



The first calculation of triosmium dodecacarbonyl lattice energy by using Glasser-Jenkins VBT approach

Robson Fernandes de Farias

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cx. Postal 1524, 59078-970 Natal-RN, Brasil
robdefarias@yahoo.com.br

Abstract. By using a semi-empirical (PM6) approach, the gas phase formation enthalpy for triosmium dodecacarbonyl is calculated as $-1592.50 \text{ kJmol}^{-1}$. By using sublimation enthalpy values from literature, solid phase formation enthalpy values of $-1697.10/-1726.9 \text{ kJmol}^{-1}$ are calculated, in very good agreement with previously reported data. Furthermore, it is shown that, by using formal charges, and applying the Glasser-Jenkins VBT equations, the lattice energy for such compound can be calculated as $19176.81 \text{ kJmol}^{-1}$.

Keywords: Triosmium dodecacarbonyl, thermochemistry; formation enthalpy; lattice energy

INTRODUCTION

Triosmium dodecacarbonyl [*cyclo*-tris(tetracarbonylosmium)(3 *Os*—*Os*)], $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (Figure 1) is a yellow-colored metal carbonyl cluster and important precursor to organo-osmium compounds, with its derivatives promoting advances in cluster chemistry investigations [1].

However, to the best of the author's knowledge, the thermochemistry of this compound has been (proportionally) little studied. The main objective of the present work is precisely to fill this gap, providing greater insight into the thermochemistry of Triosmium dodecacarbonyl. To this end, a theoretical (molecular modelling) study is carried out.

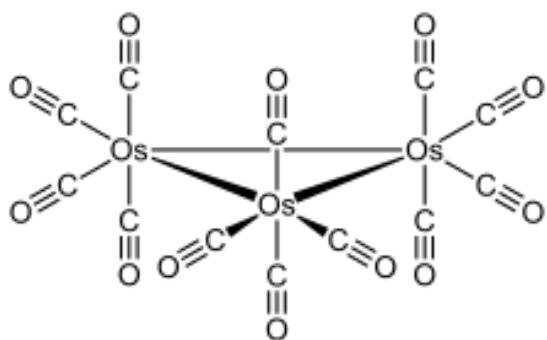


Figure 1. Structural formulae to $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

Furthermore, by using the Glasser-Jenkins volume-based thermodynamics (VBT) equations [2] the lattice energy of this compound is calculated for the first time.

METHODOLOGY

The quantum chemical calculations were performed by using Spartan [3]. The SE-PM6 approach was chosen, taking into account its minor computation time consuming and its reliability for calculations involving inorganic systems, as verified for PtF_6 [4] and Ag and Hg fulminates [5] as well as Pb, Ag and Cu azides [6].

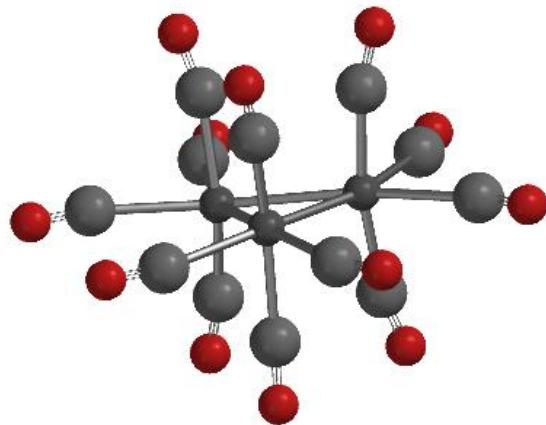


Figure 2. SE-PM6 Modelled Triosmium dodecacarbonyl.

The molecular modelling of triosmium dodecacarbonyl was made taking into account its experimentally obtained X-ray structure [7]: “The molecular unit of approximately D_{3h} symmetry consists of an equilateral triangular array of osmium atoms with four terminal carbonyls attached to each osmium; two of the carbonyls are approximately perpendicular to the plane of the osmium atoms while other two are essentially in the same plane. The three $\text{Os}(\text{CO})_4$ fragments are linked to one another by “bent” metal-metal bonds; the average Os-Os distance is 2.88 Å”.

The modelled structure (this work) is shown in Figure 2. The Os-Os bond distance obtained in the modelled structure is 2.73 Å.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The calculated thermochemical data are summarized in Table 1. The $\Delta H_f(\text{g})$ calculated value (kJmol^{-1}) was -1592.50, in very good agreement (-3.13%) with the previously reported value [8]: -1644 ± 26 (this value is quoted as a private communication by Martinho Simões, J.A.; it is not clear whether the value is theoretical or experimental). A value of -1644 ± 28 is also available in the literature [1].

By using the calculated gas phase formation enthalpy value (this work) and the sublimation enthalpy ($104.6 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$) [9] a solid phase enthalpy (kJmol^{-1}) of -1697.10 was calculated, in very good agreement (-2.97%) with the previously reported value of -1749 ± 17 [8]. By using the most recent sublimation enthalpy value provided by Chandra et al [10], that is, $134.4 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$, a solid phase formation enthalpy value of -1726.9 kJmol^{-1} is calculated, in a better agreement (-1.26%) with the NIST value [8].

Table 1. Calculated thermochemical data to Triosmium dodecacarbonyl.

$\Delta H_f(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}$	-1592.50
$\Delta H_f(\text{cr})/\text{kJmol}^{-1}$	-1697.10/-1726.9
C_p	365.29
$C_v/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	356.98

Volume-based thermodynamics (VBT) equations, such as proposed by Glasser-Jenkins [2] was successfully applied, for example, to calculate the lattice energies of unusual chlorines such as NaCl_3 and NaCl_7 [11], study the thermochemistry of metal fulminates [5] as well as to establish relationships between absolute hardness, hydration

enthalpies and nuclear effective charges [12]. Furthermore, since we have here a trinuclear compound, to use Kupustinskii equation is not a good choice, since we have not a simple “cation-anion distance” to put into the equation. Hence, VBT approach is the right choice.

By using experimental X-ray data, the unit cell volume can be calculated as [2]:

$$V_m = [abc (1-\cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)^{1/2}] / Z \quad (1)$$

To triosmium dodecacarbonyl, with a monoclinic unit cell [7] $a = 0.81$ nm, $b = 1.479$ nm, $c = 1.464$ nm, $\beta = 110.27^\circ$. In this case, Eq. (1) reduces to [2]:

$$V_m = abc \sin \eta / Z \quad (2)$$

where η is the unique oblique angle.

Applying, in Eq. (2) the X-ray experimental data to triosmium dodecacarbonyl [7], and using $Z = 4$, we calculate $V_m = 0.411$ nm³ in very good agreement with the molecular modelling value of 0.378 nm³ (this work).

The lattice energy (UPOT) can be calculated by [2]:

$$UPOT = AI / V_{norm}^{1/3} \quad (3)$$

where $V_{norm} = V_m / 2I$ and $2I = \sum n_i z_i^2$, an ionic strength-like term.

Hence, in order to calculate UPOT to triosmium dodecacarbonyl we need to calculate $2I$. However, there is a problem here: we have not (such as In NaCl, CaF₂, etc.), ions to which attribute a charge, based on their oxidation states. To overcome this impasse, it seemed appropriate to employ the so-called formal charges. To triosmium dodecacarbonyl the formal charges to osmium atoms can be calculated as -4, to carbon 0 (zero) and to oxygen +1. Hence, the summation of charges is $12 \times 1 + 3 \times (-4) + 12 \times 0 = 0$, as expected, to a neutral compound. For those who consider it strange that to osmium is assigned a value of -4, we remind you that formal charges and oxidation state are not the same thing (concept).

By using this formal charges, $2I = 60$ to triosmium dodecacarbonyl. $A = 121.4$ kJmol⁻¹ nm [2], and so, applying Eq. (3), we calculate $UPOT = 19176.81$ kJmol⁻¹.

Thus, as far as the author is aware, we have calculated, for the first time, the lattice energy to

triosmium dodecacarbonyl. However, precisely because this is the first time that such a parameter has been calculated for this compound, how do we know if the calculated value is absolutely right, or absolutely wrong? Fortunately, in the same work [2] the Glasser-Jenkins VBT approach provided another equation:

$$\rho = (10^{21} M_m / N_A 2I^4) (UPOT / A)^3 \quad (4)$$

where ρ is density (gcm⁻³), M_m is the molar mass (to triosmium dodecacarbonyl, 906.81 gmol⁻¹). Hence, applying the previous calculated UPOT value in Eq. (4), we calculate, to triosmium dodecacarbonyl a density of 3.67 gcm⁻³, in very good agreement with the experimental value of 3.48 gcm⁻³ [7]. Taking into account the uncertainty (standard deviations) that there are in the experimental X-ray data [7], is an excellent result, indeed.

Therefore, the results obtained also attest that the procedure (for non-ionic compounds) of employing formal charges is adequate, from a theoretical/practical point of view.

Obviously, the compound under study here was used only as an example, and the same approach can be used to calculate the lattice energy of other organometallic and similar compounds. Thus, we believe we have pointed out a path that could lead to interesting correlations between thermochemical data and the solubility and reactivity of this class of compounds.

REFERENCES

- [1] F.P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 1990.
- [2] [7] L. Glasser, H.D.B. Jenkins, Lattice energies and unit cell volumes of complex ionic solids, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 632-638. <https://doi.org/10.1021/ja992375u>.
- [3] Wavefunction Inc., Irvine, California, USA.
- [4] R.F. de Farias, Computational Gas-Phase Formation Enthalpy and Electron Affinity for Platinum Hexafluoride: Is Gaseous PtF₆ Diamagnetic because of a Relativistic Effect?, *Inorg. Chem.*, 55 (23) (2016) 12126-12127. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02618>.
- [5] G.S. Marinho, R.F. de Farias, To a better understanding of silver and mercury fulminates thermochemistry, *Polyhedron*, 212 (2022) 115583. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115583>

- [6] R.F. de Farias, Lattice energy and specific impulse to hydrazoic acid, Pb, Ag and Cu azides, *Polyhedron*, 251 (2024), 116842. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116842>
- [7] E.R. Corey, L.F. Dahl, The Molecular and Crystal Structure of Os₃(CO)₁₂. *Inorg. Chem.*, 1 (3) (1962) 521–526. <https://doi.org/10.1021/ic50003a016>.
- [8] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C15696409&Mask=226>.
- [9] J.S. Chickos, W.E. Acree Jr., Enthalpies of Sublimation of Organic and Organometallic Compounds 1910–2001, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 31 (2) 2002 537-698. <https://doi.org/10.1063/1.1475333>.
- [10] D. Chandra, M.L. Garner, K.H. Lau, *Vapor pressures of osmium, rhodium, and ruthenium carbonyls*, *J. Phase Equil.*, 20 (6) (1999) 565-572. <https://doi.org/10.1361/105497199770340554>.
- [11]. R.F. de Farias, A thermochemical explanation for the stability of NaCl₃ and NaCl₇, *Chem.Phys. Letters*, 672 (2017) 97-98. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.039>.
- [12] S. Kaya, R.F. de Farias, Absolute ion hydration enthalpies from absolute hardness and some VBT relationships, *Chem.Phys. Letters*, 691 (2018) 169-171. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.11.015>.



Mens Agitat 20 (2025) 5-18

ISSN 1809-4791

5

Estudo analítico de um demonstrador scramjet de admissão interna simétrica

Analytical study of a symmetrical internal intake scramjet demonstrator

Tiago Aleixo de Araújo¹, Ítalo Sabino Arrais Bezerra², Sandi Itamar Schafer de Souza¹, Heidi Korzenowski³, George Santos Marinho¹, Paulo Gilberto de Paula Toro^{1,2}

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Escola de Ciências e Tecnologia (ECT). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial (PPGEA). Av. Senador Salgado Filho, 3000. Campus Universitário. Lagoa Nova. CEP 59.078-970. Natal (RN), Brasil.

E-mails: aleixo.tiago@gmail.com, sandisouza99@gmail.com, george.marinho@ufrn.br, toro11pt@gmail.com

² Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologias Espaciais (PG-CTE). Praça Marechal Eduardo Gomes, 50. Vila das Acácias. CEP 12.228-900. São José dos Campos (SP), Brasil.

E-mails: italosb94@hotmail.com, toro11pt@gmail.com

³ Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP). Faculdade de Engenharias, Arquitetura e Urbanismo (FEAU). Av. Shishima Hifumi, 2911. Urbanova. CEP 12.244-390. São José dos Campos (SP). Brasil.

E-mails: heidi.korzenowski@gmail.com

Resumo

Um estudo conceitual de um sistema de propulsão aspirada baseada em combustão supersônica (tecnologia scramjet), para voar a altitude de 30km em velocidade de 2050m/s

(correspondente a número de Mach 6,8) foi desenvolvido. Foi utilizada uma abordagem de engenharia (metodologia teórico-analítica) para projetar o demonstrador scramjet. A teoria de onda de choque obliqua, teoria de adição de calor unidimensional de Rayleigh em seção de área constante sem considerar a adição do fluxo de massa do combustível, e a teoria de razão de área acoplada à teoria de expansão de Prandtl Meyer foram utilizadas na seção de compressão, seção da câmara de combustão e seção de expansão, respectivamente. Foram consideradas como hipóteses simplificadoras, ar atmosférico como sendo gás perfeito e desconsiderando efeitos viscosos, portanto, sem presença de camada limite. A seção de compressão foi projetada com a configuração de admissão interna simétrica, tendo uma rampa inferior e outra superior espelhadas entre si. No bordo de ataque das duas rampas (superior e inferior) são estabelecidas uma ondas de choque obliqua incidentes, caracterizando choque on-lip, e três ondas de choque refletidas onde a terceira onda de choque refletida incide na entrada da câmara de combustão, caracterizando shock-on-shock. O escoamento de ar atmosférico entra na seção de compressão com velocidade hipersônica (2050m/s), e diminui para velocidade supersônica à medida que experimenta as ondas de choque obliquas incidente e refletidas promovendo o aumento as propriedades termodinâmicas (pressão, temperatura e massa específica). Na câmara de combustão o escoamento de ar chega em velocidade supersônica e com temperatura suficiente para causar a queima espontânea do combustível hidrogênio. Verificou-se que, sem a injeção de combustível (condição power-off), a velocidade do escoamento após a expansão dos gases é inferior à velocidade de voo do veículo scramjet, uma vez que existem perdas associadas ao aumento da entropia. Porém a injeção de combustível, em velocidade sônica, e a mistura com o escoamento supersônico em velocidade supersônica (condição power-on) provoca a queima da mistura ar atmosférico-combustível hidrogênio, com aumento da energia interna, promovendo que, a velocidade no bordo de fuga da seção de expansão dos gases, produtos da combustão, é superior à velocidade de voo do veículo scramjet mostrando que nessas condições o demonstrador da combustão supersônica (tecnologia scramjet) gera empuxo não instalado.

Palavras-chave: propulsão hipersônica aspirada, combustão supersônica, scramjet, compressão admissão interna simétrica, abordagem de engenharia, análise teórico-analítica.

Abstract

A conceptual study of an airbreathing propulsion system based on supersonic combustion (scramjet technology), to fly at an altitude of 30km at a speed of 2050m/s (corresponding to Mach number 6.8) was developed. An engineering approach (theoretical-analytical methodology) was used to design the scramjet demonstrator. The oblique shock wave theory, Rayleigh's one-dimensional heat addition theory in constant section area without considering the addition of fuel mass flow, and the area ratio theory coupled to Prandtl Meyer's expansion theory were used in the compression section, combustion chamber section and expansion section, respectively. As simplifying hypotheses, atmospheric air was considered to be a perfect gas and disregarding viscous effects, therefore, without the presence of a boundary

layer. The compression section was designed with a symmetrical internal intake configuration, with a lower and an upper ramp mirroring each other. On the leading edge of the ramps (top and bottom), incident oblique shock waves are established, characterizing a shock on-lip, and subsequently, three reflected shock waves are established where the third reflected shock wave hits the combustion chamber entrance, characterizing shock on-corner. The atmospheric air flow enters the compression section at hypersonic speed (2050m/s), and decreases to supersonic speed as it experiences incident and reflected oblique shock waves, promoting an increase in thermodynamic properties (pressure, temperature and density). In the combustion chamber, the air flow arrives at supersonic speed and with sufficient temperature to cause the spontaneous and stoichiometric burning of the hydrogen fuel. It was found that, without fuel injection (power-off condition), the flow speed after gas expansion is lower than the flight speed of the scramjet vehicle, since there are losses associated with the increase in entropy. However, the injection of fuel, at sonic speed, and the mixture with the supersonic flow at supersonic speed (power-on condition) causes the burning of the atmospheric air-hydrogen fuel mixture, with an increase in internal energy, promoting that the speed at the edge of escape from the gas expansion section, products of combustion, is higher than the flight speed of the scramjet vehicle, showing that in these conditions the supersonic combustion demonstrator (scramjet technology) generates uninstalled thrust.

Keywords: hypersonic airbreathing propulsion, supersonic combustion; scramjet; symmetrical internal compression system, engineering approach, theoretical-analytical analysis.

1. INTRODUÇÃO

O sistema de propulsão aspirada baseada em combustão supersônica (tecnologia scramjet) possibilita que uma aeronave voe na atmosfera densa (abaixo de 60 km de altitude) em velocidade hipersônica (acima de cinco vezes a velocidade do som local). A tecnologia scramjet vem sendo pesquisada, desde a década de 1950, em diversos países (Curran, 2001; Fry, 2004) e tem potencial em aplicações civis (transporte de passageiros e acesso ao espaço) e militar (vigilância territoriais e mísseis), oferecendo voo de longa distância, maior manobrabilidade e melhor desempenho em acesso ao espaço (Van Wie et al., 2005).

Somente, em 2002 a combustão supersônica foi demonstrada com sucesso, em voo experimental do scramjet HyShot II desenvolvido na Universidade de Queensland da Austrália, em velocidade correspondente a número de Mach aproximadamente 7,6 queimando hidrogênio por

cerca de 6 segundos (Paul et al., 2005; Hass et al., 2005).

Em 2004, a NASA realizou dois voos, com sucesso, do scramjet X-43A, em velocidades correspondentes aos números de Mach 7 e 10, queimando hidrogênio, por aproximadamente 10 segundos (Marshall et al., 2005).

Entre 2010 a 2013, a U.S. Air Force realizou 4 voos do scramjet X-51A, com relativo sucesso, sendo o último X-51A voou cerca de 210 segundos, queimando hidrocarboneto, em velocidade correspondente a número de Mach 5,1 (Rondeau e Jorris, 2013).

Em 2021, foi realizada a operação Cruzeiro onde o scramjet 14-X S demonstrou, pela primeira vez no Brasil, a combustão supersônica durante voo atmosférico, queimando hidrogênio (FAB, 2021).

1.1 Características de um demonstrador da combustão supersônica

De acordo com a terminologia apresentada por Heiser e Pratt (1994), um veículo scramjet pode ser dividido em seção de compressão, seção de combustão e seção de expansão (Fig. 1a). Essa terminologia facilita o entendimento de fenômenos hipersônicos, permitindo que sejam feitas estimativas de propriedades termodinâmicas do escoamento, como pressão, temperatura, massa específica, velocidade do som, necessárias às estimativas de empuxo do sistema de propulsão

scramjet. Ainda, o sistema de propulsão hipersônica aspirada baseada em combustão supersônica obedece ao ciclo Brayton, onde a queima de combustível é simplificada para processo de adição de calor a pressão constante (Fig. 1b, Estação 4) ou área constante que promove o aumento da pressão constante (Fig. 1b, Estação 4'). As estações apresentadas no ciclo Brayton (Fig. 1b) correspondem às estações da terminologia (Fig. 1a).

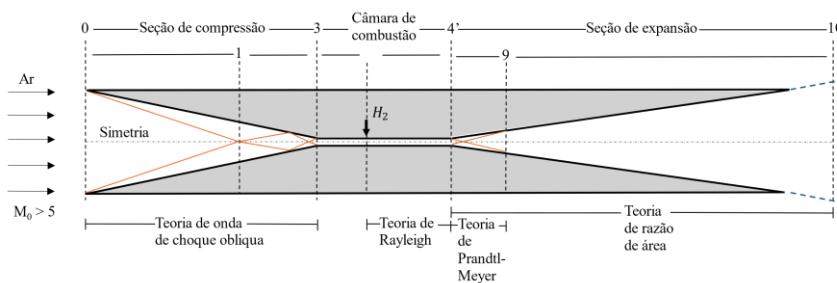


Figura 1a. Terminologia de um veículo scramjet.

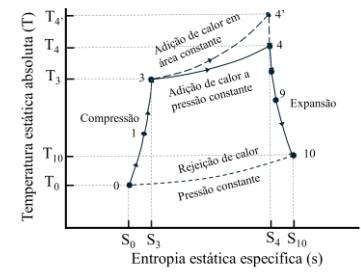


Figura 1b. Ciclo Brayton.

Figuras 1a e 1b interpretação baseada em Heiser e Pratt (1994).

Heiser e Pratt (1994) apresentaram três configurações básicas (bidimensionais) de sistema de compressão: sistema de compressão mista externa e interna (Fig. 2a), sistema de compressão de admissão interna simétrica (Fig. 2b), e sistema

de compressão externa (Fig. 2c). A terminologia apresentada (Fig. 1a) por Heiser e Pratt (1994) pode ser aplicada às demais configurações.

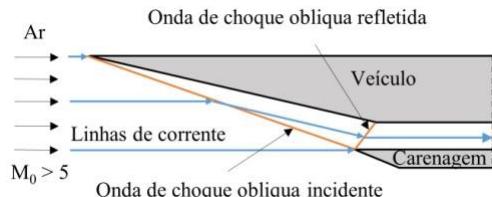


Figura 2a. Compressão mista externa e interna

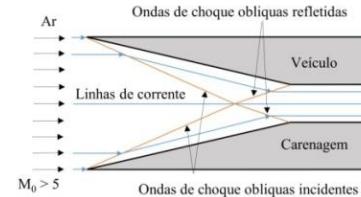


Figura 2b. Compressão de admissão interna simétrica

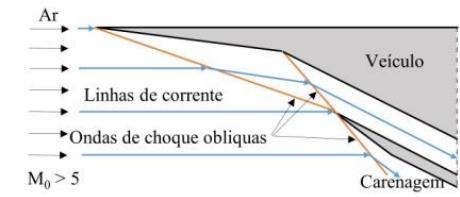


Figura 2c. Compressão externa

Figuras 2a, 2b e 2c interpretação baseada em Heiser e Pratt (1994).

Devido a escoamentos complexos e dificuldades de operabilidade em condições fora da condição de projeto, a configuração de sistema de compressão mista externa e interna (Fig. 2a) é a configuração mais simples, e foi utilizada nos demonstradores scramjet HyShot II (Paull et al.,

2005; Hass et al., 2005), no X-43A (Marshall et al., 2005), no X-51A (Rondeau e Jorris, 2013) e no 14-X S (FAB, 2021).

Porém, Heiser e Pratt (1994) reportam que a configuração da compressão admissão interna simétrica (Figs. 1a e 2b) proporciona, mesmo fora

da condição de projeto, que todo o ar capturado é canalizado para o interior da câmara de combustão, produzindo escoamento uniforme, com maior eficiência de compressão. Lorrain et al. (2012) utilizaram essa geometria, de compressão admissão interna simétrica, em um estudo investigativo em um tubo de choque onde avaliaram a formação de radicais livres da mistura combustível e ar atmosférico em zonas de reação logo após as ondas de choque obliquas que facilitam a ignição (*radical farming*), uma simulação numérica dessa geometria foi desenvolvida e obteve-se resultados semelhantes.

Araújo et al. (2021a) desenvolveram investigação numérica comparativa da compressão mista e interna simétrica obtendo resultados parecidos, embora a configuração interna simétrica apresente a eficiência da compressão adiabática e energia cinética ligeiramente superior.

1.2 Análise conceitual de um demonstrador scramjet de admissão interna

O presente artigo apresenta o projeto conceitual de um scramjet considerando a seção de compressão com configuração de admissão interna simétrica (**Fig. 1a**), com uma rampa na seção de compressão (espelhada pela linha de simetria) para demonstrar a combustão supersônica, queimando hidrogênio, na altitude de 30 km em velocidade de 2050 m/s, correspondente ao número de Mach 6,8. O ângulo da rampa de compressão foi determinado satisfazendo as condições para a autoignição da mistura ar atmosférico-combustível hidrogênio na câmara de combustão, considerando que a onda de choque obliqua incidente estabeleça três ondas de choque obliquas refletidas.

Foi aplicado nas seções de compressão, da câmara de combustão e de expansão (**Fig. 1a**), respectivamente, a teoria de onda de choque obliqua, teoria (Rayleigh) de adição de calor em escoamento unidimensional com seção de área

constante (portanto com aumento de pressão), sem considerar a adição de massa de combustível (**estação 4'**, **Fig. 1b**), e teoria de razão de área. Estas teorias não consideram os efeitos viscosos, provenientes da camada limite. Além disso, considera-se o ar com comportamento de gás perfeito, sem os efeitos das altas temperaturas (dissociação das moléculas e ionização dos átomos). Portanto, obtém-se um conjunto de equações fechadas, funções da velocidade de voo e/ou do escoamento (número de Mach), da razão do calor específico a pressão e volume constantes e das propriedades termodinâmicas do ar atmosférico na altitude de voo do veículo, que podem ser encontradas em qualquer livro texto de mecânica dos fluidos, e.g., o livro texto de Anderson (2020).

2. METODOLOGIA

2.1 Determinação do ângulo da rampa de compressão

O escoamento hipersônico capturado pela seção de compressão de admissão interna simétrica do demonstrador estabelece uma onda de choque obliqua incidente, nos bordos de ataque superior e inferior, devido ao ângulo θ nas rampas superior e inferior da seção de compressão (**Fig. 1a**). Conhecido o ângulo do bordo de ataque (θ), da velocidade de voo (número de Mach) (M_1) e da razão dos calores específicos (γ), a relação β - θ - M permite calcular, iterativamente, o ângulo (β), dada por Anderson (2020).

Determinado o ângulo da onda de choque obliqua incidente (β) é possível calcular o número de Mach (M_2) do escoamento após a onda de choque obliqua incidente e a razão das propriedades termodinâmicas (pressão p , massa específica ρ e temperatura T) utilizando a equação 1 apresentadas por (Anderson, 2020).

$$\begin{aligned}
\tan \theta &= 2(\cotg \beta) \left[\frac{(M_1 \sin \beta)^2 - 1}{M_1^2(\gamma + \cos 2\beta) + 2} \right] \\
M_2 &= \frac{\sqrt{\frac{(M_1 \sin \beta)^2 + \frac{2}{\gamma-1}}{\frac{2\gamma}{\gamma-1}(M_1 \sin \beta)^2 - 1}}}{\sin(\beta - \theta)} \\
\frac{p_2}{p_1} &= 1 + \frac{2\gamma}{(\gamma + 1)} [(M_1 \sin \beta)^2 - 1] \\
\frac{T_2}{T_1} &= \frac{\frac{p_2}{p_1}}{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \left\{ 1 + \frac{2\gamma}{\gamma + 1} [(M_1 \sin \beta)^2 - 1] \right\} \Big/ \frac{(\gamma + 1)(M_1 \sin \beta)^2}{2 + (\gamma - 1)(M_1 \sin \beta)^2}
\end{aligned} \tag{1}$$

onde: os índices 1 e 2 se referem as propriedades do escoamento antes e após a onda de choque obliqua, M_1 é o número de Mach que se aproxima do ângulo de deflexão θ e estabelece o ângulo da onda de choque oblíqua β , incidente ou refletida.

O estabelecimento da onda de choque oblíqua incidente (ou refletida) proporciona o aumento das propriedades termodinâmicas e uma diminuição da velocidade (número de Mach M_2) do escoamento, que experimenta a existência da onda de choque oblíqua, porém permanecendo supersônico ($1 < M_2 < M_1$), e paralelo a rampa de ângulo θ . Observe que as equações de onda de choque oblíqua são aplicadas na onda de choque oblíqua incidente e nas ondas de choques refletidas (Anderson, 2020).

2.2 Teoria de Rayleigh, escoamento unidimensional com adição de calor aplicada na seção da câmara de combustão

O escoamento unidimensional com adição de calor, em seção de área constante, que proporciona aumento de pressão após a queima com combustível, conhecida como teoria de Rayleigh, na qual não considera adição do fluxo da massa de combustível, pode ser aplicada ao processo de combustão que ocorre entre a injeção de combustível e a saída da câmara de combustão (Fig. 1a).

As equações governantes para a adição de calor (q) é função das temperaturas total T_T , das condições da saída e da entrada da câmara de combustão. As razões das propriedades termodinâmicas (pressão, temperatura e massa específica) são determinadas pelas equações, dadas por (Anderson, 2020), onde os índices 1 e 2, neste caso de adição de calor, indicam as condições nas estações 3 (entrada) e 4' (saída) da câmara de combustão (Figs. 1a e 1b).

$$\begin{aligned}
q &= c_p(T_{T,2} - T_{T,1}) & T_T &= \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right) T \\
\frac{p_2}{p_1} &= \left(\frac{1 + \gamma M_1^2}{1 + \gamma M_2^2} \right) & \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{1 + \gamma M_1^2}{1 + \gamma M_2^2} \right)^2 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 & \frac{\rho_2}{\rho_1} &= \left(\frac{1 + \gamma M_2^2}{1 + \gamma M_1^2} \right) \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2
\end{aligned} \tag{2}$$

2.3 Determinação da altura da câmara de combustão

O veículo scramjet será instalado no interior da carga útil do motor foguete S30 (Fig. 3) semelhantemente ao proposto por (Carneiro et al., 2022), considerando que o veículo scramjet tem

largura constante (122,80 mm) e que o fluxo da massa de ar capturado pela seção de compressão é conduzido para o interior da câmara de combustão, com a altura da câmara de combustão é obtida pela equação da continuidade.

$$\dot{m}_0 = \dot{m}_3 \rightarrow \rho_0 u_0 A_0 = \rho_3 u_3 A_3 \tag{3}$$

$$A_3 = \frac{\rho_0 u_0}{\rho_3 u_3} A_0 \rightarrow h_3 = \frac{\rho_0 u_0}{\rho_3 u_3} h_0$$

onde: os índices 0 e 3 indicam a área, altura, velocidade e massa específica na estação 0 (seção de captura do ar atmosférico) e estação 3 (entrada da câmara de combustão), respectivamente.

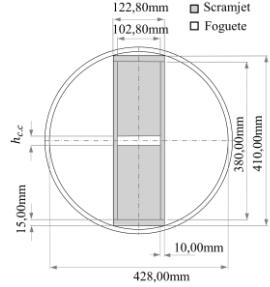


Figura 3. Vista frontal da carga útil do motor foguete.

2.4 Determinação das condições do ar atmosférico na entrada da câmara de combustão

O combustível (hidrogênio) é pressurizado no solo na temperatura atmosférica (300 K) e será injetado na câmara de combustível na altitude de voo (30 km). A queima espontânea do hidrogênio ocorre a 845,15 K, portanto, o ar atmosférico conduzido para a câmara de combustão necessita estar na temperatura superior a temperatura de ignição do combustível (1^a Lei da Termodinâmica), de maneira a ceder calor ao hidrogênio até que esteja na temperatura de ignição (Lei zero da Termodinâmica). Logo, a temperatura do ar atmosférico na entrada da câmara de combustão pode ser estimada apresentada por (Araújo et al., 2021b).

A razão estequiométrica entre o fluxo de massa do combustível e o fluxo de massado ar atmosférico f_{st} pode ser obtido pela equação (química) estequiométrica da queima de ar atmosférico e combustível. O ar atmosférico atua como o oxidante na reação e é composto basicamente de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio (Heiser e Pratt, 1994). Assim f_{st} pode ser simplificada.

$$T_3 = f_{st} \left(\frac{c_p^{H_2}}{c_p^{air}} \right) (T_{ignição}^{H_2} - T_{injeção}^{H_2}) + T_{ignição}^{H_2} \quad (4)$$

$$C_x H_y + \left(x + \frac{y}{4} \right) \left(O_2 + \frac{79}{21} \right) \rightarrow x CO_2 + \frac{y}{2} H_2 O + \frac{79}{21} \left(x + \frac{y}{4} \right) N_2$$

$$f_{st} = \frac{36x + 3y}{103(4x + y)}$$

Considerando combustível hidrogênio, $x=0$ e $y=2$, portanto tem-se que $f_{st}=0,0291$. Determinado o valor da temperatura na entrada da câmara de combustão T_3 , o número de Mach M_3 (velocidade) do ar na entrada da câmara de combustão pode ser determinada pela Lei da Conservação da Energia (na forma de temperatura total), dada por Heiser e Pratt (1994) e Araujo et al. (2021b):

$$M_3 = \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left\{ \left[\left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_0^2 \right) \frac{T_0}{T_3} \right] - 1 \right\}} \quad (5)$$

onde: M_0 , M_3 , T_0 e T_3 são, respectivamente, os números de Mach e as temperaturas na altitude de voo e na entrada da câmara de combustão.

2.5 Projeto de seção de expansão

Na saída da câmara de combustão, devido à deflexão negativa em relação à direção do escoamento ocorre a expansão dos produtos da combustão (Fig. 1a). A teoria de razão de área relaciona a área da seção transversal na estação 4' com área na estação 10 pelo número de Mach nas duas estações (Fig. 1a). A razão de área é dada por Heiser e Pratt (1994):

$$\frac{A_{10}}{A_4} = \frac{M_4}{M_{10}} \left(\frac{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_{10}^2}{1 + \frac{\gamma - 1}{2} M_4^2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}} \quad (6)$$

O número de Mach na estação 10 é calculado pelas equações isentrópicas da razão das propriedades, considerando; i) a pressão da estação 10, obrigatoriamente, devido ao ciclo de Brayton (**Fig.1b**), é igual a pressão na altitude de voo $p_{10} = p_0$; ii) o fluxo de massa na estação 10 é a mesma que o fluxo de massa do ar atmosférico capturado pela seção de compressão, visto que na teoria de Rayleigh não considera a adição do fluxo de massa do combustível.

$$\frac{T_{10}}{T_4} = \left(\frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_4^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M_{10}^2} \right) \quad (7)$$

$$\frac{p_{10}}{p_4} = \left(\frac{T_{10}}{T_4} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

$$\frac{\rho_{10}}{\rho_4} = \frac{p_{10}}{p_4} \frac{T_4}{T_{10}}$$

Se o escoamento supersônico que estabelece a onda de expansão estiver confinado, consequentemente é estabelecido o leque de expansão (como é o caso na seção de expansão de um veículo scramjet); portanto as frentes das ondas

de expansão, estabelecidas nas seções simétricas, se interceptam e são refletidas em direção à superfície do veículo, e a teoria de expansão de Prandtl-Meyer deve ser aplicada. O ângulo de deflexão deve ser especificado pelo projetista. A função de Prandtl-Meyer é dado pela diferença entre a função de Prandtl-Meyer v das condições da cauda e da frente da onda de expansão (**Anderson, 2020**).

$$\theta_e = v(M_{out}) - v(M_{in}) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} v(M) \\ = \sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \operatorname{tg}^{-1} \left(\sqrt{\frac{\gamma-1}{\gamma+1}} [M^2 - 1] \right) \\ - \operatorname{tg}^{-1} \left(\sqrt{M^2 - 1} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na altitude de voo de 30 km, as propriedades termodinâmicas (pressão, temperatura, massa específica e velocidade de som) da atmosfera (**Tab. 1**), foram obtidas a partir do relatório da NASA – U. S. Standard Atmosphere (**1976**) e os valores são apresentados a seguir:

Tabela 1. Propriedades termodinâmicas do ar atmosférico a 30km.

Altitude (m)	Temperatura (K) (T_0)	Pressão (Pa) (p_0)	Massa específica (kg/m ³) (ρ_0)	Velocidade do som (m/s) (a_0)
30.000	226,51	1197	0,01841	301,71

3.1 Determinação do ângulo da rampa de compressão

O veículo scramjet a ser desenvolvido tem apenas uma rampa de compressão. O ângulo da rampa de compressão foi definido como 11,70° (**Tab. 2**), de forma que proporcione temperatura e velocidade (número de Mach) na entrada da câmara

de combustão suficiente para a queima espontânea e estequiométrica.

Considerando: i) as condições de *shock-on-shock*, e choque *on-corner*, ii) a altura do scramjet (acoplado como carga útil) e iii) a altura da câmara de combustão; a onda de choque obliqua incidente estabelecida no bordo de ataque do scramjet proporciona três (3) ondas de choque oblíquas refletidas (**Tab. 2, Fig. 4**).

Tabela 2. Ângulo da rampa de compressão e ângulos das ondas de choque oblíquas incidente e refletidas.

θ (ângulo de deflexão da rampa)	β (ângulo da onda de choque oblíqua)
11,70°	18,29° (ângulo da onda de choque oblíqua incidente)
θ (ângulos de deflexão em relação à linha de corrente)	β (ângulos das ondas de choque oblíquas refletidas)
11,70°	21,34°
11,70°	24,87°
11,70°	29,15°

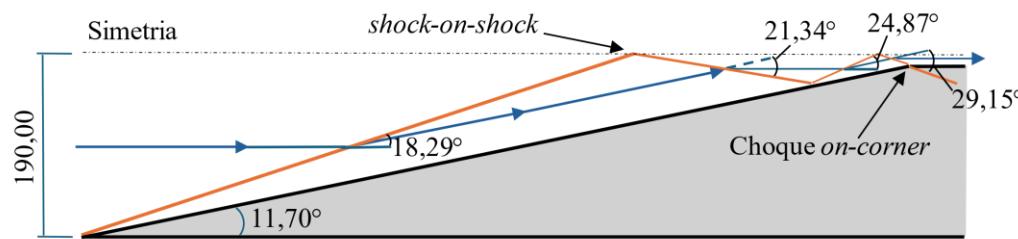


Figura 4. Ângulo da rampa de compressão e ângulos das ondas de choque oblíquas incidente e refletidas.

3.2 Determinação das propriedades do escoamento do bordo de ataque até bordo de fuga do demonstrador da combustão supersônica sem injeção de combustível (power-off)

Considerando o estudo de caso sem injeção de combustível (power-off) (Tab. 3), o veículo scramjet está em voo na altitude de 30 km (Tab. 1) com velocidade 2050 m/s (correspondente ao número de Mach 6,8). O ar atmosférico é capturado na seção de compressão (Fig. 4), induzido pela rampa de compressão e estabelecendo as ondas de choque oblíquas incidentes nos bordos de ataque simétricos (Fig. 1a), e após o estabelecimento das ondas de choque oblíquas refletidas, nas estações 1 simétricas, que é a condição na entrada da câmara de combustão com temperatura 1078,47 K e o número de Mach de 2,4, sendo superior a temperatura $T_3=1071,21\text{K}$ necessária para transferir calor para aumentar a temperatura de injeção do hidrogênio para a temperatura de combustão de 845,15 K, possibilitando a combustão supersônica e espontânea do hidrogênio (Tab. 3). Considerando

que não houve injeção de hidrogênio (power-off), as condições na saída da câmara de combustão serão iguais às condições da entrada da câmara de combustão. Na saída a câmara de combustão, o escoamento enxerga um ângulo da rampa de expansão, especificado pelo projetista. Na seção de expansão ocorrerá diminuição das propriedades termodinâmicas e um aumento da velocidade do ar atmosférico, entretanto inferior à velocidade de voo do veículo scramjet, devido a não haver a injeção (consequentemente, sem queima de combustível). A altura da câmara de combustão calculada, $h_3=21,66\text{mm}$, foi determinada considerando que não há efeitos viscosos, nem efeitos de alta temperatura.

Observe que: i) na seção de compressão ocorre um aumento das propriedades termodinâmicas (pressão, temperatura, massa específica e velocidade do som) e uma diminuição da velocidade (número de Mach) do escoamento, porém permanece supersônico; ii) ao contrário, na seção de expansão ocorre uma diminuição das propriedades termodinâmicas e uma aumento da velocidade (número de Mach) do escoamento; iii) visto não ter injeção de combustível, a energia

(temperatura total), desde bordo de ataque (estação 0) até bordo de fuga (estação 10), permanece constante; iv) a pressão na estação 10 é a mesma

pressão na altitude de voo, de acordo com ciclo Brayton.

Tabela 3. Propriedades do escoamento no demonstrador da combustão supersônica, a 30 km de altitude, sem injeção de combustível hidrogênio(*power-off*).

	Condições de voo	Rampa 11,7°	1 ^a reflexão	2 ^a reflexão	3 ^a reflexão		Prandt-Meyer	Bordo de fuga
M_{in}	6,80	6,80	4,84	3,73	2,97	2,40	2,40	2,40
θ	-	11,70	11,70	11,70	11,70	-	10,77	-
β	-	18,29	21,34	24,87	29,15	-	-	-
M_{out}	-	4,84	3,73	2,97	2,40	2,40	2,85	6,02
$M_{in} \operatorname{sen} \beta$	-	2,13	1,76	1,57	1,45	-	-	-
p_{out}/p_{in}	-	5,15	3,46	2,71	2,28	-	0,50	-
T_{out}/T_{in}	-	2,86	2,30	1,98	1,77	-	0,61	-
ρ_{out}/ρ_{in}	-	1,80	1,50	1,37	1,29	-	0,82	-
p	1197,00	6161,9	21318,0	57733,7	131767,4	131767,	65520,2	1197,00
T	226,51	407,65	613,16	838,33	1078,47	1078,47	883,31	281,49
ρ	0,0526						0,25840	0,01481
	0,01841	6	0,12112	0,23992	0,42564	0,42564	9	4
a	301,71	404,75	496,40	580,43	658,34	658,34	595,80	336,34
u	1960,9							
	2051,62	1	1852,62	1726,20	1580,27	1580,27	1699,82	2024,52
T_{total}		2321,27	2321,27	2321,27	2321,27	2321,27	2321,27	2321,27

3.3 Determinação das propriedades do escoamento do bordo de ataque até bordo de fuga do demonstrador da combustão supersônica com injeção de hidrogênio e queima da mistura ar combustível (*power-on*)

A injeção de combustível e queima da mistura de ar atmosférico-hidrogênio (*power-on*) promove o aumento da temperatura total (**Tab. 4**), após a

queima da mistura ar atmosférico-hidrogênio, quando o veículo scramjet voando está em voo a 30 km de altitude na velocidade hipersônica de 2050 m/s (número de Mach 6,8), gerando velocidade hipersônica do escoamento no bordo de fuga (estação 10) igual a 2329,62 m/s, superior a velocidade de voo de 2021,62 m/s.

Tabela 4. Propriedades do escoamento no demonstrador da combustão supersônica, a 30 km de altitude, com injeção de combustível hidrogênio e queima da mistura ar atmosférico-hidrogênio (*power-on*).

	Condições de voo	Rampa 11,7°	1ªreflexão	2ªreflexão	3ªreflexão		Prandt-Meyer	Bordo de fuga
M_{in}	6,80	6,80	4,84	3,73	2,97	2,40	1,20	1,20
θ	-	11,70	11,70	11,70	11,70	-	8,08	-
β	-	18,29	21,34	24,87	29,15	-	-	-
M_{out}	-	4,84	3,73	2,97	2,40	1,20	1,49	5,38
$M_{in} \operatorname{sen} \beta$	-	2,13	1,76	1,57	1,45	-	-	-
p_{out}/p_{in}	-	5,15	3,46	2,71	2,28	3,04	0,67	-
T_{out}/T_{in}	-	2,86	2,30	1,98	1,77	1,33	0,75	-
ρ_{out}/ρ_{in}	-	1,80	1,50	1,37	1,29	2,28	0,89	-
p	1197,00	6161,9	21318,0	57733,7	131767,4	400573,4	268461,5	1197,0
T	226,51	407,65	613,16	838,33	1078,47	2459,78	2194,01	467,29
ρ	0,01841	0,05266	0,12112	0,23992	0,42564	1,29396	0,97225	0,00892
a	301,71	404,75	496,40	580,43	658,34	994,24	939,00	433,35
u	2051,62	1960,91	1852,62	1726,20	1580,27	1193,09	1399,11	2329,62
T_{total}		2321,27	2321,27	2321,27	2321,27	3168,20	3168,20	3168,20

Observe que o número de Mach 5,38 na estação 10 é menor que o número de Mach de voo de 6,8 (estação 0), mostrando, que número de Mach não é responsável pela geração de empuxo, é simplesmente, a razão entre velocidade de voo (ou do escoamento) e a velocidade do som, que por sua vez, é função da temperatura em condições de ar como gás perfeito. A temperatura da estação 10 (467,29 K) é superior à temperatura do ar (226,51 K) na altitude de voo (30 km), devido ao aumento da entropia.

3.4 Visualização das propriedades do escoamento do bordo de ataque ao bordo de fuga do demonstrador da combustão supersônica

Observe em ambos os casos (*power-off* e *power-on*): i) na seção de compressão o aumento da pressão (Fig. 5), da temperatura (Fig. 6), e da massa específica (Fig. 7), consequentemente a diminuição da velocidade (Fig. 8) e do número de Mach (Fig.

9); ii) na seção de expansão a diminuição da pressão (Fig. 5), da temperatura (Fig. 6), a da massa específica (Fig. 7), consequentemente o aumento da velocidade (Fig. 8) e do número de Mach (Fig. 9).

Adicionalmente: iii) na câmara de combustão, considerando sem injeção de combustível (*power-off*), as condições na saída da câmara de combustão são as mesmas que na entrada da câmara de combustão; iv) entretanto, considerando injeção de combustível e queima da mistura de ar atmosférico-combustível hidrogênio (*power-on*), considerando teoria de Rayleigh, adição de calor em escoamento de área constante, sem adição do fluxo da massa de combustível, ocorre um acréscimo nas propriedades termodinâmicas, inclusive a pressão (de acordo com ciclo Brayton, estação 4', Fig. 1b) e uma redução na velocidade correspondente número de Mach 1,2, especificada pelo projetista; v) a temperatura T_3 na entrada da câmara de combustão (Fig. 6) é superior à temperatura de ignição do combustível hidrogênio (845,15 K) e o número de

Mach M_3 do escoamento é supersônico (**Fig. 9**), com correspondente à velocidade supersônica (**Fig. 8**); vi) na expansão, o escoamento, considerando adição de calor sem adição do fluxo da massa de

combustível (produtos da combustão) gera no bordo de fuga (estaçao 10) velocidade superior a velocidade de voo (**Fig. 8**), e pressão é a mesma que a pressão na altitude de voo (**Fig. 5**).

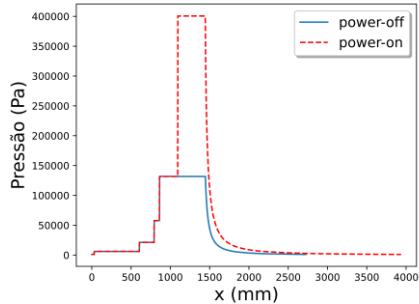


Figura 5. Distribuição da pressão ao longo do scramjet.

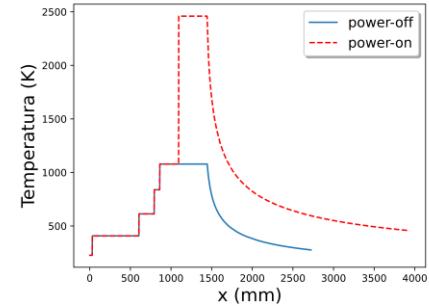


Figura 6. Distribuição da temperatura ao longo do scramjet.

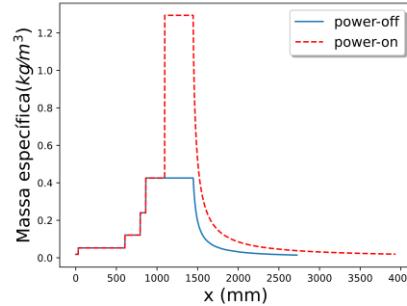


Figura 7. Distribuição da massa específica ao longo do scramjet.

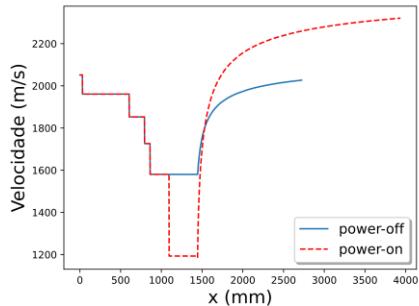


Figura 8. Distribuição da velocidade ao longo do scramjet.

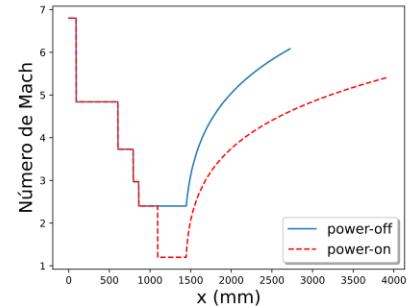


Figura 9. Distribuição do número de Mach ao longo do scramjet.

4. CONCLUSÕES

O estudo conceitual (projeto preliminar) de um veículo aeroespacial utilizando um sistema de propulsão aspirada baseada em combustão supersônica (tecnologia scramjet) visando voo em velocidade hipersônica de 2050 m/s (correspondente ao número de Mach 6,8), na

altitude de 30 km foi desenvolvido. O veículo scramjet de configuração de compressão de admissão interna simétrica, com uma rampa de compressão, com ângulo de 11,70°, proporcionou uma onda de choque obliqua incidente e três ondas de choque oblíquas refletidas, considerando as condições de shock-on-shock e choque *on-corner*, gerando a temperatura e o número de Mach

(velocidade) do ar atmosférico, na entrada da câmara de combustão de 1078,47 K e 2,40, respectivamente, suficiente para ocorrer a queima da mistura do ar atmosférico-combustível hidrogênio, em velocidade supersônica.

Foram estudadas duas condições *power-off* (sem injeção de combustível) e *power-on* (com injeção de combustível e queima da mistura de ar atmosférico- hidrogênio). Na condição *power-off* foi considerado apenas o escoamento do ar atmosférico, capturado da atmosfera terrestre, com o objetivo de verificar que a velocidade do escoamento, do ar na estação 10 (bordo de fuga) da seção de expansão é menor que a velocidade de voo do veículo scramjet.

Na condição *power-on* foi possível constatar que o veículo scramjet voando na altitude de 30 km, em velocidade hipersônica de 2050 m/s, queimando a mistura de ar atmosférico-combustível hidrogênio na câmara de combustão em velocidade supersônica, gera produtos da combustão com velocidade no bordo de fuga do scramjet de 2329,62 m/s.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código Financeiro 001 e pelo “Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq”; pelo “Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – FNDCT”; e pelo “Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações – MCTI”. Adicionalmente, este trabalho foi realizado com o apoio do Projeto Aero-Termo-Estrutural de um Demonstrador da Combustão Supersônica (CNPq processo nº 405558/2022-8) e do Programa de Cooperação Acadêmica em Defesa Nacional (PROCAD-DEFESA), CAPES: processo nº 88881.387753/2019-01. O primeiro e o segundo autores são financiados pelas Bolsas de Pesquisa SET-H (CNPq processo 350491/2023-2) e SET-G (CNPq processo 350101/2023-0) concedidas pelo CNPq através do Projeto Aero-Termo-Estrutural de

um Demonstrador da Combustão Supersônica (CNPq processo nº 405558/2022-8). Finalmente, os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) e à Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) pela infraestrutura disponibilizada e pelo apoio para a realização de pesquisa em propulsão hipersônica aspirada.

REFERÊNCIAS

- Anderson, J. D. *Modern Compressible Flow. With Historical Perspective*, 4 ed. McGraw-Hill, Inc., 2020.
- Araújo, J. W. S.; Maia, F. P.; Bezerra, I. S. A.; Souza, T. C. “A comparative numerical study of scramjet intake systems”. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2021a.
- Araújo, P. P. B.; Pereira, M. V. S.; Marinho, G., S.; Martos, J. F. A.; Toro, P. G. P. “Optimization of scramjet inlet based on temperature and Mach number of supersonic combustion”. *Aerospace Science and Technology*, v116, 2021b, <https://doi.org/10.1016/j.ast.2021.106864>.
- Carneiro, R., Araújo, P. P. B.; Marinho, G., S.; Martos, J. F. A.; Passaro, A.; Toro, P. G. P. “Leading-to-trailing edge theoretical design of a generic scramjet”. *AIP Advances*.12, 055322 (2022), <https://doi.org/10.1063/5.0050786>.
- Curran, E.T. “Scramjet engines: the first forty years”. *Journal of Propulsion and Power*, v. 17, n. 6, p. 1138–1148, 2001, <https://doi.org/10.2514/2.5875>.
- FAB (2021) Fonte: DCTA. Edição: Agência Força Aérea. Access in: 16/12/2021. Available in: www.fab.mil.br/noticias/mostra/38395/OPERA%C3%A7%C3%A3O%20CRUZEIRO%20-%20FA%20realiza%20primeiro%20teste%20de%20vo%20do%20motor%20aeron%C3%A1utico%20hipers%C3%B4nico%2014-X
- Fry, R. S. A “Century of Ramjet Propulsion Technology Evolution”. *Journal of Propulsion*

- and Power. Vol. 20, n. 1, p. 27-58. Jan.-Feb. 2004, <https://doi.org/10.2514/1.9178>.
- Hass, N., Smart, M., Paull, A. "Flight Data Analysis of the HYSHOT 2". AIAA/CIRA 13th International Space Planes and Hypersonics Systems and Technologies Conference. (Capua, Italy, 2005), <https://doi.org/10.2514/1.20661>.
- Heiser, W. H, And Pratt, D. T (with Daley, D. H. and Mehta, U. B.). *Hypersonic Airbreathing Propulsion*. 5 ed, AIAA Education Series. EUA, 1994.
- Lorrain, P., Brieschenk, S., Capra, B. R., Boyce, R. R., "A Detailed Investigation of Nominally 2-D Radical-Farming Scramjet Combustion" 18th AIAA/3AF International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, 2012, p. 5812, <https://doi.org/10.2514/6.2012-5812>.
- Marshall, L. A., Corpening, G. P. E Sherrill, R. A. "Chief Engineer's View of the NASA X-43A Scramjet Flight Test". In: AIAA/CIRA 13th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference, AIAA-3332, Capua, Italia, 2005.
- Paull, A.; Alesi, H.; Anderson, S. "The development of the HyShot flight program". Proceedings of the 24th International Symposium on Shock Waves. Beijing, China, 2005, https://doi.org/10.1007/978-3-540-27009-6_4.
- Rondeau, C. M.; Jorris, T. R. "X-51A scramjet demonstrator program: waverider ground and flight test". SFTE 44th International / SETP Southwest Flight Test Symposium. [S.l.: s.n.], 2013.
- U. S. Standard Atmosphere. NASA TM-X 74335. National Oceanic and Atmospheric Administration, National Aeronautics and Space Administration and United States Air Force. 1976.
- Van Wie, D. M.; D'alessio, S, M., White, M, E. "Hypersonic Airbreathing Propulsion". Johns Hopkins APL Technical Digest, v 26, n 4, 2005.



2025 – Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas

José Carlos Teixeira de Oliveira

Departamento de Física, Universidade Federal de Roraima, Campus do Paricarana, Av. Cap. Ene Garcez, 2413, Bairro Aeroporto, 69310-000, Boa Vista-RR. E-mail: jose.oliveira@ufr.br

Abstract

In this article, we present the decision of the United Nations, which defined 2025 as the International Year of Quantum Science and Technology. 2025 marks a century since the birth of quantum mechanics recognized as one the most successful theories in the history of physics.

Keywords: International Year; Quantum Mechanics; Quantum Science; Quantum Technology; Quantum Computer.

1. INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas (ONU) definiu 2025 como sendo o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas (International Year of Quantum Science and Technology). A decisão, divulgada no dia 7 de junho de 2024, ocorreu após intensa atuação de associações de físicos e de países com o objetivo de celebrar os 100 anos do desenvolvimento da mecânica quântica [1,2].

A iniciativa conjunta de organizações como a União Internacional de Física Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Physics – IUPAP), a União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC), a União Internacional de Cristalografia (International Union of

Cristallography – IUCr) e a União Internacional de História e Filosofia da Ciência e Tecnologia (International Union of History and Philosophy of Science and Technology – IUHPST), em parceria com o Conselho Executivo da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization – UNESCO) e um grupo de 60 países, reconhece a importância das ciências quânticas não apenas no campo teórico, mas também nas suas inúmeras aplicações tecnológicas que estão presentes na nossa vida cotidiana [1,3].

2. OS 100 ANOS DO DESENVOLVIMENTO DA MECÂNICA QUÂNTICA

Embora o desenvolvimento da mecânica quântica tenha se iniciado, em 14 de dezembro de 1900, com a apresentação de trabalho, intitulado: “Sobre a Teoria da Lei de Distribuição de Energia do Espectro Normal”, diante da Sociedade de Física de Berlim (Alemanha), quando o físico alemão Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) postulou a quantização de energia a partir da radiação de “corpo negro” (objeto que absorve toda a radiação e, quando aquecido de modo uniforme, emite radiação térmica) [4], foi só no ano de 1925 quando o físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976) introduziu a ideia de “mecânica matricial”, que foi estabelecido o início formal da mecânica quântica, conceito desenvolvido também pelo físico e matemático alemão Max Born (1882-1970) e pelo físico teórico alemão Pascual Jordan (1902-1980).

Em 1932, Heisenberg recebeu o Nobel de Física pela “criação da mecânica quântica”. É dele também o Princípio da Incerteza (também conhecido como Princípio da Indeterminação), segundo o qual é impossível medir simultaneamente, e com precisão absoluta, a posição e o momento linear de uma partícula [1].

3. O QUE É A MECÂNICA QUÂNTICA?

A mecânica quântica é um ramo fundamental da Física que, por meio de um formalismo probabilístico, estuda os fenômenos microscópicos das dimensões dos átomos, moléculas e das partículas subatômicas, como os elétrons, prótons e nêutrons. Nessa escala, as leis da Física são completamente diferentes da mecânica clássica newtoniana. Seu principal elemento matemático é a função de onda, representada por Ψ , que descreve o estado dos sistemas quânticos. O módulo quadrado da função de onda, $|\Psi|^2$, representa a densidade de probabilidade de se encontrar determinada partícula. Com isso, a mecânica quântica passa a ser uma teoria probabilística, e não mais determinística, como no caso da mecânica clássica newtoniana. A mecânica quântica não pode prever a localização exata de uma partícula no espaço, apenas a probabilidade de encontrá-la em locais diferentes.

Diversos fenômenos da natureza só passaram a ser bem compreendidos à luz da mecânica quântica, como a estrutura dos átomos, as ligações químicas, o decaimento radioativo, a fissão e fusão nucleares, o descobrimento das partículas elementares, entre muitos outros.

Grande parte do desenvolvimento científico e tecnológico dos séculos XX e XXI se deve às descobertas realizadas por meio do formalismo probabilístico da mecânica quântica [5].

4. A MECÂNICA QUÂNTICA E SUAS INUMERAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Ao longo desses cem anos, a investigação científica, movida pela curiosidade de alguns físicos sobre como a natureza se comporta na escala atômica, acabou se transformando em uma revolução tecnológica, conhecida como Primeira Revolução Quântica (as chamadas tecnologias quânticas 1.0), dando origem a inovações cada vez mais presentes no nosso cotidiano, como os lasers (com aplicações na medicina e na comunicação), os transistores da microeletrônica, os semicondutores (que permitiram entender como os elétrons podem se propagar em diferentes materiais, sendo utilizados em aparelhos eletrônicos), o LED (usados em iluminação), os painéis solares (que convertem luz em energia elétrica), os exames médicos de ressonância magnética nuclear, os precisos relógios atômicos (que são à base do sistema de posicionamento global – GPS). Além dos dispositivos eletrônicos, incluindo os computadores e smartphones, entre outros [6,7].

Uma nova revolução tecnológica, conduzida através da mecânica quântica, está a caminho, a denominada Segunda Revolução Quântica (também chamada de tecnologias quânticas 2.0). A referida revolução tecnológica se iniciou já há algumas décadas, quando os físicos desenvolveram teorias e experimentos que lhe permitiram manipular átomos e partículas de luz individualmente. Esses avanços possibilitaram a confirmação e o controle de propriedades peculiares previstas pela mecânica quântica, como o *emaranhamento quântico* (fenômeno que ocorre quando duas ou mais partículas quânticas se tornam interdependentes de uma maneira que a medida das propriedades de uma partícula afeta instantaneamente as propriedades da outra, independentemente da distância que as separa) [8]. A engenharia precisa dessas propriedades quânticas, as quais estão permitindo o desenvolvimento de novas tecnologias: a computação, a comunicação e o sensoriamento quânticos [6].

4.1. A Computação Quântica

A computação quântica tem o potencial de realizar cálculos praticamente impossíveis para os computadores tradicionais [6].

Enquanto os computadores tradicionais dependem de bits (zeros e uns) para armazenar e processar dados, os computadores quânticos processam dados de forma diferente, usando bits quânticos (qubits) em superposição.

Um qubit pode se comportar como um bit e armazenar zero ou um, mas também pode ser uma

combinação ponderada de zero e um, ao mesmo tempo. Quando os qubits são combinados, suas superposições podem crescer exponencialmente em complexidade. Com 100 qubits, o leque de possibilidades é astronômico [9].

Em geral, os qubits são criados por meio da manipulação e medição de sistemas que apresentam comportamento quântico, como circuitos supercondutores, fôtons, elétrons, íons aprisionados e átomos [9].

Muitos pesquisadores preveem que, em mais alguns anos, os computadores quânticos serão capazes de simular o comportamento da matéria em escala atômica e molecular, com uma precisão sem precedentes, o que pode abrir caminho para a descoberta de novos fármacos, fertilizantes e materiais mais eficientes para a conversão de energia solar. Além disso, esses novos computadores poderão resolver problemas em áreas diversas, como finanças, agricultura, logística e segurança cibernética [6,7].

4.2. A Comunicação Quântica

A ameaça representada por ataques cibernéticos, através dos hackers, está forçando governos, forças armadas e empresas a explorarem maneiras mais seguras de transmitir informações. Hoje, os dados confidenciais são normalmente criptografados e, em seguida, enviados por cabos de fibra óptica e outros canais junto com as “chaves” digitais necessárias para decodificar as informações. Os dados e as chaves são enviados como bits clássicos (um fluxo de pulsos elétricos ou ópticos representando 1 e 0). E isso os torna vulneráveis. Hackers inteligentes podem ler e copiar bits em trânsito sem deixar rastros [10].

A comunicação quântica tira proveito das leis da física quântica para proteger os dados. Essas leis permitem que as partículas, normalmente fôtons de luz que transmitem dados ao longo de cabos ópticos, assumam um estado de superposição, os chamados bits quânticos ou qubits [10].

A beleza dos qubits, de uma perspectiva de segurança cibernética, é que se um hacker tenta espioná-los, enquanto estão em trânsito, seus estados quânticos superfrágeis “colapsam” para 1 ou 0. Isso significa que um hacker não pode mexer nos qubits sem deixar para trás um sinal revelador de sua atividade [10].

A comunicação quântica promete conectar os computadores quânticos, formando uma futura internet quântica. Além disso, essa tecnologia já permite criar canais de comunicação à distância para troca de informações totalmente sigilosas e à prova de espionagem [6].

4.3. Os Sensores Quânticos

Os sensores quânticos são aqueles que usam partículas em nível atômico ou subatômico para detectar as menores variações em campos magnéticos ou elétricos, viabilizando medições com uma precisão inalcançável com os melhores equipamentos de laboratório atuais [11].

Um sensor quântico, por exemplo, consegue detectar mudanças mínimas em parâmetros físicos e químicos, como variações na composição do solo, presença de determinadas moléculas ou alterações muito pequenas no campo magnético. Isso acontece devido aos fenômenos como superposição e emaranhamento quânticos, que permitem medições em escalas que os sensores tradicionais não alcançam [12].

Um dos primeiros tipos de sensores quânticos a serem desenvolvidos comercialmente foram os gravímetros. Esses instrumentos são capazes de medir a aceleração da gravidade na superfície da Terra com altíssima precisão. Pequenas variações nesse valor podem indicar a presença de água subterrânea, minérios ou petróleo, além de obterem informações importantes sobre o subsolo, para levantamentos geológicos, monitoramento ambiental e engenharia civil [13].

Os sensores quânticos também têm se destacado na medicina. Desde os anos 1980, pesquisadores vêm desenvolvendo equipamentos de magnetoencefalografia (MEG), capazes de medir os campos magnéticos extremamente fracos gerados pela atividade dos neurônios no cérebro. Essas máquinas registram o funcionamento cerebral com uma resolução temporal de milissegundos (mil vezes melhor que a da ressonância magnética tradicional) [13].

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para desenvolver essas novas tecnologias quânticas, há cerca de 25 anos pesquisadores de todo o mundo, especialmente nos países desenvolvidos, como Estados Unidos, China, Reino Unido e membros da União Europeia, vêm colaborando com gigantes da tecnologia, como IBM e Google, além de startups inovadoras. Uma estimativa do governo britânico sugere que o valor do mercado global dessas tecnologias quânticas emergentes já ultrapassa US\$ 1 trilhão [6].

Um levantamento da empresa britânica Qureca mostra que, em 2025, todas as iniciativas públicas e privadas ao redor do mundo para o desenvolvimento de tecnologias quânticas devem totalizar cerca de US\$ 44 bilhões em investimentos.

No mesmo levantamento, o Brasil aparece como o único país da América Latina com investimentos significativos na área. O relatório cita a Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII), órgão do governo federal que

destinou R\$ 60 milhões à criação, em dezembro de 2023, do Quantum Industrial Innovation (QuIIN) – O Centro de Competência EMBRAPII e Campus Integrado de Manufatura e Tecnologias (CIMATEC) do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI), sediado em Salvador, Bahia [6].

O referido levantamento, porém, não menciona outras duas grandes iniciativas brasileiras. Em junho de 2023, começou a ser instalado o Laboratório de Tecnologias Quânticas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), na cidade do Rio de Janeiro, com previsão de início das operações ainda em 2025. O projeto recebeu R\$ 30 milhões em investimentos da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPÉRJ), da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Petrobras. Já em abril de 2024, a FAPESP lançou o Programa Fapesp em Tecnologias Quânticas (Quantum Technologies Initiative – QuTIA), com previsão de investir R\$ 150 milhões, ao longo de cinco anos, em pesquisas voltadas ao desenvolvimento de tecnologias quânticas [6].

REFERÊNCIAS

[1] ONU declara 2025: Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas. Sociedade Brasileira de Física - SBF. Disponível em: <https://www.sbfisica.org.br/v1/sbf/onu-declara-2025-ano-internacional-da-ciencia-e-tecnologia-quanticas/> Página acessada em: 05 nov. 2025.

[2] Júnior, O. F., 2025: Ano Internacional da Ciência e da Tecnologia Quânticas. Universidade Federal da Bahia para o portal da Fundação Maurício Grabois, 15 de janeiro de 2025. Disponível em: <https://grabois.org.br/2025/01/15/onu-proclama-2025-como-o-ano-da-ciencia-e-tecnologia-quanticas/> Página acessada em: 05 nov. 2025.

[3] Rezende, C., Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas. Boletim Eletrônico da Sociedade Brasileira de Química – SBQ, Nº 1621 de 19 de setembro de 2024. Disponível em: <https://boletim.sbz.org.br/noticias/2024/n3988.php> Página acessada em: 05 nov. 2025.

[4] Oliveira, J. C. T., Max Planck, o Pai da Física Quântica. Mens Agitat, vol. 19, 59-62 (2024).

[5] Dantas, R. A., Mecânica Quântica. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/fisica/onascimento-mecanica-quantica.htm> Página acessada em: 13 nov. 2025.

[6] Zolnerkevic, I., Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quânticas: impacto e futuro. Jornal da USP, Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/ano-internacional-da-ciencia-e-tecnologia-quanticas-impacto-e-futuro/> Página acessada em: 15 nov. 2025.

[7] Fanchini, F., Cientistas e Unesco elegem 2025 como o Ano da Ciência Quântica. Revista Veja, publicada em 13 de janeiro de 2025. Disponível em: <https://veja.abril.com.br/tecnologia/cientistas-e-unesco-elegem-2025-como-o-ano-da-ciencia-quantica/> Página acessada em: 15 nov. 2025.

[8] Oliveira, D., O que é e como funciona o Emaranhamento Quântico? Olhar Digital – Ciência e Espaço, atualizado em 08 de novembro de 2023. Disponível em: <https://olhardigital.com.br/2023/10/24/ciencia-e-espaco/o-que-e-e-como-funciona-o-emaranhamento-quantico/> Página acessada em: 18 nov. 2025.

[9] Schneider, J., O que é computação quântica? International Business Machines – IBM. Disponível em: <https://www.ibm.com/br-pt/think/topics/quantum-computing> Página acessada em: 18 nov. 2025.

[10] Nehme, M., O que é comunicação quântica? MIT Technology Review – Brasil, publicado em 1 de setembro de 2020. Disponível em: https://mittechreview.com.br/o-que-e-comunicacao-quantica/?srsltid=AfmBOorPIONhEkBU50ww1qG4DTeHyqo_ZnRBays7fwVvrqS9YX9PHnVT Página acessada em: 20 nov. 2025.

[11] Wang, G. et al., Sensor quântico detecta sinais eletromagnéticos de qualquer frequência. Inovação Tecnológica. Disponível em:

<https://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=sensor-quantico-detecta-sinais-eletromagneticos-qualquer-frequencia&id=010165220624> Página acessada em: 20 nov. 2025.

[12] Junior, S. R., Sensores quânticos na agricultura: tecnologias que vão transformar o agro! Farmnews, 25 de março de 2025. Disponível em: <https://farmnews.com.br/inovacao/sensores-quanticos-na-agricultura-tecnologias-que-vao->

transformar-o-agro/ Página acessada em: 20 nov. 2025.

[13] Zolnerkevic, I., Sensoriamento quântico. International Centre for Theoretical Physics, South American Institute for Fundamental Research (ICTP-SAIFR). Disponível em: <https://outreach.ictp-saifr.org/quantica-sensoriamento-quantico/> Página acessada em: 20 nov. 2025.



O Processo Leblanc e as conferências Solvay

Robson Fernandes de Farias

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cx. Postal 1524, 59078-970 Natal-RN, Brasil
robdefarias@yahoo.com.br

Abstract.

Keywords:

Nos informa Habashi¹:

No século 18, uma das indústrias mais importantes em Quebec era a produção de potassa² para exportação para a França para satisfazer as necessidades das indústrias de sabão e vidro. Antes da invenção do Processo Leblanc para a fabricação de Na_2CO_3 a partir de $NaCl$, a principal fonte de Na_2CO_3 era das cinzas da vegetação costeira, e a da potassa era das cinzas produzidas

pela queima de madeira em áreas onde o desmatamento de florestas estava em andamento em uma grande escala. A importância desse processo para a hidrometalurgia reside no fato de que a lixiviação era amplamente praticada. Durante o período de 1767 a 1867, a cinza de madeira foi coletada de fogões e lareiras domésticos e de fornos de cal, depois agitada com água, filtrada e evaporada até a secura para produzir potassa. Uma tonelada de potássio exigiu a queima de 400 toneladas de madeira de lei, o que equivale ao corte de cerca de 10 acres de floresta³.

¹ F. Habashi, *A short history of hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 15-22.

² No original em inglês “potash”. O termo potassa é um empregado para designar um composto alcalino

de potássio, especialmente carbonato ou hidróxido de potássio.

³ Veja-se o quanto havia de artesanal na obtenção dos carbonatos de sódio e potássio, bem como no

O processo Leblanc leva o nome de seu inventor (Nicolas Leblanc, 1742-1806).



Leblanc



Detalhe da estátua de Leblanc em homenagem de seu feito (extração da “soda” a partir do sal marinho)

quanto representou, para a preservação das florestas, o desenvolvimento do processo Leblanc.

⁴ Nos textos em inglês é muita comum a denominação “soda asch”, que nada mais é do que o bicarbonato de sódio anidro.

Leblanc desenvolveria seu método (obteria sucesso em 1791) como consequência de um prêmio oferecido pela Academia Francesa de Ciências, em 1775, justamente para quem conseguisse obter carbonato de sódio a partir do sal. Encontrar um processo como o proposto pela Academia era algo altamente rentável visto que o cloreto de sódio era barato, enquanto o carbonato de sódio⁴ era altamente requisitado e potencialmente mais lucrativo, portanto.

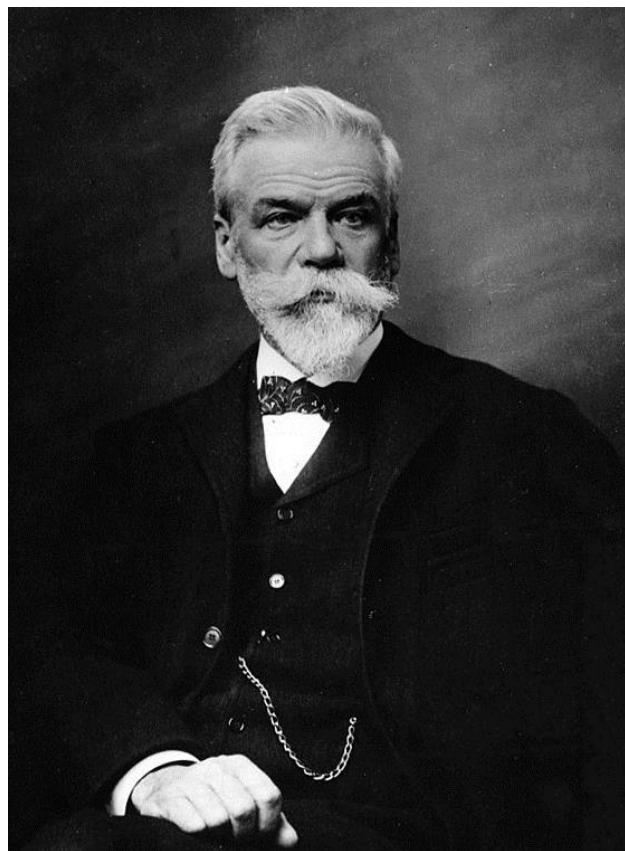


Fresnel

O processo Leblanc seria posteriormente substituído pelo processo Solvay (desenvolvido por Ernest Gaston Joseph Solvay, 1838-1922), o qual aproveitava-se de uma descoberta feita em 1811 por Fresnel (Augustin-Jean Fresnel, 1788-1827)⁵: o bicarbonato de sódio precipita quando o dióxido de

⁵ Fresnel era físico, e se tornaria conhecido por seus estudos em óptica. Até hoje são estudadas em óptica as “leis de Fresnel”. Veja-se: M. C. de Lima, L. Silva, *Sobre as origens das Leis de Fresnel*, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 41, nº 3, e20180264 (2019)

carbono é borbulhado através de salmouras contendo amônia.



Solvay

Ernest Solvay propôs, em 1861, a seguinte metodologia: numa torre de absorção de vinte e quatro metros de altura, um fluxo descendente de salmoura seria “borbulhado” com CO₂. A metodologia permitiria ainda a recuperação e reuso da amônia.

Solvay tornar-se-ia rico graças à metodologia desenvolvida (mais econômica e menos poluente do que o processo Leblanc) e que seria aperfeiçoada em 1872, sendo, então, patenteada. Com a fortuna constituída, Solvay promoveria muitas ações filantrópicas, incluindo a fundação de instituições voltadas para a pesquisa científica (como o International Institutes for Physics and Chemistry, dentre outras), além de promover as famosas conferências Solvay (conferência em física, iniciadas em 1911) contando sempre com a presença dos mais renomados físicos do início do século XX.



Electronic, infrared and morphological investigations on the charge-transfer complexations between 2-mercaptobenzothiazole donor and both iodine and picric acid electron acceptors

Hany M. Mohamed

Department of Chemistry, College of Science, Taif University, P.O. Box 11099, Taif 21944, Saudi Arabia
hany.a@tu.edu.sa

ABSTRACT. Understanding the intermolecular charge transfer complexes between 2-mercaptobenzothiazole (MBT) with picric acid (PA) and iodine (I_2) as π and σ acceptors was the main goal of this investigation. In $CHCl_3$, the charge-transfer interaction between the PA acceptor and the MBT electron donor has been investigated. The new CT-complex was formed using the general formula $[MBT](PA)]$ according to the resultant data. Following elemental analysis and photometric titration, the reaction's 1:1 stoichiometry was examined. However, the 1:1 iodine-MBT triiodide (I_3^-) charge-transfer complex, which has the general formula $[(MBT)_2I]^+I_3^-$, has been investigated spectrophotometrically in chloroform at ambient temperature. Around 332 and 290 nm are the locations of triiodide ion I_3^- electronic absorption bands. Due to symmetric stretching $\nu_s(I-I)$ of the outer and inner bonds, respectively, the brown solid triiodide complex's Raman laser spectra exhibit two distinct vibration bands at 161 and 114 cm^{-1} . The morphological shape of MBT charge-transfer complexes as well as the intermolecular charge transfer interactions were discussed as seen by scanning electron microscopy (SEM) and their infrared spectra.

Keywords: Mercaptobenzothiazole; triiodide; spectrophotometrically; picric acid; iodine; Raman laser.

INTRODUCTION

Benzothiazole derivatives are heterocyclic compounds with two rings: one is a benzene ring, and the other is a five-member ring with S and N atoms. Benzothiazole is used in antitumor, vasodilator, antitubercular, antifungal,

antimicrobial, anticancer, antidiabetic, and antibacterial properties [1–4]. 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) is also utilized in nonbiological fields, such as vulcanization, photographic materials, dyes, polymers, and growth regulators. This well-known analytical reagent for mercury, iron (II), and cadmium metal ions [5] and its derivatives have insecticidal capabilities [6]. It has also been discovered to be useful in the leather industry. For copper [7] and zinc [8], 2-

mercaptobenzothiazole is a commonly used organic corrosion inhibitor [9]. It is also used as a component of smart coatings that are anticorrosion and self-healing [10]. It was proposed by Larsson et al. [11] that MBT may be used as an additive in dye solar devices. MBT is one of several heterocyclomatic thiols that have been used as co-initiators for type II photo-initiators made of isopropylthioxanthone and camphoroquinone. Their effectiveness as co-initiators is like that of aromatic amines, according to kinetic data. Some of these “thiols” have been used as co-initiators of hexaarylbisimidazoles because of their propensity to give hydrogen atoms [12].

Because of the unique kind of interactions that accompany the transfer of an electron from the donor to the acceptor, charge-transfer complexes (CTCs) involving various organic species have been the subject of much research [13–21]. Iodine, as a sigma acceptor, reacted with various organic (aliphatic/aromatic) donors, including amines and crown ethers, to create polyiodide ions such as I_3^- , I_5^- , I_7^- , and I_9^- , which have intriguing uses in electronics and solar cells [22–29]. Charge-transfer complexes CTCs have been used successfully in a variety of intriguing research initiatives.

The main goal of developing and assembling different structures of organic CTCs is research focusing on the characteristics of metalloid, emission, high-power electronics, and ferroelectricity. They can also be used to study how drugs bind to their acceptors. For the investigation of pharmaceutical preparations and pharmaceuticals in their pure condition, CTC creation has been used to create quick, accurate, and simple spectrophotometric methods [30]. Because of their structural significance in many areas of chemistry, numerous attempts have been made to synthesize CTCs. As a result of their widespread application, CTCs have been thoroughly investigated in several domains, such as molecular electronics, medicine, biology [31], photoconductors [32], light detectors [33], ferroelectrics [34], liquid crystals [35], solar cells [36], photocatalysts [37], nonlinear optical materials [38], corrosion inhibitors [39], and chemosensors [40]. When an electron donor and an electron acceptor interact, charge transfer complexes (CTCs) are created. Charge transfer interactions or the creation of hydrogen bonds result in the creation of a new compound (CTC). This research explores the synthesis, properties, and recorded examples of CTCs. It examines the possibilities for future applications of CTCs and emphasizes current developments in their use across a range of industries. The intermolecular charge-transfer complexes of picric acid or iodine

with 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) have not been documented in any literature study.

EXPERIMENTAL

Chemicals

Aldrich, and Merck companies provided the 2-mercaptobenzothiazole (MBT; Formula I), iodine, picric acid, and other chemicals and solvents, which were used without additional purification.

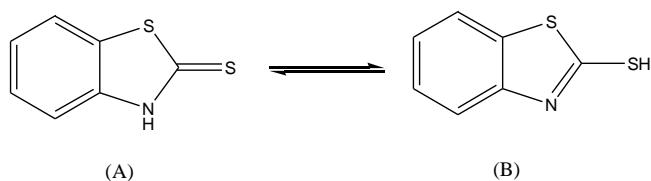
Instrumentals

A Perkin-Elmer CHN 2400 elemental analyzer was used for the elemental analyses. Jenway 4010 conductivity was used to assess the molar conductance of the MBT and their charge-transfer complexes using 10^{-3} mol/L in DMSO. KBr pellets were used to record IR spectra (4000–400 cm^{-1}) on a Bruker FT-IR Spectrophotometer, and samples' Raman laser spectra were examined using a 50-mW laser on a Bruker FT-Raman. Using a Jenway 6405 Spectrophotometer and a 1 cm quartz cell, the UV/vis spectra of the reactants and products were acquired in the 200–800 nm range in chloroform solvent (10^{-4} M). Analytical scanning electron microscopy was used to scan the samples for the Jeol JSM-63OLA. The elemental analysis was performed using the Energy-Dispersive X-ray Analysis (EDX) instrument, an optional add-on to the JEOL JSM-6390(LA).

Synthesis

Hofmann [41] first reported 2-mercaptobenzothiazole in 1887 (Formula I). The molecule exists in the solid form as the thione (A) and not as the thiol tautomer (B), as evidenced by the infrared spectra, which shows $\nu(\text{NH})$ absorption bands at about 3100 cm^{-1} but no $\nu(\text{SH})$ absorption at about 2500 cm^{-1} . Both of solid charge-transfer complexes of MBT with σ -acceptor (I_2) and π -acceptor (PA) were prepared by mixing (0.1 mmol; 0.168 g) of the MBT donor in 20 mL chloroform with saturated solution of each acceptor in the same solvent with continuously stirring for about 3 hr at room temperature. The mixtures were allowed to precipitate at room temperature, the resulted colored complexes in the solid state were filtered and washed with little amount of solvent, finally dried under vacuum over anhydrous calcium chloride. Analysis: The dark brown $[\text{MBT}]_2\text{I}_2^+\text{I}_3^-$ complex with empirical formula $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{N}_2\text{I}_4$; %C, 19.85(19.97); %H, 1.17(1.20); and %N, 3.29(3.33). Analysis: The yellow solid $[\text{MBT}](\text{PA})$ charge transfer complex with empirical formula

$C_{13}H_8O_7S_2N_4$; %C, 39.36(39.39); %H, 2.01(2.03); and %N, 14.12(14.14) (theoretical values are shown in brackets and experimental data without brackets).



Formula I. Tautomer's and deprotonated chemical structures of 2-mercaptobenzothiazole (MBT)

RESULTS AND DISCUSSIONS

Preface

The follow up of both brown and yellow colors formed upon the charge-transfer complexes between iodine and picric acid acceptors with electron donor MBT was spectrophotometrically studied to detect the optimal conditions for complexation process. The MBT has three types of donation atoms (Formula 1A), so it acts as a powerful electron donor. The three types of donation atoms are as exocyclic sulfur (C=S) group, endocyclic sulfur (C-S) group, and the nitrogen atom. In 2-mercaptopbenzothiazole, the nitrogen atom is a secondary amine that is neutral and a part of an aromatic thiazole ring that has been fused with a benzene ring. In a secondary amine, the nitrogen atom hybridizes as sp^3 . This is because the nitrogen atom has one lone pair of electrons and forms three sigma bonds, two with carbon atoms and one with a hydrogen atom, resulting in four regions of electron density, which is typical of (sp^3) hybridization.

For MBT-PA and $(MBT)_2\text{-}2\text{I}_2$ molar ratios between donor MBT and several attractive acceptors like PA and iodine, the fraction of carbon, hydrogen, and nitrogen components agrees with the 1:1 value. The initial materials' and the final MBT charge transfer complexes' conductivity measurements were carried out in DMSO at a concentration of 10^{-3} mol/L. The range of molar conductivities for MBT charge-transfer complexes was $38\text{--}42 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$. According to the molar conductance values, the substance was rather electrolytic. The creation of intermolecular positive and negative dative anions ($\text{D}^+—\text{A}^-$) according to the acid-base theory is the cause of these data [13-26].

Electronic spectra

For the MBT-I₂ system, the UV-Vis electronic spectra (Figure 1) in CHCl₃ refers to both measured absorption bands at approximately 332 and 290 nm, which are absent for all reactants. Based on the absorption band at 332 nm, Figure 2 displays the photometric titration curve of the MBT-I₂ process. The MBT: I₂ ratio is 1:1, as the molar ratio of the MBT-I₂ reaction makes evident, and the intermolecular charge-transfer complex can be expressed as [MBT]₂I⁺I₃⁻. The elemental analysis and Raman laser spectroscopy discussions were consistent with this outcome. The literature review [22] states that the synthesis of one type of polyiodide molecule I_n⁻ (where n = 1, 3, 5, 7, 9, ...) was attributed to the presence of similar absorption bands at 360 and 290 nm. The production of polyiodide charge transfer complexes is consistent with the triiodide I₃⁻ charge-transfer complex that was obtained in this investigation [22].

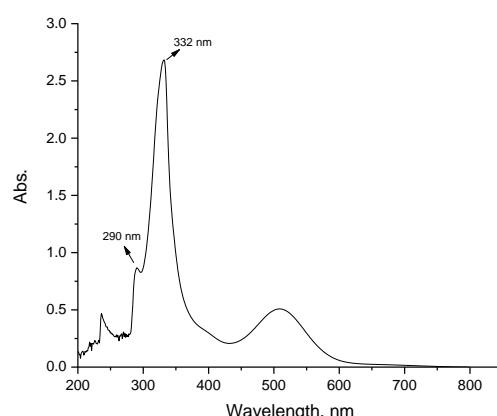


Figure 1. UV-Vis absorption spectrum of MBT-I₂ system in CHCl₃.

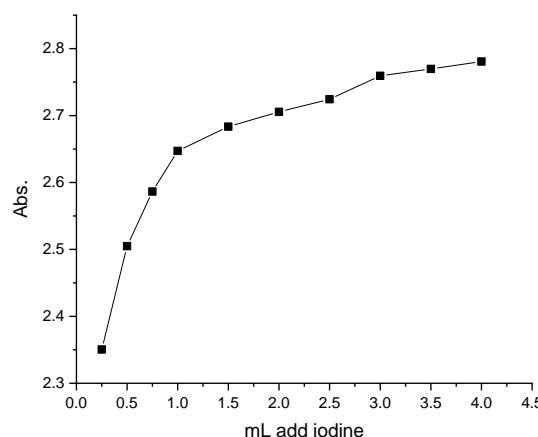


Figure 2. Photometric titration curve of MBT-I₂ system in CHCl₃ at 332 nm.

A pure grade of chloroform solvent was used to measure the electronic absorption spectra of MBT-PA charge-transfer complex. The CT complex is created by mixing 1.00 mL of 5.0×10^{-4} M MBT donor with x mL of 5.0×10^{-4} M picric acid acceptor, where $x = 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 3.50$, and 4.00 mL. Using CHCl_3 solvent, each system's total volume was brought to 10 mL. While the concentration of PA changed from 0.25×10^{-4} M to 3.00×10^{-4} M for the MBT-PA system in CHCl_3 solvent, the concentration of MBT in the reaction mixture remained constant at 10^{-4} M. The MBT:PA ratios that result from these concentrations range from 1:0.50 to 1:4. Figure 3 displays the electronic absorption spectrum for the 1:1 ratio in chloroform. The characterization of the actual absorption bands, which are absent from the spectra of free reactants, is shown by the spectrum. This band is located at 410 nm because of the MBT-PA CT complex that was created when MBT and PA react in a CHCl_3 solvent. Based on these identified absorption bands, the photometric titration curve is displayed in Figure 4. Plotting the absorbance versus the mL of PA added as the π -acceptor yielded this photometric titration curve, which was achieved in accordance with established procedures [42]. It is evident from the curve's equivalency point that a 1:1 CT complex forms between MBT and picric acid. Observing that the solvent significantly affects the spectrum intensity of the generated [MBT](PA)] complex was remarkable.

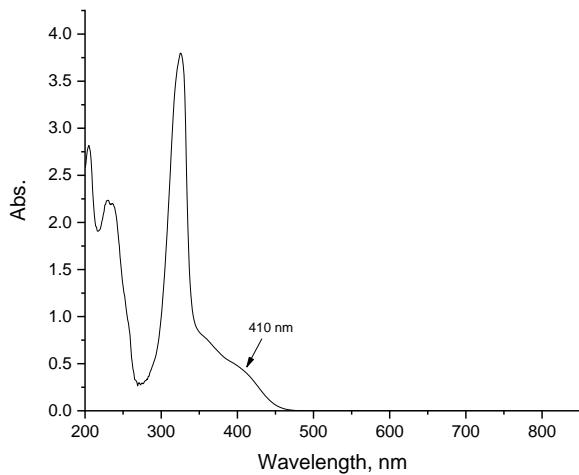


Figure 3. UV-Vis absorption spectrum of MBT-PA system in CHCl_3 .

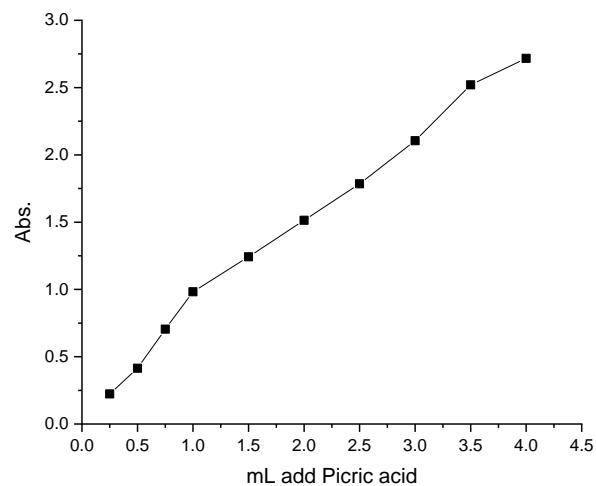


Figure 4. Photometric titration curve of MBT-PA system in CHCl_3 at 410 nm.

Infrared spectra

The infrared spectra of $[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$ and $[(\text{MBT})(\text{PA})]$ charge-transfer complexes are shown in (Figures 5 & 6) and the bands of interest in the i.r. spectra of MBT and its charge transfer complexes are listed with assignments in Table 1. The FTIR spectrum peaks of pure MBT around $3081\text{--}2842\text{ cm}^{-1}$ was attributed to the aromatic hydrogen stretching vibration, and the peak at 3116 cm^{-1} corresponds to the N-H stretching vibration [43]. The peaks at $1597\text{--}1496\text{ cm}^{-1}$ and 1285 cm^{-1} were caused by the C=C and C=S stretching vibrations [43]. In addition, the presence of 1429 cm^{-1} and 671 cm^{-1} was due to C=N-S and C-S groups [43]. The -CH out-of-plane deformation characteristic vibrations bands of the aromatic naphthalene rings are at $970, 860$ and 762 cm^{-1} . The spectra of the iodine and picric acid charge transfer complexes differ from that of the MBT ligand as follows:

- i. The $\nu(\text{N-H})$ band at 3116 cm^{-1} shifts to lower frequencies.
- ii. The $\nu(\text{N-C=S})$ band at 1429 cm^{-1} is less intense.
- iii. The $\nu(\text{C=S})$ band at 1322 cm^{-1} shows no frequency change but in all cases is less intense.
- iv. The $\nu(\text{C-S})$ band at 661 cm^{-1} is of medium strong intensity and presence in both charge transfer complexes.

The nitrogen atom is a more electron-rich donor atom than the sulfur atom in the thione structure of 2-mercaptopbenzothiazole. Although both atoms have the potential to be donor sites, their complex behavior and relative electron richness are different. The nitrogen atom is more nucleophilic and a more advantageous reactive site for donation,

according to theoretical and experimental research, especially when it comes to coordination complexes and adsorption onto surfaces. The N atom ability to donate electron density and create strong bonds is highlighted by the fact that it frequently takes part in additional stabilizing interactions during complex formation, such as hydrogen bonding (N-H...X). Consequently, in the thione structure, the N atom has a greater potential to donate electrons, particularly in the presence of strong dative or covalent interactions. These data are well agreement with the infrared data which supported the place of charge-transfer complexation through the migration of protons (–OH of phenolic group of picric acid acceptor) from acidic centers to sp^3 nitrogen atom (NH) which is more basicity than sulfur atoms (see Figure 7).

Table 1. Infrared frequencies (cm^{-1}) and band assignments of free MBT, $[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$ and $[(\text{MBT})(\text{PA})]$ charge transfer complexes

Frequencies (cm^{-1})			Assignments
MBT	$[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$	$[(\text{MBT})(\text{PA})]$	
3116	3070	3099	$\nu(\text{N-H})$
–	2700–2500	2700–2500	Hydrogen bonding
1597, 1496	1587, 1494	1597, 1494	$\nu(\text{C=C})$
1429	1421	1421	$\nu(\text{N-C=S})$
1322	1317	1317	$\nu(\text{C=S})$
671	669	655	$\nu(\text{C-S})$

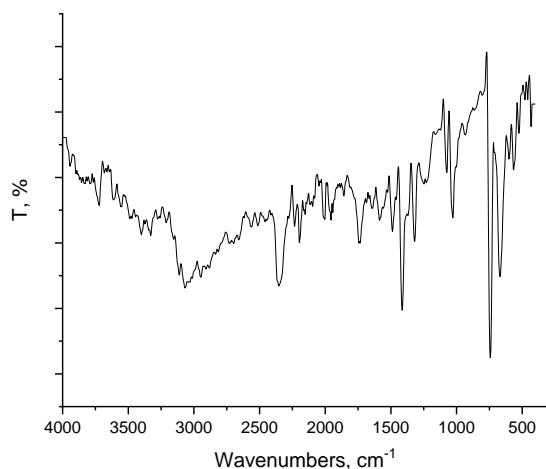


Figure 5. Infrared spectrum of $[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$ charge transfer complex

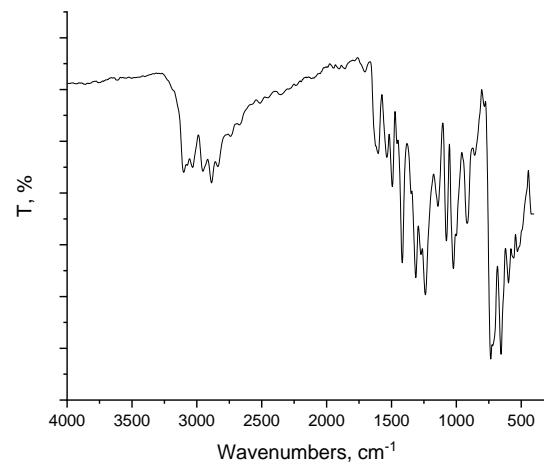


Figure 6. Infrared spectrum of $[(\text{MBT})(\text{PA})]$ charge transfer complex

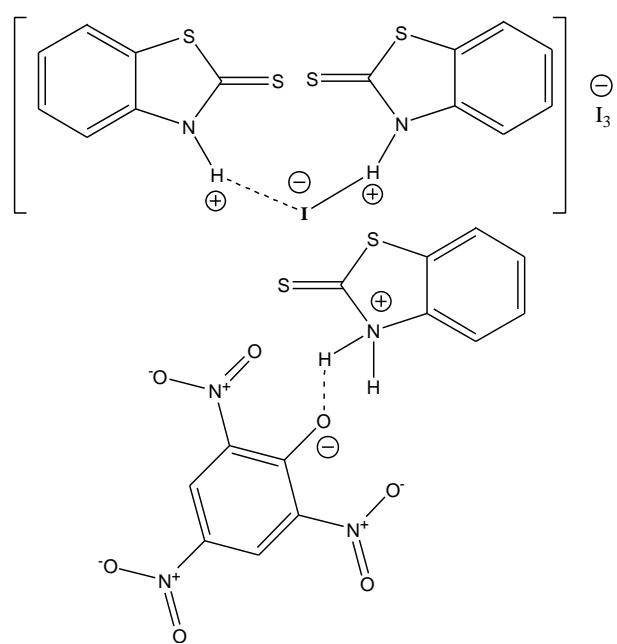


Figure 7. Suggested structures of $[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$ and $[(\text{MBT})(\text{PA})]$ charge transfer complexes

Figure 8 displays the Raman spectrum of $[(\text{MBT})_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$, and the measured absorption frequencies indicate the presence of the triiodide ion, I_3^- [22]. The asymmetric stretching vibrations $\nu_{\text{as}}(\text{I-I})$; I_3^- are responsible for the medium-to-weak peaks at 161 cm^{-1} . The symmetrical stretching vibrations $\nu_{\text{s}}(\text{I-I})$ are identified by the characteristic band that was observed; I_3^- is situated at 142 cm^{-1} .

Because of $\delta(I_3^-)$, the third band was present at 114 cm^{-1} . The I_3^- unit seems to be non-linear with C_{2v} symmetry since the Raman spectra contain both the triiodide ion's ν_s and ν_{as} .

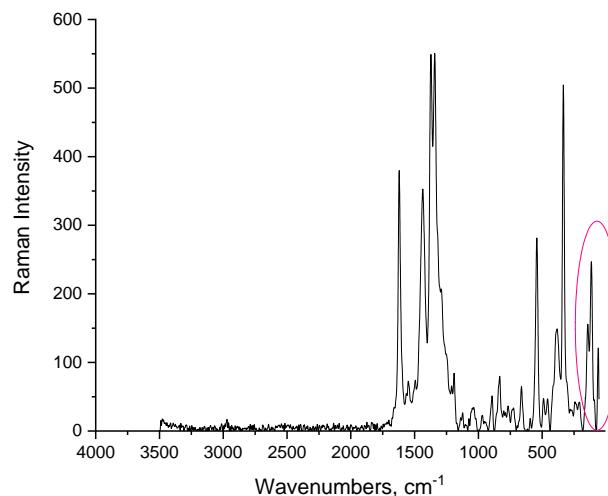


Figure 8. Raman laser spectrum of $[MBT]_2I^+ \cdot I_3^-$ charge-transfer complex

SEM and EDX investigations

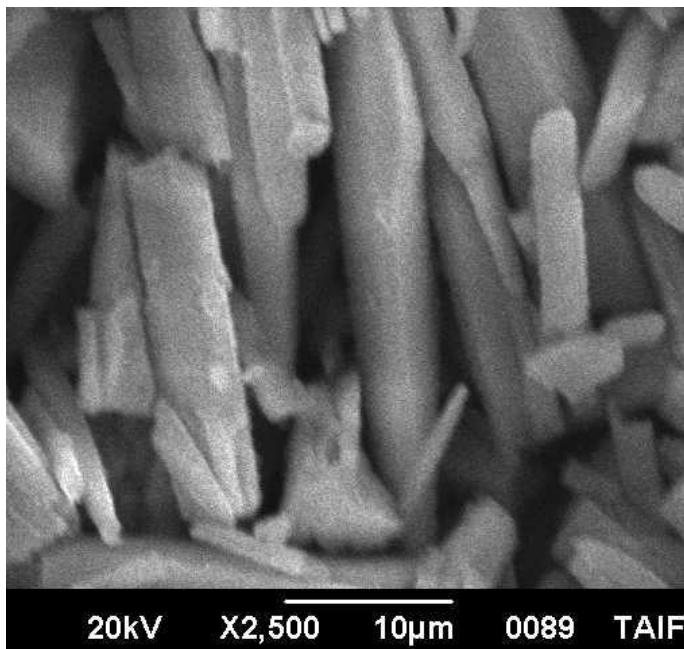


Figure 9A. SEM image of $[MBT]_2I^+ \cdot I_3^-$ charge-transfer complex

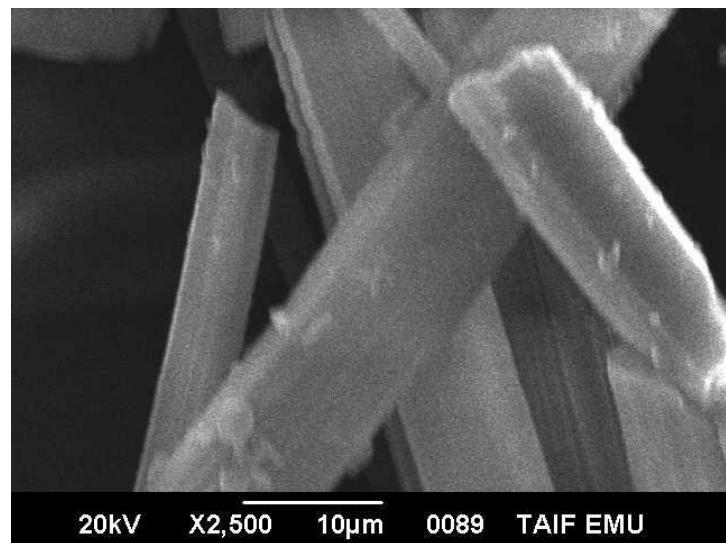


Figure 9B. SEM image of $[MBT](PA)$ charge-transfer complex

Various microcrystal array morphologies can be seen in SEM pictures of a charge transfer complex, contingent on the materials and synthesis conditions. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and other characterization methods are frequently used in conjunction with these pictures to examine the complex elemental distribution and composition. While some complexes may self-assemble into crystalline structures, others, for instance, manifest as a film with needle-like characteristics. The synthetic $[MBT]_2I^+ \cdot I_3^-$ and $[(MBT)(PA)]$ CT-complexes were subjected to microstructural investigation using a scanning electron microscope (SEM); the resulting images are displayed in Figure 9A&B. $[MBT]_2I^+ \cdot I_3^-$ and $[(MBT)(PA)]$ both exhibit crystal-like structural morphology, which further demonstrates that donor/acceptor assembly is an energetically advantageous superstructure. According to microstructural morphology, the CTC structure's size was within the precise nanometer range.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge Deanship of Graduate Studies and Scientific Research, Taif University for funding this work.

REFERENCES

1. El-Sayed, R. Synthesis, antibacterial and surface activity of 1,2,4-triazole derivatives. *Grasas Y Aceites.* **2006**, 57(2), 180–188. <https://doi.org/10.3989/gya.2006.v57.i2.35>

2. Gurupadayya, B.M.; Gopal, M.; Padmashali, B.; Vaidya, V.P. Synthesis and biological activities of fluoro benzothiazole. *Int J Heterocyclic Chem.* **2005**, 15, 169–172.
3. Geoffrey, W.; Tracey, D.B.; Patrizia, D.; Angela, S.; Dong-Fang, S.; Andrew, D.; Westwell, M.F.; Stevens, G. Antitumour Benzothiazoles. Part 10: The Synthesis and Antitumour Activity of Benzothiazole Substituted Quinol Derivatives. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* **2000**, 10, 513–515. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(00\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(00)00027-5)
4. Skotnicka, A.; Kabatc-Borcz, J. Design, Synthesis, and Spectral Properties of Novel 2-Mercaptobenzothiazole Derivatives. *Materials.* **2024**, 17, 246. <https://doi.org/10.3390/ma17010246>
5. Kochichiro, Y.; Katsumi, G.; Kazuya, Y.; Tominori, M.; Goro, T. Synthesis and evaluation of novel benzothiazole derivatives against human cervical cancer cell lines. *Int. J. Pharm. Sci.* **2007**, 69(1), 46–50.
6. Bhusari, K.P.; Khadekar, P.B.; Umathe, S.N.; Bahekar, R.H.; Rao, A.R. synthesis and anti-tubercular activity of some substituted 2-(4-aminophenyl sulphonamide) Benzothiazoles. *Indian J. Hetrocyclic Chem.* **2000**, 9, 213–216.
7. Garg, V.; Sharma, S.B.; Zanna, S.; Seyeux, A.; Wiame, F.; Maurice, V.; Marcus, P. Enhanced corrosion inhibition of copper in acidic environment by cathodic control of interface formation with 2-mercaptobenzothiazole. *Electrochim. Acta* **2023**, 447, 142162.
8. Finsgar, M.; Cakara, D. Spectroscopic analysis and in situ adsorption of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor on Zn from a chloride solution. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, 606, 154843.
9. Sun, X.; Liu, S.; Hu, P.; Sun, S.; Xie, Z.; Hu, G.; Hu, D.; Zhang, M. Microscale Corrosion Inhibition Behavior of Four Corrosion Inhibitors (BTA, MBI, MBT, and MBO) on Archeological Silver Artifacts Based on Scanning Electrochemical Cell Microscopy. *Anal. Chem.* **2023**, 95, 14686–14694.
10. Majidi, R.; Danaee, I.; Vrsalović, L.; Zarei, D. Development of a smart anticorrosion epoxy coating containing a pH-sensitive GO/MOFnanocarrier loaded with 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor. *Mater. Chem. Phys.* **2023**, 308, 128291.
11. Larsson, L.F.G.; Tractz, G.T.; Camargo Matheus, A.P.; Pinto Rodrigues, P.R. The use of 2-Mercaptobenzothiazole as a new co-adsorbent in dye-sensitized solar cells. *Opt. Mater.* **2022**, 131, 112658.
12. Andrzejewska, E.; Zych-Tomkowiak, D.; Andrzejewski, M.; Hug, G.L.; Marciak, B. Heteroaromatic thiols as co-initiators for type II photoinitiating systems based on camphorquinone and isopropylthioxanthone. *Macromolecules.* **2006**, 39, 3777–3785.
13. Khan, I.M.; Ahmad, A.; Aatif, M. Synthesis, single-crystal characterization, antimicrobial activity and remarkable *in vitro* DNA interaction of hydrogen-bonded proton-transfer complex of 1,10-phenanthroline with 2,4,6-trinitrophenol. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **2011**, 105, 6–13.
14. Refat, M.S.; Killa, H.M.H.; El-Sayed, M.Y. IR, 1H-NMR, UV-Vis and thermal studies on the Rhodamine 6G charge-transfer complexes. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2011**, 25(1), 137–146.
15. Mohamed, H.M. Charge-transfer complexes formed between 1-hydroxybenzotriazole versus iodine and picric acid electron acceptors: electronic, infrared and morphological characterizations. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **2025**, 39(7), 1437–1450.
16. Refat, M.S.; Ibrahim, O.B.; Saad, H.A.; Adam, A.M.A. Usefulness of charge-transfer complexation for the assessment of sympathomimetic drugs: Spectroscopic properties of drug ephedrine hydrochloride complexed with some π -acceptors. *J. Mol. Strut.* **2014**, 1064, 58–69.
17. Eldaroti, H.H.; Gadir, S.A.; Refat, M.S.; Adam, A.M.A. Spectroscopic investigations of the charge-transfer interaction between the drug reserpine and different acceptors: Towards understanding of drug–receptor mechanism. *Spectrochim. Acta A.* **2013**, 115, 309–323.
18. Adam, A.M.A.; Refat, M.S.; Saad, H.A. Spectral, thermal, XRD and SEM studies of charge-transfer complexation of hexamethylenediamine and three types of acceptors: π -, σ - and vacant orbital acceptors that include quinol, picric acid, bromine, iodine, SnCl_4 and ZnCl_2 acceptors. *J. Mol. Strut.* **2013**, 1051, 144–163.
19. Adam, A.M.A.; Refat, M.S.; Saad, H.A. Utilization of charge-transfer complexation for the detection of carcinogenic substances in foods: Spectroscopic characterization of ethyl carbamate with some traditional π -acceptors. *J. Mol. Strut.* **2013**, 1037, 376–392.
20. Khan, I.M.; Ahmad, A.; Kumar, S. Synthesis, spectroscopic characterization and structural investigations of a new charge transfer complex of 2,6-diaminopyridine with 3,5-dinitrobenzoic acid: DNA binding and antimicrobial studies. *J. Mol. Struct.* **2013**, 1035, 38–45.
21. Khan, I.M.; Ahmad, A.; Ullah, M.F. Synthesis, spectroscopic investigations, antimicrobial and DNA binding studies of a new charge transfer complex of o-phenylenediamine with 3,5-dinitrosalicylic acid. *Spectrochim. Acta A.* **2013**, 102, 82–87.
22. Nour, E.M.; Chen, L.H.; Laane, J. Far-infrared and Raman spectroscopic studies of polyiodides. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2841–2846.

23. Khan, I.M.; Ahmad, A. Synthesis, spectral investigations, antimicrobial activity and DNA-binding studies of novel charge transfer complex of 1,10-phenanthroline as an electron donor with π -acceptor p-Nitrophenol. *J. Mol. Strut.* **2010**, *977*, 189-196.
24. Trotter, P.J.; White, P.A. Resonance Raman Determination of the Triiodide Structure in Bis(Tetrathiotetracene)Triiodide Organic Conductor Compared with the Poly(Vinyl Alcohol)-Iodine Complex. *Appl. Spectrosc.* **1978**, *32*, 323-324.
25. Kiefer, W.; Bernstein, H.J. The UV-laser excited resonance raman spectrum of the Γ_3 ion. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 5-9.
26. Andrews, L.; Prochaska, E.S.; Loewenschuss, A. Resonance Raman and ultraviolet absorption spectra of the triiodide ion produced by alkali iodide-iodine argon matrix reactions. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 463-465.
27. Ikemoto, I.; Sakairi, M.; Tsutsumi, T.; Kuroda, H.; Harada, I.; Tasumi, M.; Shirakawa, H.; Ikeda, S. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Highly Conductive Iodine-Doped Polyacetylene. *Chem. Lett.* **1979**, *8*(10), 1189-1192.
28. Rajpure, K.Y.; Bhosale, C.H. Sb₂S₃ semiconductor-septum rechargeable storage cell. *Chem. Mater. Chem. Phys.* **2000**, *64*, 70-74.
29. Licht, S. Electrolyte modified photoelectrochemical solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *38*, 305-319.
30. Gouda, A.A. Utility of certain sigma- and pi-acceptors for the spectrophotometric determination of ganciclovir in pharmaceutical formulations. *Talanta* **2009**, *80*, 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.042>.
31. Khawas, S.; Laskar, S. Two new spray reagents for the detection of amino acids on thin-layer plates, *J. Planar Chromatogr.* **2003**, *16*, 165-166.
32. Sagar, A.; Jain, V.R.; Oza, A.T. Spectroscopic analysis and study of charge transport properties for Pinacyanol chloride-organic acceptor complex as potential optoelectronics material. *Am. J. Anal. Chem.* **2015**, *6*, 694-707. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93727775>.
33. Chaudhary, S.; Ramanand, R. Solid-state green synthesis of blue light emitting fluorescent novel organic charge transfer complex; its optical, physicochemical and thermal studies, *Mat. Chem. Phys.* **2023**, *308*, 128279. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:260673236>.
34. Horiuchi, S.; Kobayashi, K.; Kumai, R.; Minami, N.; Kagawa, F.; Tokura, Y. Quantum ferroelectricity in charge-transfer complex crystals, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7469. <https://doi.org/10.1038/ncomms8469>.
35. Haverkate, L.A.; Zbiri, M.; Johnson, M.R.; Carter, E.; Kotlewski, A.; Picken, S.; Mulder, F.A.; Kearley, G.J. Electronic and vibronic properties of a discotic liquid-crystal and its charge transfer complex. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 014903-8, <https://doi.org/10.1063/1.4856815>.
36. AlQaradawi, S.Y.; Nour, E.M. Synthesis and spectroscopic structural studies of the adducts formed in the reaction of aminopyridines with TCNQ, *J. Mol. Struct.* **2006**, *794*, 251-254. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.02.031>.
37. Karmakar, S.; Barman, S.; Rahimi, F.A. Confining charge-transfer complex in a metal-organic framework for photocatalytic CO₂ reduction in water. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 4508. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40117-z>.
38. Rezvan, V.H. DFT study of molecular structure, and optical properties of charge transfer complexes derived from tetrathiafulvalene and tetracyanoquinodimethane derivatives. *J. Chem. React. Synth.* **2021**, *11*, 6-11.
39. Wr, W.; Yan, C.; Yan, H.; Pan, G.; Wan, L. Donor/acceptor complex of triphenylene and trinitrotoluene on au (111): a scanning tunneling microscopy study, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6915-6917. <https://doi.org/10.1039/c1cc11358e>.
40. Rezvan, V.H. Charge transfer complexes: a review survey. *Results in Chemistry* **2025**, *17*, 102600. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102600>.
41. Hofmann, W. Zur Kenntniss des o-Amidophenylmercaptans. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 1788-1797.
42. Skoog, D.A. *Principle of Instrumental Analysis*, 3rd ed., Saunders College Publishing: New York; USA, **1985**, Ch. 7.
43. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 6th ed., John Wiley & Sons: New Jersey, USA; **2009**.



O ácido bórico é um ácido triprótico?

Robson Fernandes de Farias

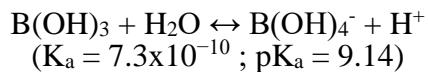
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Cx. Postal 1524, 59078-970 Natal-RN, Brasil
robdefarias@yahoo.com.br

Abstract. The nature (Lewis or Brønsted) of the acidity of boric acid is discussed, based on the work of Perelygin and Chistyakov, which suggests the possibility that boric acid is, in fact, a triprotic acid.

Keywords: Boric acid, Lewis acidity, Brønsted acidity

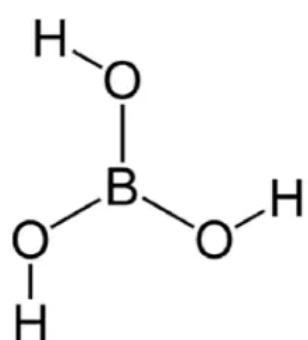
A ACIDEZ DO ÁCIDO BÓRICO

Desde o ensino médio, aprendemos que a acidez do ácido bórico (H_3BO_3) é uma acidez de Lewis, com o ácido bórico comportando-se como um ácido monoprótico.



Assim, a fórmula H_3BO_3 seria “enganadora”, ao fazer-nos acreditar que o ácido bórico seria triprótico (como o H_3PO_4 , por

exemplo), muito embora a própria fórmula estrutural do H_3BO_3 também nos faça, num primeiro momento, prever que ele possua três hidrogênios ionizáveis:



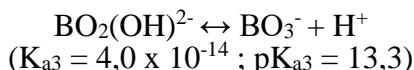
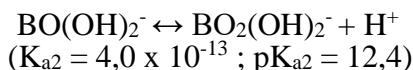
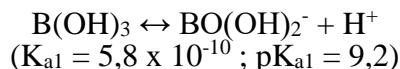
Os livros de química geral usados na graduação, por sua vez, nos trazem essa mesma informação/interpretação sobre a acidez do ácido bórico [1]:

Quando o ácido bórico é adicionado à água, ele atua como um ácido de Lewis, capturando um OH⁻ para completar o octeto do boro e ao mesmo tempo liberando um próton.

Conforme sabemos, o boro realmente costuma formar compostos “deficientes” em elétrons (no sentido de que o boro, nesses compostos, não satisfaz a regra do octeto, como em BF₃, por exemplo). Assim sendo, a explicação usual para a acidez do ácido bórico parece bastante aceitável.

Não obstante, como o boro costuma formar compostos (estáveis) nos quais não obedece à regra do octeto, haveria mesmo essa “necessidade eletrônica” que justifique que a acidez que o B(OH)₃ exibe seja consequência de hidrólise?

Em 2006, Perelygin e Chistyakov [2] publicaram trabalho teórico que coloca em xeque a interpretação usual para a acidez do ácido bórico e na qual, sim, o B(OH)₃ seria um ácido de Brønsted, triprótico:



Veja-se que, como o pK_{a1} é (dentro da margem de erro) idêntico ao pK_a usualmente empregado para o ácido bórico, e como a maior parte da acidez do H₃BO₃ seria, nesse caso, devido à primeira etapa de ionização, com as contribuições das outras duas etapas para a concentração total de íons H⁺ sendo muitíssimo baixas.

De um ponto de vista estritamente pragmático, não há nenhuma nova conclusão: o ácido bórico é um ácido fraco, que comporta-se, na prática, como um ácido monoprotólico.

Não obstante, de um ponto de vista do correto entendimento do comportamento desse

composto (o que, por certo, deve ser objetivo da química), a diferença é significativa, a começar do tipo de acidez (Lewis ou Brønsted) exibida.

REFERÊNCIAS

[1] W.L. Masterton, C.N. Hurley, Chemistry – principles and reactions, 8th ed., Cengage Learning, Boston, 2016.

[2] Perelygin, Y.P., Chistyakov, D.Y. Boric acid. *Russ J Appl Chem* **79**, 2041–2042 (2006). <https://doi.org/10.1134/S1070427206120305>