

Resumo — O potencial do complexo de hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) como um novo material energético para missões espaciais de interesse militar foi investigado por meio de simulações computacionais, abrangendo o estudo das propriedades termoquímicas e cinéticas. Utilizando três diferentes caminhos reacionais, foram examinadas as interações do $N_2H_4BH_3$ com hidrogênio atômico. Os resultados termodinâmicos foram obtidos por meio de métodos *ab initio* e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando o funcional $wb97x-d3$ e o conjunto de base $def2-tzvp$. Por outro lado, os coeficientes de velocidade das reações foram calculados utilizando a Teoria do Estado de Transição (TST). Os valores encontrados demonstraram que a abstração de hidrogênio do grupo borano apresentou a menor barreira adiabática, evidenciando que todas as reações foram exotérmicas. Além disso, observou-se que o $N_2H_4BH_3$ exibiu uma estabilidade cinética superior à da hidrazina em temperaturas intermediárias e baixas.

I. INTRODUÇÃO

O complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) é uma alternativa promissora à hidrazina como propelente aeroespacial devido à sua possibilidade de composição mais segura e maior densidade de energia. A hidrazina, apresenta riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A exposição a essa substância pode causar irritação na pele, nos olhos e no sistema respiratório, além de problemas no sistema nervoso central, fígado e rins. Ela também foi classificada como um provável carcinógeno humano pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e como carcinógeno em animais pela Organização Mundial da Saúde.

Diante das preocupações com a saúde e o meio ambiente, assim como o aumento na demanda por voos espaciais, governos e indústrias estão em busca de um propelente mais seguro para substituir a hidrazina. Nesse contexto, a complexo hidrazina borano surge como uma alternativa viável. Derivada da hidrazina, ela possui um fragmento comum (N_2H_4) em sua composição, mas oferece um meio de armazenamento de energia mais seguro através das ligações de hidrogênio. O armazenamento de hidrogênio é um desafio devido à sua baixa densidade de energia volumétrica como gás, e a possibilidade de armazená-lo em outras moléculas oferece uma alternativa mais segura em comparação às tecnologias criogênicas e de compressão. Embora o complexo tenha sido relatado pela primeira vez em 1961, os estudos não avançaram significativamente até 2009, quando houve um esforço de pesquisa para identificar materiais com potencial de armazenamento de hidrogênio. A produção de $N_2H_4BH_3$ pode ser realizada pela mistura de hemissulfato de hidrazina e borohidreto de sódio. Além disso, o complexo hidrazina borano possui uma alta concentração de hidrogênio (15,4% em peso) e apresenta estabilidade no estado sólido em temperatura ambiente.

No Brasil, a hidrazina ainda é utilizada em importantes projetos. No âmbito do Programa de Sistemas Espaciais Estratégicos (PESE), o sistema de Satélites Geoestacionários de Defesa e Comunicações Estratégicas (SGDC) utiliza hidrazina em seu sistema de propulsão. Bem como ela também é utilizada no satélite brasileiro de sensoriamento remoto Amazônia 1, desenvolvido em parceria entre o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e a Agência Espacial Brasileira (AEB).

Atualmente, existem informações limitadas sobre a síntese, caracterização, propriedades e hidrólise catalítica do complexo hidrazina borano por meio de estudos experimentais. No entanto, não há estudos teóricos que explorem a estrutura eletrônica da molécula em detalhes. O objetivo deste estudo foi investigar as etapas elementares de abstrações de hidrogênio utilizando métodos altamente correlacionados *ab initio* e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

As reações são elencadas abaixo:

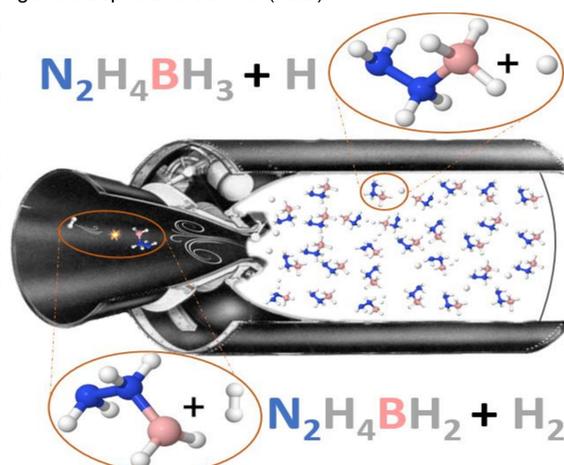
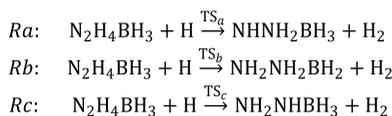


Fig. 1. Ilustração da molécula $N_2H_4BH_3$ como propelente.

onde os símbolos nas setas representam os estados de transição (TS) que conectam os reagentes aos produtos.

II. METODOLOGIA E RESULTADOS

A metodologia utilizada, bem como os resultados encontrados, podem ser sintetizados através do diagrama da Fig. 2. Primeiramente, foi definida a molécula $N_2H_4BH_3$ como a estrutura a ser utilizada com base em revisão literária. A geometria inicial da molécula foi então otimizada usando vários funcionais da DFT e também o método *Couple-Cluster*, implementados no programa ORCA. Esta última metodologia tem boa acurácia e seus resultados são utilizados como referência para encontrar o melhor funcional, ou seja, o funcional que apresenta resultados mais próximos ao método *Couple-Cluster*. Neste estudo, o funcional foi o $wB97X-D3/def2-tzvp$. No entanto, é importante esclarecer que esses métodos de otimização visam encontrar a estrutura molecular mais estável, mas não garantem que seja a mais estável entre todos os isômeros possíveis. Para abordar essa questão, um novo procedimento é realizado: uma varredura relaxada. Essa varredura permite encontrar o isômero mais estável, que será então considerado como reagente nas reações Ra, Rb e Rc. As moléculas envolvidas nessas reações são novamente

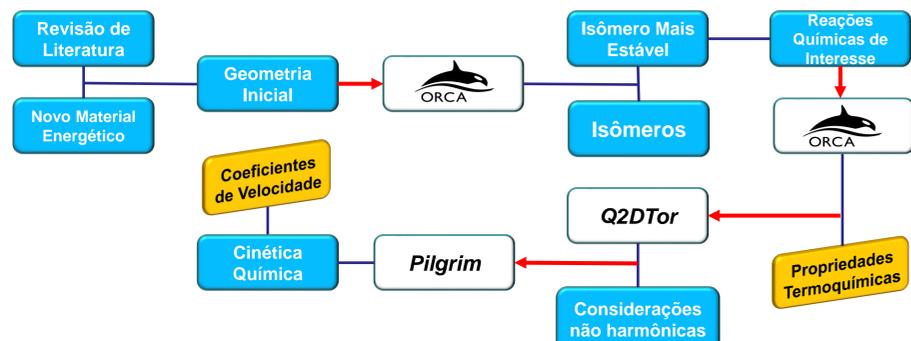


Fig. 2. Diagrama das metodologias utilizadas e resultados obtidos.

inseridas no ORCA para determinar as propriedades termoquímicas, como energia eletrônica da reação, altura da barreira clássica, altura da barreira adiabática vibracional, entalpia da reação a 0 K e energia livre de Gibbs. A Figura 3 apresenta o caminho de mínima energia (V_{mep}) e o caminho de energia adiabática (V_a^G), que são importantes para compreender a progressão de uma reação química, identificar estados de transição e espécies intermediárias, e obter informações sobre a evolução dos estados eletrônicos do sistema.

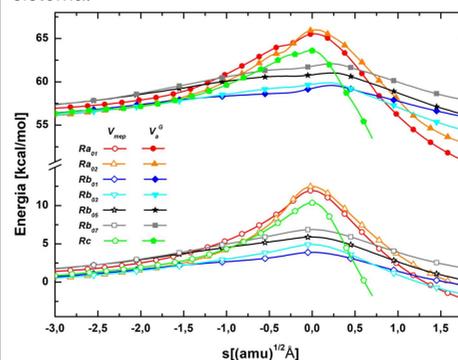


Fig. 3. V_{mep} e V_a^G das reações estudadas.

taxas de reação, determinar a dependência da temperatura e da energia de ativação, além de identificar os mecanismos de reação mais prováveis.

Pode-se então realizar comparações com a molécula de hidrazina. Por exemplo, o gráfico na Fig. 4 é uma comparação dos parâmetros da reação de Arrhenius entre a abstração de hidrogênio da hidrazina e as reações estudadas neste trabalho. O gráfico indica que a molécula $N_2H_4BH_3$ é cineticamente mais estável do que a N_2H_4 em temperaturas abaixo de 650 K. É particularmente interessante observar que a molécula é mais estável em temperaturas mais baixas, já que é nesse momento que a substância provavelmente entrará em contato com operadores humanos. Acima dessa temperatura, ocorrem a queima dos propelentes.

Para tornar o estudo mais completo, foram consideradas as contribuições não harmônicas por meio do uso do programa Q2DTor. Esse programa possibilitou agrupar isômeros das moléculas reagentes e outros possíveis estados de transição. Por isso na Fig. 3, há múltiplos caminhos para as reações estudadas. Com esses resultados mais completos, realizam-se cálculos de cinética química e determinação dos coeficientes de velocidade usando a Teoria do Estado de Transição (TST) e suas variações, que consideram tanto os efeitos vibracionais e conformacionais das moléculas no estado de transição (como na CVT) quanto a distribuição de energia dos componentes do sistema (como na MS-TST). Essas abordagens permitem estimar com maior precisão as

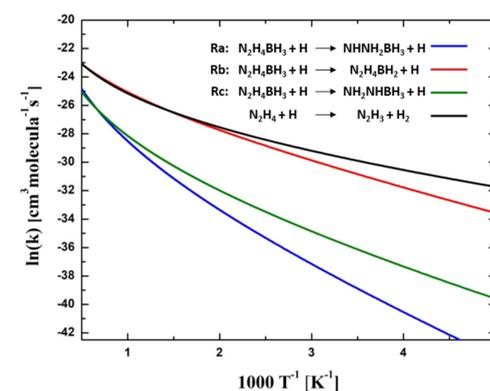


Fig. 4. Comparação entre os coeficientes de velocidade

III. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente complexidade dos sistemas de defesa e exploração tem impulsionado a busca por materiais energéticos mais eficientes, capazes de fornecer condições de propulsão aprimoradas. No entanto, os altos custos e os riscos associados também direcionam a busca por alternativas mais viáveis, acessíveis e seguras. Nesse sentido, os métodos computacionais de estrutura eletrônica surgem como uma opção promissora, uma vez que estão se tornando cada vez mais confiáveis e indicam um caminho a ser seguido antes das experimentações.

A hidrazina, uma substância de alta eficiência energética e utilizada em projetos brasileiros, precisa ser substituída devido à sua toxicidade, sendo a molécula do complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) como um candidato promissor. Este estudo realizou uma caracterização inicial dessa molécula, investigando suas propriedades termoquímicas e cinéticas por meio de estudos de reações elementares com abstração de hidrogênio. Utilizando metodologias confiáveis da física computacional, como os métodos *ab initio*, DFT e TST, foi possível obter resultados que permitiram a comparação com estudos semelhantes da molécula de hidrazina. Verificou-se que, do ponto de vista cinético, o complexo hidrazina borano apresentou maior estabilidade em temperaturas baixas e intermediárias.

REFERÊNCIAS

- R. Moury, U. B. Demirci, "Hydrazine borane and hydrazinoboranes as chemical hydrogen storage materials", *Energies* 8 (2015), 3118-3141.
- K. Patil, T. M. Rattan, "Inorganic hydrazine derivatives: synthesis, properties and applications", 1 ed, John Wiley & Sons, UK, 2014.
- J. D. Chai, M. Head-Gordon, "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), p. 6615-6620.
- F. Neese, "The ORCA program system". *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2, (2012), p. 73-78.
- F. Weigend, R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) p. 3297-3305.
- D. Ferro-Costas, M. N. D. Cordeiro, D. G. Truhlar, A. Fernández-Ramos, "Q2DTor: A program to treat torsional anharmonicity through coupled pair torsions in flexible molecules", *Comput. Phys. Commun.* 232 (2018) p.190-205.
- D. Ferro-Costas, D. G. Truhlar, A. Fernández-Ramos, "Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator", *Comput. Phys. Commun.* 256 (2020) 107457.
- T. Yu, J. Zheng, D. G. Truhlar, "Multi-structural variational transition state theory. kinetics of the 1, 4-hydrogen shift isomerization of the pentyl radical with torsional anharmonicity", *Chem. Sci.* 2 (2011) 2199-2213.
- N. Kanno, T. Kito, "Theoretical study on the hydrogen abstraction reactions from hydrazine derivatives by H atom", *Int. J. Chem. Kinet.* 52 (2020) p. 548-555.