Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Caio Daflon Martins

Modelagem molecular aplicada à vulcanização

Nova Friburgo

2021

Caio Daflon Martins

Modelagem molecular aplicada à vulcanização

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: DSc. Helson Moreira da Costa

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

M386 Martins, Caio Daflon.
Modelagem molecular aplicada à vulcanização / Caio Daflon Martins. – 2021.
144 f. : il.

Orientador: Helson Moreira da Costa.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Vulcanização – Teses. 2. Óleos vegetais - Teses. 3. Polímeros - Misturas – Teses. 4. Borracha – Teses. 5. Cera de abelha – Teses. I. Costa, Helson Moreira da. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.063

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Caio Daflon Martins
Assinatura

Data

Caio Daflon Martins

Modelagem molecular aplicada à vulcanização

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro-UERJ. Área de concentração: Materiais não-metálicos, Linha de pesquisa: Polímeros, pesquisa

Aprovado em 21 de outubro de 2021

Banca Examinadora:

DSc. Helson Moreira Da Costa (Orientador)

Instituto Politécnico (IPRJ) / UERJ

DSc. Mônica Calixto de Andrade

Instituto Politécnico (IPRJ) / UERJ

DSc. Alex da Silva Sirqueira

UEZO

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

À minha família e amigos, por todo o apoio e carinho e por estarem sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me guiar nos momentos de dificuldade e por me permitir realizar esse trabalho.

A meu pai por me encorajar a sempre conquistar meus sonhos.

À minha mãe, em especial, por estar sempre me motivando e sempre demonstrando interesse naquilo que faço.

Ao meu irmão – Marlos Daflon Martins – por sempre me apoiar e me ajudar com as dúvidas.

À toda minha família pelo apoio, carinho e força.

Em especial, a Helson Moreira, meu orientador, professor e amigo, por todo seu empenho, dedicação e atenção durante o período de orientação.

Aos meus amigos, por toda a motivação e companhia nos momentos mais difíceis.

Ao IPRJ, onde me graduei e devo muito do que aprendi e vivi.

Ao TECPOL, por fornecer o espaço e equipamentos que tornaram possíveis a realização desse trabalho.

Aos professores do IPRJ que sempre estiveram disponíveis e amam aquilo que fazem, que mesmo em tempos difíceis ainda honram a profissão e nunca desistem.

Science, my boy, is made up of mistakes, but they are useful mistakes,
because they lead little by little to the truth.

Jules Verne

RESUMO

DAFLON, C. M. *Modelagem molecular aplicada à vulcanização*. 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

O mercado para os materiais poliméricos tem sido cada vez mais promissor, sobretudo pela grande variedade de aplicações e pelo baixo custo. No entanto, à medida que a demanda cresce, aumenta também a procura por produtos ambientalmente corretos e de origem renovável. O objetivo desta dissertação foi utilizar a modelagem molecular, através do método semiempírico AM1, para uma melhor compreensão teórica e validação dos experimentos conduzidos nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*). Nestas investigações, a borracha natural (NR) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR) foram processados na forma de gomas puras (sem a presença de carga) usando-se um sistema de vulcanização convencional, onde o ácido esteárico foi substituído por óleos vegetais (óleo de amendoim, óleo de coco e óleo de linhaça) e cera de abelha. Os dados apontaram que o óleo de coco, rico em ácido láurico, foi o de melhor desempenho como ativador do sistema de vulcanização.

Palavras-chave: Modelagem molecular. Método semiempírico. Vulcanização. Óleos vegetais.

ABSTRACT

DAFLON, C. M. *Molecular modeling applied to vulcanization*. 2021. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

The market for polymeric materials has been increasingly promising, especially due to the wide variety of applications and low cost. However, as demand grows, so does the demand for environmentally friendly products from renewable sources. The objective of this Dissertation was to use molecular modeling, through the AM1 semi-empirical method, for a better theoretical understanding and validation of the experiments carried out in the works of Bezerra et al. (2013 a and b), Saboya (2014), Campbell (2016) and Da Costa *et* al. (2017 a and b). In these investigations, natural rubber (NR) and styrene-butadiene copolymer (SBR) were processed as pure gums (without the presence of filler) using a conventional vulcanization system, where stearic acid was replaced by vegetables oils (peanut oil, coconut oil and linseed oil) and beeswax. The data showed that coconut oil, rich in lauric acid, had the best performance as an activator of the vulcanization system.

Keywords: Molecular modeling. Semiempirical method. Vulcanization. Vegetable oils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- A oficina de Vulcano.....20

Figura 2 - Exemplo de vulcanização de cadeias poliméricas de borracha com enxofre.....21

Figura 3 - Borracha vulcanizada.....26

Figura 4 - Esquema simplificado do mecanismo de vulcanização de elastômeros usando o Enxofre.....28

Figura 5 - Primeiros compostos orgânicos usados como aceleradores em borrachas.....31

Figura 6 - Algumas estruturas dos aceleradores orgânicos desenvolvidos após a Primeira Guerra Mundial.....32

Figura 7 - Alguns aceleradores do tipo tiazol e sulfenamida: MBT e CBS.....32

Figura 8 - Estruturas gerais dos compostos químicos considerados como sulfenamidas.....34

Figura 9 - Representação esquemática da ligação entre dois átomos de hidrogênio pela teoria 40

Figura 10 - Representação dos orbitais moleculares ligante σ e antiligante σ* para a molécula de H2.....42

Figura 11 - Exemplos de MPE's.....52

Figura 12 -Decomposição térmica das sulfenamidas (TBBS ou CBS) e formação do MBTS 62

Figura 13 - Formação do precursor de ligação cruzada, polissulfetos onde o número de átomos de S em vermelho pode variar de 1 a 8.....63

Figura 14 - Estrutura do complexo zinco/estearato proposta por Ikeda et al. (2015).....63

Figura 15 - Variação da área superficial e do volume da molécula do ácido carboxílico e função do aumento da massa molar.....67

Figura 16 - Variação no coeficiente de partição (log P) e na polarizabilidade da molécula de ácido carboxílico em função do aumento da massa molar.....68

Figura 17 - Variação dos parâmetros GAP, dureza e maciez das moléculas dos diferentes ácidos carboxílicos em função da massa molar.....70

Figura 18 - Estrutura hipotética proposta para o ZnO.....71

Figura 19 - Variação dos parâmetros GAP, dureza e maciez das moléculas dos diferentes carboxilatos de zinco em função da massa molar.....71

Figura 20 - Variação da entalpia padrão e da energia livre de Gibbs padrão da reação (1), 2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)2 + 2 H2O, em função do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico. Linha de referência definida para o ácido láurico (C12).....74

Figura 21 - Variação da constante de equilíbrio da reação (1), 2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)2 + 2 H2O, em função do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico. Linha de referência definida para o ácido láurico (C12).....76

Figura 22 - Mapa de potencial eletrostático dos ácidos caproico (C6) e lignocérico (C24). 77

Figura 23 - Dados termodinâmicos estimados para as espécies químicas envolvidas nas reações da Figura 12.....80

Figura 24 - Valores de área, volume, log P e polarizabilidade encontrados, após a modelagem molecular, dos diferentes polissulfetos que podem ser gerados a partir do MBTS 82

Figura 25 - Valores do GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade encontrados, após a modelagem molecular, para os diferentes polissulfetos que podem ser gerados da reação entre o MBTS e S8.....84

Figura 26 - Valores de entalpia padrão de formação e energia livre de Gibbs padrão de formação encontrados, após a modelagem molecular, para os diferentes polissulfetos que podem ser gerados da reação entre o MBTS e S8.....85

Figura 27 - Valores de entalpia padrão de reação e energia livre de Gibbs padrão de reação reação para a reação de formação do precursor de ligação cruzada (BtSSxSBt): BzSSBz + S8 + BzSSxSBz + produtos secundários.....87

Figura 28 - Valores da constante de equilíbrio para a reação de formação do precursor de ligação cruzada (BtSSxSBt): BzSSBz + S8 + BzSSxSBz + produtos secundários. 88

Figura 29 - Relação entre os valores de área superficial e volume para os diferentes complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS, diferentes ácidos graxos e diferentes quantidades de átomos de S incorporados à estrutura química.....89

Figura 30 - Relação entre os valores de área superficial e volume para os diferentes complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador CBS, diferentes ácidos graxos e diferentes quantidades de átomos de S incorporados à estrutura química.....90

Figura 31 - Valores do GAP dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química.....91

Figura 32 - Valores de entalpia padrão de formação e energia livre de Gibbs padrão de formação dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou

CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química.....93

Figura 33 - Valores da entalpia padrão (ΔHΔ) da reação Zn(RCOO)2 + BtSSxSBt + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador do carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante.....94

Figura 34 - Valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔGΔ) da reação Zn(RCOO)2 + BtSSxSBt + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador do carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante.....96

Figura 35 - Valores da constante de equilíbrio (K) da reação Zn(RCOO)2 + BtSSxSBt + fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante.....98

Figura 36 - Molécula de esqualeno (C30H50), 2,6,10,15,19,23-hexametil-2,6,10,14,18,22-tetracosahexeno.....99

Figura 37 - Mapas de potencial eletrostático para a molécula de esqualeno.....102

Figura 38 - Estrutura idealizada para demonstrar as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas de borracha natural (NR). As esferas em azul correspondem aos átomos de carbono, as esferas em branco aos átomos de hidrogênio, e as esferas em amarelo aos átomos de enxofre. Simulação com duas moléculas de esqualeno modificado e ligações cruzadas mono, di e polissulfídica (S = 6 átomos).....103

Figura 39 - Entalpia padrão de reação (ΔHΔ) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas + Ligação cruzada + Produtos secundários.....104

Figura 40 - Entalpia livre de Gibbs padrão de reação (ΔGΔ) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas + Ligação cruzada + Produtos secundários.....106

Figura 41 - Constante de equilíbrio (K) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas + Ligação cruzada + Produtos secundários.....108

Figura 42 - Representação das estruturas dos complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS, oito átomos de enxofre e os diferentes ácidos graxos saturados – ácido láurico (C12), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18) e ácido lignocérico (C24).....110

Figura 43 - Representação das estruturas dos complexos sulfurantes gerados a partir do

acelerador CBS, oito átomos de enxofre e os diferentes ácidos graxos saturados – ácido láurico (C12), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18) e ácido lignocérico (C24).....111

Figura 44 - Parâmetros estimados para a área superficial, volume da molécula, log P e polarizabilidade dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça. Para fins de comparação, o ácido esteárico também foi disposto na escala (número de insaturações na cadeia igual a zero).....112

Figura 45 - Mapa de potencial eletrostático (MPE) das moléculas de ácido graxo com 18 átomos de carbono. De cima para baixo: ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. Legenda: regiões mais positivas em azul e regiões mais negativas em vermelho.....113

Figura 46 - Parâmetros estimados para o GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....115

Figura 47 - Valores estimados para os parâmetros termodinâmicos, ΔHΔf e ΔGΔf, dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....117

Figura 48 - Parâmetros estimados para o GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade dos carboxilatos de zinco gerados pelos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....119

Figura 49 - Valores estimados para os parâmetros termodinâmicos, ΔHΔf e ΔGΔf, dos carboxilatos de zinco gerados a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....121

Figura 50 - Valores estimados para a entalpia padrão de reação (ΔHΔ) e a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔGΔ) referentes à produção dos carboxilatos de zinco a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....122

Figura 51 - Valores estimados para a constante de equilíbrio (K) referentes à produção dos carboxilatos de zinco a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.....123

Figura 52 - Valores estimados para o volume e a área superficial dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica BzSSxSBz.....124

Figura 53 - Conformações mais estáveis para os fragmentos dos aceleradores TBBS e CBS. 126

Figura 54 - Valores estimados para o GAP dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica BzSSxSBz.....127

Figura 55 - Valores estimados para a entalpia padrão de formação (ΔHΔf) e para a energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔGΔf) dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica BzSSxSBz.....128

Figura 56 - Valores estimados para a entalpia padrão (ΔHΔ) e para a energia livre de Gibbs padrão (ΔGΔ) da reação Zn(RCOO)2 + BtSSxSBt + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários, em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica BzSSxSBz.....129

Figura 57 - Mapa de potencial eletrostático (MPE) dos complexos sulfurantes formados pelas moléculas de ácidos graxos com 18 carbonos, fragmento do acelerador CBS e oito átomos de enxofre.....130

Figura 58 - Complexos sulfurantes gerados a partir do estearato de zinco (C18) ou linoleniato de zinco (C18:3), fragmentos do acelerador TBBS ou CBS, e oito átomos de enxofre.....133

Figura 59 - Entalpia padrão de reação (ΔHΔ) e energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔGΔ) para o processo de formação de ligações cruzadas entre as cadeias Elastoméricas.....135

Figura 60 - Valores das constantes de equilíbrio (K) para a reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas, em função do tipo de complexo sulfurante e do número de átomos de enxofre presente na estrutura.....136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - A classificação de ácidos e bases de Lewis (SHRIVER e ATKINS, 2003 b; USP, ... 2021 56

Tabela 2 - Composição química dos óleos vegetais (BEZERRA 60

Tabela 3 - Ácidos graxos saturados selecionados 65

Tabela 4 - Valores aproximados dos parâmetros de interesse das espécies químicas presentes nas reações da Figura 12 obtidos por modelagem molecular 79

Tabela 5 - Valores de ΔH^o, ΔG^o e Keq das reações descritas da Figura 12 considerando o uso das sulfenamidas CBS ou TBBS 81

Tabela 6 - Parâmetros estimados para as moléculas de esqualeno – original e modificada com auxílio do programa HyperChem 7 (2002) 101

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....16

OBJETIVOS.....18

1 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....19

1.1 **Vulcanização…...**……19

1.1.1 Formulações elastoméricas……..22

1.1.2 Mecanismo da vulcanização com enxofre……...26

1.1.3 Evolução histórica da vulcanização – Aceleradores……30

1.1.4 Sulfenamidas……33

1.2 **Modelagem molecular**.....35

1.2.1 Distribuição de elétrons em um átomo……..…….35

1.2.2 A Teoria do Orbital Molecular (OM)……..39

1.2.3 Relação quantitativa entre estrutura química e atividade (QSAR)……..46

1.2.3.1 Área e volume das moléculas……...47

1.2.3.2 log P…….47

1.2.3.3 Polarizabilidade……48

1.2.3.4 Outras propriedades determinadas……...50

1.3 **Ácidos e Bases "duros" e "moles"**……..……52

2 **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**……...59

2.1 **Produtos naturais e análise da vulcanização**……...……59

2.1.1 Procedimento para modelagem molecular……...64

3 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**..... 65

3.1 **Análise do efeito dos ácidos graxos saturados**……65

3.1.1 Análise das reações dos ácidos graxos com saturados o óxido de zinco…….69

3.1.2 Análise das reações entre os carboxilatos de zinco e os polissulfetos para a formação de complexos sulfurantes…...……..78

3.1.3 Decomposição das sulfenamidas – CBS e TBBS……79

3.1.4 Análise das reações de formação dos polissulfetos…….82

3.1.5 Análise da formação dos complexos sulfurantes…….89

3.1.6 Análise da formação das ligações cruzadas…….99

3.2 **Considerações finais sobre a influência dos ácidos graxos saturados na Vulcanização** ……108

3.3 **Análise do efeito dos ácidos graxos insaturados** ……...113

3.3.1 Análise das reações dos ácidos graxos insaturados com o óxido de zinco ...……118
3.3.2 Análise das reações entre os carboxilatos insaturados de zinco e os polissulfetos para a formação de complexos sulfurantes ...……123
3.3.4 Análise da formação das ligações cruzadas……...134
CONCLUSÕES……...……...……..138
REFERÊNCIAS……...…..…….139

INTRODUÇÃO

Borrachas não vulcanizadas geralmente não são resistentes, não mantêm seu formato após uma grande deformação e podem apresentar muita pegajosidade com uma consistência semelhante à goma de mascar. Para produzir artefatos com propriedades físicas satisfatórias, as cadeias poliméricas devem ser flexíveis e reticuladas quimicamente. A vulcanização de borrachas (elastômeros) pode ser compreendida como um processo de reticulação (formação de ligações cruzadas), onde as macromoléculas individuais presentes no polímero são convertidas em uma rede tridimensional elástica. Em geral, a vulcanização apenas com enxofre é lenta e com baixa eficiência e, desta forma, na prática o processo é conduzido através de uma composição. A composição contém agentes de vulcanização (enxofre, óxidos metálicos, compostos bifuncionais ou peróxidos) e, se necessário, aceleradores, ativadores, cargas, retardadores etc. A composição é selecionada para produzir as características desejadas de vulcanização e, desta forma, propriedades de interesse nos vulcanizados são alcançadas – módulo, resistência à tração, resistência à abrasão, entre outras. (KOENIG, 1998; IKEDA, 2014; YANG et al., 2018).

Borrachas com utilização mais comum como, por exemplo, a borracha natural (NR) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR), são vulcanizadas através de sistemas onde aceleradores orgânicos e ativadores estão sempre presentes. Os aceleradores são usados para reduzir o tempo do processo da vulcanização na reação do enxofre com os elastômeros; ao passo que, os ativadores são facilitadores da ação dos aceleradores, permitindo maior quantidade de ligações cruzadas. Os ativadores podem ser orgânicos ou inorgânicos, sendo o óxido de zinco (ZnO) o ativador mais utilizado. A combinação de ácido esteárico (ativador orgânico) e óxido de zinco (ativador inorgânico) atualmente é a mais empregada no sistema de ativação (SABOYA, 2014; YANG et al., 2018).

Nas últimas décadas, a química molecular ou a modelagem molecular (MM) surgiu como faceta poderosa que proporcionou um melhor entendimento a nível molecular dos mecanismos de ação das moléculas – movimento molecular, transições de fase, mudanças conformacionais, fenômenos termodinâmicos etc. No entanto, um estudo nesse nível exige necessariamente três etapas: (i) a escolha de um modelo que represente com melhor aproximação as interações intra e intermoleculares de um sistema; (ii) a realização de cálculos quânticos; e, (iii) a interpretação dos resultados obtidos, validando ou rejeitando o modelo obtido. Essas etapas consideram três variáveis muito importantes: o tamanho do sistema a ser estudados (em termo do número de átomos), a precisão que se deseja nos resultados e o custo

operacional (condições de hardware e software para a realização dos cálculos) (RIBEIRO, 2011).

Os três principais métodos teóricos para cálculos computacionais de propriedades moleculares podem ser classificados em: métodos empíricos (mecânica molecular); métodos semiempíricos (SE); e, cálculos *ab initio* (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

A mecânica molecular consiste no uso das leis da física clássica e de resultados empíricos para modelagem da estrutura molecular e de propriedades químicas. Portanto, os cálculos de mecânica molecular incorporam apenas de modo indireto as informações eletrônicas dos sistemas químicos, trazendo grandes limitações no alcance teórico de seus resultados (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; RIBEIRO, 2011).

Em contrapartida, os métodos semiempíricos são cálculos de orbital molecular (OM), empregando vários graus de aproximação e que usam apenas os elétrons de valência. De modo simplificado, pode-se dizer que os métodos mecânico-quânticos semiempíricos representam uma abordagem à solução das equações de Schrödinger para sistemas com muitos corpos (átomos, moléculas ou sólidos) usando a simulação numérica e computacional. A qualidade dos métodos semiempíricos depende das aproximações teóricas que lhe deram origem e da amplitude e qualidade da informação usada em sua parametrização (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008; RIBEIRO, 2011).

Por sua vez, os cálculos *ab initio* são cálculos mecânico-quânticos que usam equações exatas, sem aproximações, que envolvem a população eletrônica total da molécula. Os métodos são baseados no uso da equação de Schrödinger completa para tratar todos os elétrons de um sistema químico. Os métodos *ab initio* trazem uma limitação computacional grande, pois o aumento no sistema eletrônico (quantidade de átomos na molécula ou número atômico dos átomos) produz um grande aumento no tempo computacional de cálculo, devido à grande quantidade de integrais que precisam ser resolvidas numericamente. Isto torna este poderoso método limitado para aplicação em sistemas moleculares maiores (enzimas, catalisadores etc.) (SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

Há algum tempo, nosso grupo de pesquisa tem buscado substituir o ácido esteárico nas composições usuais de NR e SBR por produtos naturais. Diferentes óleos vegetais (óleo de linhaça, óleo de coco e óleo de amendoim), além da cera de abelha (um subproduto da atividade apícola), foram testados e os diversos resultados – parâmetros da vulcanização e cinética, além da análise térmica dos ingredientes da composição e suas interações – foram reportados nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*).

Em linhas gerais, os experimentos demonstraram que os óleos vegetais apresentam um papel ativador nas composições elastoméricas, embora com uma ordem de eficiência diferenciada na formação de ligações cruzadas dada por: óleo de amendoim ≅ óleo de linhaça < óleo de coco. A cera de abelha em função da sua composição química bastante complexa e por não se encontrar purificada, pois foi empregada *in natura*, não foi considerada um ativador efetivo (BEZERRA et al., 2013 *a* e *b*; SABOYA, 2014; DA COSTA et al., 2017 *a* e *b*).

Uma vez que a modelagem molecular (MM) permite não apenas estimar as propriedades específicas de um composto, mas também auxiliam na interpretação de reações químicas, os objetivos gerais desta Dissertação serão apresentados no tópico a seguir.

OBJETIVOS

O objetivo desta Dissertação focou no uso dos recursos computacionais exigidos pela modelagem molecular (MM) para a melhor compreensão teórica e validação dos experimentos conduzidos nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*).

Consideramos que a abordagem é inovadora, pois não encontramos um paralelo na literatura. Além disso, as investigações supracitadas mostraram que o óleo de coco é um promissor substituto do ácido esteárico na vulcanização e a MM pode não apenas corroborar tal afirmação, mas também abrir perspectivas para a escolha de outros produtos de origem vegetal potencialmente úteis ao processo.

1 **REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA**

1.1 **Vulcanização**

As borrachas (elastômeros) fazem parte de um grupo de materiais industriais conhecidos como materiais de engenharia, onde se incluem também os metais, as fibras, o concreto, a madeira, os plásticos, os vidros, os compósitos e outros; materiais que norteiam grande parte da tecnologia moderna (DA COSTA *et al.*, 2003).

Os índios americanos foram os primeiros a descobrir e fazer uso das propriedades singulares da borracha natural (NR). O primeiro relato escrito sobre a substância data do início do século XVI quando os aventureiros espanhóis, que sucederam a Colombo, os encontraram praticando um jogo organizado com uma bola que saltava melhor do que qualquer coisa conhecida na Europa, até então. As primeiras amostras de NR, sob a forma de látex, chegaram à Europa em 1736. Durante os cem anos que se seguiram, os europeus descobriram, gradativamente, uma série de outras utilizações que os índios davam a este extraordinário material. Eles o espalhavam em roupas para torná-las impermeáveis, moldavam-no em forma de argila para produzir uma espécie primitiva de botina, ou em vasilhames flexíveis e seringas e o ofereciam aos seus deuses, como incenso (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

A coagulação espontânea do látex tornava o manuseio impraticável e, no início, esforços foram conduzidos para o manuseio da borracha natural sob a forma de emulsão. As emulsões de borracha foram primeiramente comercializadas em 1791 para impermeabilizar embarcações, sacolas de transporte e, mais tarde, capas de chuva. Entretanto, este material apresentava dois grandes problemas: os usuários encontravam dificuldades em trabalhar com a borracha sólida e os artefatos tornavam-se moles e pegajosos quando submetidos ao calor. Em tempo frio, tornavam-se progressivamente duros e rígidos, até que no rigor do inverno, tornavam-se quase completamente inflexíveis. Além disso, desenvolviam odores desagradáveis após um período curto (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Cerca de 450 anos depois, em torno de 1800, esse material ganhou aceitação universal em função da descoberta do processo de *vulcanização*. O termo vulcanização foi introduzido por William Brockedon (1842) em função do odor liberado quando a borracha era aquecida com enxofre, o qual era muito similar aquele que acompanha uma erupção

vulcânica. A vulcanização, palavra derivada da mitologia romana (*Vulcano*[1], Deus do fogo e do trabalho com metais – Figura 1), tem como princípio fundamental a geração, por meio químico, de ligações cruzadas entre as macromoléculas elastoméricas, o que conduz à uma rede tridimensional na matriz da borracha. As reações ocorrem entre grupos funcionais presentes nas cadeias elastoméricas e agentes curativos presentes. Se um número suficiente de ligações cruzadas é formado, o artefato adquire uma forma fixa, não mais moldável, porém ainda flexível e elástica. Se, no entanto, muitas ligações cruzadas são formadas, o elastômero é convertido em um sólido rígido (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Figura 1- A oficina de Vulcano

Fonte: Wikipedia, 2021.

A descoberta da vulcanização é atribuída a Charles Goodyear (experimento em 1839 com patente em 1844), nos Estados Unidos, e a Thomas Hancock (patente em 1843), na Inglaterra. A vulcanização da borracha provocava uma melhora pronunciada nas propriedades químicas e físicas, em relação ao material não vulcanizado. Não havia mais o amolecimento

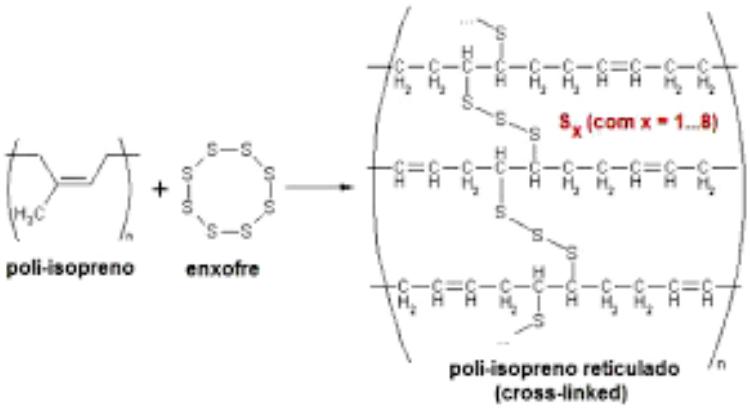
[1]**Vulcano** (Hefesto na mitologia grega) era o deus romano do fogo, filho de Júpiter e de Juno ou ainda, segundo alguns mitólogos, somente de Juno com o auxílio do Vento. Foi lançado aos mares devido à vergonha de sua mãe pela sua deformidade; foi, porém, recolhido por Tétis e Eurínome, filhas de Oceano. Sua figura era representada como um ferreiro. Era ele quem forjava os raios, atributo de Júpiter. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Vulcano_(mitologia).

do material em temperaturas elevadas ou o congelamento em contato com o frio, além de torná-lo mais resistente quimicamente (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Embora os artefatos de borracha desenvolvidos a partir das formulações de Goodyear e Hancock fossem superiores em muitos aspectos, quando comparados com a borracha não vulcanizada, eles ainda estavam longe do ideal. Grandes quantidades de enxofre e tempos de cura relativamente longos eram necessários. Além disso, a reversão, processo pelo qual se produz uma marcante deterioração das propriedades físicas, era um problema sério na época. Os vulcanizados apresentavam coloração intensa, indesejada migração do enxofre para a superfície (afloramento) e exibiam muito pouca resistência ao envelhecimento (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes como na Figura 2. Tal processo é conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre cadeias poliméricas produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molecular. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna cada vez mais rígida, menos solúvel e menos facilmente moldável. Os processos de reticulação de elastômeros mais conhecidos são com enxofre (vulcanização) ou com peróxidos (cura), embora existam aqueles com óxidos metálicos, resinas fenólicas, quinonas etc (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Figura 2 - Exemplo de vulcanização de cadeias poliméricas de borracha com enxofre



Fonte: Caetano, 2010

A propriedade elástica da borracha vulcanizada, isto é, a capacidade de deformar-se até porcentagens elevadas com a recuperação do estado inicial, após remoção da tensão externa, é a característica mais marcante desta classe de polímeros. As borrachas são os

únicos materiais capazes de deformações reversíveis após serem estiradas de 6% até 700% (KOENIG, 1999; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Na indústria da borracha, geralmente, o sistema de reticulação baseado no enxofre é usado. Contudo, a vulcanização de elastômeros conduzida apenas com enxofre (vulcanização não acelerada) é lenta e necessita de grandes períodos para a reticulação, mesmo em elevadas temperaturas. Em tais processos, obtém-se uma ineficiente formação de ligações cruzadas com valores de propriedades mecânicas insatisfatórios, além de baixa resistência ao envelhecimento. A duração de uma vulcanização usando somente 8 partes de enxofre por cem partes de borracha (phr) é de cerca de 5 horas a uma temperatura de 140°C (DA COSTA *et al.*, 2003).

Uma vez que a velocidade de reticulação apenas com o uso do enxofre é lenta, aceleradores químicos e ativadores são necessários (vulcanização acelerada). Com a introdução na composição de óxido de zinco (ZnO), o tempo de vulcanização foi reduzido para 3 horas e, posteriormente, para minutos com a adição de outras substâncias, entre as quais os aceleradores orgânicos. Em suma, hoje em dia a vulcanização com enxofre em ausência de aceleradores é caracterizada como um processo ineficaz (BATEMAN *et al.*, 1963; KOENIG, 1999; DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

1.1.1 Formulações elastoméricas

Industrialmente, admitem-se vários aditivos na composição de um elastômero (borracha), os quais são adicionados em partes em relação ao total de elastômero utilizado, ou seja, *phr* (partes por cem partes de borracha). Borrachas com aditivos em até 30 partes são chamados de *gomas puras*; relativamente macias, maleáveis e deformáveis, são muito úteis na confecção de tubos e luvas; mas, para outros usos, faz-se necessária a utilização de cargas de reforço que melhoram as propriedades mecânicas, como a resistência à tração, dureza, resistência ao rasgo e à abrasão (MARINHO, 2005).

Os aditivos podem ser subdivididos de acordo com suas estruturas químicas ou de acordo com suas aplicações. Diversas classes de substâncias podem ter mais de uma aplicação. A ASTM D5899, publicada em 1996, dá 18 diferentes classificações funcionais para os ingredientes de uma composição de borracha (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al.*, 2004; MARINHO, 2005). A saber:

- Aceleradores: são aditivos orgânicos usados para acelerar a cura e reduzir o tempo de vulcanização. Alguns exemplos incluem as sulfenamidas, tiazois, tiurans, ditiocarbamatos e guanidinas.
- Promotores de adesão: são aditivos que incluídos na formulação, aumentam a adesão da borracha, geralmente, presente em pneus.
- Antidegradantes: incluem antioxidantes e antiozonantes, incluindo as ceras de proteção. Esses agentes retardam a deterioração de composições de borracha curadas e expostas ao oxigênio, ozônio, calor, luz e fadiga por flexão mecânica. Exemplos incluem os fenóis substituídos, quinolinas e *p*-fenileno diaminas.
- Agentes antiestáticos: são compostos químicos que reduzem a eletrostática acumulada em produtos de borracha.
- Agentes de expansão: usados em formulações em borracha celular. Esses químicos decompõem-se na temperatura de cura para liberar gás, o que forma uma estrutura celular no artefato. Entre as classes desses agentes incluem-se as azodiocarbonamidas, carbonatos e sulfonil-hidrazidas.
- Pigmentos: são compostos minerais que devem ser insolúveis na composição, como o óxido de titânio (TiO_2 – branco), óxido férrico (Fe_2O_3 – *cor de tijolo*) e compostos amarelos de cromo. Esses aditivos são geralmente usados somente em composições de borracha sem negro de fumo.
- Cargas, extensores e agentes de reforço: o material mais frequentemente usado desse grupo é o negro de fumo. Outros materiais incluem as argilas, sílicas, silicatos e resinas reforçantes.
- Aditivos retardantes de chamas: incluem doadores de halogênios, certos óxidos metálicos e hidratos.
- Fungicidas: muito úteis em artefatos usados em algumas aplicações externas, ou seja, ao ar livre.
- Aromatizantes: usados em artefatos muito específicos, atuam nas propriedades organolépticas de um produto, como o chiclete ou brinquedos de crianças. A vanilina e o limoneno são exemplos de aromatizantes.
- Auxiliares de processamento: usados como *amaciantes* reduzindo a viscosidade das composições e /ou melhorando o processamento. Exemplos incluem óleos de petróleo, vários ésteres plastificantes e vários sabões.

- Promotores e agentes de acoplamento para cargas e agentes de reforço: são comumente usados para aumentar a compatibilidade e/ou dispersão das cargas e agente de reforço na matriz da borracha hidrocarbônica. Esses agentes podem ser particularmente organosilanos, aminas e titanatos.
- Borrachas: é o mais importante grupo dos componentes da formulação. Sem a borracha, não há uma formulação. São 24 tipos diferentes de borracha.
- Retardantes e inibidores: os quais conferem segurança ao processamento através do aumento do tempo de pré-cura.
- Elastômeros termoplásticos: não são normalmente ingredientes da composição por si próprios. Porém, representam uma alternativa à composição convencional. Eles podem ser processados em temperaturas elevadas de formar similar aos plásticos, mas em temperatura ambiente comportam-se como borrachas curadas.
- Agentes de pegajosidade: são utilizados para aumentar o poder de adesão entre duas superfícies de borracha não vulcanizadas. Este efeito é particularmente útil em compostos baseados em borrachas sintéticas, as quais, por regra, possuem um grau de pegajosidade bastante inferior ao da borracha natural. Em compostos baseados em borracha natural são também úteis, especialmente em compostos muito carregados, em que a matriz elastomérica se apresenta muito diluída.
- Agentes de vulcanização e ativadores: agentes de vulcanização são diretamente responsáveis pela formação de ligações cruzadas durante o processo de cura dos elastômeros. Exemplos desses agentes são o enxofre, doadores orgânicos de enxofre e certos peróxidos orgânicos. Os ativadores são aditivos químicos que ativam o acelerador durante a cura e melhoram sua eficiência. Ácido esteárico e óxido de zinco juntos são o mais largamente usados. Alguns agentes de vulcanização e ativadores podem ter papel duplo – o óxido de zinco é um ativador para borrachas de uso geral, mas funciona como uma agente de vulcanização em borrachas halogenadas.

Vale ressaltar que os diversos grupos de ingredientes que integram uma composição elastomérica, em geral, não são completamente solubilizados na matriz de borracha ou nas misturas de borrachas. Além disso, mesmo misturas de borrachas similares, ainda que compatíveis, não exibem solubilidade entre si. De fato, nas misturas de borrachas são observadas fases contínuas e descontínuas com domínios microscópicos. Muitos dos ingredientes da composição dispersos na borracha, durante o processamento, têm diferentes parâmetros de solubilidade. Assim, após o processamento, alguns desses ingredientes podem

começar a exsudar da matriz elastomérica, o que é conhecido na indústria da borracha como eflorescência ou afloramento (*blooming*) e ocasiona, sobretudo, problemas na aparência dos artefatos – manchas de coloração (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al*., 2004).

Os ativadores são espécies químicas inorgânicas ou orgânicas que são usados para ativar ou extrair o potencial pleno dos aceleradores orgânicos. O óxido de zinco (ZnO) é o ativador inorgânico mais amplamente usado (óxido de chumbo e óxido de magnésio são também empregados, porém em menor escala). Em muitas composições, hoje em dia, o ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) é utilizado em conjunto com o ZnO. O óxido de zinco aumenta a quantidade de enxofre presente nas reticulações, além de aumentar a eficiência na geração das ligações cruzadas. Além disso, há redução do tempo e melhora do processamento e das propriedades físicas dos vulcanizados (DICK, 2001; MONEYPENNY *et al*., 2004; MACIEJEWSKA *et al*., 2019).

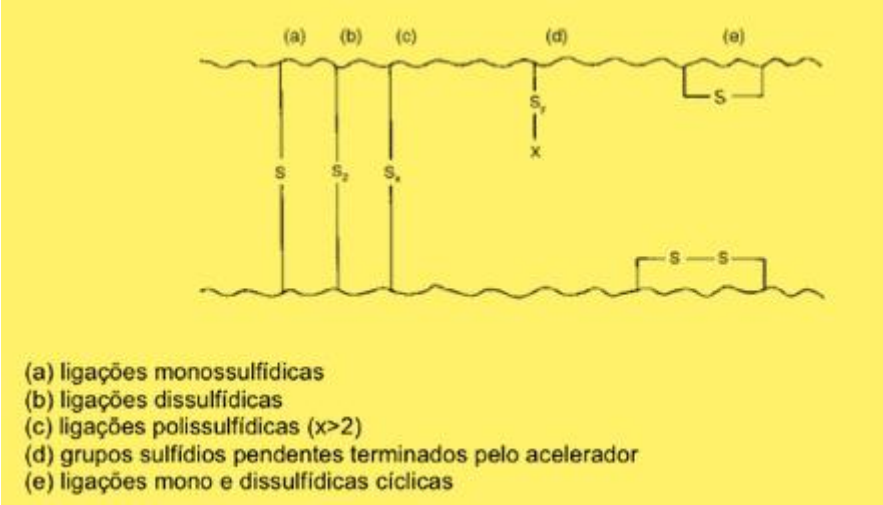
Somente poucos estudos foram publicados sobre os efeitos das variações das concentrações dos ativadores em formulações. Enquanto muitos livros textos e outras publicações focam as razões para o uso dos ativadores, quase nenhum dado é disponível sobre seus efeitos específicos. Dick (2001) e Ignatz-hoover e To (2004) examinaram a presença de ativadores comuns em uma formulação convencional de borracha natural usando um reômetro. Foi observado que em ausência de um acelerador, os ativadores óxido de zinco e ácido esteárico são ineficientes na produção de ligações cruzadas. Sem ativadores, um acelerador do tipo sulfenamida, juntamente com o enxofre, produz significante aumento do torque em função do número de ligações cruzadas alcançado, após um razoável período. Por sua vez, a adição de ácido esteárico sozinho à composição produz um efeito menos significativo do que a adição de óxido de zinco sozinho no aumento do torque.

A fim de que o óxido de zinco seja plenamente efetivo, ele deve estar presente em uma forma que possa reagir com o sistema acelerador. Isso significa que o zinco deve apresentar tamanho de partícula muito pequeno e deve estar em uma forma solúvel. A maioria das formulações de borracha natural e de algumas borrachas sintéticas contêm ácidos graxos em quantidades suficientes para formar sais de zinco solúveis, os quais podem reagir com os aceleradores. Para assegurar que tal quantidade de ácido graxo seja adequada, é comum adicionar de 1 a 4 phr de ácido esteárico ou ácido graxo similar à composição. O ácido graxo serve como um plastificante ou lubrificante, reduz a viscosidade da composição e solubiliza o zinco disponível. Isso permite o alcance de um grau de ligações cruzadas pleno (DICK, 2001; IGNATZ-HOOVER e TO, 2004).

1.1.2 Mecanismo da vulcanização com enxofre

A vulcanização com enxofre é o mais antigo e permanece como o mais largamente método usado para a reticulação de elastômeros insaturados. Hoje é sabido que a rede de ligações cruzadas formada pela vulcanização sem aceleradores ou em presença de aceleradores inorgânicos (em geral óxidos metálicos tais como de zinco, cálcio, magnésio ou chumbo) é muito complexa. Além dos diferentes tipos de ligações cruzadas com enxofre, os vulcanizados contêm uma grande proporção de modificações na cadeia principal tais como: ciclizações sulfídicas, insaturações conjugadas, e isomerização cis/trans da dupla ligação (ver Figura 3) (DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Figura 3 - Borracha vulcanizada.



Nota**:** Observe a complexidade da rede de ligações que podem surgir no processo – ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas com diferentes extensões, além de reações laterais.
Fonte: O Autor, 2021.

O processo de vulcanização pode ocorrer via diferentes mecanismos reacionais dependendo das espécies químicas e cargas usadas. Há também sistemas acelerados nos quais o elemento enxofre não está presente; em seu lugar, o acelerador providencia o enxofre para a vulcanização. Esses sistemas, isentos de enxofre, são geralmente referenciados como formulações com doadores de enxofre (KOENIG, 1999).

As formulações contendo enxofre e aceleradores são os sistemas mais comuns de vulcanização usados comercialmente e em aplicações industriais. O exato mecanismo sob o

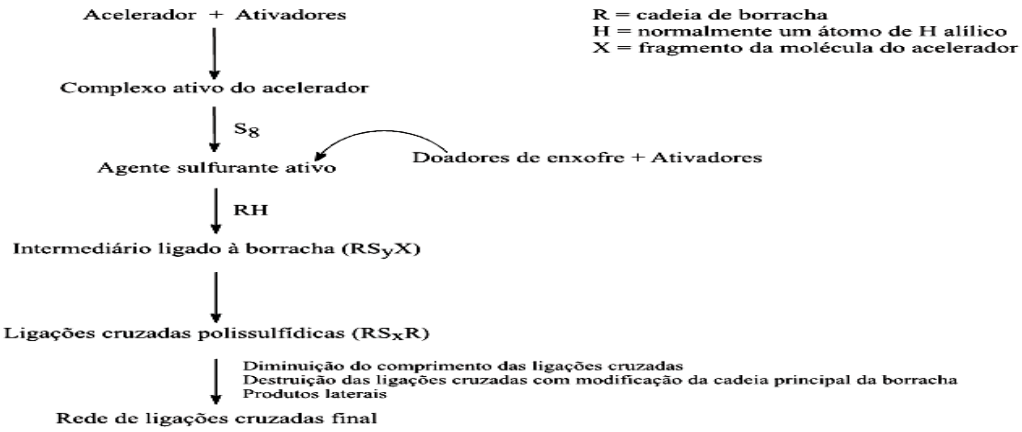
qual a vulcanização com enxofre e aceleradores ocorre é função da classe de aceleradores/ativadores. Tipicamente benzotiazois ou sulfenamidas são os aceleradores usados. Óxido de zinco é o ativador, e um ácido graxo, por exemplo, o ácido esteárico é o co-ativador. Cada elastômero mostra diferenças em vários aspectos quanto a sua química durante a vulcanização. Essas diferenças estão relacionadas a natureza físico-química do elastômero e com o sistema de cura utilizado. Os aceleradores e ativadores influenciam os parâmetros cinéticos da vulcanização – tempo e temperatura, segurança do processamento (*scorch*) e quantidade adequada de enxofre para uma estrutura reticulada otimizada (KOENIG, 1999; DA COSTA *et al.*, 2003; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Ainda que exista uma grande quantidade de pesquisas sobre sistemas binários de aceleradores, a maioria das investigações é centrada em sistemas contendo um único acelerador. Entre os vários textos que discutem em detalhes as teorias sobre o processo de vulcanização, Joseph *et al.* (2015) pode ser consultado. O processo geral de vulcanização está ilustrado na Figura 4 e pode ser resumidamente descrito da seguinte maneira (KOENIG, 1999; JOSEPH *et al*., 2015):

i. Primeiro, um complexo ativo do acelerador é formado através de uma interação preliminar entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco solúvel. Esse complexo pode reagir com o enxofre molecular, mediante a abertura do anel de S_8, para formar um agente sulfurante.
ii. Em etapa subsequente, o agente sulfurante pode reagir com as cadeias de borracha para formar um precursor de ligações cruzadas. A evolução do precursor leva ao desenvolvimento de ligações cruzadas polissulfídicas.
iii. Por fim, a diminuição da eficiência na formação de ligações cruzadas pode ocorrer devido a reações laterais, como decomposição ou dessulfurização dos precursores. Devido a estas reações laterais, a formação de sulfetos cíclicos, dienos conjugados, trienos, ZnS, e grupos monossulfídicos pendentes pode ser observada. Estas espécies não são capazes de contribuir para a geração de ligações cruzadas.

Estudos mostraram que a atividade, a concentração do complexo zinco-acelerador e a temperatura são as principais variáveis de controle para as possíveis reações laterais citadas. A rede de ligações cruzadas inicial sofre maturação, ou seja, é consolidada, e durante esse processo ocorre a dessulfurização (diminuição do tamanho das ligações cruzadas, eventualmente levando a ligações monossulfídicas) e/ou a decomposição das ligações cruzadas polissulfídicas (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015).

Figura 4 - Esquema simplificado do mecanismo de vulcanização de elastômeros usando o enxofre



Fonte: O Autor, 2021.

O tipo e a quantidade do acelerador e a razão acelerador/enxofre na formulação elastomérica exercem influência nas propriedades finais dos vulcanizados, especialmente na estabilidade termo-oxidativa e em algumas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Um aumento das concentrações de enxofre e acelerador gera altas densidades de ligações cruzadas e, portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez, dureza etc. Contudo, com o aumento da razão entre as concentrações acelerador/enxofre, a proporção de ligações monossulfídicas aumenta nas composições de borracha (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Grandes quantidades de acelerador (com relação ao enxofre) também levam a presença de abundantes fragmentos pendentes do tipo – S_x – Ac, os quais ficam ligados nas cadeias de borracha. Por outro lado, altas razões entre as concentrações de enxofre/acelerador geram mais ligações polissulfídicas e mais enxofre combinado com a borracha, na forma de anéis heterocíclicos de seis membros, distribuídos ao longo das cadeias. Além disso, ligações olefínicas duplas conjugadas ao longo da cadeia polimérica surgem (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Para elastômeros insaturados, um sistema típico de vulcanização com enxofre é composto pelo enxofre, um óxido metálico (geralmente óxido de zinco), um ácido graxo (geralmente ácido esteárico), e um ou mais promotores orgânicos. A reação ocorre em uma faixa de temperatura de 150 ± 30 °C. Para elastômeros saturados, a vulcanização é conduzida através de radicais livres gerados por peróxidos, compostos halogenados ou radiação de alta energia (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Os fatores a serem considerados na seleção dos sistemas de vulcanização devem incluir o tipo de elastômero, o tipo e a quantidade de óxido de zinco e ácido graxo (a eficiência do ácido esteárico como co-ativador na vulcanização deve-se à sua solubilidade no elastômero, massa molecular e ponto de fusão), a velocidade de vulcanização, a resistência requerida à fadiga e às condições de serviço. Frequentemente, misturas de aceleradores são usadas. Tipicamente, um acelerador do tipo benzotiazol é usado juntamente com pequenas quantidades de um do tipo ditiocarbamato (tiuram) ou amina. O efeito da combinação de dois tipos diferentes de aceleradores é sinérgico, ou seja, os aceleradores ativam-se e melhores velocidades de formação de ligações cruzadas são obtidas. Misturas de aceleradores do mesmo tipo geram resultados intermediários (DA COSTA *et al*., 2003).

Embora a evolução dos aceleradores e de outros aditivos fundamentais para o processo de vulcanização, seja com enxofre ou com outro agente de cura (peróxidos, óxidos metálicos e outros), esteja bem documentada na literatura, a vulcanização é um tema que está longe de ter sido esgotado. O assunto suscita interesse sobretudo pela investigação contínua das possíveis reações pelas quais os diferentes aditivos da composição (ativadores, aceleradores e agentes de cura) interagem e como tais interações afetam a rede de ligações cruzadas. Somado a isso, questões ambientais pressionam por mudanças nas formulações – um exemplo, é a redução ou substituição do óxido de zinco por sais orgânicos de zinco ou complexos de zinco, pois a liberação de Zn^{2+} a partir de artefatos de borracha é considerada muito tóxica para a vida aquática com efeitos de longa duração (DA COSTA *et al.*, 2003; IKEDA *et al.*, 2009; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016; MACIEJEWSKA *et al*., 2019).

Neste contexto, vários métodos são citados para a caracterização estrutural das composições vulcanizadas com enxofre e para a elucidação dos mecanismos de reação envolvidos. Um dos métodos mais efetivos, em termos da determinação de estruturas moleculares específicas, é a ressonância magnética nuclear de alta resolução no estado sólido (NMR). Avanços na instrumentação e nas técnicas experimentais permitem que as informações sobre as estruturas, previamente dispersas em espectros de ^{13}C NMR, sejam convertidas em dados sobre o tipo e a quantidade de estruturas reticuladas quimicamente – microestruturas na cadeia principal, composição de comonômeros e sequência, estruturas terminais, ramificações e estruturas anormais (estruturas cíclicas e isomerizadas), orientação da ligação, e as estruturas reticuladas das amostras. As estruturas podem ser identificadas com base nos deslocamentos químicos de carbonos quimicamente distinguíveis nos espectros (KOENIG, 1999).

1.1.3 Evolução histórica da vulcanização – Aceleradores

O agente de vulcanização em comum na maioria dos sistemas comerciais é o enxofre elementar cristalino, moído e com um conteúdo específico de óleo. O enxofre elementar consiste em moléculas cíclicas contendo oito átomos, S_8. A energia de ligação média S – S é, aproximadamente, 252 kJ/mol. Durante o processo de vulcanização, em presença de aceleradores e ativadores, o enxofre se decompõe em fragmentos, os quais reagem com os grupos funcionais dos elastômeros para formar as ligações cruzadas (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Os aceleradores são ingredientes essenciais em todos os sistemas de vulcanização. Eles aumentam a velocidade reacional e a densidade de reticulação através do aumento de rendimento na formação das ligações cruzadas com enxofre. Assim, o passo mais importante com relação à química da vulcanização ocorreu com a descoberta dos aceleradores orgânicos, fato ocorrido em 1900 (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

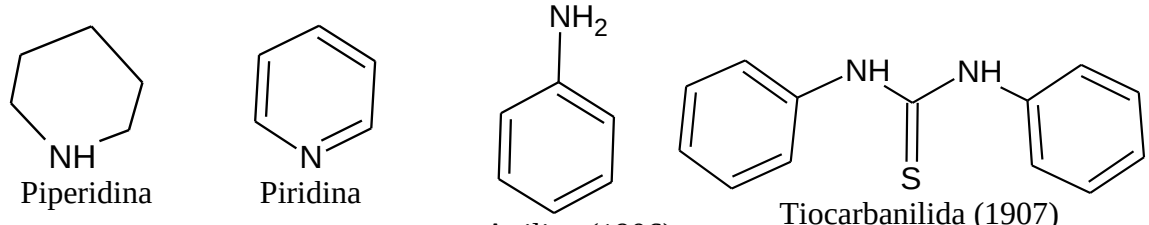
Além de aumentarem a velocidade de vulcanização, esses aditivos trouxeram muitas outras vantagens. O uso de aceleradores permitiu o emprego de temperaturas mais baixas e tempos de cura menores. Consequentemente, não houve mais a necessidade de submeter a borracha a condições drásticas e, desse modo, a possibilidade de degradação térmica e oxidativa foi minimizada. Além disso, o nível de enxofre pode ser reduzido e, ainda assim, sem prejuízo para as propriedades físicas do vulcanizado (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

O resultado foi a redução do afloramento de enxofre e a maior resistência ao envelhecimento. A possibilidade de reversão também foi reduzida. Vulcanizados transparentes ou coloridos puderam ser preparados. Negro de fumo e outras cargas foram incorporados na mistura para melhorar as propriedades físicas do produto, sem afetar drasticamente a velocidade da reação de cura. Por fim, a rede de ligações cruzadas derivada da vulcanização em presença de aceleradores orgânicos mostrou ser mais simples e com menos modificações do que a rede produzida somente com o enxofre, daí o processo ser chamado de eficiente (DA COSTA *et al.*, 2003).

Os aceleradores são exclusivamente compostos orgânicos contendo em sua maioria átomos de nitrogênio e enxofre nas moléculas. A primeira patente para aceleradores orgânicos foi desenvolvida pela firma alemã Bayer e cobria o uso de aminas alifáticas, cicloalifáticas e

heterocíclicas (Figura 5). Em comum com muitas importantes descobertas, os químicos William Wolfgang e Walter Oswald, testando bases orgânicas para possível ação antioxidante, observaram o efeito acelerador da piperidina. Eles perceberam que a adição de bases orgânicas fortes aumentava em muito a velocidade de vulcanização (DA COSTA *et al.*, 2003; JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Figura 5 - Primeiros compostos orgânicos usados como aceleradores em borrachas



Piperidina Piridina Anilina (1906) Tiocarbanilida (1907) (*N*,*N*'- difeniltioureia)

Fonte: Da Costa *et al*., 2003, modificado pelo Autor.

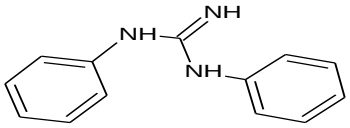
Convém ressaltar que, independentemente dos químicos alemães, Karl Oenslager da Diamond Rubber Co., já havia descoberto aceleradores orgânicos em 1906, mas publicou suas pesquisas somente depois da Primeira Guerra Mundial. Oenslager tinha inicialmente usado a anilina, mas, devido à toxicidade, substituiu-a pela tiocarbanilida e por outros compostos menos tóxicos (DA COSTA *et al.*, 2003; CTB, 2021).

Houve um grande avanço no campo dos aceleradores químicos após a Primeira Guerra Mundial. Em 1918 toma especial importância, pela grande rapidez que imprime nas vulcanizações, o sal de amônio do ácido ditiocarbâmico. Rapidez tão grande, que originava sérios problemas de pré-vulcanização. Em 1921 foi descoberto o efeito acelerador do mercaptobenzotiazol (MBT), descoberta atribuída aos italianos Bruno e Romani, e aos americanos Sebrell e Bedford. Posteriormente, foi descoberto o efeito acelerador do dissulfeto de 2,2'- dibenzotiazol (MBTS) e do respectivo sal de zinco (ZMBT) (DA COSTA *et al.*, 2003; CTB, 2021).

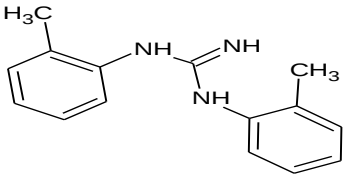
Quatro classes principais de aceleradores foram desenvolvidas e ainda hoje são largamente usadas – Figuras 6 e 7. Estas classes são: (1) os aceleradores baseados em **guanidinas**. Somente três tipos de aceleradores do tipo guanidina estão disponíveis comercialmente, dos quais o mais importante é a *N*,*N*'-difenilguanidina (DPG). Atualmente, as guanidinas são consideradas aceleradores lentos e são usadas principalmente como aceleradores secundários em conjunto com aceleradores primários; (2) os aceleradores muito rápidos denominados tiurans; (3) os aceleradores baseados em **sais metálicos e de amônio do**

ácido ditiocarbâmico, os quais são classificados como ultra-aceleradores e tornaram-se proeminentes em torno de 1918; e (4) os aceleradores rápidos baseados no **2-mercaptobenzotiazol**, os quais são, sem dúvida, a mais importante classe de aceleradores usados industrialmente. Os esforços para otimizar o aumento do tempo de pré-cura dos aceleradores do tipo tiazol levaram ao desenvolvimento, em 1932, de um importante subgrupo de aceleradores – as **sulfenamidas** (DA COSTA *et al.*, 2003; CTB, 2021). Os aceleradores orgânicos de vulcanização são geralmente classificados pela família química a que pertencem, pelo seu efeito acelerador da vulcanização, ou ainda pelas suas características ácidas, neutras ou alcalinas. Atualmente, CTB (2021) apresenta como famílias químicas de aceleradores: os aceleradores aldeído-aminas, as guanidinas, os ditiocarbamatos, as sulfenamidas, as sulfenimidas, os tiazóis, as tioureias, os tiurans, os ditiofosfatos e os xantatos.

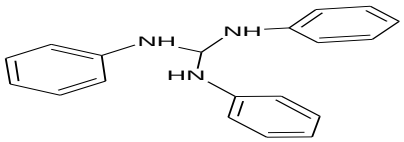
Figura 6 - Algumas estruturas dos aceleradores orgânicos desenvolvidos após a Primeira Guerra Mundial.



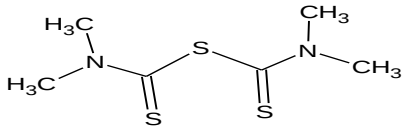
N,*N*'-difenilguanidina (DPG)



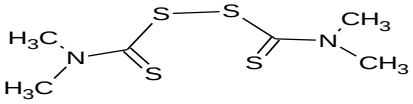
N,*N*'-di-*o*-toluilguanidina (DOTG)



Trifenilguanidina (TPG)



Monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM)

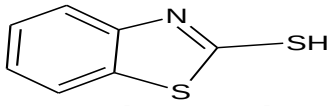


Dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD)

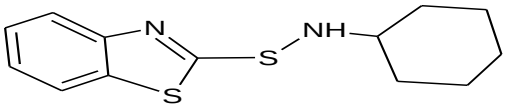
Nota: aceleradores do tipo guanidina: DPG, TPG e DOTG. Aceleradores do tipo tiuram: TMTM e TMTD

Fonte: Da Costa *et al.*, 2003.

Figura 7 - Alguns aceleradores do tipo tiazol e sulfenamida: MBT e CBS



2-mercaptobenzotiazol (MBT)



N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS)

Fonte: Da Costa *et al.*, 2003, modificado pelo Autor, 2021.

1.1.4 Sulfenamidas

A atividade dos aceleradores depende do tipo de borracha a ser vulcanizada, da composição escolhida para a mistura e das condições de vulcanização. O acelerador mais efetivo é aquele que é adicionado em menor quantidade à formulação, em conjunto com a menor quantidade de enxofre, e consegue produzir vulcanizados com propriedades otimizadas. Em relação as propriedades de processamento e toxicidade dos produtos da reação, as classes dos tiazóis e sulfenamidas são favorecidas (JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

Os primeiros aceleradores de ação retardada, 2-mercaptobenzotiazol (MBT) e dissulfeto de dibenzotiazil (MBTS), foram introduzidos em 1921. A introdução das sulfenamidas como, por exemplo, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) e N-*tert*-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), ocorreu em 1937. Entre as sulfenamidas, CBS é provavelmente a mais largamente empregada (JOSEPH *et al.*, 2015; KRUŽELÁK *et al.*, 2016).

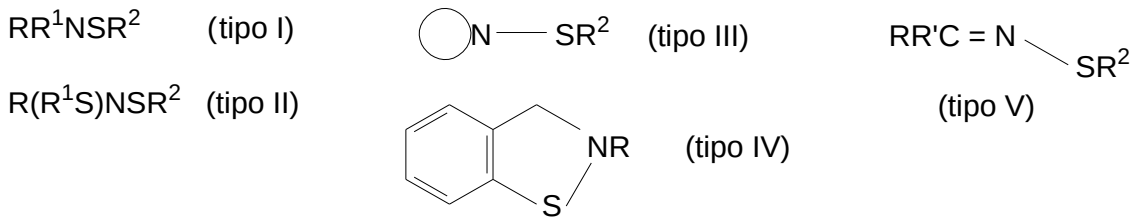
No papel de aceleradores orgânicos em composições elastoméricas, este grupo é caracterizado por um início retardado da vulcanização, ou seja, apresentam longos períodos de pré-vulcanização (*scorch time*). Porém, uma vez iniciada a sequência de reações do processo, a reticulação ocorre de forma muito rápida. Possuem também bons patamares de vulcanização, ou seja, eficiência no grau de ligações cruzadas alcançado refletida nos valores de torque máximo (M_h). São particularmente recomendados para o fabrico de pneus e de materiais para recauchutagem, além de artefatos técnicos que vão estar sujeitos a ações de natureza dinâmica (solicitações cíclicas) (CTB, 2021).

Quimicamente, as sulfenamidas são compostos que contêm o nitrogênio trivalente ligando ao átomo de enxofre divalente. Formalmente são derivadas de ácidos sulfênicos, RSOH, da mesma maneira que as sulfinamidas são derivadas dos ácidos sulfínicos, RSO_2H, e sulfonamidas são derivadas de ácidos sulfônicos, RSO_3H. Além das aplicações industriais, o interesse da comunidade química nas sulfenamidas é voltado para a utilidade como reagentes de síntese e para as interessantes propriedades estereoquímicas (CRAINE e RABAN, 1989).

As sulfenamidas e seus derivados existem em uma variedade de estruturas. A nomenclatura desses compostos não é completamente sistematizada. Compostos do tipo I a III (ver Figura 8) são referenciados no *Chemical Abstracts* como sulfenamidas. Tais compostos também têm sido mencionados como tiohidroxilaminas, ainda que tal nomenclatura seja menos comum. Em sulfenamidas do tipo I, R e R^1 podem ser H, alquila, arila, acila, ou X,

onde X é um heteroátomo; e, R^2 pode ser alquila, arila, acila, ou X. Sulfenamidas cíclicas, tipo III, onde o nitrogênio é parte de um anel alifático ou aromático, também são conhecidas. Sulfenamidas nas quais R^2 é um haleto são classificadas como haletos de sulfenila. Sulfenamidas do tipo I nas quais R^2 é OR ou NR_2 podem ser consideradas como *S*-amino derivados de ésteres de sulfenatos e sulfenamidas, respectivamente. Sulfenamidas nas quais R^2 é NR_2, SNR_2, ou $SSNR_2$, foram denominados por sulfetos de bisamina, dissulfetos de bisamina e trissulfetos de bisamina, respectivamente (CRAINE e RABAN, 1989).

Figura 8 - Estruturas gerais dos compostos químicos considerados como sulfenamidas



Fonte: Craine e Raban, 1989, modificado pelo Autor, 2021.

Compostos do tipo II são chamados de dissulfenamidas, bis(arilsulfen)imidas, N,N'-dissulfenilaminas, e ocasionalmente *N*-(alquil ou ariltio)sulfenamidas. Craine e Raban (1989) utilizam o termo dissulfenilaminas.

Numerosas sulfenamidas são conhecidas como derivados de outras classes de compostos orgânicos. Nos compostos do tipo I, onde R e R^1 são ambos grupos acila, assim como em compostos do tipo III onde o anel carrega dois grupos acila ligados ao nitrogênio, as substâncias são *N*-(alquiltio)imidas ou *N*-(ariltio)imidas. Logo, as sulfenamidas derivadas da ftalimida e succinimidas são denominadas por *N*-tioftalimidas e *N*-tiosuccinimidas. Sulfenamidas cíclicas do tipo IV são corretamente definidas como derivados de benzisotiazóis. Finalmente, compostos do tipo V são mais comumente referenciados como sulfeniminas. Eles também podem ser considerados como *N*-alquilidenossulfenamidas (CRAINE e RABAN, 1989).

Muitas rotas foram desenvolvidas ao longo dos anos para a síntese das sulfenamidas. A maioria desses métodos pode ser categorizada de acordo com o estado de oxidação do enxofre presente na espécie reagente: (1) Uso de reagentes RSX, onde X = Cl, Br, OR, NR_2, SO_2Ar, SCN; (2) Uso de dissulfetos, RSSR, onde o estado de oxidação do enxofre é mais baixo em uma unidade; e, (3) uso de tióis, RSH, nos quais o estado de oxidação do enxofre é inferior em duas unidades (CRAINE e RABAN, 1989).

1.2 **Modelagem Molecular**

Um modelo é uma simplificada descrição de um sistema ou processo e é, frequentemente, representado em termos matemáticos, o que facilita cálculos e predições. A denominada modelagem molecular (MM) compreende um número de ferramentas, recursos computacionais e recursos teóricos que têm por finalidade entender e predizer as propriedades de um dado sistema (SCOTTI, 2006; RIBEIRO, 2011).

Um conjunto de técnicas computacionais, baseadas em métodos da química teórica e em dados experimentais, permite que MM, no caso de uma molécula, analise as propriedades estruturais, os estados de transição, as características termodinâmicas, os equilíbrios de reação, entre outras particularidades. Esses procedimentos são amplamente utilizados com o efeito de simular o comportamento a ser exibido, desde átomos isolados até biomacromoléculas, com o objetivo de adquirir um entendimento mais preciso de processos, tais como (SCOTTI, 2006; RIBEIRO, 2011):

- Movimento molecular
- Transições de fase
- Mudanças conformacionais
- Fenômenos termodinâmicos
- Efeitos quânticos etc.

A utilização da MM proporciona um melhor entendimento a nível molecular dos mecanismos de ação das moléculas e a estrutura de moléculas pode ser calculada usando-se pacotes de “programas” comerciais. A validade dos cálculos, contudo, necessita ser monitorada com a ajuda de experimentos. Umas das representações mais objetivas da estrutura eletrônica é obtida por meio da espectroscopia fotoeletrônica – o espectro fotoeletrônico observa a energia de ionização de elétrons de diferentes orbitais moleculares e oferece um retrato das energias dos orbitais (SCOTTI, 2006; RIBEIRO, 2011).

1.2.1 Distribuição de elétrons em um átomo

Compreender a estrutura do átomo tem sido um desafio fundamental ao longo dos séculos. Embora os filósofos gregos Demócrito (460-370 a.C.) e Epicuro (341-270 a.C.) tenham apresentado visões da natureza que incluíam átomos, muitos séculos se passaram antes que estudos experimentais pudessem estabelecer as relações quantitativas necessárias para fundamentar uma teoria atômica coerente (MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

Após as tabelas periódicas de Mendeleev e Meyer serem propostas, avanços experimentais ocorreram rapidamente. Descobertas paralelas nos espectros atômicos mostraram que cada elemento emite luz de energias específicas quando excitado por uma descarga elétrica ou pelo calor. Em 1885, Balmer mostrou que as energias da luz visível emitidas pelo átomo de hidrogênio são dadas pela Equação 1 (MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

$$E = R_H \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_H^2}\right) \quad (1)$$

Onde: n_H = inteiro, com $n_H > 2$; R_H = constante de Rydberg para o hidrogênio = 1,097 x 10^7 m^{-1} = 2,179 x 10^{-18} J = 13,61 eV. Além disso, a energia da luz emitida está relacionada com o comprimento de onda, frequência e número de ondas da luz, como determinado pela Equação 2 (MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (2)$$

Onde: h = constante de Planck = 6,626 x 10^{-34} J.s; ν = frequência da luz, em s^{-1}; c = velocidade da luz = 2,998 x 10^8 $m.s^{-1}$; λ = comprimento de onda da luz, frequentemente em nm; e, $\bar{\nu}$ = número de ondas da luz, geralmente em cm^{-1}.

Além da emissão da luz visível, conforme descrito pela equação de Balmer, emissões infravermelhas e ultravioletas também foram descobertas no espectro do átomo de hidrogênio. As energias destas emissões podem ser descritas, substituindo-se 2^2 por inteiros n_i^2 na equação original de Balmer, com a condição de que $n_l < n_h$ (l para nível mais baixo, h para nível superior). Essas quantidades, n, são chamadas de **números quânticos**. A origem dessa energia era desconhecida até surgir a teoria quântica do átomo de Niels Bohr, publicada primeiramente em 1913 e refinada na década seguinte (MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

Esta teoria considera que os elétrons estão em contínuo movimento. Como tudo que se move, os elétrons têm energia cinética, que repele à forca atrativa da carga positiva dos prótons; do contrário, puxariam a carga negativa do elétron para dentro do núcleo. Os elétrons se movem em órbita circular estável em torno do núcleo carregado positivamente, sem absorção ou emissão de energia. No entanto, os elétrons podem absorver luz de certas energias específicas ficando excitados e dirigindo-se para órbitas de maior energia; eles também podem emitir luz com energias específicas e cair para órbitas de energia menor (MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

Quando aplicada ao átomo de hidrogênio, a teoria de Bohr funcionava bem; no entanto, teoria falhava quando átomos com dois ou mais elétrons eram considerados. Modificações como órbitas elípticas em vez de circulares foram introduzidas sem sucesso nas tentativas de ajustar os dados à teoria de Bohr. Em 1924, entretanto, um físico francês chamado Louis de Broglie mostrou que os elétrons também tinham propriedades como as ondas. Fez isso combinando a fórmula desenvolvida por Einstein, que relaciona massa a energia, com a fórmula desenvolvida por Planck, que relaciona frequência a energia. A verificação de que os elétrons tinham propriedades de ondas estimulou os físicos a sugerir um conceito matemático conhecido como **mecânica quântica** (BRUICE, 2006 *a*; MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

Como a estrutura eletrônica dos átomos deve ser expressa em termos da mecânica quântica, necessitamos revisar alguns conceitos e terminologia. O conceito fundamental da mecânica quântica é que *a matéria possui propriedades típica de uma onda*. Esse atributo não é normalmente evidente em objetos macroscópicos, mas ele domina a natureza das partículas subatômicas, como o elétron. Assim, o elétron é descrito por uma **função de onda**, ψ (a letra grga "psi"), que é uma função matemática das coordenadas de posição x, y e z e do tempo, t. Interpretamos a função de onda usando a interpretação de Born, na qual a probabilidade de encontrar a partícula em uma região infinitesimal do espaço é proporcional ao quadrado da função de onda, ψ^2. Mais precisamente ψ^2 é uma **densidade de probabilidade**[2]. De acordo com essa interpretação, há uma alta possibilidade de encontrar uma partícula onde ψ^2 é grande, e a partícula não será encontrada onde ψ^2 é zero (SHRIVER e ATKINS, 2003 *a*; ATKINS *et al*., 2018).

A função de onda para uma partícula é encontrada resolvendo-se a **equação de Schrödinger**[3], uma equação diferencial parcial proposta por Erwin Schrödinger em 1926. Quando esta equação é resolvida para uma partícula livre, descobre-se que não há restrição em energia; assim, ela pode existir em todas as energias possíveis. Em contraste, quando a equação é resolvida para uma partícula que está confinada a uma região pequena do espaço ou está ligada a um centro atrativo (igual a um elétron em um átomo), soluções aceitáveis podem ser obtidas somente para determinadas energias. Falamos de energia como sendo **quantizada**, significando que está confinada a valores discretos. As soluções discretas das equações

[2]A probabilidade não tem unidades e está entre 0 (certamente não está ali) e 1 (certamente está ali); a densidade de probabilidade tem as dimensões de 1/volume. Assim, para transformar a densidade de probabilidade em probabilidade, basta multiplicar pelo volume da região em estudo. Fonte: ATKINS *et al.*, 2018

[3]Na notação mais simples, a equação é $\mathbf{H\Psi = E\Psi}$, onde: H = operador hamiltoniano; E = energia do elétron; e, Ψ = função de onda. Fonte: MIESSLER *et al*., 2014 *a*).

tridimensionais de Schrödinger são chamadas **funções de onda** ou **orbitais**[4]. Elas nos revelam a *energia* de um elétron e a *região do espaço* em torno do núcleo onde é mais provável se encontrar um elétron (SHRIVER e ATKINS, 2003 *a*; BRUICE, 2006 *a*).

De acordo com a mecânica quântica, o elétron em um átomo pode ser encontrado nas camadas concêntricas que rodeiam os núcleos. A primeira camada é a mais próxima do núcleo. A segunda fica longe do núcleo, e mais longe ficam a terceira camada e as de números maiores. Cada camada contém subcamadas conhecidas como **orbitais atômicos**[5]. Cada orbital atômico tem forma e energia características e ocupa uma região característica no espaço, que é prevista pela equação de Schrödinger. Um ponto importante de se lembrar e que *quanto mais perto o orbital atômico está do núcleo, menor é sua energia* (BRUICE, 2006 *a*).

A primeira camada consiste apenas em um orbital atômico, *s*; a segunda camada é formada pelos orbitais atômicos *s* e *p*; a terceira é composta dos orbitais atômicos *s*, *p* e *d*; e, a quarta e outras camadas maiores são formadas dos orbitais atômicos *s, p, d* e *f* (BRUICE, 2006 *a*).

Cada camada contém um orbital atômico *s*. A segunda e as camadas maiores – em adição aos seus orbitais *s* – contêm cada três orbitais atômicos *p* degenerados. **Orbitais degenerados** são os que têm a mesma energia. A terceira e quarta camadas – em adição aos seus orbitais atômicos *s* e *p* – também contêm cinco orbitais atômicos *d* degenerados; e, a quarta e camadas maiores contêm sete orbitais atômicos *f* degenerados. Como podem coexistir no máximo dois elétrons em um orbital atômico (princípio da exclusão de Pauli), a primeira camada, com apenas um orbital atômico, não pode conter mais que dois elétrons. A segunda camada, com quatro orbitais atômicos – um *s* e três *p* – pode ter um total de oito elétrons. Dezoito elétrons podem habitar os nove orbitais atômicos – um *s*, três *p* e cinco *d* – da terceira camada; e, 32 elétrons podem ocupar os 16 orbitais atômicos da quarta camada (BRUICE, 2006 *a*).

A **configuração eletrônica no estado fundamental** de um átomo descreve o orbital ocupado pelos seus elétrons quando eles estão em orbitais disponíveis com menor energia. Se energia é dada ao átomo no estado fundamental, um ou mais elétrons podem passar para

[4]Quando a equação de Schrödinger é resolvida para um átomo tridimensional, observa-se que são necessários *três* números quânticos *n* (associado ao *tamanho* e à *energia* do orbital), *l* (associado a sua *forma*) e m_l (associado com sua *orientação* espacial). Um quarto número quântico, m_s, resultado de correções relativísticas para a equação de Schrödinger, conclui a descrição, representando o momento magnético do elétron. Fonte: MIESSLER *et al*., 2014 *a*; ATKINS *et al*., 2018.

[5]As funções de onda dos elétrons nos átomos são chamadas de orbitais atômicos. O nome foi escolhido para sugerir alguma coisa menos definida do que uma "órbita" de um elétron em torno de um núcleo e para levar em conta a natureza de onda do elétron. Fonte: ATKINS *et al*., 2018.

orbitais de maior energia. O átomo poderá estar em uma **configuração eletrônica no estado excitado**. Os princípios a seguir são usados para determinar que orbitais os elétrons ocupam (BRUICE, 2006 *a*).

1. O **princípio aufbau** (*aufbau* é o termo alemão para "construção") nos diz que a primeira coisa que precisamos saber para conseguirmos determinar os elétrons para os vários orbitais atômicos. De acordo com esse princípio, um elétron sempre vai para um orbital disponível de menor energia.
2. O **princípio da exclusão de Pauli** estipula que (a) não mais que dois elétrons podem ocupar cada orbital, e (b) os dois elétrons têm que ter spins opostos. Isso é chamado de princípio de exclusão porque determina que somente assim alguns elétrons podem ocupar toda a camada particular.
3. A **regra de Hund** determina que, quando há orbitais degenerados – dois ou mais orbitais de com a mesma energia - , um elétron vai ocupar um orbital vazio antes de ser emparelhado com outro elétron. Dessa maneira, a repulsão dos elétrons é minimizada.

1.2.2 A Teoria do Orbital Molecular (OM)

A teoria do orbital molecular (OM) combina a tendência dos átomos em completar o octeto pelo compartilhamento de elétrons (modelo de Lewis) com suas propriedades de onda, designando os elétrons para um volume do espaço chamado orbital. De acordo com a teoria do OM, ligações covalentes resultam da combinação de orbitais atômicos para formar orbitais moleculares – que pertencem a toda molécula em vez de a um simples átomo. Como um orbital atômico descreve o volume no espaço em torno do núcleo de um átomo onde um elétron pode provavelmente ser encontrado, um orbital molecular descreve o volume no espaço em torno da molécula onde um elétron pode ser encontrado. Como os orbitais atômicos, orbitais moleculares têm tamanhos, formas e energias específicas (BRUICE, 2006 *a*).

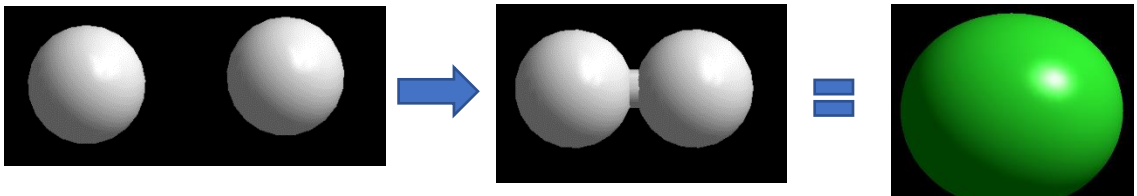
Assim como para os orbitais atômicos, as equações de Schrödinger podem ser escritas para elétrons em moléculas. Soluções aproximadas para essas equações moleculares de Schrödinger podem ser construídas a partir de combinações lineares de orbitais atômicos (CLOA), as somas e as subtrações das funções de onda atômicas. Para moléculas diatômicas como H_2, tais funções de onda tem a forma da Equação 3.

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \quad (3)$$

Onde: ψ é a função de onda molecular; ψ_a e ψ_b são as funções de onda para os átomos *a* e *b*; e, c_a e c_b são coeficientes ajustáveis que quantificam a contribuição de cada orbital atômico para o orbital molecular. Os coeficientes podem ser iguais ou desiguais, positivos ou negativos, dependendo dos orbitais individuais e de suas energias (MIESSLER *et al*., 2014 *b*).

Para uma melhor compreensão da teoria do OM, vamos apresentar um caso simples – a ligação na molécula de hidrogênio (H_2). Quando o orbital atômico 1*s* de um átomo de hidrogênio aproxima-se do orbital 1*s* do segundo átomo de hidrogênio, eles começam a se sobrepor. Uma vez que orbitais atômicos se movem para ficar mais perto, a quantidade de sobreposição aumenta até que os orbitais se combinem para formar um orbital molecular. A ligação covalente que é formada com a sobreposição de dois orbitais atômicos *s* é chamada **ligação sigma** (σ). Uma ligação σ é cilindricamente simétrica – os elétrons são simetricamente distribuídos ao redor de uma linha imaginária conectando o centro dos átomos unidos pela ligação – ver Figura 9 (BRUICE, 2006 a).

Figura 9 - Representação esquemática da ligação entre dois átomos de hidrogênio pela teoria do orbital molecular, para formação da substância H2 pela teoria do OM



Fonte: O Autor, 2021.

Durante a formação da ligação, energia é liberada quando os dois orbitais começam a se sobrepor, porque o elétron em cada átomo não é apenas atraído pelo seu próprio núcleo, mas também pela carga positiva do núcleo do outro átomo. Desse modo, a atração da carga negativa dos elétrons pela carga positiva do núcleo é o que mantém os átomos unidos. Quanto mais os orbitais se sobrepõem, mais a energia diminui, até que os átomos fiquem tão próximos um do outro que suas cargas positivas no núcleo comecem a se repelir. A repulsão causa um grande acréscimo de energia. A estabilidade máxima (isto é, energia mínima) é alcançada quando os núcleos estão a certa distância um do outro. Tal distância é

comprimento da ligação da nova ligação covalente. O comprimento da ligação H – H é 0,74 Å. Energia é liberada quando uma ligação covalente se forma. Quando a ligação H – H se forma, 104 kcal/mol (ou 435 kJ/mol) de energia é liberada. Quebrar a ligação requer precisamente a mesma quantidade de energia. Assim, a **força da ligação** – também chamada **energia de dissociação da ligação** – é a energia necessária para quebrar uma ligação, ou a energia liberada quando uma ligação é formada. Toda ligação covalente tem comprimento e força característicos (BRUICE, 2006 *a*).

Desta forma, três condições são essenciais para a sobreposição levar à ligação. Em primeiro lugar, a simetria dos orbitais deve ser tal que as regiões com o mesmo sinal de ψ se sobreponham. Em segundo lugar, as energias orbitais atômicas devem ser semelhantes. Quando as energias diferem muito, a variação na energia eletrônica durante a formação dos orbitais moleculares é pequena e a redução líquida da energia dos elétrons é muito pequena para uma ligação significativa. Em terceiro lugar, a distância entre os átomos deve ser suficientemente pequena para proporcionar sobreposição dos orbitais, mas não tão pequena a ponto de as forças repulsivas de outros elétrons ou núcleos interferirem. Quando essas três condições são satisfeitas, a energia total dos elétrons nos orbitais moleculares ocupados é mais baixa do que a energia total dos elétrons nos orbitais atômicos originais, e a molécula resultante tem uma energia total mais baixa do que a dos átomos separados (MIESSLER *et al*., 2014 *b*).

Os orbitais são conservados – o número de orbitais moleculares formados precisa ser igual ao número de orbitais atômicos combinados. Descrevendo a formação de uma ligação H – H, entretanto, combinamos dois orbitais atômicos para formar um orbital molecular. Onde está o outro orbital molecular? Ele está presente, mas não contém elétrons (BRUICE, 2006 *a*).

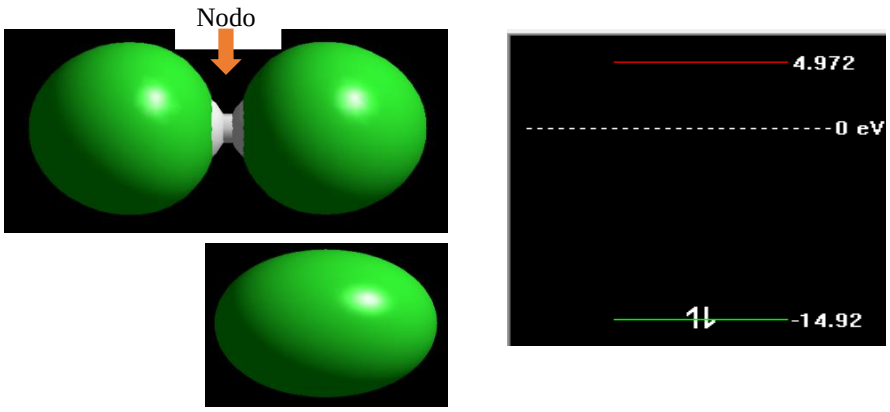
Orbitais atômicos podem se combinar de duas maneiras diferentes: construtiva e destrutivamente. Eles podem combinar construindo, de maneira aditiva, como duas ondas luminosas ou ondas sonoras podem reforçar uma à outra. Este é chamado **orbital molecular ligante** σ (sigma). Orbitais atômicos também podem se combinar de maneira destrutiva, cancelando um ao outro. O cancelamento é similar ao escuro causado quando duas ondas luminosas se cancelam uma à outra ou ao silêncio que ocorre quando duas ondas sonoras cancelam uma à outra. Este tipo de interação destrutiva é chamado **orbital molecular antiligante** σ^*. Um orbital antiligante é indicado por um asterisco (*) (BRUICE, 2006 *a*).

O orbital molecular ligante σ e o orbital molecular antiligante σ^* são mostrados no diagrama molecular da Figura 10. Em um diagrama OM, as energias são representadas como

linhas horizontais: a linha abaixo é o nível de menor energia; a linha acima, de maior energia. Observamos que qualquer elétron no orbital ligante será mais facilmente encontrado entre os núcleos. Esse aumento de densidade eletrônica entre os núcleos é o que mantém os átomos unidos. Como há um **nodo** entre os núcleos no orbital antiligante, quaisquer elétrons que estão naquele orbital são mais facilmente encontrados em qualquer lugar, exceto entre os núcleos; então, um núcleo está mais exposto ao outro e estes serão forçados a se separar pela repulsão eletrostática. Sendo assim, elétrons que ocupam tal orbital prejudicam, mais do que ajudam, a formação de uma ligação entre os átomos (BRUICE, 2006 *a*).

Depois que o diagrama OM é construído, os elétrons são designados aos orbitais moleculares. O princípio de exclusão de Pauli, que se aplicam aos elétrons nos orbitais atômicos, também se aplicam aos orbitais moleculares: elétrons sempre ocupam orbitais disponíveis com menor energia, e não mais que dois elétrons podem ocupar um orbital molecular. Desse modo, os dois elétrons da ligação H – H ocupam o orbital molecular ligante de menor energia (ver Figura 10), onde são atraídos por ambos os núcleos carregados positivamente. É a atração eletrostática que dá à ligação covalente sua força. Por essa razão, quanto mais sobrepostos os orbitais atômicos, mais forte é a ligação covalente. A ligação covalente mais forte é formada pelos elétrons que ocupam os orbitais moleculares com menor energia (BRUICE, 2006 *a*).

Figura 10 - Representação dos orbitais moleculares ligante σ e antiligante σ* para a molécula de H2.



Nota: As linhas horizontais indicam as energias. Antes da formação da ligação covalente, cada elétron está em um orbital atômico. Depois da formação da ligação
Fonte: O Autor, 2021.

O átomo de hidrogênio é o sistema atômico mais simples para aplicar a mecânica quântica. No entanto, ele fornece importantes informações que podem ser utilizadas para fazer algumas aproximações para os outros elementos da tabela periódica, pois a solução exata da

equação de Schrödinger para um átomo com *N* elétrons deveria ser uma função das *3N* coordenadas de todos os elétrons. Não há esperança de encontrar as fórmulas exatas para tais funções complicadas. Para a maior parte da química inorgânica contamos com a **aproximação orbital**, na qual cada elétron ocupa um orbital atômico que se assemelha àqueles encontrados para os átomos hidrogenoides[6] (SHRIVER e ATKINS, 2003 *a*; TRSIC e PINTO, 2009).

Seguindo o descrito no parágrafo anterior, a complexidade da abordagem da teoria do OM é igualmente crescente, pois *N* orbitais atômicos combinam-se para dar *N* orbitais moleculares. Somado a isso, os orbitais moleculares de moléculas diatômicas heteronucleares diferem daqueles encontrados em moléculas diatômicas homonucleares, em relação a ter contribuições desiguais para cada orbital atômico. O elemento mais eletronegativo apresenta uma contribuição maior aos orbitais ligantes, enquanto o elemento menos eletronegativo apresenta maior contribuição aos orbitais antiligantes. Um exemplo da complexidade é uma molécula poliatômica como o benzeno, C_6H_6, o modelo dos compostos aromáticos, a qual seria descrita pela contribuição dos 30 orbitais C2s, C2p e H1s aos orbitais moleculares que se espalham sobre todos os 12 átomos (seis de C e seis de H) (SHRIVER e ATKINS, 2003 *a*; TRSIC e PINTO, 2009; ATKINS *et al*., 2018).

Com o aumento da complexidade dos cálculos para átomos multieletrônicos e, sobretudo, para as moléculas poliatômicas, Born e Oppenheimer propuseram que os movimentos dos núcleos e dos elétrons podiam ser separados com o intuito de simplificar a equação de Schrödinger para o estudo de moléculas. Visto que as ordens da magnitude de suas cargas são as mesmas e, além disso, a massa do elétron é ínfima em relação à do núcleo (por um fator de aproximadamente 1800), a velocidade do elétron é muito maior que a do núcleo. Com isso, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, esta aproximação considera o núcleo fixo para obter a equação de Schrödinger para o movimento eletrônico de uma molécula (TRSIC e PINTO, 2009).

Além da aproximação de Born-Oppenheimer, foram desenvolvidos diferentes métodos de cálculo, assim como abordagem matemáticas específicas, para a resolução aproximada da equação de Schrödinger e a consequente descrição de moléculas. Uma vez que a descrição minuciosa de tais métodos foge ao escopo desta Dissertação, comentamos de forma sucinta os métodos existentes nos parágrafos a seguir.

---

[6]Os átomos hidrogenoides são átomos formados por um núcleo e um só elétron. Se chamam assim porque seu comportamento químico é similar ao do hidrogênio. Um "átomo multieletrônico" é um átomo com mais de um elétron como, por exemplo, o He, o qual com dois elétrons é tecnicamente um átomo multieletrônico. Fonte: [a]SHRIVER e ATKINS, 2003.

Existem muitas opções quanto ao método de cálculo a ser aplicado em uma determinada estratégia de modelagem molecular. Estes métodos basicamente diferem quanto à natureza do campo de força, ou seja, do conjunto de funções de energia e parâmetros numéricos associados. Os campos podem ser totalmente empíricos, como os utilizados em mecânica molecular, ou, no outro extremo, puramente teóricos (métodos *ab initio*), passando pelos chamados métodos semiempíricos. A aplicação de um ou outro método é determinada pelo compromisso entre tempo e precisão dos resultados e pela complexidade do sistema a ser analisado (BARREIRO *et al*., 1997).

- **Mecânica molecular**

Os métodos da mecânica molecular (*molecular mechanics*) são também conhecidos como métodos de campo de força. Estes métodos não são baseados na Mecânica Quântica, já que não utilizam seus princípios, ou melhor, não empregam em sua metodologia as funções de onda, nem o operador hamiltoniano ou as aproximações para tentar resolver a equação de Schrödinger (TRSIC e PINTO, 2009).

A mecânica molecular é fundamentada na mecânica clássica seguindo, por exemplo, leis como a de Newton e de Hooke para descrever um modelo molecular. De modo geral, consideram simplesmente que uma molécula é um conjunto de átomos unidos por ligações químicas, sem considerar os elétrons explicitamente. Nestes métodos, os campos de força, que são um conjunto de parâmetros (experimentais e/ou teóricos), são empregados para obter a geometria e a energia da molécula (TRSIC e PINTO, 2009).

Os métodos da mecânica molecular podem ser divididos em determinísticos (por exemplo de dinâmica molecular), estocásticos (por exemplo, o método de Monte Carlo) e métodos intermediários (por exemplo, a dinâmica Browniana). Esses métodos geralmente são utilizados para simulações relativamente grandes, interações com solventes ou simplesmente para minimizar a energia de moléculas e construir, a partir deste resultado, uma matriz inicial com informações sobre a molécula que posteriormente poderá ser utilizada em cálculos com maior rigor teórico (TRSIC e PINTO, 2009).

De acordo com Barreiro *et al*. (1997), o método da mecânica molecular baseia-se na visão clássica da estrutura molecular como um conjunto de esferas unidas por molas com constantes de força características. O campo de forças neste caso é constituído pelo somatório de termos de energia relacionados às posições de equilíbrio do sistema (distâncias de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros, distâncias de van der Waals, ligações hidrogênio, interações eletrostáticas etc.) às quais podem ser associadas penalidades energéticas para seu afastamento, isto é, as constantes de força das “molas”. Em geral, estas constantes de força

são avaliadas por meio de dados espectroscópicos. A principal vantagem da mecânica molecular é a rapidez na avaliação de sistemas moleculares complexos.

Os pacotes de programas de mecânica molecular (AMBER, CHARM, DISCOVER, MM2/MMP2, PCMODEL-MMX, SYBIL etc.) utilizam diferentes funções de energia potencial para representar a energia interna de uma molécula. Outros exemplos são o campo de força MM2, muito utilizado para moléculas de baixa massa molecular, desenvolvido por Allinger e o campo de força MMX, contido no programa PCMODEL, sendo derivado do campo MM2, acrescido de rotinas π-VESCF (*Valence Electron Self-Consistent Field*) para cálculos de sistemas π (BARREIRO *et al*., 1997).

- **Métodos semiempíricos**

Os métodos semiempíricos tiveram como ponto de partida o método de Hückel, o qual foi desenvolvido em 1930 para tentar explicar o comportamento peculiar de hidrocarbonetos aromáticos e insaturados. Estes métodos são assim denominados porque, nas suas formulações, além das constantes universais, há também parâmetros empíricos que foram introduzidos com o intuito de diminuir o tempo computacional. Os parâmetros empíricos não tornam os resultados muito discrepantes em relação aos resultados experimentais e, dessa forma, uma efetiva previsão qualitativa das propriedades moleculares pode ser feita (TRSIC e PINTO, 2009).

Os métodos semiempíricos, devido às aproximações introduzidas em suas implementações, são mais rápidos e conseguem calcular as propriedades de sistemas maiores do que os métodos *ab initio*. Estes métodos também têm evoluído gradativamente, visando reproduzir cada vez melhor as propriedades peculiares a cada sistema analisado. Dessa forma, atualmente é possível calcular as propriedades de grupos prostéticos de proteínas, frações finitas de polímeros, aglomerados iônicos, mecanismo de reação, dente outros sistemas, utilizando-se métodos de Química Quântica adequados à finalidade desejada (TRSIC e PINTO, 2009).

Barreiro *et al*. (1997) afirmam que os métodos semiempíricos são baseados no mesmo formalismo dos métodos *ab initio*, mas parte de seus parâmetros são ajustados a dados experimentais. A parametrização dos métodos semiempíricos com dados experimentais aumentou significativamente a acuracidade química e a velocidade dos métodos de orbitais moleculares. O sucesso desta abordagem é indicado por inúmeros estudos mostrando dados energéticos que variam na faixa de 1,0 kcal/mol dos dados experimentais. Os métodos semiempíricos mais comuns são AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3), contidos em pacotes como, por exemplo, AMPAC e MOPAC.

- **Métodos *ab initio***

Os métodos *ab initio* têm como objetivo central a obtenção de soluções para a equação de Schrödinger de sistemas estacionários. Neste caso, a solução exata não é trivial, é necessária a utilização de métodos aproximados. Dentre os mais populares usados nos dias de hoje está o Método de Hartree-Fock (HF). Além de ser capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o problema de muito elétrons dentro de um sistema, o método de HF tem como vantagem a de servir como ponto de partida para outros métodos como os métodos semiempíricos (RIBEIRO, 2011).

Os métodos de mecânica quântica permitem maior precisão nos resultados, além de fornecerem dados sobre a estrutura eletrônica, que não é considerada na mecânica molecular. Isto implica em um custo computacional (tempo de computação e capacidade de memória necessária) maior. Os pacotes de programas de métodos quânticos *ab initio* (CADPAC, GAMESS, GAUSSIAN, HONDO etc.) e semiempíricos (AMPAC, MOPAC etc.) são baseados no formalismo de orbitais moleculares com diferentes abordagens. Nos métodos *ab initio*, um modelo para uma função de onda particular é selecionado e os cálculos necessários são realizados sem simplificação. Em tais abordagens o erro está associado ao conjunto de bases selecionado e ao nível de tratamento da correlação eletrônica (BARREIRO *et al*., 1997).

1.2.3 Relação quantitativa entre estrutura química e atividade (QSAR)

O estudo das relações quantitativas entre a estrutura química e a atividade biológica ou alguma propriedade físico-química (QSAR/QSPR) é uma área de destaque na comunidade científica. Na área da físico-química, os estudos de QSPR são essenciais na predição de propriedades que são difíceis de serem medidas experimentalmente. Já na área de química medicinal teórica, a predição da atividade biológica de novos compostos usando relações matemáticas baseadas em propriedades estruturais, físico-químicas e conformacionais, é um campo de pesquisa extremamente ativo e promissor. Relações QSAR são úteis para entender e explicar o mecanismo de ação de fármacos em nível molecular e permite o projeto e o desenvolvimento de novos compostos com propriedades biológicas desejáveis (MARTINS e FERREIRA, 2013).

Um modelo quantitativo QSAR (ou QSPR) é representado por meio de uma equação matemática que relaciona as propriedades dos compostos investigados com suas atividades biológicas e que possui significância estatística. Essa equação deve não somente possuir um bom poder de predição, mas deve também ser validada mostrando-se robusta e não obtida ao

acaso. Existem diversos programas disponíveis na literatura que podem ser utilizados para gerar modelos QSAR (MARTINS e FERREIRA, 2013).

A partir das geometrias moleculares otimizadas, algumas das propriedades que podem ser calculadas pelo programa HyperChem 7 e que foram usadas nesta Dissertação serão descritas a seguir.

1.2.3.1 Área e volume das moléculas

De acordo com Scotti (2006), a superfície molecular representa a superfície ($Å^2$) necessária para o "probe" água interagir em 0,20 kcal/mol com a molécula alvo de soluto. Em HyperChem 7 (2002), o cálculo de grade (*grid calculation*) da área superficial disponível é considerado o mais acurado para uma série de raios atômicos.

O volume molecular é definido quando o "probe" água encontra a molécula de soluto e representa o volume ($Å^3$) de água deslocada (SCOTTI, 2006). Em HyperChem 7 (2002), o cálculo de volume é apresentado como muito similar ao cálculo da área. As rotinas de cálculo (algoritmos) para a estimativa tanto da área quanto do volume partir de esferas e caixas cúbicas, respectivamente, são descritas em Bodor *et al.* (1989).

1.2.3.2 log P

Considere dois líquidos imiscíveis A e B colocados em um mesmo recipiente. Haverá duas fases. Uma delas será formada majoritariamente por A, contendo pequena concentração de B, ou seja, essa fase será A saturado de B. A outra fase será B saturado de A. Ocorre que a concentração do componente minoritário de cada fase será muito baixa, pois os líquidos são imiscíveis – o que significa, de fato, que a solubilidade de um no outro não é necessariamente nula, mas muito pequena (USP, 2021 *a*).

Agora, imagine que uma substância X, que se dissolve tanto A quanto em B, seja adicionada ao sistema. Após o tempo necessário para atingir o equilíbrio, esse soluto estará distribuído nas duas fases. A grandeza definida por meio da seguinte relação de concentrações (Equação 4),

$$\mathbf{P} = \frac{[\mathbf{X}]_{\textbf{fase rica em A}}}{[\mathbf{X}]_{\textbf{fase rica em B}}} \qquad (4)$$

é denominada **coeficiente de partição** (coeficiente de distribuição ou, segundo a IUPAC, *relação de partição*) de X nos solventes A e B, e indica a tendência preferencial de X para se dissolver em uma fase ou em outra. O coeficiente de partição (P) permanece razoavelmente

constante desde que a quantidade de X adicionada seja pequena e, portanto, as soluções sejam diluídas (USP, 2021 *a*).

O log do coeficiente de partição (log P) pode ser determinado através da partição de um composto entre dois líquidos imiscíveis, sendo uma fase orgânica (*n*-octanol) e uma fase aquosa em um pH onde as moléculas encontram-se na forma neutra. Se log P = 0, então, P = 1 e, portanto, X tem a mesma afinidade por ambas as fases. Se log P < 0, então, P < 1 e a tendência de X é a de se dissolver preferencialmente na fase aquosa. Quanto menor log P, mais hidrofílico é X. Por outro lado, se log P > 0, então, P > 1 e a afinidade de X é maior pela fase orgânica. Quanto maior log P, mais hidrofóbico é X (USP, 2021 *a*).

Em HyperChem 7 (2002), o cálculo do log P é conduzido usando parâmetros atômicos derivados por GHOSE *et al*. (1988) e, posteriormente, estendidos por VISWANADHAN *et al*. (1989). De modo resumido, a fórmula para a estimativa do coeficiente de partição octanol-água é dada pela Equação 5 (GHOSE *et al*., 1998):

$$\mathbf{\log P_{ow}} = \sum \mathbf{n_i a_i} \qquad (5)$$

Onde: n_i é o número de átomos do tipo *i*; e, a_i é a contribuição do átomo do tipo *i* correspondente.

1.2.3.3 Polarizabilidade

Polarizabilidade (α) de um átomo é a sua habilidade de ser distorcido por um campo elétrico (tal como aquele do íon vizinho). Um átomo ou íon (mais geralmente, um ânion) é altamente polarizável se sua distribuição eletrônica pode ser prontamente distorcida, como no caso de um orbital atômico não-preenchido aproximar-se de orbitais preenchidos de energia mais alta. Isto é, a polarizabilidade é alta se a separação dos orbitais de fronteira for pequena e a polarizabilidade será baixa se a separação dos orbitais de fronteira for grande. Os orbitais de fronteira com pequena separação são encontrados tipicamente em átomos e íons grandes, *pesados*, tais como os átomos e íons dos metais alcalinos pesados e os halogênios mais pesados; assim, são os mais polarizáveis. Átomos pequenos, *leves*, tais como os átomos e íons próximos ao flúor, têm níveis de energia muito espaçados; assim, são os menos polarizáveis (SHRIVER e ATKINS, 2003 *a*).

Chang e Goldsby (2013 *a*) descrevem que, geralmente, quanto maior for o número de elétrons e mais difusa for a nuvem eletrônica do átomo ou molécula, maior é a sua polarizabilidade. A expressão *nuvem difusa* significa que a nuvem eletrônica está espalhada em um volume apreciável, de modo que os elétrons sejam menos atraídos pelo núcleo. Além

disso, massas molares maiores significam átomos maiores cujas distribuições eletrônicas são mais facilmente perturbadas, pois os elétrons mais externos estão menos ligados ao núcleo.

Lee (1999) avalia a polarizabilidade através da seguinte abordagem: Considere teoricamente a formação de uma ligação pela aproximação dos íons A^+ e B^- até a distância de equilíbrio. A ligação continuará sendo iônica ou ela tornar-se-á covalente? Ligações iônicas e covalentes são dois tipos extremos de ligação, e quase sempre as ligações formadas são de caráter intermediário. Isso pode ser explicado em termos da polarização (isto é, da deformação) dos íons.

O tipo de ligação que se forma entre A^+ e B^- depende do efeito que um íon exerce sobre o outro. O íon positivo atrai os elétrons do íon negativo e ao mesmo tempo repele o núcleo, distorcendo ou polarizando o íon negativo. O íon negativo também irá polarizar o íon positivo, mas como geralmente os ânions são grandes e os cátions pequenos, o efeito de um íon grande sobre um íon pequeno será muito menos pronunciado. Se o grau de polarização for pequeno, então, a ligação permanecerá essencialmente iônica. Se o grau de polarização for grande, os elétrons são atraídos do íon negativo em direção ao íon positivo. Isso provoca um aumento na concentração de elétrons entre os dois núcleos, fazendo com que a ligação apresente um grau apreciável de caráter covalente (LEE, 1999).

O grau de distorção provocado sobre os íons depende do poder que tem um íon de distorcer o outro (isto é, de seu poder polarizante) e, também, da suscetibilidade do referido íon à distorção (isto é, de sua polarizabilidade). Geralmente o poder polarizante aumenta à medida que os íons se tornam menores e sua carga positiva aumenta. A polarizabilidade de um íon negativo é maior que a de um íon positivo, porque os elétrons se encontram mais fracamente ligados ao núcleo por causa de sua menor carga nuclear efetiva. Íons negativos grandes são mais polarizáveis que íons negativos pequenos (LEE, 1999).

Fajans estabeleceu quatro regras que resumem os fatores que favorecem a polarização e, portanto, a covalência (LEE, 1999):

I. *Um íon positivo pequeno favorece a covalência*. Em íons pequenos, a carga positiva se concentra em uma pequena área. Por isso, o íon apresenta um elevado poder polarizante, muito propício para distorcer o íon negativo.
II. *Um íon negativo grande favorece a covalência*. Íons grandes são altamente polarizáveis, isto é, facilmente distorcidos pelo íon positivo, pois os elétrons externos são mais fortemente blindados pelas camadas preenchidas de elétrons, sentido uma carga nuclear menor.

III. *Cargas elevadas em ambos os íons favorece a covalência*. Isso se explica porque cargas elevadas implicam em um mais elevado grau de polarização.

IV. *A polarização e, portanto, a covalência, será favorecida se o íon positivo não tiver a configuração eletrônica de um gás nobre*. Exemplos de íons que não apresentam configuração de gás nobre incluem alguns poucos elementos representativos, tais como Tl^{+}, Pb^{2+} e Bi^{3+}, mais íons de metais de transição como Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{3+} e Cu^{+}, e alguns íons de metais lantanídeos, como Ce^{2+} e Eu^{2+}. Elétrons em uma configuração de gás nobre blindam mais eficientemente a carga nuclear. Assim, os íons sem a configuração de gás nobre apresentam cargas mais elevadas na superfície, sendo assim mais polarizantes.

A polarizabilidade (α) em meios isotrópicos é definida como a razão do momento dipolo induzido ($\vec{\rho}$) de um átomo para o campo elétrico ($\vec{E}$) que produz este momento de dipolo (Equação 6). Porém, a polarizabilidade é mais comumente descrita em termos de polarizabilidade volumétrica (α_v), conforme a Equação 7 (USP, 2021 *a*):

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{\vec{\rho}}{\vec{E}}} \tag{6}$$

$$\boldsymbol{\alpha_v = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \alpha} \tag{7}$$

Onde: ε_o = permissividade elétrica do vácuo. α_v é expressa em cm^3.

No programa HyperChem 7 (2002), a polarizabilidade é estimada a partir de um método aditivo apresentado por MILLER (1990). Os métodos empíricos para o cálculo da polarizabilidade molecular média, baseados em parâmetros de hibridização atômica, foram reexaminados e diferentes incrementos foram associados à diferentes tipos de átomos. Para uma variedade de moléculas orgânicas, as estimativas apresentam acurácia com os dados experimentais dentro de uma faixa de erro de 1% a 3%. Contudo, o método não distingue isômeros de qualquer tipo.

1.2.3.4 Outras propriedades determinadas

Com auxílio do HyperChem 7 (2002), após a otimização da geometria molecular, parâmetros termodinâmicos puderam ser estimados, tais como:

- A **entalpia padrão de formação** (ΔH_f^o): O ponto de referência "o" é equivalente ao "nível do mar", o que indica a pressão em 1 atm e a temperatura em 25°C. Por convenção, a entalpia padrão de formação de qualquer elemento na sua forma mais estável é zero, ao passo que a entalpia padrão de um composto é definida como a

transferência de calor que resulta quando 1 mol do composto é formado a partir de seus elementos. A importância das entalpias padrão de formação é que, uma vez conhecidos os seus valores, podemos calcular a **entalpia padrão de reação**, ΔH^{o}_{reac}, definida como a entalpia de uma reação que ocorre a 1 atm (CHANG e GOLDSBY, 2013 *b*).

Atkins e De Paula (2017) definem o **estado padrão de uma substância**, em certa temperatura, como o estado da substância na sua forma pura sob pressão de 1 bar. As entalpias-padrões podem se referir a qualquer temperatura. Entretanto, a temperatura adotada para o registro de dados termodinâmicos é de 298,15 K (correspondente a 25,00°C).

- A **entropia padrão** (S^{o}): a entropia padrão é a entropia absoluta de uma substância a 1 atm e, geralmente, a 25°C. As unidades de entropia são J/K ou J/K.mol para 1 mol de substância. As entropias dos elementos e compostos são todas positivas (isto é, $S^{o} > 0$). Em contrapartida, a entalpia padrão de formação dos elementos é arbitrariamente considerada igual a zero e para os compostos pode ser positiva ou negativa. Como no caso da entalpia de uma reação, a entropia padrão de reação, ΔS^{o}_{reac}, é dada apela diferença entre as entropias padrão dos produtos e dos reagentes (CHANG e GOLDSBY, 2013 *c*).
- **Energia livre de Gibbs** (G), energia de Gibbs ou simplesmente energia livre: a variação de energia de Gibbs (ΔG) de um sistema à temperatura constante é calculada pela Equação 8.

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S} \quad (8)$$

Se $\Delta G < 0$, a reação é espontânea no sentido direto (CHANG e GOLDSBY, 2013 *c*).

Durante uma reação química, nem todos os reagente e produtos, estarão nos seus estados padrão. Assim, a relação entre ΔG e ΔG^{o}, a qual pode ser derivada pela termodinâmica, é dada pela Equação 9 (CHANG e GOLDSBY, 2013 *c*).

$$\mathbf{\Delta G = \Delta G^{o} + RT \cdot \ln Q} \quad (9)$$

Onde: R é a constante dos gases (8,314 J/K.mol); T é a temperatura absoluta da reação; e, Q é o quociente de reação. Observe que ΔG depende de duas quantidades: ΔG^{o} e RT.ln Q. Para uma dada reação à temperatura T, o valor de ΔG^{o} é fixo, mas o de RT.ln Q não, porque Q varia de acordo com a composição da mistura reacional (CHANG e GOLDSBY, 2013 *c*).

No equilíbrio, pode definição, $\Delta G = 0$ e Q = K, em que K é a constante de equilíbrio. Assim,

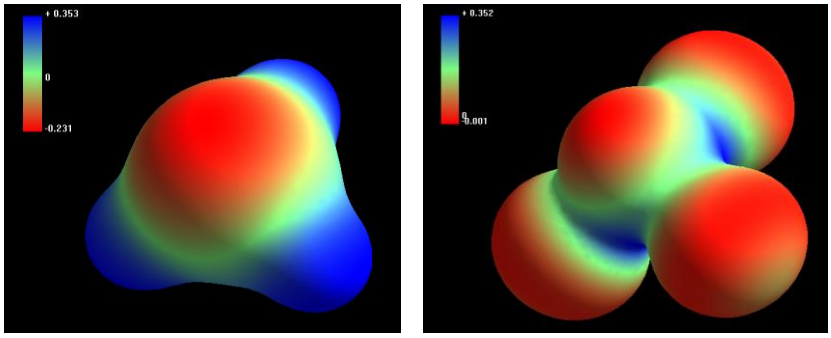
$$0 = \Delta G^{o} + RT \cdot \ln K \;\; \therefore \;\; \mathbf{\Delta G^{o} = -RT \cdot \ln K} \quad (10)$$

A Equação 10 é uma das equações termodinâmicas mais importantes para os químicos, pois permite determinar a constante de equilíbrio de uma reação se soubermos a variação de energia de Gibbs padrão e vice-versa (CHANG e GOLDSBY, 2013 *c*).

Além dos parâmetros citados, em HyperChem 7 (2002) também podemos obter, a partir da molécula otimizada em sua geometria, o mapa de potencial eletrostático (MPE). Em geral, a finalidade de um MPE é a análise da distribuição de carga de uma molécula. Muitas vezes ele é utilizado para explicar conceitos, tais como polaridade, eletronegatividade etc. Na Química Orgânica, os MPE's são a melhor alternativa para descrever como moléculas complexas interagem umas com as outras. Em geral, o estudo desta propriedade molecular se concentra em sítios ativos, que desempenham um papel importante no comportamento de outras moléculas carregadas nas proximidades (RIBEIRO, 2011).

As cores em um mapa de potencial eletrostático indicam em que grau uma molécula, ou um átomo em uma molécula atrai partículas carregadas. Vermelho – significa potencial eletrostático mais negativo – é usado para regiões que atraem moléculas carregadas positivamente; azul é usado para áreas com potencial eletrostático mais positivo, isto é, regiões que atraem mais fortemente moléculas carregadas negativamente. Outras cores indicam níveis intermediários de atração – ver Figura 11 (BRUICE, 2006 *a*).

Figura 11 - Exemplos de MPE's.



Legenda: À esquerda, a molécula de amônia (NH3) e à direita a molécula de trifluoreto de nitrogênio (NF3), usado na fabricação de televisores de cristal líquido. A codificação de cores e a distribuição das cargas encontram-se na b barra vertical, ao lado de cada molécula.
Fonte: O Autor, 2021.

1.3 **Ácidos e bases "duros" e "moles"**

Foi somente no final do século XIX que surgiram as primeiras ideias bem-sucedidas correlacionando a estrutura química com as propriedades ácidas e básicas. A primeira teoria sobre a natureza química dos ácidos e bases foi proposta por Arrhenius, em 1887. Alguns anos mais tarde (1923), Brönsted e Lowry expandiram os conceitos de Arrhenius, porém foi Lewis, neste mesmo ano, quem formulou a teoria mais adequada para descrever os ácidos e as

bases. Enquanto as duas primeiras teorias são restritas a casos particulares, a teoria de Lewis abrange todos os tipos de reações ácido-base, sendo a mais usada pelos químicos (COSTA *et al*., 2005).

Arrhenius propôs que certas substâncias neutras, quando dissolvidas em água, formavam espécies carregadas, denominadas íons. Este processo foi denominado **dissociação iônica** ou **ionização em solução** e explicava a condutividade elétrica dessas soluções. Segundo Arrhenius, os ácidos quando dissolvidos em água aumentavam a concentração de íons H^+. Por outro lado, ainda segundo Arrhenius, as bases quando dissolvidas em água aumentavam a concentração de ânions HO^- (íons hidroxila) (COSTA *et al*., 2005).

Em 1923, **Brönsted e Lowry** propuseram, independentemente, um novo conceito para definir ácidos e bases. De acordo com estes autores, ácidos são espécies (íons ou moléculas neutras) doadoras de prótons (H^+); e, bases são espécies aceptoras de prótons. Os ácidos de Arrhenius e Brönsted-Lowry são idênticos, porém as bases de Brönsted-Lowry englobam todas as espécies químicas que apresentam um par de elétrons disponível para compartilhar com o próton. Essas bases podem ser espécies tanto negativas quanto neutras, não ficando restritas aos hidróxidos metálicos, como no conceito de Arrhenius (COSTA *et al*., 2005).

Lewis foi um dos grandes químicos do século XX, tendo elaborado a teoria mais abrangente sobre ácidos e bases, além de contribuir para a interpretação da ligação química covalente. Na definição de Lewis, uma substância é básica quando fornece um par de elétrons para formar uma ligação química e ácida quando aceita um par de elétrons em uma ligação química. As bases de Arrhenius e Brönsted-Lowry são também bases de Lewis, porém são incluídos na teoria de Lewis os ácidos não próticos, como os metais e seus derivados, conhecidos comumente como ácidos de Lewis. Uma mesma molécula pode atuar como ácido ou base de Brönsted-Lowry e ser ao mesmo tempo um ácido ou base de Lewis (COSTA *et al*., 2005).

O próton (H^+) foi o receptor chave do par eletrônico na discussão da força ácida e básica de Brönsted-Lowry. Quando consideramos os ácidos e as bases de Lewis, devemos reconhecer uma grande variedade de receptores e desta forma mais fatores influenciam as interações entre doadores de par eletrônico e receptores em geral (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*).

É útil, quando estudamos as interações dos ácidos e das bases de Lewis contendo os elementos da tabela periódica, considerar no mínimo duas classes principais de substância. A classificação de substâncias como ácidos e bases “duros” e “moles” foi introduzida por R. G.

Pearson; ela é uma generalização – e uma renomeação mais enfática da distinção entre os dois tipos de comportamento que, na origem, foram identificados simplesmente como “classe a” e “classe b”, respectivamente, por Ahrland Chatt, e Davies (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*).

As duas classes são identificadas empiricamente pela ordem oposta das forças (medida pela constante de equilíbrio, K_f, para a formação do complexo) com as quais eles formam complexos com bases de íons haletos (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*):

- Ácidos “duros” ligam-se na ordem: $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$
- Ácidos “moles” ligam-se na ordem: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

Em geral, os ácidos são identificados como “duros” ou “moles” pela estabilidade dos complexos que eles formam, como exposto para os íons haletos e para outras espécies, como segue (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*):

- Ácidos “duros” ligam-se na ordem: $R_3P << R_3N$, $R_2S << R_2O$
- Bases “moles” ligam-se na ordem: $R_2O << R_2S$, $R_3N << R_3P$

A partir da definição de dureza, conclui-se que (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*):

- Ácidos “duros” tendem a ligarem-se a bases duras, enquanto ácidos “moles” tendem a ligarem-se a bases moles.

Em uma interpretação mais clara, a ligação entre ácidos e bases “duros” pode ser descrita como interações iônicas ou dipolo-dipolo, ou seja, predominantemente eletrostáticas. Ácidos e bases “moles” são mais polarizáveis do que ácidos e bases “duros”; assim, a interação ácido-base tem um caráter covalente mais pronunciado, ou seja, predominantemente covalentes (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*).

Embora o tipo de formação da ligação seja a razão principal para a distinção entre as duas classes, não devemos que esquecer que há outras contribuições para a energia de Gibbs da formação de complexo e, consequentemente, para a constante de equilíbrio. Entre estas contribuições, estão (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*):

- O rearranjo de substituintes do ácido e da base, que pode ser necessário para a formação do complexo.
- A repulsão estérica ente os substituintes nos ácidos e nas bases.
- A competição com o solvente em reações em solução.

Os conceitos de dureza e maciez ajudam a racionalizar grande parte da química inorgânica. Por exemplo, eles são úteis para escolher as condições preparatórias e predizerem as direções das reações, além de ajudar a racionalizar o resultado das reações de metátese. Na

Tabela 1, encontram-se alguns exemplos de ácidos e bases duros e moles (SHRIVER e ATKINS, 2003 *b*).

Nas **bases de Lewis moles**, o átomo que contém o par de elétrons não compartilhado é em geral volumoso e/ou pouco eletronegativo, como o iodeto, os trióxidos e os carbânions. Espécies neutras, como as olefinas, os acetilenos, os aromáticos e os tio éteres, também são bases moles. O hidreto é uma base mole e isto se deve à baixa eletronegatividade do hidrogênio que, por apresentar apenas um próton em seu núcleo, exerce uma atração fraca nos elétrons. As bases moles possuem a nuvem eletrônica facilmente polarizável e ligam-se preferencialmente a ácidos moles (COSTA *et al*., 2005).

Por outro lado, nas **bases de Lewis duras** o átomo ou íon contém o par de elétrons não compartilhado é em geral pequeno e de alta eletronegatividade, como na água, no fluoreto, no hidróxido, no cloreto e no amideto. Essas bases apresentam a nuvem eletrônica pouco polarizável e preferem se ligar a ácidos duros (COSTA *et al*., 2005).

Os **ácidos de Lewis duros** são, em geral, cátions pequenos, como o H^+, o Li^+ e o Mg^{2+}. Substâncias neutras contendo átomos com alto número de oxidação também funcionam como ácidos de Lewis duros, como por exemplo o trióxido de enxofre. Cátions onde a carga positiva situa-se em átomos eletronegativos também se comportam como ácidos duros, como por exemplo o íon nitrônio (NO_2^+). Da mesma forma, halogenetos de elementos do Grupo 13, onde o átomo é pequeno e pouco polarizável, como o boro e o alumínio, também são ácidos duros (COSTA *et al*., 2005).

Tabela 1 - A classificação de ácidos e bases de Lewis (SHRIVER e ATKINS, 2003 b; USP, 2021 b)

Ácidos	**Duros**	**Intermediários (*fronteira*)**	**Moles**
	H^+, Li^+, Na^+, K^+ Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} SO_3, BF_3 Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+} $B(OR)_3$ $AlMe_3$, $AlCl_3$, AlH_3, RCO^+, CO_2 HX (moléculas com ligação por hidrogênio)	Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+} Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+} BMe_3, SO_2, R_3C^+ NO^+, $C_6H_5{}^+$	Cu^+, Ag^+, Pd^{2+} Hg^{2+}, BH_3, $GaCl_3$ I_2, Br_2 CH_2 (carbenos)
Bases	**Duros**	**Intermediários (*fronteira*)**	**Moles**
	H_2O, OH^-, F^- AcO^-, $SO_4{}^{2-}$, Cl^- $CO_3{}^{2-}$, $NO_3{}^-$, ROH RO^-, R_2O, NH_3 RNH_2	$ArNH_2$, C_2H_5N $N_3{}^-$, Br^- $NO_2{}^-$	R_2S, RSH, RS^- I^-, R_3P, $(RO)_3P$ CN^-, RCN, CO, C_2H_2 C_2H_4, C_6H_6 H^-, RC^-

Fonte: O Autor, 2021.

Observações: Carbenos são ácidos moles, enquanto carbocátions são ácidos intermediários. Anilinas e piridinas são bases intermediárias. Carbânions e o hidreto são bases moles. Alcenos e anéis aromáticos são bases moles (formam complexos com Ag^+, Pt^{2+} e Hg^{2+}, não com Na^+, Mg^{2+} e Al^{3+}).

Por outro lado, os **ácidos de Lewis moles** são, em geral, cátions grandes e pouco eletronegativos, como o Ag^+ e o Hg^{2+}. Espécies neutras, como o bromo, a platina e o paládio, também se comportam como ácidos moles (COSTA *et al*., 2005).

A dureza e a maciez das espécies químicas envolvidas nesta Dissertação foram estimadas com o auxílio do programa HyperChem 7, após a otimização da geometria molecular. Os cálculos foram executados mediante as Equações 11 e 12 (THANIKAIVELAN *et al*., 2000):

Índice de dureza (η): $\boldsymbol{\eta = \frac{1}{2} \cdot (E_{lumo} - E_{homo})}$ (11)

Índice de maciez (S): $\mathbf{S} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{\eta}}$ (12)

Onde: E_{lumo} corresponde a energia do orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO); E_{homo} corresponde a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO). As unidades de energia são dadas em elétron-volt (eV) – 1 eV = 1,6022 x 10^{-22} kJ.

Os orbitais moleculares que são tipicamente de maior interesse para as reações são o **orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO)** e o **orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO)**, conhecidos de maneira coletiva como **orbitais de fronteira**, porque situam-se na fronteira entre o orbital ocupado e não ocupado. A energia do HOMO mede o caráter elétron-doador de um composto e a energia do LUMO mede o caráter elétron-aceptor. Destas definições, duas características importantes podem ser observadas: 1) quanto maior a energia do HOMO, maior a capacidade elétron-doadora; 2) quanto menor a energia do LUMO, menor será a resistência para aceitar elétrons. As energias do HOMO e do LUMO têm sido usadas há algumas décadas como índices de reatividade química e são comumente correlacionadas com outros índices, tais como: afinidade eletrônica e potencial de ionização. A diferença entre as energias dos orbitais HOMO-LUMO é chamada de GAP, sendo um importante indicador de estabilidade molecular. Moléculas com baixo valor de GAP são reativas, enquanto moléculas com alto valor de GAP indicam alta estabilidade da molécula, logo apresenta baixa reatividade nas reações (LOBATO *et al*., 2012; MIESSLER *et al*., 2014 *b*).

Além da dureza e da maciez das espécies, outro parâmetro que também foi estimado através do programa HyperChem 7, após a otimização da geometria molecular, foi a eletrofilicidade. Tal parâmetro pode ser calculado pela Equação 13 (THANIKAIVELAN *et al*., 2000):

Índice de eletrofilicidade (ω): $\boldsymbol{\omega} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4}} \cdot \frac{(\mathbf{E_{lumo} + E_{homo}})^{\mathbf{2}}}{(\mathbf{E_{lumo} - E_{homo}})}$ (13)

Em química orgânica se discute a interação entre átomos ou moléculas ricas em elétrons e átomos ou moléculas pobres em elétrons. São essas forças de atração que fazem as reações químicas ocorrerem. Uma regra importante que determina a reatividade de substâncias orgânicas diz que “átomos ou moléculas ricos em elétrons são atraídos por átomos ou moléculas pobres em elétrons”. Um átomo ou molécula deficiente de elétron é chamado **eletrófilo**. Um eletrófilo pode ter um átomo que aceite um par de elétrons, ou pode ter um átomo com um elétron desemparelhado e, em decorrência, necessitar de um elétron para completar seu octeto. Dessa maneira, um eletrófilo procura elétrons. Literalmente, “eletrófilo" significa “gostar de elétrons" *(phile* é um sufixo em grego que designa “gostar"). Um átomo

ou molécula rico em elétrons é chamado **nucleófilo**. Um nucleófilo possui um par de elétrons que pode compartilhar. Alguns nucleófilos são neutros e outros são carregados negativamente. Uma vez que um nucleófilo tem elétrons para compartilhar e um eletrófilo está querendo elétrons, não seria surpresa se um atraísse o outro. Assim, a seguinte regra pode ser descrita: *um nucleófilo reage com um eletrófilo.* Por um eletrófilo aceitar um par de elétrons, algumas vezes ele pode ser chamado de ácido de Lewis. Pelo fato de um nucleófilo possuir um par de elétrons para compartilhar, algumas vezes ele é chamado de base de Lewis (BRUICE, 2006 *b*).

2 **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

2.1 **Produtos naturais e análise da vulcanização**

A Dissertação foi focada na validação dos dados experimentais descritos nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013, *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa (2017, *a*). Nestas investigações, a borracha natural (NR) e o copolímero de estireno-butadieno (SBR) foram processados na forma de gomas puras (sem a presença de carga) usando-se um sistema de vulcanização convencional, onde o ácido esteárico foi substituído por óleos vegetais e cera de abelha. Na Tabela 2 encontra-se a composição química aproximada dos óleos vegetais avaliados com os constituintes principais listados.

Os parâmetros característicos da vulcanização (tempo ótimo de cura, t_{90}; torques máximo e mínimo, S'_h e S'_l, respectivamente; e, tempo de pré-cura, t_{s1}) foram determinados através de um reômetro de disco oscilatório (ODR) e a cinética de vulcanização foi obtida. Os detalhes são descritos nos trabalhos supracitados no parágrafo anterior.

As *gorduras* animais e os *óleos vegetais* são os lipídeos mais encontrados. Embora pareçam diferentes – as gorduras animais, com a manteiga e a banha de porco, são sólidas; enquanto os óleos vegetais, como o de milho e de amendoim, são líquidos – suas estruturas estão bem relacionadas. Quimicamente, as gorduras e os óleos são triglicerídeos, ou triacilgliceróis – triésteres de glicerol com três cadeias longas de ácidos carboxílicos chamados de **ácidos graxos**. Os triacilgliceróis podem ser simples, nos quais todos os três grupos acila são os mesmos; ou, mais comumente, mistos onde os grupos acila são diferentes. A hidrólise de uma gordura ou óleo com NaOH aquoso produz um glicerol e três ácidos graxos. Os ácidos graxos contabilizam 95% da massa total dos triacilgliceróis e seu conteúdo é característico de cada óleo (McMURRY, 2016 *a*).

Tabela 2 - Composição química dos óleos vegetais (BEZERRA et al., 2013 a e b; CAMPBELL, 2016)

Produto Natural	Ácidos graxos	Porcentagem (%)
Óleo de amendoim	Ácido palmítico	6 – 16
	Ácido esteárico	1,3 – 6,5
	Ácido oleico	35 – 72
	Ácido linoleico	13 – 45
	Ácido linolênico	< 0,3
Óleo de coco	Ácido láurico	40 – 50
	Ácido mirístico	15 – 20
	Ácido palmítico	9 – 12
	Ácido esteárico	2 – 4
	Ácido oleico	6 – 9
Óleo de linhaça	Ácido palmítico	4 – 7
	Ácido esteárico	2 – 4
	Ácido oleico	14 – 30
	Ácido linoleico	14 – 25
	Ácido linolênico	45 – 60

Fonte: O Autor, 2021.

Os ácidos graxos de ocorrência mais comum apresentam um número par de átomos de carbono em uma cadeia não ramificada de 12 a 24 carbonos. O número par de carbonos resulta do modo como esses compostos são sintetizados, o que envolve condensações sucessivas de unidades de dois carbonos (acetato). Também há um padrão comum na localização das ligações duplas; na maioria dos ácidos monoinsaturados, a ligação dupla ocorre entre C-9 e C-10 (Δ^9), e as outras ligações duplas dos ácidos poli-insaturados geralmente são Δ^{12} e Δ^{15}. As ligações duplas dos ácidos graxos poli-insaturados quase nunca são conjugadas, mas sim separadas por um grupo metileno. Em quase todos os ácidos graxos insaturados que ocorrem naturalmente, as ligações duplas encontram-se em configuração *cis*. Mais de 100 ácidos graxos são conhecidos e cerca de 40 são encontrados amplamente. O ácido palmítico (C_{16}) e o ácido esteárico (C_{18}) são os ácidos saturados mais abundantes; os ácidos oleico e linoleico (ambos C_{18}) são os insaturados mais abundantes (McMURRY, 2016 *a*; NELSON e COX, 2019).

As **ceras** são misturas de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeias longas com álcoois de cadeia longa. Geralmente, o ácido carboxílico possui um número par de carbonos, de 16 até 36, enquanto o álcool possui um número par de carbonos, de 24 até 36. Por exemplo, um dos componentes principais da cera de abelhas é o hexadecanoato de triancotila, o éster do álcool triacontanol, C_{30}, e do ácido hexadecanoico, C_{16}. A composição aproximada da cera de abelha depende em parte das subespécies de *Apis mellifera*, da idade da cera e das condições climáticas da sua produção. Esta variação ocorre principalmente na quantidade relativa dos diferentes componentes presentes do que propriamente na sua natureza. A mistura inclui hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, monoésteres, diésteres, triésteres, hidroximonoésteres, hidroxipoliésteres, monoésteres de ácidos graxos, poliésteres de ácidos graxos e alguns componentes não identificados (McMURRY, 2016 *a*; CAMPBELL, 2016).

Desta maneira, a modelagem molecular (MM) foi conduzida baseando-se nas seguintes diretrizes:

i) Nos diferentes ácidos graxos presentes na composição química dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça; e, na cera de abelha. Um conjunto de ácidos graxos saturados de 6 a 24 átomos de C na cadeia foi selecionado, assim como três ácidos graxos insaturados de 18 átomos de C na cadeia; e,
ii) Na escolha de reações químicas específicas presentes nos mecanismos cinéticos da vulcanização por benzosulfenamidas descritos por Coran (1964, *a, b* e *c*; 1965) e Chapman (1978). Os aceleradores N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS) e N-*terc*-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) foram usados nos manuscritos de BEZERRA *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*) – ver as Figuras 12 e 13. A nomenclatura das espécies químicas de interesse foi extraída de Basile química (2021).

Além das reações expostas nas Figuras 12 e 13, as reações químicas (1) e (2), definidas a partir dos mecanismos de Coran (1964, *a*, *b* e *c*; 1965) e Chapman (1978), são também consideradas fundamentais na formação de ligações cruzadas. Desta forma, elas foram selecionadas para a modelagem molecular.

$2\ RCOOH + ZnO \rightleftharpoons Zn(RCOO)_2 + 2\ H_2O$

(1)

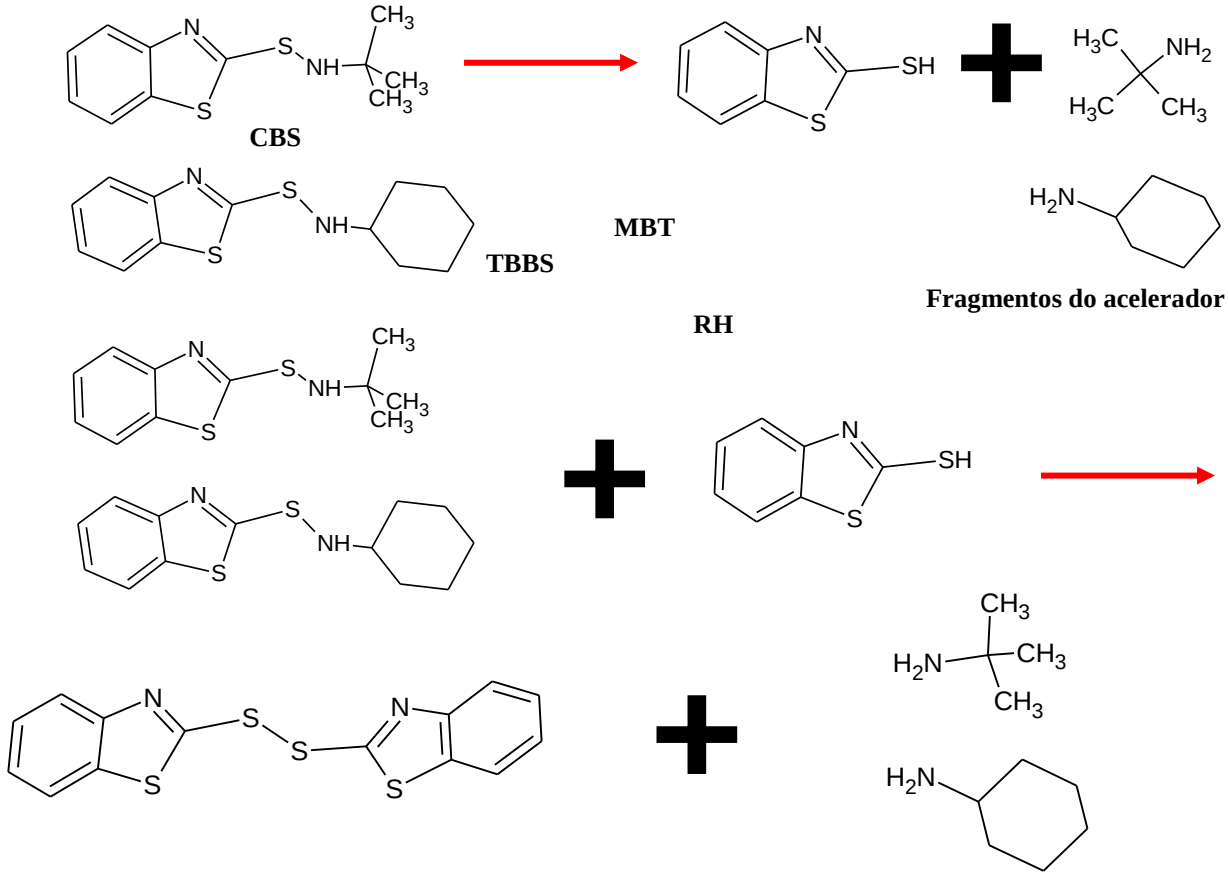
$Zn(RCOO)_2 + BtSS_xBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários

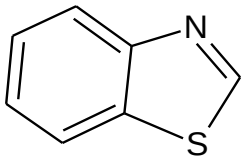
(2)

A reação (1) foi interpretada como uma reação de metátese ou “reação de duplo

deslocamento". O deslocamento da base $RCOO^-$ pela base O^{2-} é acompanhada pela extração de H^+ pelo ácido Zn^{2+}. A reação (1) corresponde a reação entre o ácido graxo (coativador) e o óxido de zinco (ativador), o que disponibilizaria no meio reacional, em uma forma solúvel, o cátion Zn^{2+}. O carboxilato de zinco formado em (1) teria, então, a habilidade de reagir com polissulfetos ($BtSS_xBt$, produto gerado segundo a reação ilustrada na Figura 13, onde Bt = fragmento benzotiazol[7] e x é o número de átomos de enxofre variando de 1 a 8) e formar o complexo sulfurante na reação (2).

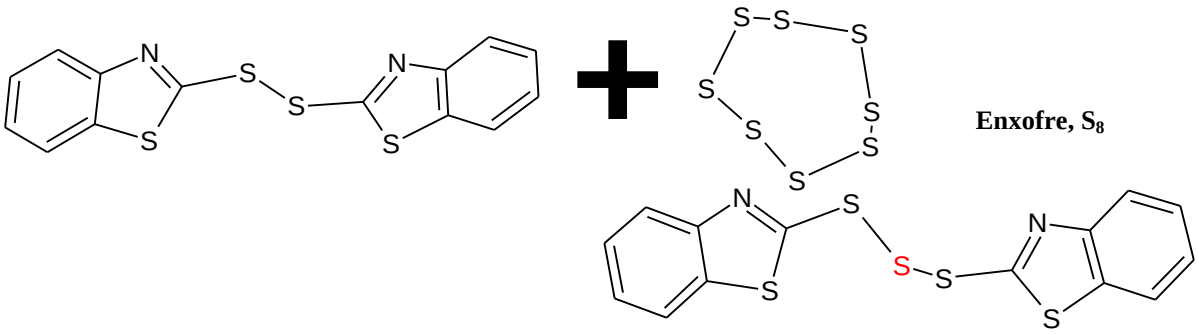
Figura 12 - Decomposição térmica das sulfenamidas (TBBS ou CBS) e formação do MBTS



7 

Legenda: R-H representa um segmento da cadeia elastomérica; TBBS = N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida; CBS = N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida; MBT = benzotiazol- sulfenamida; CBS = N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida; MBT = benzotiazol-2-tiol; MBTS = dissulfeto de dibenzotiazol-2-il
Fonte: O Autor, 2021.

Figura 13 - Formação do precursor de ligação cruzada, polissulfetos onde o número de átomos de S em vermelho pode variar de 1 a 8.

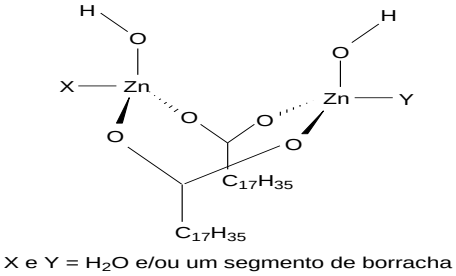


Fonte: O Autor, 2021.

Guzman *et al*. (2012) afirmam que no curso geral da vulcanização é geralmente aceito, mas ainda não de consenso comum, a natureza das espécies sulfurantes ativas e o mecanismo de sua reação com as macromoléculas de borracha, particularmente se o óxido de zinco é ou não envolvido. Diversos mecanismos têm sido propostos, mas a plena elucidação do mecanismo é ainda difícil por causa da complexidade e da dificuldade de análise dos vulcanizados.

Todavia, Ikeda *et al*. (2015) parecem ter chegado a uma resposta para tal problema utilizando *in situ* as espectroscopias de infravermelho e estrutura fina de absorção de raios X (XAFS). Os autores investigaram a estrutura dos intermediários gerados a partir da reação entre o óxido de zinco e o ácido esteárico durante a vulcanização da borracha de isopreno. A estrutura dominante é a de um complexo bidentado de zinco/estearato em ponte com razão molar e número de coordenação inesperados de 1:1 e 4, respectivamente. TaLcomplexo pode ser visualizado na Figura 14

Figura 14 - Estrutura do complexo zinco/estearato proposta por Ikeda et al. (2015)



Fonte: Ikeda et al. 2015

2.1.1 Procedimento para modelagem molecular

O processo de construção das espécies químicas, nomenclatura e modelagem molecular foi conduzido através do programa HyperChem 7.0 e ChemSketch 2020 1.1. Os métodos semiempíricos (SE) foram escolhidos em função da complexidade dos sistemas investigados e por permitirem maior velocidade nos cálculos dos parâmetros de interesse. O método AM1 (*Austin Model* 1) foi selecionado, pois é um dos mais usados entre todos os métodos semiempíricos para moléculas orgânicas (HYPERCHEM 7.0, 2002; SCOTTI, 2006; ALBUQUERQUE, 2008).

A rotina experimental adotada neste manuscrito envolveu primeiramente a construção das espécies químicas e o cálculo da geometria molecular otimizada, ou seja, da estrutura tridimensional da molécula que apresentava a menor energia potencial. Tal etapa é primordial para que as propriedades moleculares de interesse possam ser estimadas como, por exemplo, a área superficial e o volume molecular; o coeficiente de partição, log P; a polarizabilidade; a massa molar; a energia dos orbitais de fronteira (HOMO – orbital molecular ocupado mais alto, e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo); o mapa de potencial eletrostático (MPE); a entalpia padrão de formação (ΔH_f^o); e, a entropia padrão de formação (S_f^o). Além disso, outras propriedades importantes foram calculadas conforme as equações descritas por Thanikaivelan *et al*. (2000), citadas na revisão bibliográfica.

As condições gerais de modelagem adotadas foram: o método semiempírico AM1; carga total igual a zero; multiplicidade do spin igual a 1; limite de convergência de 0,001; limites de interações de 1.000; o algoritmo de otimização de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) para a minimização de energia com as opções de critério de convergência do gradiente RMS de 0,005 kcal.mol^{-1} ou um máximo de 7.000 ciclos de interações; e, a molécula disposta no vácuo. Após a geração da estrutura tridimensional de menor energia conformacional, a opção *Vibração, Análise Rotacional* foi selecionada para a criação do espectro vibracional e obtenção do valor da entropia em 298,15 K.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 **Análise do efeito dos ácidos graxos saturados**

Nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*) e Saboya (2014) foi verificado que as composições químicas dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça são bastante variadas, embora sejam predominantemente ricas em determinados tipos de ácidos graxos. De igual maneira, a cera de abelha, embora possua complexa composição química, contém de 12% a 15% em ácidos graxos, onde é majoritária a presença do ácido lignocérico.

Uma vez que nos trabalhos supracitados ficou demonstrada uma relação direta entre a composição química dos produtos naturais e a vulcanização da borracha natural (NR) e do copolímero de estireno e butadieno (SBR), foram escolhidos para a modelagem molecular uma ampla faixa de ácidos carboxílicos saturados, todos presentes em maior ou menor quantidade nos produtos naturais empregados – ver Tabela 3.

Tabela 3 - Ácidos graxos saturados selecionados para os estudos das reações (1) e (2)

Número de átomos de C	**Ácido***	**Estrutura**
6	Caproico	$H_3C(CH_2)_4COOH$
8	Caprílico	$H_3C(CH_2)_6COOH$
10	Cáprico	$H_3C(CH_2)_8COOH$
12	Láurico	$H_3C(CH_2)_{10}COOH$
14	Mirístico	$H_3C(CH_2)_{12}COOH$
16	Palmítico	$H_3C(CH_2)_{14}COOH$
18	Esteárico	$H_3C(CH_2)_{16}COOH$
20	Araquídico	$H_3C(CH_2)_{18}COOH$
22	Behênico	$H_3C(CH_2)_{20}COOH$
24	Lignocérico	$H_3C(CH_2)_{22}COOH$

Fonte: O Autor, 2021.

Uma vez que temos ácidos carboxílicos cujas cadeias carbônicas variam de 6 até 24 átomos, a primeira questão a ser considerada é: Qual o comprimento ideal da cadeia carbônica do ácido carboxílico capaz de proporcionar uma ação ativadora efetiva na vulcanização? Em outras palavras: Por que o ácido esteárico é ingrediente costumeiro nas composições elastoméricas?

De acordo com a literatura, a combinação do óxido de zinco (ZnO) com um ácido graxo (ácidos carboxílicos alifáticos, tais como o ácido esteárico, o ácido palmítico ou ácido

láurico) ou a utilização de sais de zinco destes ácidos tem um grande efeito no desenvolvimento da reação de vulcanização, aumentando a sua cinética. O efeito do ácido graxo aumenta com o número de átomos de carbono na sua cadeia carbônica. Particularmente, as características hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula de ácido esteárico conferem-lhe uma maior solubilidade nas borrachas e conferem-lhe uma maior eficácia na ativação da vulcanização (CTB, 2020).

Carey (2011) considera o comportamento de solubilidade dos sais de ácidos carboxílicos que têm de 12 a 18 carbonos incomum. Os grupos carboxilato são hidrofílicos (“gostam de água”) e tendem a conferir solubilidade em água às espécies que os contêm. As cadeias longas de hidrocarboneto são lipofílicas (“gostam de gordura”) e tendem a associar-se a outras cadeias de hidrocarboneto. Quando o estearato de sódio é colocado na água, o grupo carboxilato hidrofílico favorece a formação de uma solução; a cadeia alquila lipofílica não favorece isso. A conciliação alcançada é a formação de uma dispersão coloidal de agregados chamados de micelas.

As micelas formam-se espontaneamente quando a concentração de carboxilato excede determinado valor mínimo chamado de concentração micelar crítica. Cada micela é composta por 50 a 100 moléculas individuais, com os grupos carboxilato polares voltados para o exterior, onde experimentam forças de atração com a água e os íons sódio. As cadeias de hidrocarboneto apolares são orientadas para o interior da micela, onde forças dipolo induzido-dipolo induzido individualmente fracas, mas cumulativamente significativas, as mantêm juntas. As micelas são aproximadamente esféricas, porque uma esfera apresenta a superfície mínima para determinado volume de material e causa a menor desorganização à estrutura da água (CAREY, 2011).

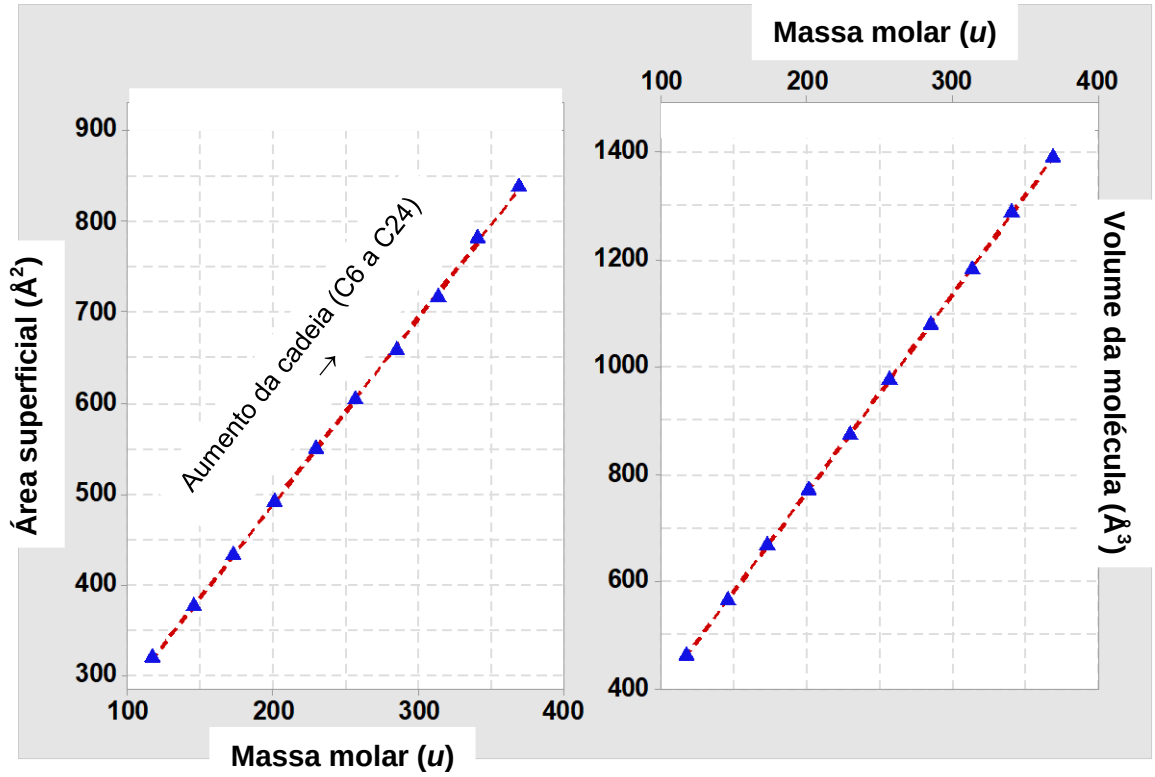
Nelson e Cox (2019) descrevem as propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contêm determinados, em grande parte, pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia hidrocarbonada. A cadeia hidrocarbonada apolar é responsável pela baixa solubilidade dos ácidos graxos em água. Quanto mais longa for a cadeia acila do ácido graxo e quanto menos ligações duplas ela tiver, mais baixa é a solubilidade em água. O grupo ácido carboxílico é polar (e ionizado em pH neutro) e é responsável pela leve solubilidade dos ácidos graxos de cadeia curta em água.

Assim, pelo exposto nos parágrafos anteriores, uma resposta preliminar à pergunta seria que há necessidade de uma combinação satisfatória entre a solubilidade na matriz elastomérica e reatividade. Tal premissa parece ser encontrada somente quando a cadeia

carbônica possui 12 ou mais átomos de C, ou seja, os ácidos graxos a partir do ácido láurico são os indicados à vulcanização.

A fim de corroborar com tal conclusão, as moléculas dos diferentes ácidos graxos foram modeladas usando-se o método AM1. Nas Figura 15 e 16 encontram-se condensadas as primeiras informações obtidas. Foi observado uma relação linear entre o aumento gradativo da cadeia carbônica e o aumento verificado nos valores de área superficial, volume da molécula, log P e polarizabilidade.

Figura 15 - Variação da área superficial e do volume da molécula do ácido carboxílico e função do aumento da massa molar



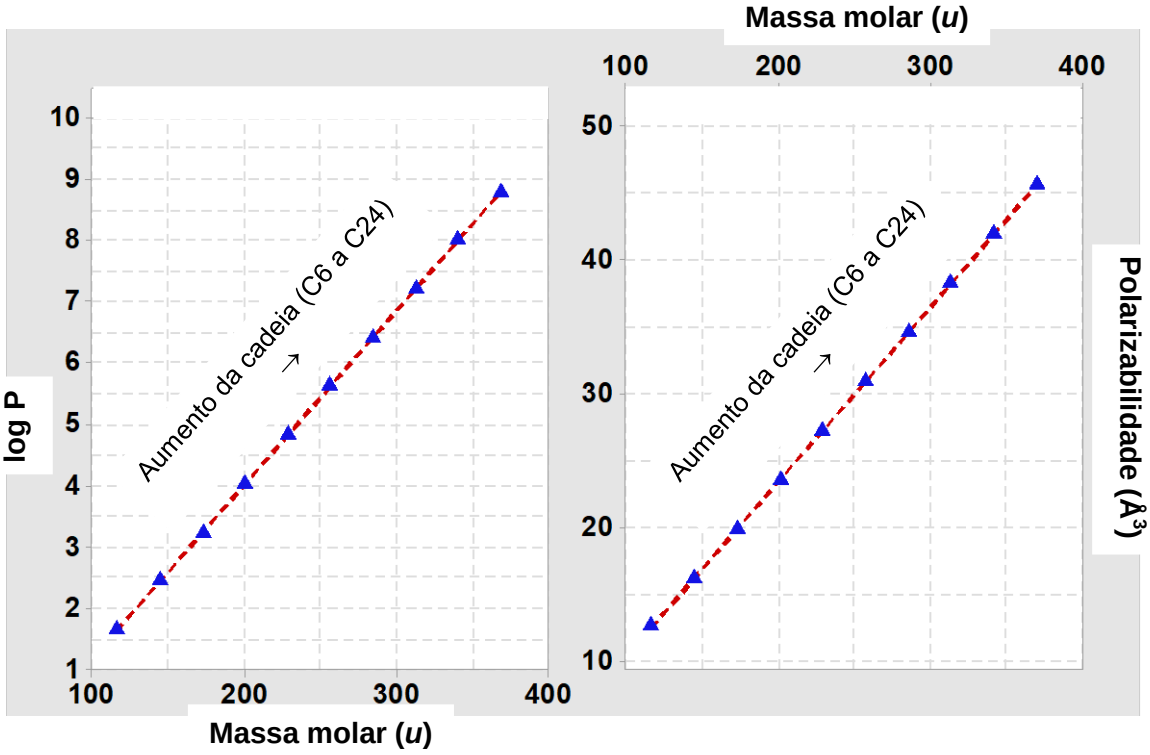
Fonte: O Autor, 2021.

A Figura 15 ilustra uma série homóloga, ou seja, representa um conjunto de compostos pertencentes à mesma função orgânica, mas que se diferenciam pela quantidade de grupos metileno (CH_2). Como os compostos homólogos pertencem à mesma função orgânica (ácidos carboxílicos), suas propriedades químicas muito se assemelham. Por outro lado, suas propriedades físicas, como, por exemplo, a densidade, o ponto de ebulição e o ponto de fusão, variam gradativamente, devido ao aumento de tamanho da cadeia carbônica (BRUICE, 2006

a). Assim, há uma coerência entre o aumento da massa molar e o aumento da área e do volume das moléculas investigadas.

A lipossolubilidade (log P) é conceituada como o coeficiente de partição de uma substância entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, isto é, a razão entre a concentração da espécie que tende a ficar na fase orgânica e a concentração da espécie que tende a permanecer na fase aquosa em um modelo de dois compartimentos (USP, 2021 *a*). Através do programa HyperChem 7, os valores de log P foram estimados (Figura 16) considerando a fase orgânica (*n*-octanol) e a fase aquosa em um pH onde as moléculas encontram-se na forma neutra.

Figura 16 - Variação no coeficiente de partição (log P) e na polarizabilidade da molécula de ácido carboxílico em função do aumento da massa molar



Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 16 foi observado um aumento gradual nos valores de log P com o aumento da cadeia carbônica do ácido carboxílico, o que é condizente com a definição do parâmetro em análise. Para ilustrar o efeito do aumento da cadeia carbônica sobre a hidrofobicidade, a razão entre o log P dos extremos, ácido lignocérico (C_{24}) e ácido caproico (C_6), foi calculada: $\frac{\log P_{C_{24}}}{\log P_{C_6}} = \frac{8,78}{1,65} \approx 5,32$. Tal valor respalda a importância da solubilidade do

ácido carboxílico como requisito preliminar de seleção, pois a matriz elastomérica (NR ou SBR) é de característica hidrofóbica.

À medida que o campo elétrico ao redor de um átomo altera devido às interações com o solvente ou com outras moléculas polares próximas, a distribuição de elétrons ao redor do átomo também se modifica. A medida dessa resposta a uma influência elétrica externa é chamada de *polarizabilidade* de um átomo. Os átomos maiores com mais elétrons fracamente "presos" são mais polarizáveis; ao passo que, os átomos menores com menos elétrons e mais fortemente "presos" são menos polarizáveis (McMURRY,2016 *b*). Na Figura 16, tal comportamento foi encontrado e verificou-se um aumento aproximado de 3,64 vezes na polarizabilidade quando os extremos, ácido lignocérico (C_{24}) e ácido caproico (C_6), foram comparados.

3.1.1 Análise das reações dos ácidos graxos saturados com o óxido de zinco

Ainda que a questão da solubilidade na matriz elastomérica possa ser uma primeira resposta ao questionamento inicial, uma explicação mais completa deve ser encontrada. Nesse sentido, a reação (1), **$2\ RCOOH + ZnO \rightleftharpoons Zn(RCOO)_2 + 2\ H_2O$**, deve agora ser analisada sob o foco dos conceitos de ácidos e bases "duros" e "moles" segundo Pearson, ou seja, "os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles."

As interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole (princípio HSAB). Tal estabilização é *adicional* a outros fatores que contribuem para a força de ligações entre doador e receptor. Esses fatores incluem o tamanho do cátion e do átomo doador; suas cargas; suas eletronegatividades; a sobreposição orbital entre eles; e, a formação do complexo com a substituição do ligante.

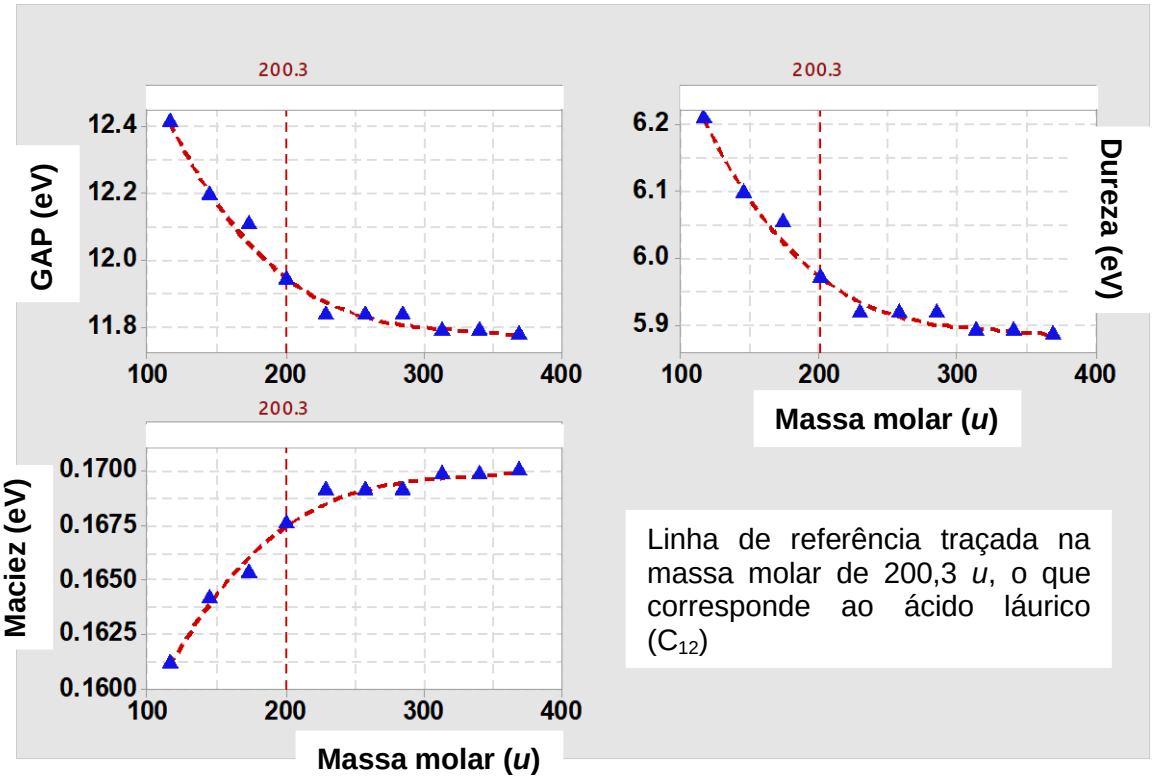
Uma perspectiva simplista considera as interações duro-duro como principalmente eletrostáticas (com uma alta contribuição iônica), com o LUMO do ácido muito acima do HOMO da base e mudança relativamente pequena nas energias dos orbitais na formação do aduto. Por sua vez, uma interação mole-mole envolve energias HOMO e LUMO que são muito mais próximas e provoca uma grande mudança nas energias dos orbitais durante a formação do aduto (HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER *et. al*., 2014 *b*).

Na Figura 17 podem ser visualizados os valores do GAP e dos índices de dureza e maciez dos ácidos graxos selecionados. Os parâmetros foram estimados a partir do cálculo dos valores de energia para os orbitais moleculares HOMO e LUMO, ou seja, a energia dos

orbitais de fronteira. Os elétrons do HOMO são de maior energia (e menos estabilizados) na molécula. Estes são geralmente os mais energeticamente acessíveis para reações com orbitais não ocupados de outros reagentes. Os orbitais HOMO podem doar elétrons; e, os orbitais LUMO podem aceitar elétrons nas reações (MIESSLER *et. al*., 2014 *b*).

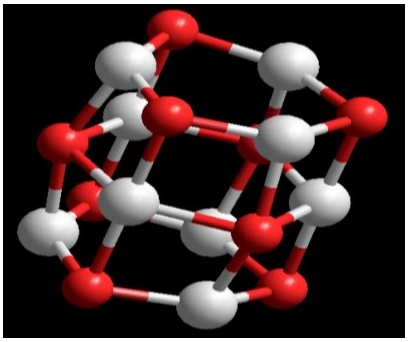
A fim de que o princípio HSAB pudesse ser aplicado na interpretação do equilíbrio químico da reação (1), as espécies químicas ZnO, H_2O e os diferentes carboxilatos de zinco foram também modelados. A estrutura idealizada para o óxido de zinco é vista na Figura 18 e os cálculos dos índices de dureza e maciez indicaram η = 5,01 eV e S = 0,20 eV^{-1}, respectivamente. Além disso, o valor do GAP do ZnO foi estimado em 10,02 eV. Para a água, os valores encontrados foram: GAP = 16,88 eV; η = 8,44 eV; e, S = 0,12 eV^{-1}. Na Figura 19 encontram-se os dados para os carboxilatos.

Figura 17 - Variação dos parâmetros GAP, dureza e maciez das moléculas dos diferentes ácidos carboxílicos em função da massa molar.



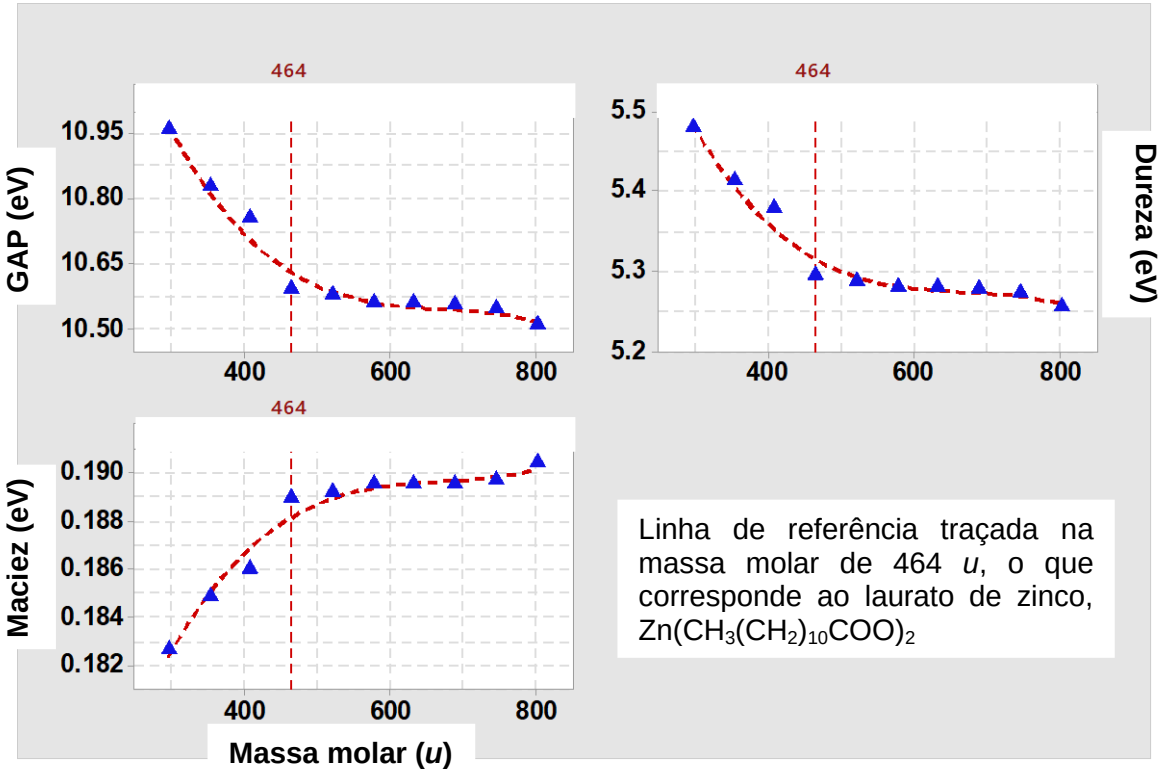
Fonte: O Autor, 2021.

Figura 18 - Estrutura hipotética proposta para o ZnO.



Legenda: Um prisma hexagonal onde as esferas em vermelho
Correspondem aos átomos de O e as esferas em
branco correspondem aos átomos de Zn.
Fonte: O Autor, 2021.

Figura 19 - Variação dos parâmetros GAP, dureza e maciez das moléculas dos diferentes carboxilatos de zinco em função da massa molar.



Fonte: O Autor, 2021.

Através da Figura 17, é constatado que o aumento da cadeia carbônica nos ácidos graxos produz uma diminuição não-linear e acentuada do GAP e do índice de dureza (η) ou, em outras palavras, ácidos graxos de maior massa molar apresentam moléculas com maior

índice de maciez (S). Tomando o ácido láurico como referência[8], parece haver uma tendência a estabilização dos valores a partir do ácido palmítico (C_{16}) quando η tende a flutuar em torno de 5,9 eV. Similarmente, na Figura 19 os carboxilatos de zinco também apresentam uma redução não-linear e acentuada do GAP e da dureza com o aumento da massa molar. Além disso, uma tendência a estabilização nos valores de η, a partir do ácido palmítico, foi novamente verificada com a dureza situando-se entre 5,27 eV e 5,28 eV.

A avaliação das Figuras 17 e 19 permite encontrar no princípio HSAB argumentos qualitativos que corroboram as impressões iniciais sobre os ácidos graxos que podem ser efetivos na vulcanização. No sentido direto do equilíbrio químico da reação (1), o ácido graxo reagente deve apresentar uma dureza o mais próxima possível do óxido de zinco. Pelo gráfico da Figura 17, observa-se que somente a partir do ácido láurico (C_{12}) é que o índice η mostra-se inferior a 6,0, ou seja, a dureza começa a se aproximar do valor da dureza do ZnO estimada em 5,01 eV.

Em contrapartida, no sentido inverso do equilíbrio químico da reação (1), os carboxilatos de zinco devem apresentar dureza comparável à água. Pelos cálculos efetuados, isso implica em um índice η próximo a 8,44 eV. Na Figura 19 pode ser constatado que tal condição é mais apropriadamente obedecida quando os carboxilatos são formados a partir de ácidos graxos com um número de átomos de C igual ou abaixo de 10 átomos para os quais $\eta > 5{,}37$ eV.

Heideman *et al*. (2005) citam que há a necessidade de formação do estearato de zinco para a subsequente reação com enxofre. A interação enxofre-zinco ajuda a explicar o papel de ativador do óxido de zinco na vulcanização. Ácidos graxos como, por exemplo, o ácido esteárico, são usados a fim de solubilizar o zinco no sistema e disponibilizar os íons Zn^{2+} para a formação de complexos com os aceleradores. Portanto, parece ficar nítida, mais uma vez, a necessidade de os ácidos graxos possuírem cadeias carbônicas iguais ou superiores a doze átomos de C. Uma condição que permite tanto a reatividade suficiente junto ao ZnO, quanto à existência de uma reação com constante de equilíbrio que favorece aos produtos. Resumidamente, quando $C \geq 12$ átomos tanto a solubilidade na matriz elastomérica quanto a reatividade são alcançadas. Por sua vez, ácidos carboxílicos com 10 ou menos átomos de C

[8]A referência foi estabelecida em função do antigo trabalho de BLOW e GARNER (1935), os quais investigaram o efeito amaciante sobre a borracha natural, assim como a influência sobre as propriedades mecânicas de resistência à flexão, resistência à tração e perda por abrasão, de diferentes ácidos graxos e seus respectivos sais de Zn, Mg e Ba, além dos glicerídeos.

apresentam baixa reatividade. Segundo o princípio HSAB, tais ácidos são demasiadamente duros e, dessa maneira, o equilíbrio químico no sentido direto não é favorecido.

O programa HyperChem 7 também permitiu que uma análise da reação (1), **2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)$_2$ + 2 H$_2$O**, fosse conduzida sob o ponto de vista termodinâmico com as estimativas dos parâmetros ΔH_f^o e S_f^o para os reagentes e produtos. De posse de tais valores, a entalpia padrão de reação (ΔH^o) e a energia de livre de Gibbs padrão de reação (ΔG^o) puderam ser calculadas. Posteriormente, o valor da constante de equilíbrio, K_{eq}, foi determinado mediante a Equação 10.

Uma ressalva importante deve ser feita antes da apresentação dos resultados. O programa HyperChem 7 reporta os dados termodinâmicos tomando a molécula disposta no vácuo e em fase gasosa. Assim, a acurácia, ou seja, a proximidade entre o valor obtido experimentalmente e o valor verdadeiro na medição da grandeza física, depende do método selecionado. No caso do método AM1, escolhido nesta Dissertação, para a maioria das moléculas orgânicas a diferença nos valores de entalpia padrão de formação está dentro de alguns kcal/mol. Para algumas moléculas (particularmente compostos inorgânicos halogenados como, por exemplo, o fluoreto de percloril, ClO_3F), o método semiempírico falha por completo (HYPERCHEM 7.0, 2002).

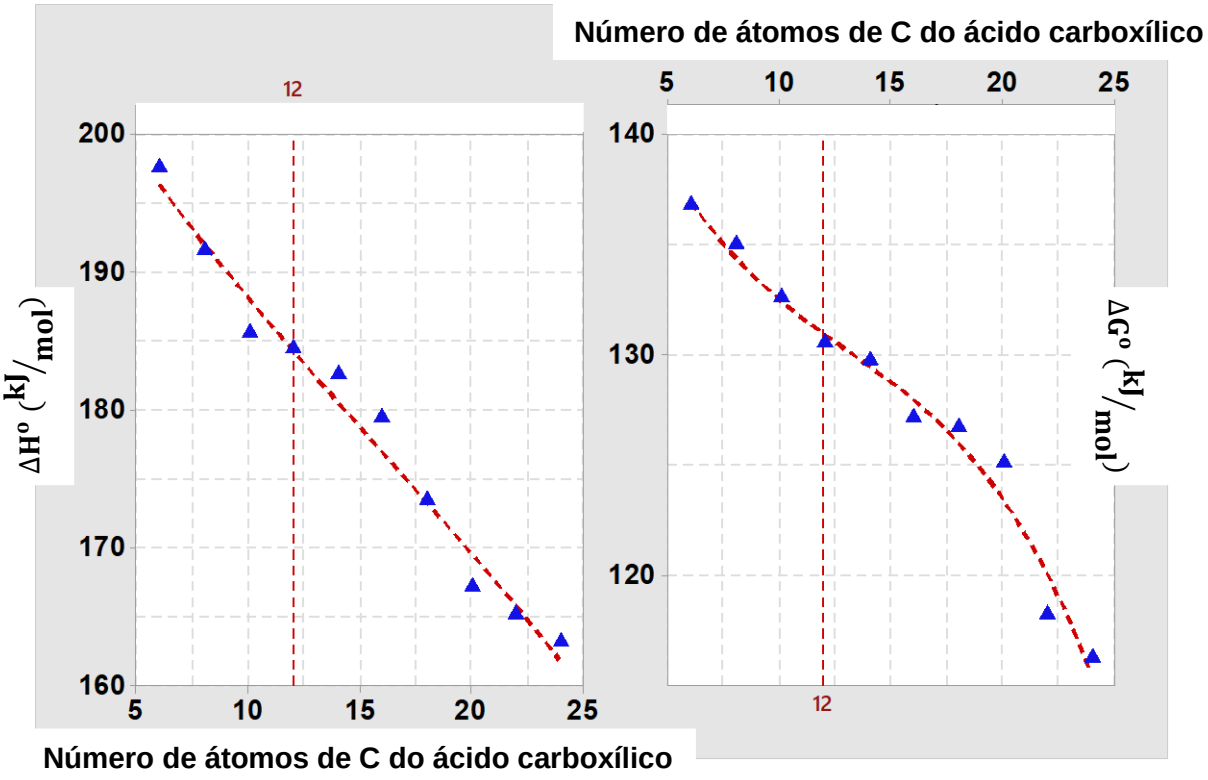
Para efeito de exemplo comparativo: segundo Atkins e De Paula (2017), H_2O (v), $\Delta H_f^o = -241{,}82\ {}^{kJ}/_{mol}$ e $S_f^o = 188{,}83\ {}^{J}/_{K.\,mol}$; segundo os cálculos via método AM1, H_2O (v), $\Delta H_f^o = -247{,}97\ {}^{kJ}/_{mol}$ e $S_f^o = 188{,}77\ {}^{J}/_{K.\,mol}$. Existe uma margem de erro $2{,}54\%^{+}$ na estimativa da entalpia padrão de formação para a água no estado vapor através do programa HyperChem 7, enquanto há uma excelente acurácia na previsão da entropia padrão molar. Uma vez que os dados termodinâmicos para o ZnO não foram estimados de forma satisfatória pelo método AM1, utilizamos os dados tabelados encontrados na literatura: $\Delta H_f^o = -348{,}28\ {}^{kJ}/_{mol}$ e $S_f^o = 43{,}64\ {}^{J}/_{K.\,mol}$.

Assim, é aconselhável pautar a nossa discussão na observação das tendências e não nos valores absolutos das grandezas termodinâmicas estimadas, sobretudo porque a reação (1) foi modelada em fase gasosa. Na Figura 20 são sumarizados os valores encontrados para a entalpia padrão e para a energia livre de Gibbs padrão da reação (1).

Através da Figura 20 pode ser observado que a reação (1) possui natureza endotérmica, independentemente do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico

presente. No entanto, há uma redução contínua nos valores de ΔH° à medida que a massa molar do ácido aumenta. Embora não possamos assumir a veracidade dos valores absolutos encontrados, em função da rotina de cálculo adotada pelo programa HyperChem 7, parece haver coerência nos dados.

Figura 20 - Variação da entalpia padrão e da energia livre de Gibbs padrão da reação (1), 2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)2 + 2 H2O, em função do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico. Linha de referência definida para o ácido láurico (C12)



Fonte: O Autor, 2021.

A suposição do caráter endotérmico da reação (1) pode ser sustentada por dois argumentos:

- A vulcanização é conduzida em temperaturas de 150°C ± 30°C, ou seja, o processo de reticulação da matriz elastomérica necessita da adição de calor (CTB, 2020); e,
- Considerando a série homóloga escolhida para os ácidos carboxílicos, segundo a literatura, há um aumento do ponto de fusão (P.F.) com o aumento da massa molar. Por exemplo: os ácidos caproico (C_6) e caprílico (C_8) apresentam P.F. = - 3°C e P.F =

16 - 17°C, respectivamente, ou seja, são líquidos em temperatura ambiente (25°C). Por sua vez, o ácido cáprico (C_{10}) com P.F. = 31°C já é encontrado na forma de cristais brancos com forte odor (CAREY, 2011). Uma vez que a reação (1) tem por objetivo disponibilizar no meio reacional, em uma forma solúvel, o cátion Zn^{2+}, o ácido carboxílico precisa necessariamente encontrar-se fundido na matriz elastomérica. A fusão é um processo endotérmico, pois há mudança de estado do sólido (estado menos energético) para o estado líquido (estado mais energético).

A diminuição do caráter endotérmico da reação (1) talvez possa ser explicada em função da reatividade, discutida através do princípio HSAB. Tal suposição pode ser respaldada pelos valores encontrados de $\Delta G°$ na Figura 20. Segundo ATKINS *et al*. (2018), a diminuição da energia livre como um indicador de mudança espontânea e $\Delta G = 0$ como critério de equilíbrio aplicam-se a qualquer tipo de processo, desde que ele ocorra em pressão e temperatura constantes. Além disso, dois pontos importantes precisam ser mencionados:

- $\Delta G°$ é fixo para uma dada reação e temperatura e, por isso, não varia durante a reação; e,
- ΔG só depende da composição da mistura de reação; logo, varia – e pode até trocar de sinal – quando a reação prossegue. A energia livre de Gibbs molar de uma substância em uma mistura depende de que moléculas ela tem como vizinhos, logo, as energias livres de Gibbs molares mudam quando a reação prossegue. Como as energias livres de Gibbs mudam quando a reação prossegue, a energia livre de Gibbs da reação também muda. Se $\Delta G < 0$ em uma determinada composição, então a reação direta é espontânea. Se $\Delta G > 0$ em uma determinada composição, então a reação inversa é espontânea.

Desta forma, embora nenhum ácido carboxílico propicie um caráter espontâneo à reação (1) em condições ambientes, pois todos os valores de $\Delta G°$ foram positivos, é notória a redução de $\Delta G°$ com o aumento da cadeia carbônica. Há um decréscimo em torno de 15% na energia livre padrão da reação (1) quando o ácido caproico (C_6) é substituído pelo ácido lignocérico (C_{24}). A diminuição de $\Delta G°$ pode estar associada à maciez crescente dos ácidos carboxílicos de maior massa molar (MM) frente ao ZnO, ou seja, ao aumento da reatividade como anteriormente citado.

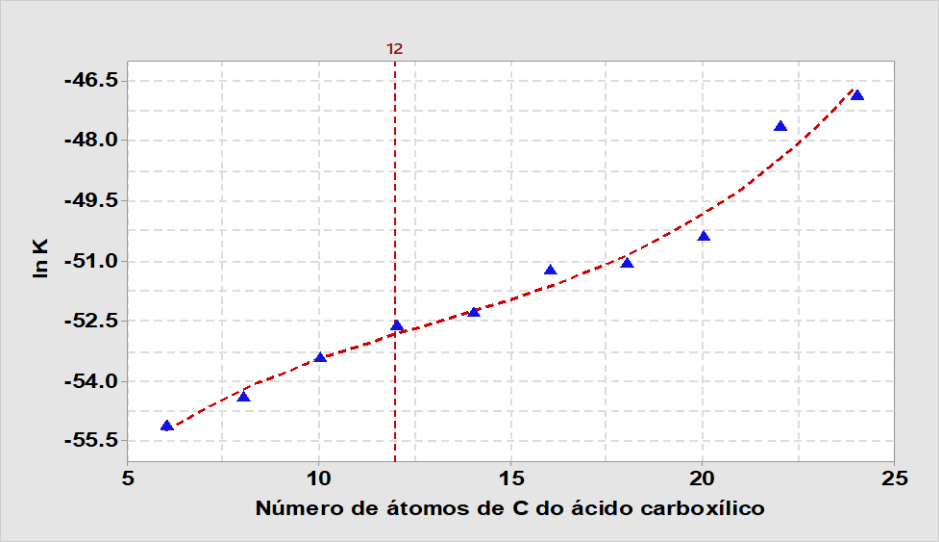
Outra consideração importante é que os dados termodinâmicos estimados indicaram, em todos os casos, $\Delta H° > 0$ e $\Delta S° > 0$ para a reação (1). Neste caso, $\Delta G°$ é positivo em temperaturas baixas, mas pode tornar-se negativo quando a temperatura cresce e $T.\Delta S°$ supera

ΔH°. Consequentemente, a formação de produtos a partir dos reagentes puros torna-se espontânea quando a temperatura é suficientemente alta (ATKINS *et al.*, 2018). Observação que é coerente com a natureza da vulcanização.

A partir do conhecimento de ΔG°, a constante de equilíbrio (Keq) da reação (1) foi estimada para os diferentes ácidos carboxílicos saturados conforme ilustrado na Figura 21. Visto que a metodologia de cálculo adotada no programa HyperChem 7 considera as espécies em fase gasosa, a constante Keq corresponde à um equilíbrio homogêneo.

Independentemente do ácido carboxílico, em todas as situações a reação (1) apresenta $K_{eq} < 1$, pois ΔG° é positivo. Neste caso, os reagentes são favorecidos no equilíbrio considerando uma reação hipotética em condições ambientes. Portanto, os valores de K_{eq} corroboram do ponto de vista do equilíbrio químico aquilo que foi discutido do ponto de vista termodinâmico. Somado a isso, mais uma vez fica ressaltada a importância do tamanho da cadeia do ácido carboxílico envolvido no processo de vulcanização, pois K_{eq} torna-se maior com o aumento da massa molar. Por exemplo: $K_{eq} = e^{-55,15}$ para o ácido caproico (C_6), enquanto para o ácido lignocérico (C_{24}) temos $K_{eq} = e^{-46,90}$; ou seja, mesmo em temperatura ambiente, há uma tendência no deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos produtos cerca de 3.840 vezes maior quando C_6 é substituído por C_{24}.

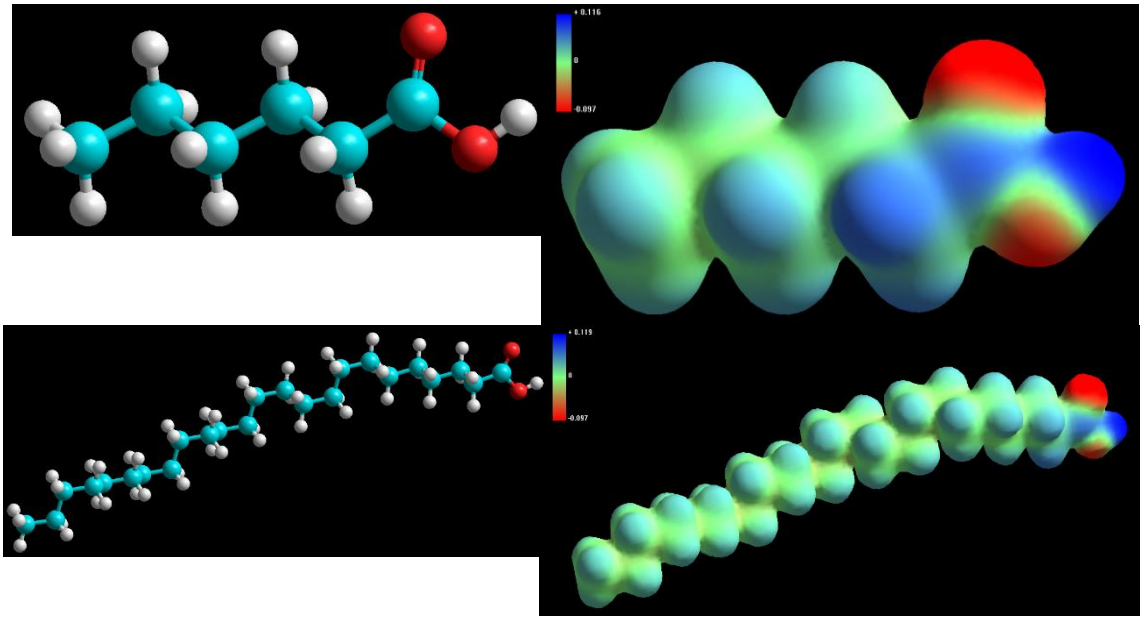
Figura 21 - Variação da constante de equilíbrio da reação (1), 2 RCOOH + ZnO ⇌ $Zn(RCOO)_2$ + 2 H_2O, em função do tamanho da cadeia carbônica do ácido carboxílico. Linha de referência definida para o ácido láurico (C12)



Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 22 o mapa de potencial eletrostático (MPE) dos ácidos caproico e lignocérico são apresentados. Essencialmente, não encontramos diferenças relevantes em termos estruturais ou na distribuição da carga eletrônica. De acordo com McMURRY (2016 *c*), os ácidos carboxílicos são similares em alguns aspectos às cetonas e aos álcoois. Como nas cetonas, o carbono da carboxila tem hibridização sp^2, os grupos ácidos carboxílicos são, portanto, planos com ângulos de ligação C – C = O e O = C – O de aproximadamente 120°. Como os álcoois, os ácidos carboxílicos estão fortemente associados por causa das ligações de hidrogênio. A maioria dos ácidos carboxílicos existe como dímeros cíclicos mantidos juntos por duas ligações de hidrogênio. Esta forte ligação de hidrogênio tem um efeito notável sobre os pontos de ebulição, fazendo os ácidos carboxílicos ferverem muito menos facilmente que seus álcoois correspondentes.

Figura 22 - Mapa de potencial eletrostático dos ácidos caproico (C6) e lignocérico (C24).



Nota: As estruturas foram representadas pelo modelo de bola e palito e as moléculas encontram-se na conformação mais estável segundo os cálculos pelo método AM1. A codificação de cores: vermelho – significa potencial eletrostático mais negativo; azul – significa áreas com potencial eletrostático mais positivo; e, outras cores indicam níveis intermediários de carga.
Fonte: O Autor, 2021.

Em relação à distribuição de carga, um ácido carboxílico gera um íon carboxilato, no qual a carga negativa está deslocalizada sobre dois átomos de oxigênio equivalentes. Em termos de ressonância, um íon carboxilato é um híbrido de ressonância estabilizado por duas

estruturas equivalentes (McMURRY, 2016 *c*). Tal apontamento é visualizado na Figura 22, onde a carga negativa é concentrada nos oxigênios e a carga positiva é distribuída pelo H e carbonos próximos ao grupamento carboxila (-COOH). O restante da cadeia carbônica é essencialmente neutro. Em relação à distribuição de carga, um ácido carboxílico gera um íon carboxilato, no qual a carga negativa está deslocalizada sobre dois átomos de oxigênio equivalentes. Em termos de ressonância, um íon carboxilato é um híbrido de ressonância estabilizado por duas estruturas equivalentes (McMURRY, 2016 *c*). Tal apontamento é visualizado na Figura 22, onde a carga negativa é concentrada nos oxigênios e a carga positiva é distribuída pelo H e carbonos próximos ao grupamento carboxila (-COOH). O restante da cadeia carbônica é essencialmente neutro.

3.1.2 Análise das reações entre os carboxilatos de zinco e os polissulfetos para a formação de complexos sulfurantes

Podemos estender a nossa discussão do princípio HSAB para a reação (2): **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários**.

Porém, algumas observações preliminares são necessárias:

- A decomposição térmica das sulfenamidas (TBBS ou CBS) com a consequente formação do MBTS (reações da Figura 12) e a formação do precursor de ligação cruzada ($BtSS_xBt$, reação da Figura 13) precisam ser consideradas inicialmente. Os aceleradores orgânicos, TBBS ou CBS, foram empregados nos trabalhos de BEZERRA *et al*. (2013 *a* e *b*), SABOYA (2014) e CAMPBELL (2016);
- A fim de que os cálculos termodinâmicos pudessem ser aplicados à reação (2), assumimos que a reação, da forma como foi escrita, encontra-se estequiometricamente correta; e,
- O complexo sulfurante formado na reação (2) teve a estrutura baseada na Figura 14. Além disso, ele foi delineado em nosso estudo apenas para os ácidos graxos saturados mais relevantes presentes nas composições químicas dos óleos vegetais e da cera de abelha – ácido láurico (C_{12}), ácido palmítico (C_{16}), ácido esteárico (C_{18}) e ácido lignocérico (C_{24}).

- Os produtos secundários, provavelmente gerados, tornam a reação (2) estequiometricamente correta e não foram considerados como relevantes do ponto de vista de nossa modelagem molecular.

3.1.3 Decomposição das sulfenamidas – CBS e TBBS

Na Tabela 4 são apresentados os dados obtidos através da modelagem molecular das espécies químicas de interesse envolvidas nas reações da Figura 12. Na Figura 23 encontram-se outros parâmetros úteis para nossa análise.

Tabela 4 - Valores aproximados dos parâmetros de interesse das espécies químicas presentes nas reações da Figura 12 obtidos por modelagem molecular

[1]Espécie química	Área ($Å^2$)	Volume ($Å^3$)	log P	Polarizabilidade ($Å^3$)	Massa molar (*u*)	GAP (eV)	Dureza (eV)	Maciez (eV^{-1})
CBS	472,78	765,42	2,52	30,02	264,40	7,86	3,93	0,25
TBBS	429,93	696,26	1,77	27,12	238,37	7,82	3,91	0,26
MBT	319,38	472,92	0,85	18,43	167,24	8,03	4,02	0,25
‘ [2]Amina	526,10	844,05	2,12	36,08	332,47	6,53	3,27	0,31
CBS [3]Amina	283,44	413,31	0,97	12,36	99,18	13,07	6,53	0,15
TBBS	249,93	351,77	0,22	9,47	73,14	13,37	6,68	0,15

Fonte: o Autor, 2021.
Observações: [1]Estrutura química das espécies e a nomenclatura são dadas na Figura 12; [2]O fragmento do acelerador CBS é a amina: ciclohexanamina; [3]O fragmento do acelerador TBBS é a amina: 2-metilpropan-2-amina.

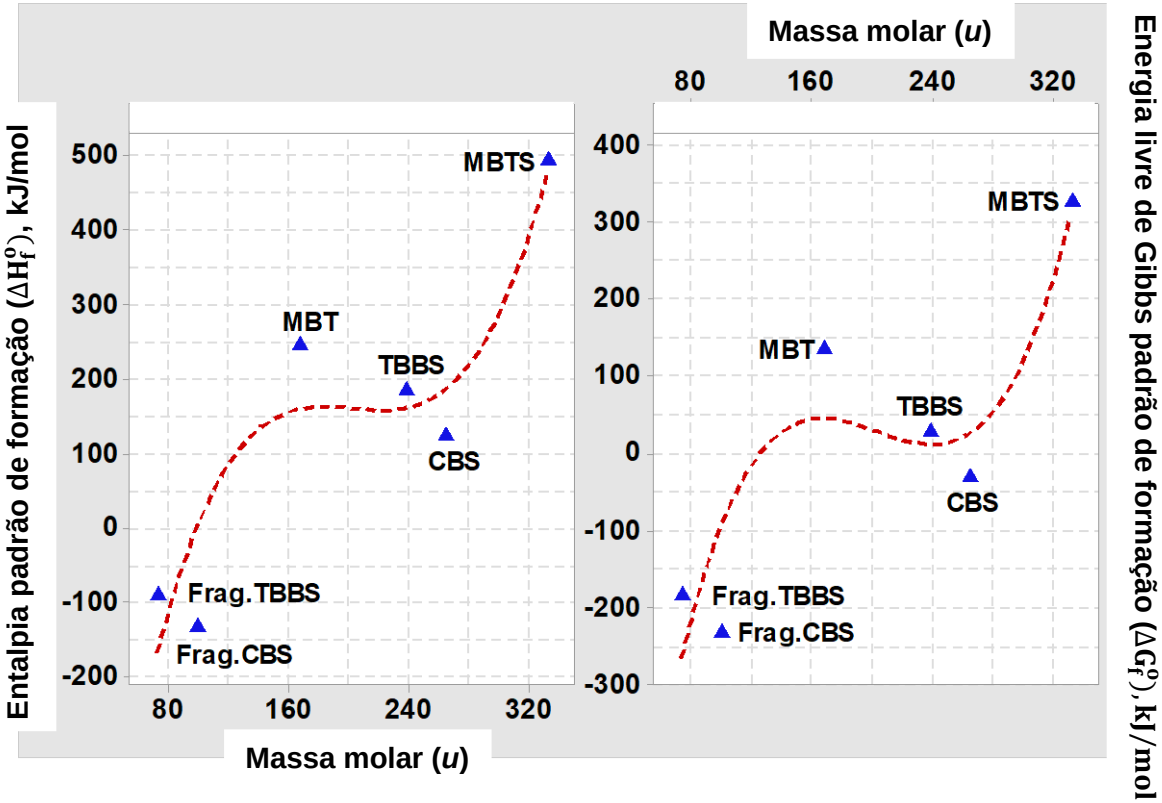
Uma análise preliminar da Tabela 4 e da Figura 23 permite averiguar que:

- As sulfenamidas CBS e TBBS diferem de muito pouco nos valores estimados de GAP, dureza e maciez. Contudo, CBS exibe uma maior solubilidade na matriz elastomérica constatada pelo do maior log P e tem ao seu favor uma maior área superficial de contato da molécula – cerca de 10% maior do que o TBBS. Segundo BRADY e HUMISTON (1986), a cinética química ou dinâmica química em reações heterogêneas depende da área de contato existente entre os reagentes que estão em fases separadas, uma maior área poderia configurar uma vantagem ao CBS;
- A molécula de CBS é mais polarizável, cerca de 10,7% a mais, do que a molécula de TBBS. Tal fato é um reflexo do efeito da maior massa molar. Segundo CHANG e

GOLDSBY (2013 *a*), massas molares maiores significam átomos maiores cujas distribuições eletrônicas são mais facilmente perturbadas, pois os elétrons mais externos estão menos ligados ao núcleo;

- A eletrofilicidade calculada para as moléculas de CBS e TBBS indicam os valores de 2,37 eV e 2,33 eV, respectivamente. Assim, CBS possui um caráter ácido, segundo a definição de Lewis, levemente maior do o TBBS;
- As entalpias padrões de formação (ΔH_f^o) dos aceleradores são positivas e com os valores de + 123,6 kJ/mol para o CBS e + 182,1 kJ/mol para o TBBS. Ao passo que os valores de energia de livre de Gibbs padrão são de – 33,4 kJ/mol para o CBS e + 27,4 kJ/mol para o TBBS.

Figura 23 - Dados termodinâmicos estimados para as espécies químicas envolvidas nas reações da Figura 12



Fonte: O Autor, 2021.

A energia livre de Gibbs padrão de formação de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão. Se $\Delta G_f^o < 0$ em certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a forma o composto nesta

temperatura. Dizemos que o composto é “mais estável” nas condições padrão do que seus elementos. Se $\Delta G_f^o > 0$, a energia livre do composto é maior do que a de seus elementos e o composto tende espontaneamente a se decompor nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são “mais estáveis” do que o composto puro (ATKINS *et al*., 2018).

A tendência de decomposição pode não ser observada na prática porque a decomposição pode ser muito lenta. Substâncias termodinamicamente instáveis, mas que sobrevivem por longos períodos, são chamadas de não lábeis ou, até mesmo, de inertes. Assim, é importante perceber a diferença: *estável* e *instável* são termos que se referem à tendência termodinâmica de uma substância em se decompor em seus elementos; *lábil*, *não lábil* e *inerte* são termos que referem à velocidade na qual essa tendência é concretizada (ATKINS *et al*., 2018). Logo, TBBS é um acelerador mais instável do que CBS.

Através da Figura 23, a entalpia padrão de reação (ΔH°) e a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°) para a decomposição térmica das sulfenamidas (TBBS ou CBS) com a consequente formação do MBTS (reações da Figura 12) foram calculadas. Também calculamos as constantes de equilíbrio. Os dados estão sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de ΔH^o, ΔG^o e Keq das reações descritas da Figura 12 considerando o uso das sulfenamidas CBS ou TBBS.

[1]Acelerador orgânico	ΔH^o (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	K_{eq}
CBS	- 13,2	- 66,8	$5{,}1 \times 10^{11}$
	- 11,5	- 9,2	$4{,}2 \times 10$
TBBS	- 27,4	- 80,4	$1{,}2 \times 10^{14}$
	-25,7	- 22,9	$1{,}0 \times 10^{4}$

Fonte: O Autor, 2021.

Observações: Os valores reportados na primeira linha da tabela de cada acelerador dizem respeito à decomposição em MBT e no fragmento amínico; os valores reportados na segunda linha de cada acelerador dizem respeito à reação de formação do MBTS.

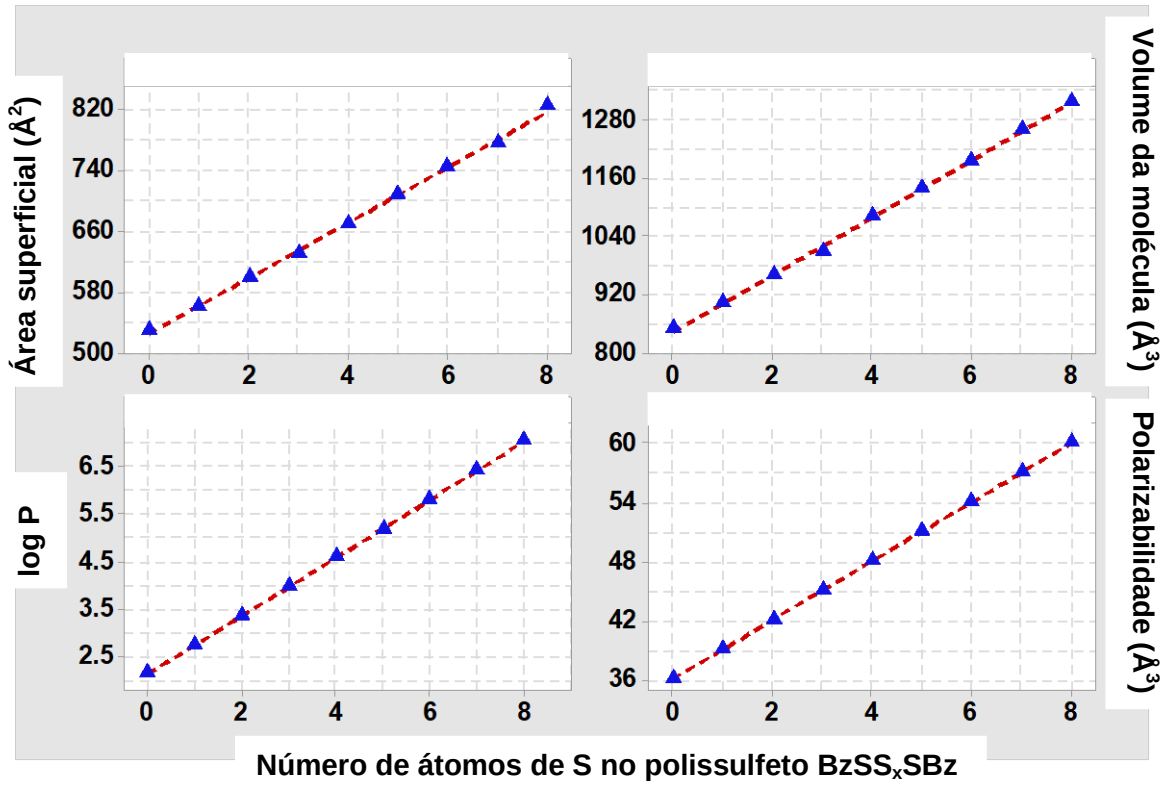
De acordo com os valores encontrados, podemos concluir que o acelerador TBBS, dentro das condições padrão, é mais reativo do que o acelerador CBS, pois em ambas as reações (decomposição e formação do MBTS) há valores de ΔG° mais negativos e, consequentemente, valores de K_{eq} mais elevados. Por exemplo, o equilíbrio químico da reação de decomposição do TBBS é cerca de 235 vezes mais favorável aos produtos do que na reação de decomposição do CBS. No caso da reação de formação do MBTS, TBBS apresenta um equilíbrio químico, aproximadamente, 238 vezes mais favorável do que o CBS.

3.1.4 Análise das reações de formação dos polissulfetos

Com relação à reação da Figura 13, a qual envolve a formação do precursor de ligação cruzada ($BtSS_xBt$), consideramos nos cálculos de modelagem molecular as diferentes formas de combinação da espécie química MBTS com a molécula de enxofre (S_8). Desta maneira, os polissulfetos gerados foram modelados na faixa de $1 \leq x \leq 8$ e, hipoteticamente, a reação foi sempre considerada estequiometricamente balanceada com eventuais produtos secundários ignorados ignorados em nossos cálculos. Assim, escrevemos a reação de interesse como: **$BzSSBz + S_8 \rightarrow BzSS_xSBz$ + produtos secundários**.

Na Figura 24 são apresentados os valores obtidos para alguns parâmetros de interesse das espécies polissulfídicas. Os gráficos apresentam como eixo das abscissas o número de átomos de S contidos no polissulfeto formado. Vale ressaltar que x = 0 equivale ao próprio acelerador MBTS, ou seja, não houve a geração da espécie $BzSS_xSBz$.

Figura 24 - Valores de área, volume, log P e polarizabilidade encontrados, após a modelagem molecular, dos diferentes polissulfetos que podem ser gerados a partir do MBTS



Fonte: O Autor, 2021.

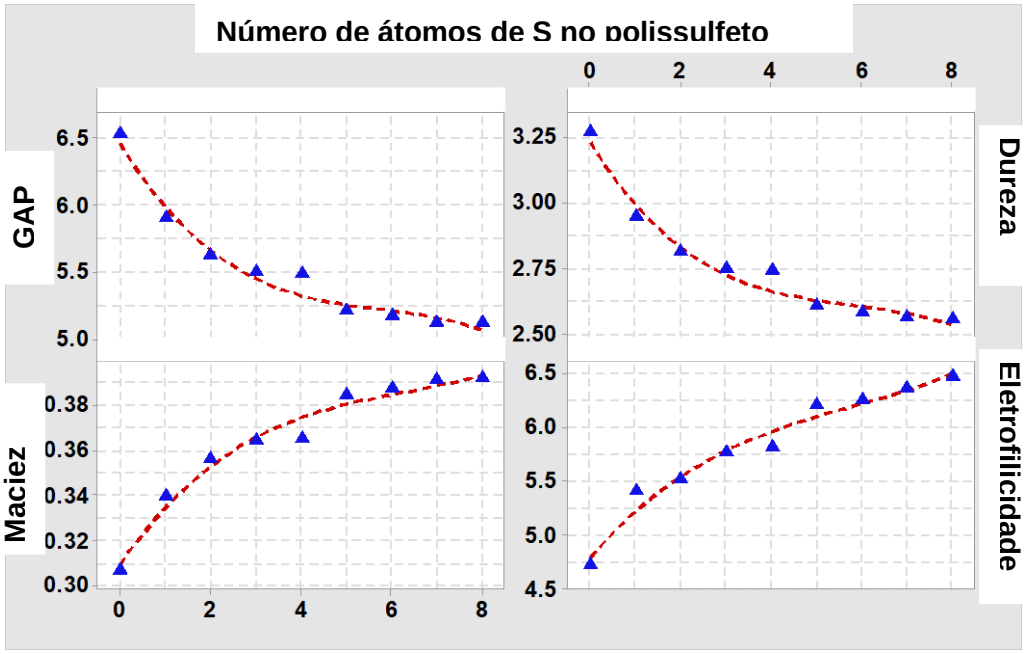
Em todos os casos houve um aumento proporcionalmente linear nos valores de área superficial, volume da molécula, log P e polarizabilidade com o aumento de átomos de S presentes no polissulfeto. O comportamento é um reflexo do que já foi discutido quando da série homóloga de ácidos carboxílicos, ou seja, o aumento da massa molar do polissulfeto possui efeito proporcional no incremento da área e do volume. Uma vez que o log P e a polarizabilidade dependem da estrutura química da espécie e do tamanho molecular, respectivamente, os dados para esses parâmetros, presentes na Figura 24, também seguiram igual tendência. Uma comparação entre os valores de log P e polarizabilidade dos extremos demonstra isso - polissulfeto formado pela incorporação dos oito átomos de S e a espécie monossulfídica BzSSSBz:

$$\log P_{BzSS_8SBz} \Big/ \log P_{BzSSSBz} = {}^{7,03}\Big/_{2,73} \approx 2,6; \quad \text{e,}$$

$$\text{Polarizabilidade}_{BzSS_8SBz} \Big/ \text{Polarizabilidade}_{BzSSSBz} \approx {}^{60,08\ Å^3}\Big/_{39,08\ Å^3} \approx 1,5$$

Na Figura 25 são apresentados parâmetros que estimam a reatividade dos diferentes polissulfetos que podem ser gerados pela reação entre as espécies MBTS e S_8. Ao mesmo tempo, a Figura 26 exibe os valores obtidos para as entalpias padrões de formação e as energias livres de Gibbs padrões de formação da espécies polissulfídicas. Novamente, convém observar que os gráficos apresentam como eixo das abscissas o número de átomos de S contidos no polissulfeto formado.

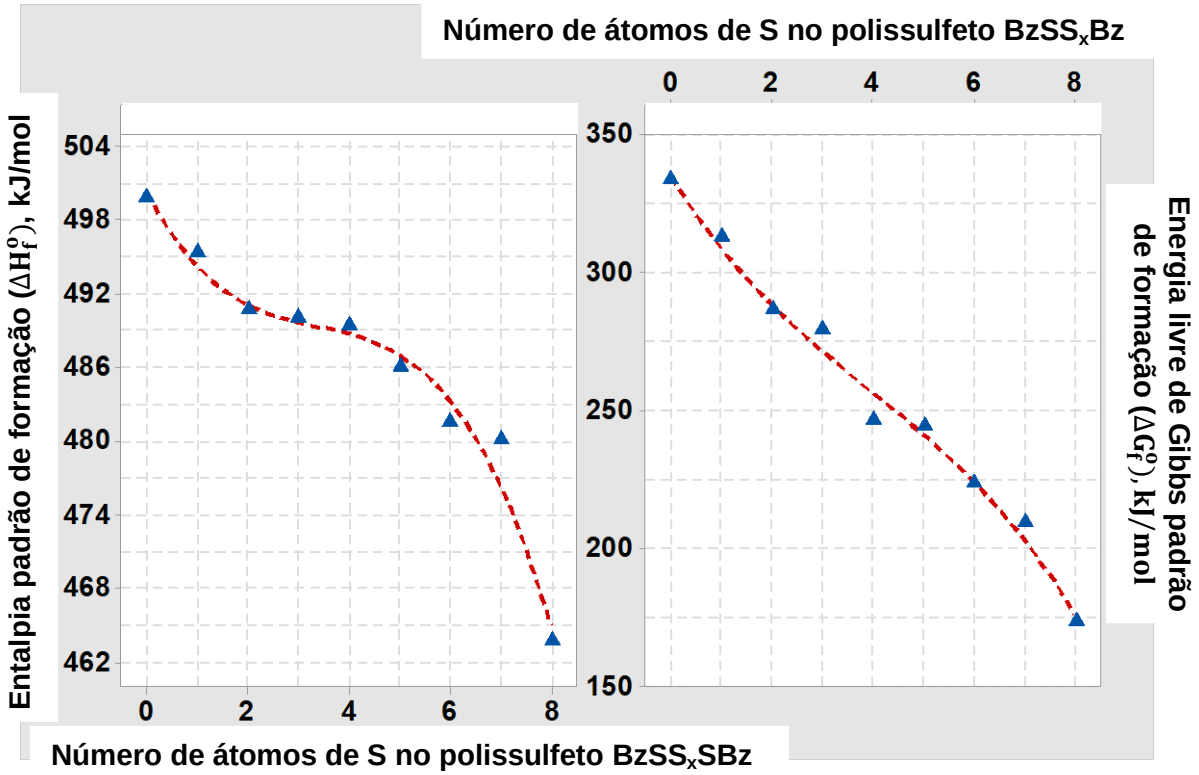
Figura 25 - Valores do GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade encontrados, após a modelagem molecular, para os diferentes polissulfetos que podem ser gerados da reação entre o MBTS e S8.



Fonte: o Autor, 2021.

A diferença das energias dos orbitais HOMO-LUMO é chamada de GAP, o qual indica a estabilidade molecular ou, em outras palavras, fornece uma estimativa da reatividade do composto. Quando o valor do GAP é baixo, as moléculas são muito reativas. Por outro lado, moléculas com altos valores de GAP mostram-se estáveis, ou seja, apresentam baixa reatividade (VASCONCELLOS, 2014; PEREIRA *et al*., 2016).

Figura 26 - Valores de entalpia padrão de formação e energia livre de Gibbs padrão de formação encontrados, após a modelagem molecular, para os diferentes polissulfetos que podem ser gerados da reação entre o MBTS e S_8.



Fonte: O Autor, 2021.

Através da Figura 25 é observada uma redução acentuada do GAP à medida que mais átomos de enxofre vão se incorporando na estrutura $BzSS_xSBz$, particularmente até $x = 4$. Consequentemente, podemos supor que as espécies polissulfídicas com $5 \leq x \leq 8$ tendem a alcançar um nível de reatividade mais significativo no curso da vulcanização. O parâmetro de dureza das espécies polissulfídicas acompanha a mesma tendência do GAP, enquanto a maciez exibe um padrão de comportamento inverso. Uma vez que ambos os parâmetros são estimados a partir do GAP pelas relações expostas por Thanikaivelan *et al*. (2000), não constitui uma surpresa o verificado.

Quanto à eletrofilicidade das espécies polissulfídicas $BzSS_xSBz$, observa-se um aumento progressivo conforme o valor de x aumenta. Assim, pela Figura 25, verifica-se o crescimento da tendência das espécies a serem atraídas para zonas ricas em elétrons, participando de uma reação química através do aceite de um par de elétrons, ou seja, formação de uma ligação com um nucleófilo. Outro detalhe importante é que os eletrófilos

aceitam elétrons e, desta forma, são definidos como ácidos de Lewis ([b]BRUICE, 2006). Portanto, a principal conclusão a partir da Figura 25 é que as espécies $BzSS_xSBz$ tornam-se mais ácidas e mais reativas conforme o número de átomos de enxofre na estrutura cresce.

Os valores encontrados para a entalpia e a energia livre de Gibbs, presentes na Figura 26, revelam um padrão de redução não linear nestes parâmetros termodinâmicos para as espécies polissulfídicas.

A entalpia de padrão de formação de uma substância é a entalpia padrão da reação por mol de fórmula unitária da formação de uma substância a partir de seus elementos na sua *forma mais estável* (ATKINS *et al.*, 2018). No caso dos polissulfetos corresponde a reação hipotética: 14 C (grafite) + $N_2(g)$ + α S_8 (rômbico) + 4 $H_2(g)$ $\rightarrow$ $BzSS_xSBz$, onde α é o coeficiente estequiométrico necessário para o balanceamento químico da reação. Assim, fica evidente que quanto mais átomos de enxofre são inseridos na estrutura da espécie $BzSS_xSBz$, maior é a diminuição da endotermia associada ao $\Delta H°_f$ dos polissulfetos – por exemplo: BzSSBz possui $\Delta H°_f$ = + 499,9 kJ/mol, ao passo que $BzSS_8SBz$ exibe $\Delta H°_f$ = + 463,7 kJ/mol, ou seja, há uma redução aproximada de 7,2% no caráter endotérmico para a formação da espécie mais sulfurada.

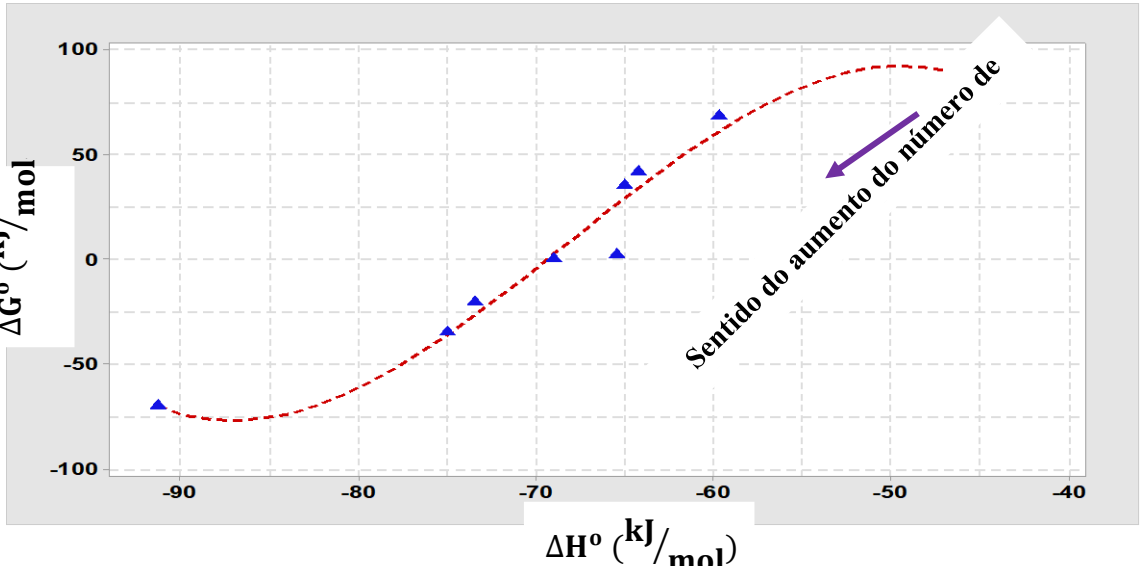
De acordo com Atkins *et al*. (2018), se $\Delta G_f^o > 0$ há uma tendência do composto em se decompor espontaneamente nos elementos puros. Neste caso, os elementos são "mais estáveis" do que o composto puro formado. Pelo gráfico da Figura 26, observa-se uma redução ainda mais acentuada nos valores de energia livre de Gibbs padrão de formação do que aquele verificado no caso da entalpia padrão de formação. Para fins de comparação, BzSSBz possui $\Delta G°_f$ = + 324,6 kJ/mol, enquanto $BzSS_8SBz$ exibe um $\Delta G°_f$ = + 173,5 kJ/mol; ou seja, houve uma diminuição de 46,5% entre os extremos – da molécula de MBTS à espécie polissulfídica que incorporou a molécula de S_8 por completo. Em outras palavras, as espécies polissulfídicas tornam-se mais estáveis quanto maior é o número de átomos S inseridos na molécula de $BzSS_xSBz$.

Um detalhe interessante que vale ressaltar, consequência dos dados calculados através da modelagem molecular, é a melhor compreensão do que ocorre em um sistema de vulcanização convencional (CV). Em tais sistemas, a relação quantitativa entre as concentrações de enxofre e acelerador é superior a 1, ou seja, $[S_8]/[\text{Acelerador}] > 1$. Isto proporciona ao elastômero, ao final da vulcanização, uma rede de ligações cruzadas com percentual aproximado de 95% de ligações de natureza polissulfídica ($3 \leq x \leq 6$) e dissulfídica ($x = 2$), o que gera elevada resistência à fadiga e resistência ao rasgo, por exemplo. Os efeitos

adversos envolvem a baixa resistência à reversão e a baixa resistência ao envelhecimento pelo calor (GHOSH *et al.*, 2003). Desta maneira, em condições reacionais onde a quantidade de enxofre disponível excede a do acelerador, as espécies polissulfidicas encontram condições favoráveis de formação. Situação descrita na literatura e que foi comprovada pelos cálculos de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$, cujos valores estão na Figura 26.

A reação de formação do precursor de ligação cruzada ($BtSS_xBt$) que ocorre no decorrer da reação de vulcanização, **BzSSBz + S_8 → $BzSS_xSBz$ + produtos secundários**, pode agora ser interpretada em termos dos parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio químico. Na Figura 27 são apresentados os valores de entalpia padrão de reação ($\Delta H°$) e energia livre de Gibbs padrão de reação ($\Delta G°$) e, uma vez mais, se manifesta o comportamento discutido com parágrafos anteriores.

Figura 27 - Valores de entalpia padrão de reação e energia livre de Gibbs padrão de reação para a reação de formação do precursor de ligação cruzada ($BtSS_xSBt$): BzSSBz + S_8 → $BzSS_xSBz$ + produtos secundários.



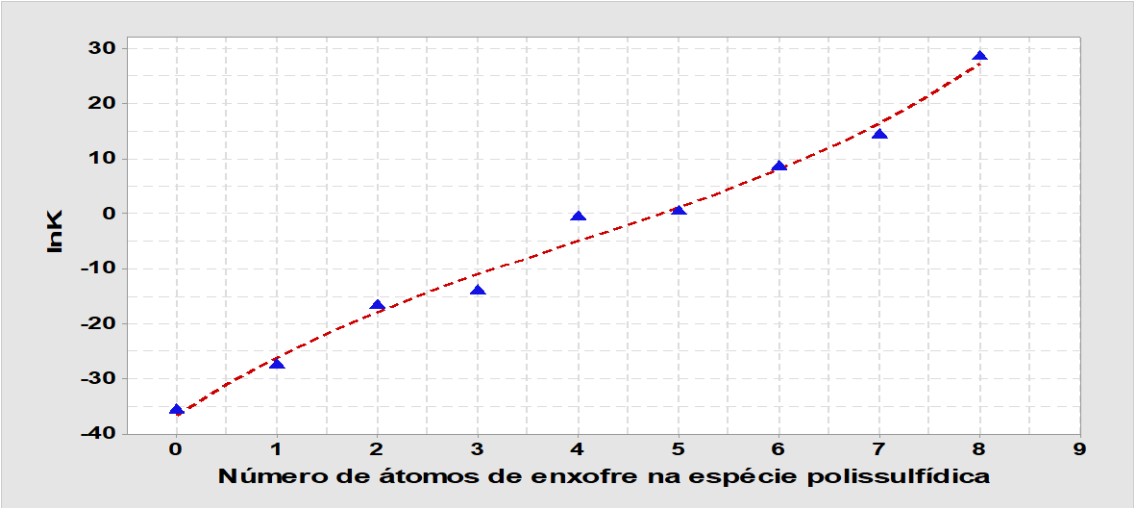
Fonte: O Autor, 2021.

No curso da vulcanização, particularmente em sistemas de vulcanização convencionais, as espécies polissulfídicas são favorecidas em sua geração – a espontaneidade da reação química ($\Delta G° < 0$) é alcançada quando temos $5 \leq x \leq 8$, o que condiz com a teoria apresentada por GHOSH *et al.* (2003). Em paralelo, é preciso registrar que os cálculos de modelagem molecular também sugerem um aumento considerável da exotermia da reação –

aproximadamente 96% de incremento quando consideramos a geração das espécies extremas, desde BzSSBz (x = 0, quando não há reação efetiva) até $BzSS_8SBz$ (x = 8, onde o enxofre disponível foi todo incorporado).

Na Figura 28 são mostrados os valores para a constante de equilíbrio da reação **BzSSBz + S_8 → $BzSS_xSBz$ + produtos secundários**, calculados segundo as condições simplificadoras que foram expostas no início da seção 5.3.2. Quando $\Delta G° < 0$, ln K é positivo e, portanto, K > 1, ou seja, os produtos são favorecidos no equilíbrio. Por outro lado, se $\Delta G° > 0$, ln K é negativo e, portanto, K < 1; os reagentes são favorecidos no equilíbrio (ATKINS *et al.*, 2018). Pode ser percebido através da Figura 28 que o equilíbrio químico passa a ser favorável aos produtos a partir de x = 5, ou seja, uma vez mais a modelagem molecular efetuada está de acordo com o apresentado em Ghosh *et al.* (2003).

Figura 28 - Valores da constante de equilíbrio para a reação de formação do precursor de ligação cruzada (BtSSxSBt): BzSSBz + S8 → BzSSxSBz + produtos secundários.



Fonte: O Autor, 2021.

Consequentemente, podemos concluir que a formação de espécies polissulfídicas com $5 \leq x \leq 8$ é extremamente favorável, sobretudo em um ambiente reacional onde há uma razão $[S_8]/[\text{Acelerador}] > 1$; em outras palavras, um meio com disponibilidade satisfatória de enxofre. A fim de ressaltar tal ponto de vista, considere a razão entre as espécies extremas:

$$K_{BzSS_8SBz} \Big/ K_{BzSSBz} = e^{28,5} \Big/ e^{-35,9} \approx 8,91 \times 10^{27}$$

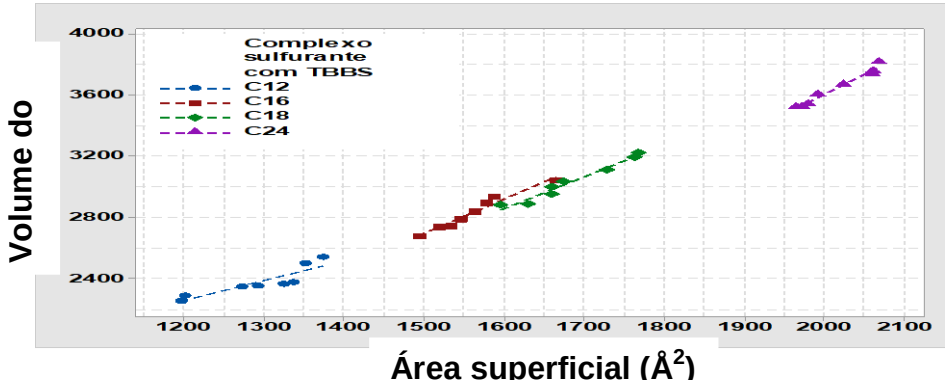
onde é notória a magnitude alcançada pela constante de equilíbrio na reação de formação do polissulfeto $BzSS_8SBz$.

3.1.5 Análise da formação dos complexos sulfurantes

Nesta seção consideraremos a formação dos complexos sulfurantes e a estimativa de como tais complexos irão interagir com os segmentos das cadeias poliméricas do elastômero.

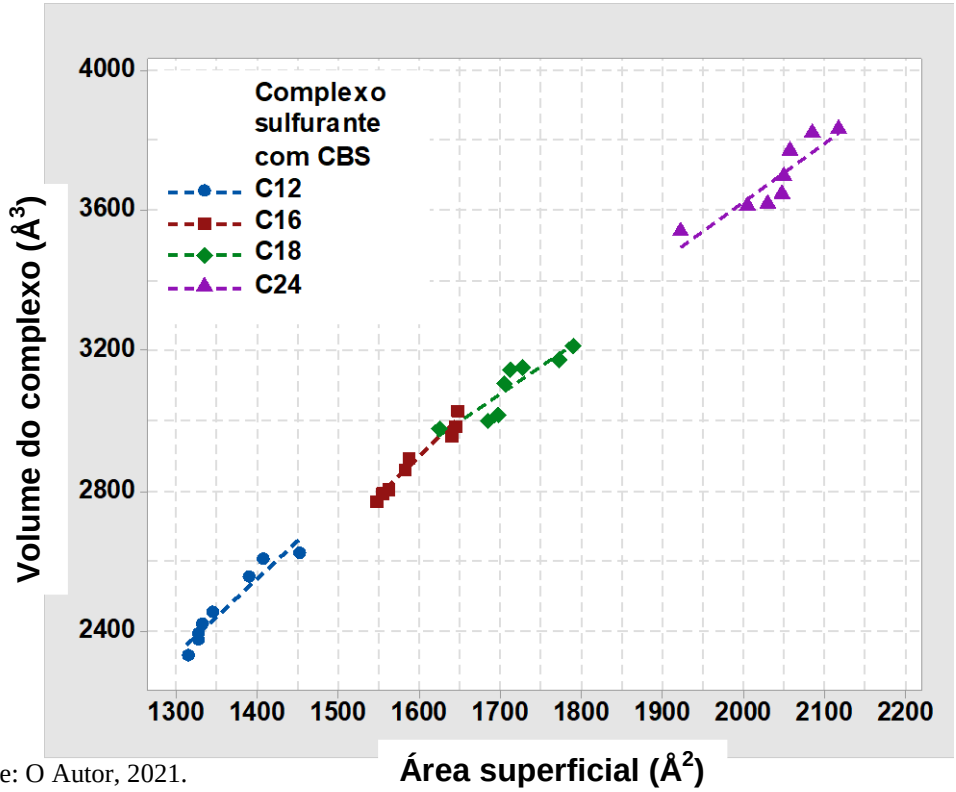
A reação química de interesse, interpretada segundo as premissas do início da seção 5.3, é: **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários**. Nas Figuras 29 e 30 apresentamos os dados referentes à área e ao volume dos diferentes complexos sulfurantes que podem ser gerados em função do tipo de acelerador empregado (TBBS ou CBS), do tipo de ácido graxo (ácido láurico – C_{12}, palmítico – C_{16}, esteárico – C_{18} ou lignocérico – C_{24}) e da quantidade de enxofre presente no complexo (x = 1 a 8 átomos de S).

Figura 29 - Relação entre os valores de área superficial e volume para os diferentes complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS, diferentes ácidos graxos e diferentes quantidades de átomos de S incorporados à estrutura química



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 30 - Relação entre os valores de área superficial e volume para os diferentes complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador CBS, diferentes ácidos graxos e diferentes quantidades de átomos de S incorporados à estrutura química



Fonte: O Autor, 2021.

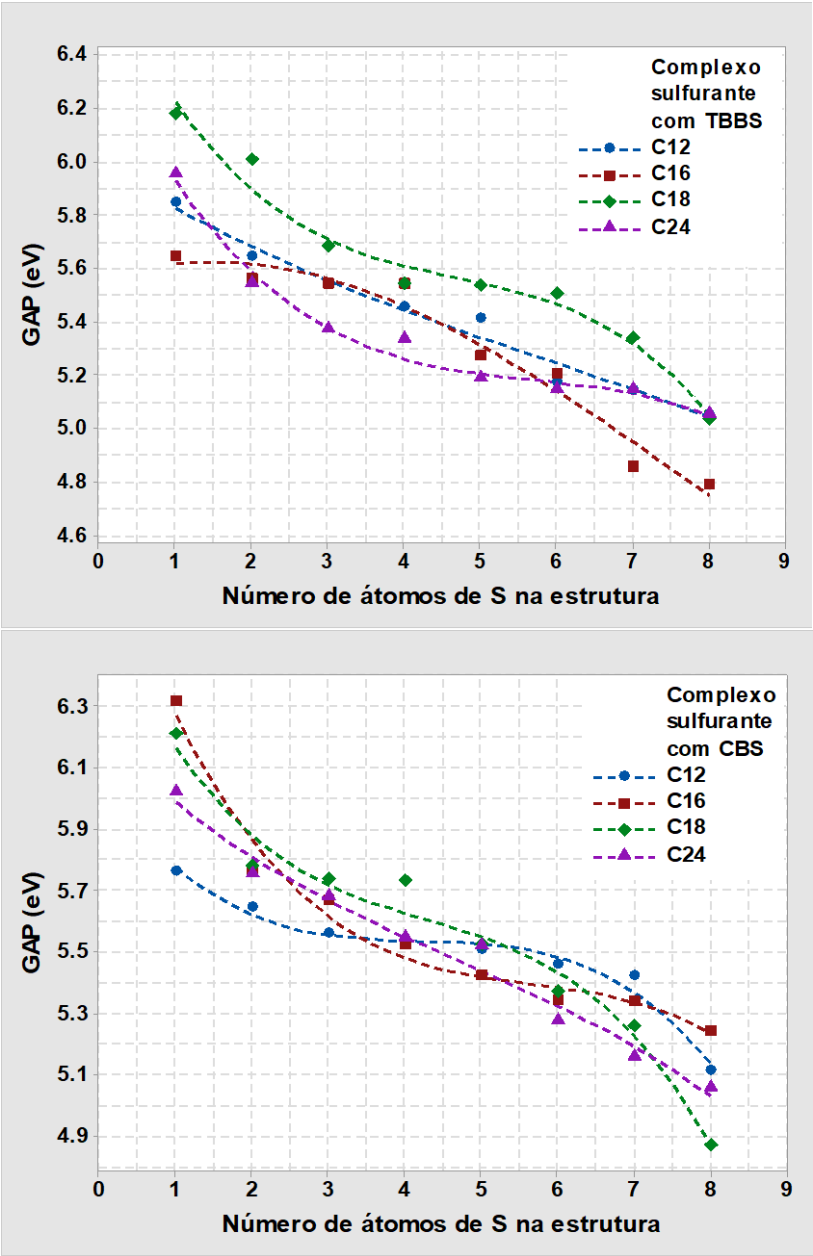
Pode ser percebido pelas Figuras 29 e 30 que, em ambos os casos, os complexos sulfurantes apresentam um aumento contínuo de área superficial e de volume, conforme mais átomos de enxofre são incorporados à estrutura molecular do complexo e o ácido graxo de partida aumenta a sua cadeia carbônica. Os complexos sulfurantes a partir do acelerador CBS tendem a demonstrar maiores valores de área e volume do que os complexos sufurantes obtidos a partir do TBBS. Do ponto de vista da cinética de reações, uma maior área superficial é um requisito necessário em reações heterogênas (ATKINS *et al*., 2018).

Os valores dos coeficientes de partição (log P) e da polarizabilidade dos complexos sufurantes não puderam ser estimados, pois a metodologia de cálculo adotada para tais parâmetros e utilizada no programa HyperChem 7 (2002), não contempla espécies contendo metais de transição.

Uma vez que a dureza, a maciez e a eletrofilicidade são estimadas a partir do GAP, através das relações descritas Thanikaivelan *et al*. (2000), optamos por sintetizar a discussão focando apenas na análise de tal parâmetro. Assim, os valores do GAP dos diferentes complexos sulfurantes são exibidos na Figura 31. Os dados do GAP foram gerados em função

do tipo de acelerador empregado (TBBS ou CBS), do tipo de ácido graxo (ácido láurico – C_{12}, palmítico – C_{16}, esteárico – C_{18} ou lignocérico – C_{24}) e da quantidade de enxofre presente no complexo (x = 1 a 8 átomos de S).

Figura 31 - Valores do GAP dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química**.**



Fonte: O Autor, 2021.

Em linhas gerais, as conclusões que podem ser obtidas mediante a Figura 31 são:

- Independentemente do ácido graxo de partida e do tipo de acelerador, o GAP dos complexos sulfurantes vai diminuindo à medida que mais átomos de enxofre se incorporam à estrutura química;
- Os complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS exibem maior diferenciação quanto aos valores alcançados no GAP. Percebe-se claramente na Figura 30 uma distinção de comportamento entre os complexos de C_{18} e os complexos de C_{24}, enquanto os complexos de C_{12} e C_{16} intercalam-se em valores quando $2 \leq S \leq 6$;
- Por sua vez, os complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador CBS parecem ser indiferentes ao tipo de ácido graxo e à quantidade de átomos de S inseridos na estrutura. Os diferentes complexos de C_{12}, C_{16}, C_{18} e C_{24} só exibem uma clara distinção de GAP nos extremos da escala, ou seja, quando temos os átomos de S em número de 1 ou 8; e,
- Uma vez que o GAP dá uma dimensão da reatividade química da espécie em uma possível reação, os complexos sulfurantes com S = 8 são as espécies mais reativas e a ordem relativa, quanto ao efeito da natureza do ácido, seria: TBBB – $C_{16} > C_{24} \approx C_{18} \approx C_{12}$; e, CBS – $C_{18} > C_{24} > C_{12} > C_{16}$. Portanto, tomando para a análise apenas o complexo sulfurante polissulfídico com oito átomos de S, podemos afirmar que a reatividade da espécie é mais suscetível ao tipo de ácido graxo quando o acelerador CBS é empregado no sistema de vulcanização.

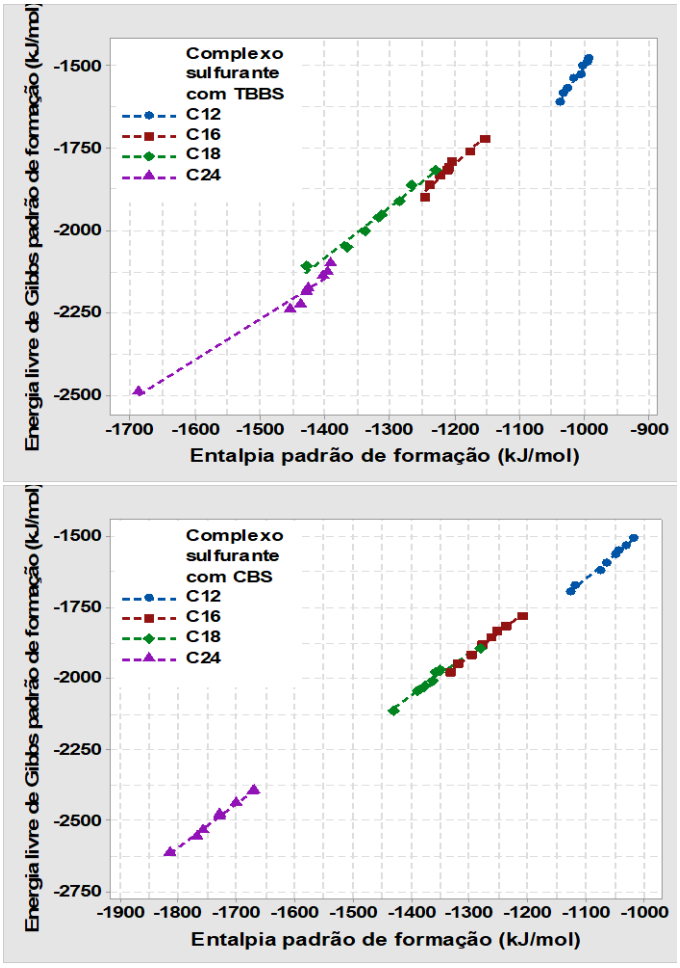
Na Figura 32 são exibidos os valores para a entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) dos complexos sulfurantes. Os gráficos foram dispostos, uma vez mais, em função do tipo de acelerador usado (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico ou ácido lignocérico) e da quantidade átomos de S que foi incorporada à estrutura. De forma resumida, podemos observar que:

- A entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$) dos complexos sulfurantes apresenta um aumento na exotermia, independentemente do tipo de acelerador considerado (TBBS ou CBS). Quanto maior a quantidade de átomos de S inseridos na estrutura química e quanto mais longa a cadeia do ácido graxo usado, mais energia é liberada na formação;
- Acompanhando a mesma tendência de $\Delta H°_f$, os valores de energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) tornam-se também mais negativos, o que significa que os

complexos sulfurantes alcançam uma maior estabilidade quando formados com mais átomos de S e com ácidos graxos de maior cadeia carbônica; e,

- Os complexos sulfurantes gerados com TBBS e ácido láurico (C_{12}) exibem um comportamento diferenciado em relação ao demais da mesma série, pois possuem valores de $\Delta G°_f$ maiores, ou seja, são termodinamicamente menos estáveis. Em contrapartida, os complexos sulfurantes da série CBS formados com o ácido lignocérico (C_{24}) possuem os menores valores de ΔG^o_f, ou seja, são as espécies mais termodinamicamente estáveis da série.

Figura 32 - Valores de entalpia padrão de formação e energia livre de Gibbs padrão de formação dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química.

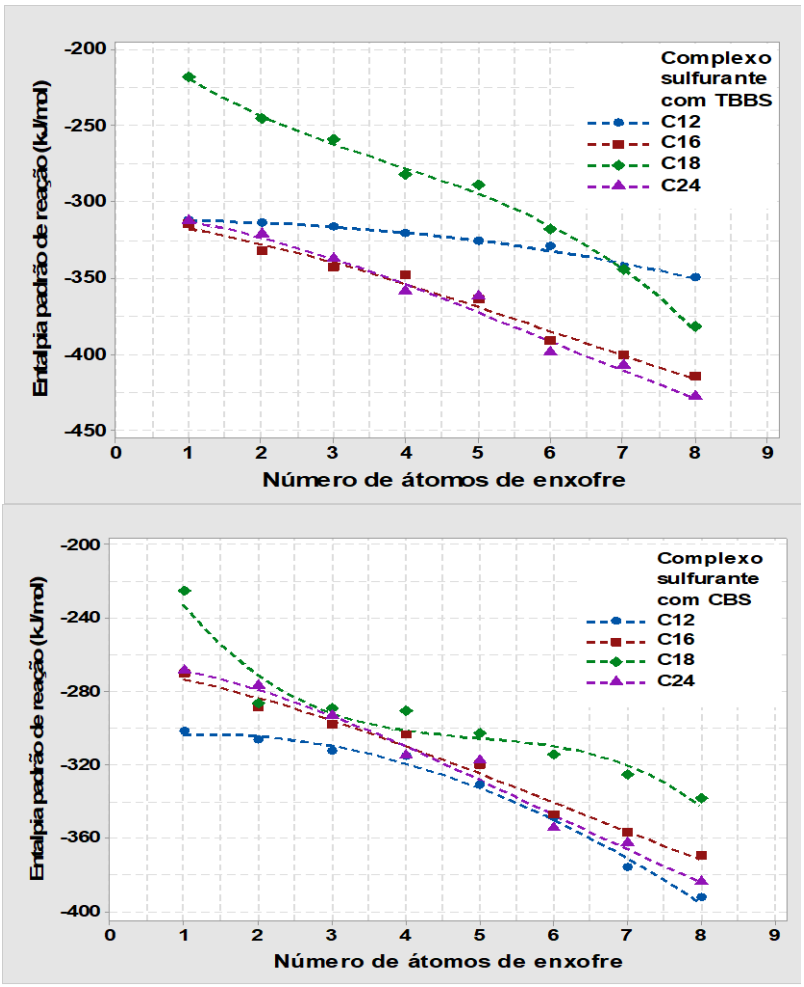


Nota: em cada série de ácido graxo, o aumento do número de átomos de S é de cima para baixo.

Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 33 apresentamos os dados para a entalpia padrão da reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários**. A reação foi modelada em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de ácido graxo empregado na formação do carboxilato de zinco e do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica ($1 \leq x \leq 8$).

Figura 33 - Valores da entalpia padrão ($\Delta H°$) da reação $Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador do carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante



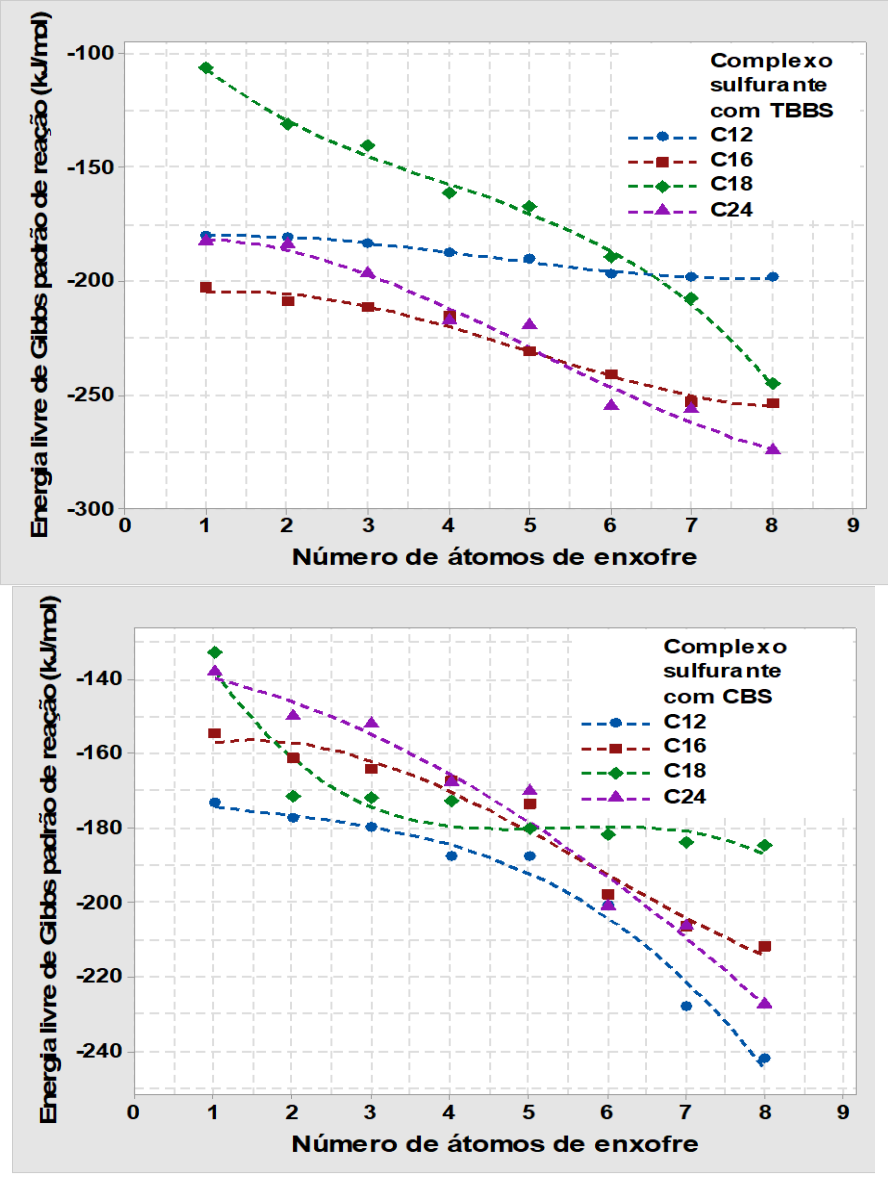
Fonte: O Autor, 2021.

Embora os valores encontrados para a entalpia padrão de reação (ΔH°) não tenham sido estimados com precisão, pois partimos das hipóteses de que a reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários** está estequiometricamente balanceada e de que os produtos secundários não contribuem significativamente no cálculo de ΔH°, podemos inferir sobre a Figura 33 que:

- A exotermia da reação aumenta conforme mais átomos de enxofre são empregados na geração do complexo sulfurante, o que independe do tipo de acelerador e do tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo associado ao carboxilato de zinco;
- Quando a reação utiliza o acelerador TBBS, há padrões bem distintos de comportamento – se por um lado, os complexos sulfurantes oriundos dos carboxilatos de zinco contendo C_{16} e C_{24} são essencialmente equivalentes quanto à exotermia, ou seja, apresentam os valores mais negativos de ΔH° e em mesmo patamar; por outro lado, os complexos sulfurantes oriundos do estearato de zinco (C_{18}) destacam-se, exibindo os valores de ΔH° menos negativos da escala na Figura 32. Os complexos sulfurantes obtidos a partir do laurato de zinco (C_{12}), por sua vez, encontram-se entre esses extremos; e,
- Quando a reação utiliza o acelerador CBS, há uma menor distinção nos valores da entalpia padrão de reação. Os complexos sulfurantes obtidos a partir dos carboxilatos de zinco derivados dos ácidos graxos C_{12}, C_{16} e C_{24} praticamente se equiparam quanto aos valores de ΔH°, especialmente quando temos os átomos de enxofre na faixa $4 \leq S \leq 8$. Embora sem a mesma distinção exibida no caso do TBBS, a reação de geração dos complexos sulfurantes a partir do estearato de zinco (C_{18}) continua exibindo a menor exotermia, ou seja, os dados para ΔH° atingem os valores menos negativos da escala na Figura 32.

Na Figura 34 os valores estimados para a energia livre de Gibbs padrão da reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários** são apresentados. Levando em conta as hipóteses simplificadoras adotadas e discutidas anteriormente, podemos avaliar pelo resultados experimentais da modelagem molecular que:

Figura 34 - Valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da reação $Zn(RCOO)_2$ + BtSSxSBt + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador do carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante



Fonte: O Autor, 2021.

- As reações de geração dos complexos sulfurantes apresentam valores de ΔG° cada vez mais negativos à medida que mais átomos de enxofre são incorporados à estrutura química. Tal observação que independe do tipo de acelerador empregado (TBBS ou

CBS) e do carboxilato de zinco considerado. Em outras palavras, complexos sulfurantes tendem a serem gerados com maior espontaneidade;

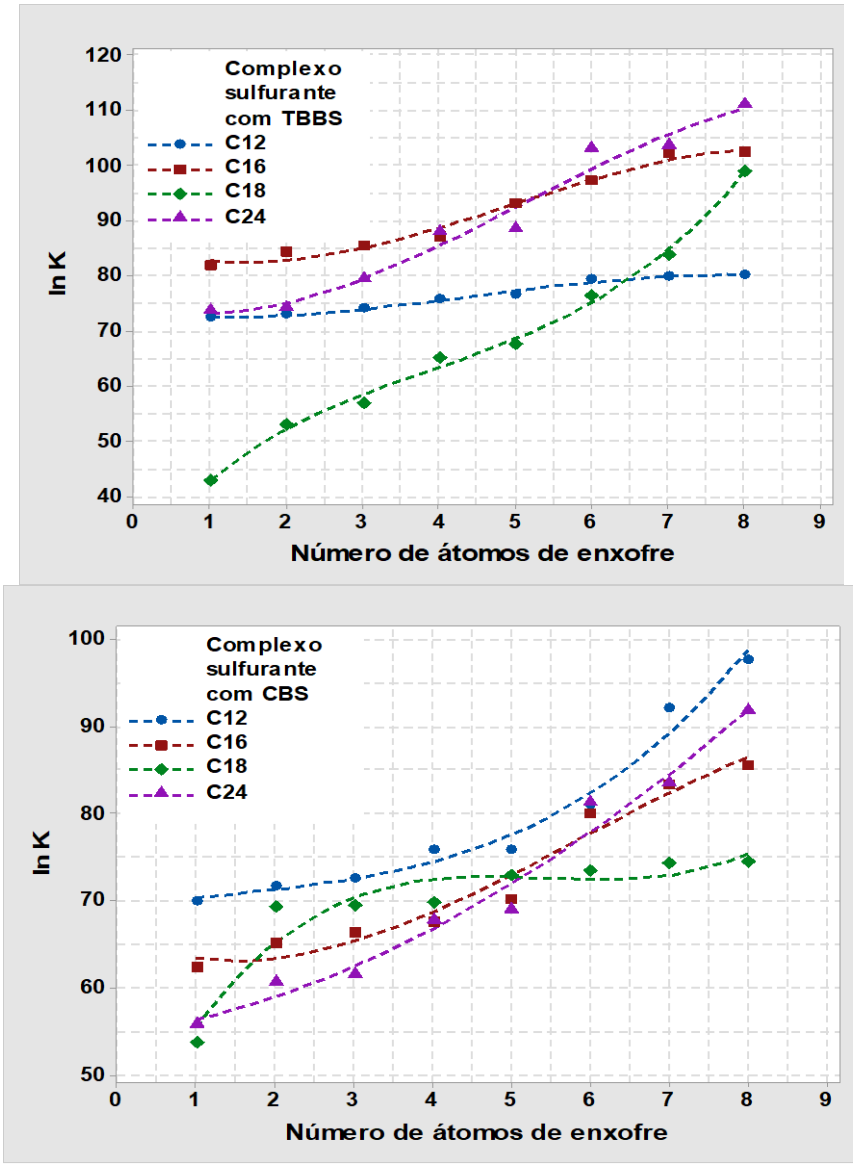
- Quando o acelerador TBBS é utilizado, os complexos sulfurantes originados a partir dos carboxilatos de zinco dos ácidos C_{16} e C_{24} tendem a ser formar com maior espontaneidade, pois exibem os menores valores de $\Delta G°$. Embora exista um decréscimo acentuado dos valores de $\Delta G°$, os complexos sulfurantes com até 6 átomos de enxofre obtidos a partir do estearato de zinco (C_{16}) são os que exibem as reações menos espontâneas quanto a ocorrência. Por sua vez, o laurato de zinco (C_{12}) produz, em conjunto com os demais reagentes, complexos sulfurantes em reações onde o $\Delta G°$ pouco varia, ainda que até S = 6 as reações sejam mais espontâneas do àquelas conduzidas com o estearato de zinco; e,
- Quando o acelerador CBS é empregado, os complexos sulfurantes originados a partir dos carboxilatos de zinco de C_{12}, C_{16} e C_{24} parecem assumir perfis equivalentes – as linhas de tendência (linhas coloridas e tracejadas) exibem um comportamento similar de redução de $\Delta G°$ com o aumento de átomos de S na estrutura. Particularmente, o laurato de zinco (C_{12}) produz, em conjunto com os outros reagentes, as reações de caráter mais espontâneos para a obtenção dos complexos sulfurantes. Uma situação interessante é manifestada pelas reações onde o estearato de zinco (C_{18}) está presente, as reações de geração dos complexos contendo átomos de enxofre na faixa $2 \leq S \leq 8$ são praticamente equivalentes quanto ao $\Delta G°$. Além disso, na faixa de átomos de $6 \leq S \leq 8$, os valores de $\Delta G°$ encontrados foram os mais elevados, ou seja, as reações de geração dos complexos sulfurantes foram as de menor espontaneidade.

Completando a discussão da seção 5.3.3., na Figura 35 apresentamos os valores da constante de equilíbrio da reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários**. Os dados foram estimados a partir do conhecimento do $\Delta G°$ da reação.

A partir da Figura 35 podemos inferir que:

- O equilíbrio químico da reação de geração dos complexos sulfurantes é cada vez mais favorecido no sentido dos produtos (maiores valores de K), quanto mais átomos de enxofre participam do processo através da espécie $BzSS_xSBz$. Tal premissa independente do acelerador (TBBS ou CBS) ou do carboxilato de zinco considerado;

Figura 35 - Valores da constante de equilíbrio (K) da reação $Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), da natureza do ácido graxo (C12, C16, C18 ou C24) gerador carboxilato e da quantidade de átomos de S incorporados à estrutura química do complexo sulfurante.



Fonte: O Autor, 2021.

- No caso dos complexos sulfurantes obtidos a partir do acelerador TBBS, os equilíbrios químicos mais favoráveis aos produtos (maiores valores de K) são alcançados quando os carboxilatos de zinco oriundos ácidos graxos C_{16} e C_{24} estão presentes. Particularmente, chama a atenção o que ocorre no caso das reações envolvendo o laurato de zinco (C_{12}) e o estearato de zinco (C_{18}) – enquanto no

primeiro caso há pouca variação nos valores de K, no segundo caso há uma variação bastante expressiva. Para fins de comparação:

$$\mathrm{BzSSSBz_{C_{12}}} \Big/ \mathrm{BzSS_8SBz_{C_{12}}} = e^{72,5366} \Big/ e^{80,0416} = 5,50 \times 10^{-4}$$

$$\mathrm{BzSSSBz_{C_{18}}} \Big/ \mathrm{BzSS_8SBz_{C_{18}}} = e^{42,8547} \Big/ e^{98,9229} = 4,47 \times 10^{-25}$$

Ou em outras palavras, quando comparamos as reações nos extremos, x =1 versus x = 8, percebe-se que o laurato de zinco induz a formação de complexos sulfurantes essencialmente indistintos quanto à quantidade de enxofre presente em $BzSS_xSBz$. Contrariamente, quando é o esterato de zinco que participa da reação, há uma clara preferência pela geração de complexos sulfurantes a partir de espécies polissulfídicas ($x \rightarrow 8$);

- No caso da série de reações onde CBS está presente, o laurato de zinco (C_{12}) proporciona as reações de equilíbrio químico mais favoráveis aos produtos, ou seja, com os maiores valores de K. Secundariamente, o palmitato de zinco (C_{16}) e o lignocerato de zinco (C_{24}) proporcionam reações de formação de complexos sulfurantes com similar linha tendência ao do laurato de zinco. Quando $6 \leq x \leq 8$, o carboxilato de C_{24} gera reações mais favoráveis. Finalmente, as reações com estearato de zinco (C_{18}) e $BzSS_xSBz$ quando $5 \leq x \leq 8$ não apresentam um favorecimento significativo do equilíbrio químico no sentido dos produtos, ou seja, os valores de K não variam significativamente: $K_{S_8} = 2,26 \times 10^{32}$, enquanto $K_{S_5} = 4,03 \times 10^{31}$.

3.1.6 Análise da formação das ligações cruzadas

Nesta última seção da discussão sobre o efeito dos ácidos graxos saturados na vulcanização, iremos abordar a etapa final do processo de cura – a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas do elastômero.

A fim de que pudéssemos calcular valores para a entalpia de reação ($\Delta H°$), a entropia de reação ($\Delta S°$) e para a energia livre de Gibbs de reação ($\Delta G°$) na condição padrão (T = 298,15 K), além da constante de equilíbrio químico (K), as seguintes hipóteses simplificadoras foram assumidas:

- A reação de formação da ligação cruzada foi, simplificadamente, tomada como: **Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas ⇆ Ligação cruzada + Produtos secundários**;

- A reação de formação da ligação cruzada, conforme descrita acima, encontra-se estequiometricamente balanceada. Os produtos secundários gerados, sejam quais forem, não irão influenciar de forma significativa nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos de interesse;

Para a simulação das cadeias elastoméricas, usamos o trabalho de BORETTI e WOOLARD (2006) como base. De acordo com os autores, a formação de ligações cruzadas durante a vulcanização das composições de borracha torna os compostos insolúveis nos solventes convencionais. Isto torna a análise das reações chaves da vulcanização e, em particular, a dedução dos mecanismos apropriados, extremamente difícil. A fim de superar este problema de insolubilidade, os mecanismos das reações de vulcanização têm sido estudados com o auxílio de compostos modelos (moléculas orgânicas de baixa massa molar). Uma vez que temos baixa massa molar, os produtos reticulados são solúveis e, então, facilmente analisados por técnicas tais como a cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, HPLC ou *High Performance Liquid Chromatography*).

De acordo com Boretti e Woolard (2006), a fim de mimetizar com sucesso as cadeias elastoméricas, o composto modelo necessita conter unidades estruturais presentes na borracha sob investigação. O tipo de composto modelo empregado não só determina a facilidade da análise, mas também o grau de informação que pode ser obtido. Alguns compostos modelos citados para o estudo da vulcanização de borrachas polidiênicas são: o ciclohexeno, o 2-metilpent-2-eno, o dec-1-eno, o dec-5-eno, o (2E)-hex-2-eno, o 2,3-dimetilbut-2-eno, entre outros.

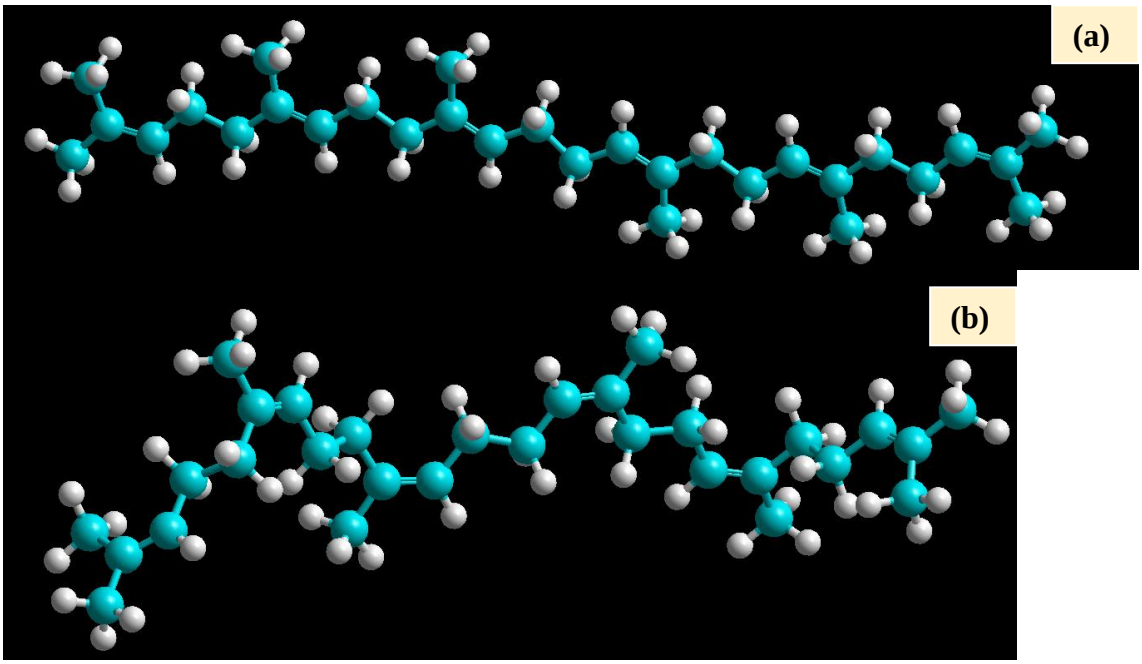
Escolhemos nesta Dissertação, o composto orgânico denominado esqualeno[9] e o modificamos através no programa HyperChem 7 (2002). O esqualeno tem 30 carbonos, 24 na cadeia principal e seis na forma de ramificações de grupos metila. O que fizemos, com auxílio do programam de modelagem molecular, foi impor uma restrição em cada insaturação presente na molécula original (restrição *cis*) e, desta forma, gerar um isômero Z para o esqualeno, a fim de simular a cadeia polimérica de borracha natural (NR).

---

[9]O **esqualeno** ($C_{30}H_{50}$)é um composto orgânico produzido por todos os organismos superiores, sendo reconhecido pelas suas propriedades benéficas a nível da saúde humana. Foi descoberto em 1906, nas profundezas do Pacífico Sul, em extratos de óleo de fígado de tubarão. Mais tarde, o interesse na área da saúde e dermocosmetológico surgiu quando o esqualeno foi encontrado em secreções sebáceas humanas, como precursor do colesterol e quando foi descrito o seu possível efeito anticarcinogênico. Encontra-se largamente distribuído na Natureza e, portanto, em diversos alimentos. Existe no corpo humano, sendo um dos metabólitos da biossíntese do colesterol. É facilmente absorvido pela pele. Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Esqualeno.

Na Figura 36, as moléculas de esqualeno, original e modificada, são exibidas. Na Tabela 6 alguns parâmetros de interesse para as moléculas são exibidos para uma análise do efeito da modificação imposta. Na Figura 37 são apresentados os mapas de potencial eletrostático (MPE's) para as moléculas.

Figura 36 - Molécula de esqualeno ($C_{30}H_{50}$), 2,6,10,15,19,23-hexametil-2,6,10,14,18,22-tetracosahexeno.



Legenda: Esferas em azul correspondem aos átomos de carbono e as esferas em branco correspondem aos átomos de hidrogênio. (a) Molécula original; (b) Molécula modificada

Fonte: O Autor, 2021.

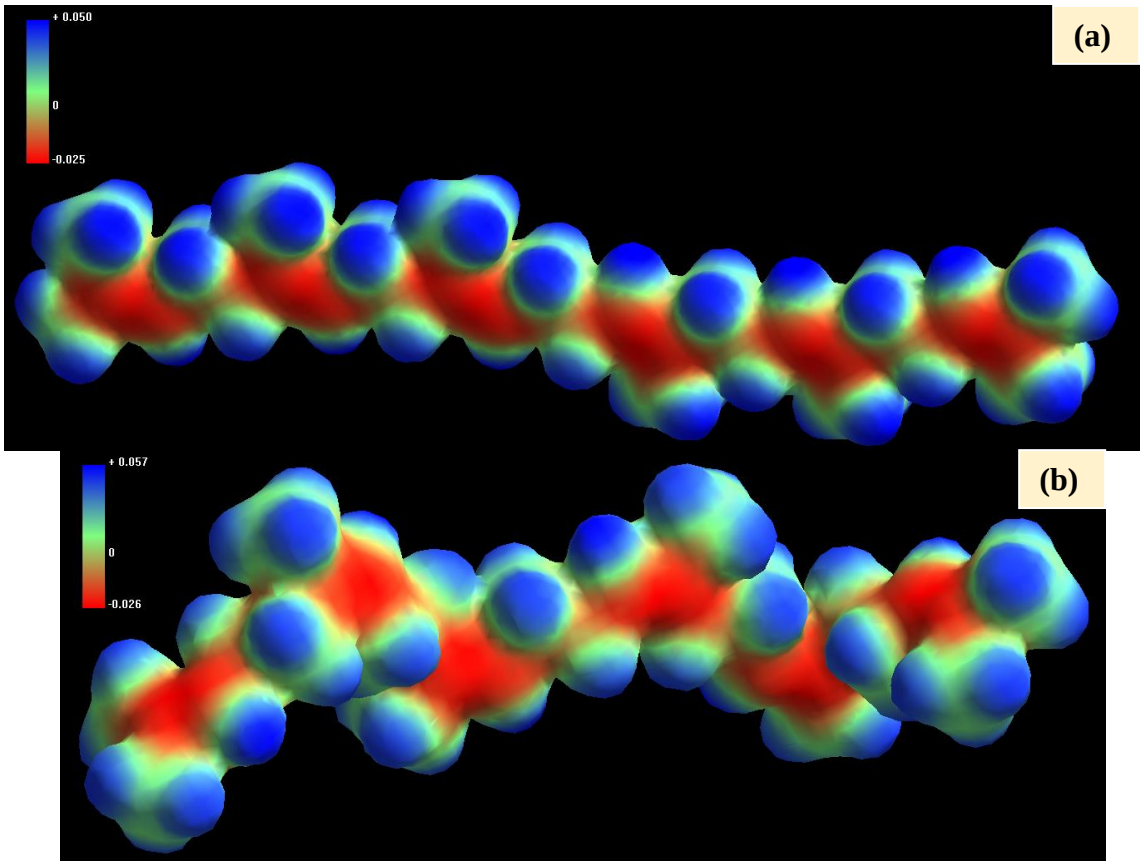
Tabela 6 - Parâmetros estimados para as moléculas de esqualeno – original e modificada com auxílio do programa HyperChem 7 (2002)

Composto modelo	**Área superficial ($Å^2$)**	**Volume ($Å^3$)**	**log P**	**Polarizabilidade ($Å^3$)**	**Momento de dipolo (D)**	**$\Delta H°_f$ (kJ/mol)**	**$\Delta S°_f$ (kJ/mol.K)**
Esqualeno	912,57	1561,30	9,37	54,67	0,1537	-120,12	0,939
Esqualeno Modificado	912,82	1558,56	9,37	54,67	0,2271	-149,12	1,101

Fonte: o Autor, 2021.

Obs: 1 Å = 10^{-10} m; 1 debye ou 1 D ≈ $3{,}33564\times10^{-30}$ C*m

Figura 37 - Mapas de potencial eletrostático para a molécula de esqualeno.



Legenda: A codificação de cores ilustra a distribuição de cargas ao longo da molécula – regiões mais azuladas são mais positivas, enquanto regiões mais avermelhadas são mais negativas. (a) Molécula original; (b) Molécula modificada no programa HyperChem 7 (2002) com imposição da isomeria Z
Fonte: O Autor, 2021.

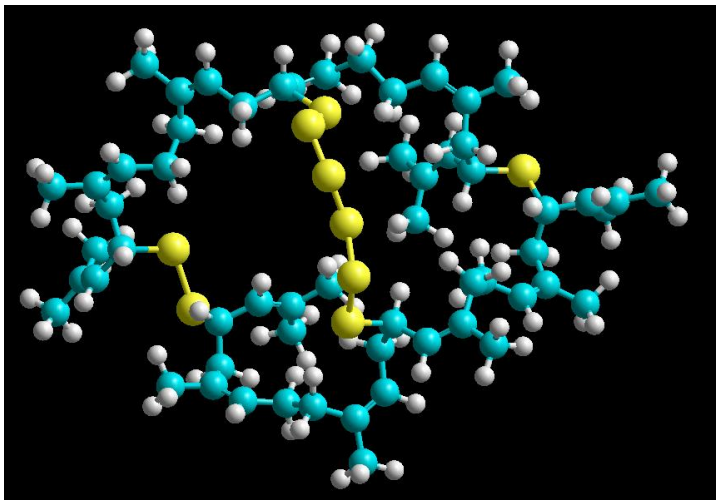
Analisando as modificações impostas, percebe-se que a molécula de esqualeno modificada apresenta uma ligeira redução no volume molecular (aproximadamente 0,18%$^{-}$) e um aumento no momento de dipolo (cerca de 47,76%$^{+}$). Na determinação do momento de dipolo resultante, os fatores importantes são a diferença de eletronegatividade entre os átomos e a geometria da molécula ([b]BRUICE, 2006). Assim, uma disposição espacial contribuitiva dos vetores de dipolo é permitida na configuração Z, o que aumenta o valor final do momento de dipolo.

Por sua vez, os valores de polarizabilidade e coeficiente de partição (log P) não sofreram modificações, pois a metodologia de cálculo adotada no programa HyperChem 7 (2002) não é capaz de distinguir os isômeros. Os mapas de potencial eletrostático exibem, em essência, o mesmo padrão – a carga negativa concentrando-se ao longo da cadeia principal, em função das insaturações, enquanto a carga positiva (regiões azuladas) migra em direção

aos hidrogênios. Finalmente, o processo de formação do esqualeno Z é cerca de 24,1% mais exotérmico do que o processo de formação do esqualeno E.

Para a simulação das ligações cruzadas, criamos no programa HyperChem 7 (2002) uma estrutura idealizada constituída por duas moléculas de esqualeno modificado e os átomos de enxofre formando as ligações de natureza mono, di e polissulfídica (seis átomos de S unindo as duas moléculas). Na Figura 38 ilustramos tal estrutura.

Figura 38 - Estrutura idealizada para demonstrar as ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas de borracha natural (NR). As esferas em azul correspondem aos átomos de carbono, as esferas em branco aos átomos de hidrogênio, e as esferas em amarelo aos átomos de enxofre. Simulação com duas moléculas de esqualeno modificado e ligações cruzadas mono, di e polissulfídica (S = 6 átomos)



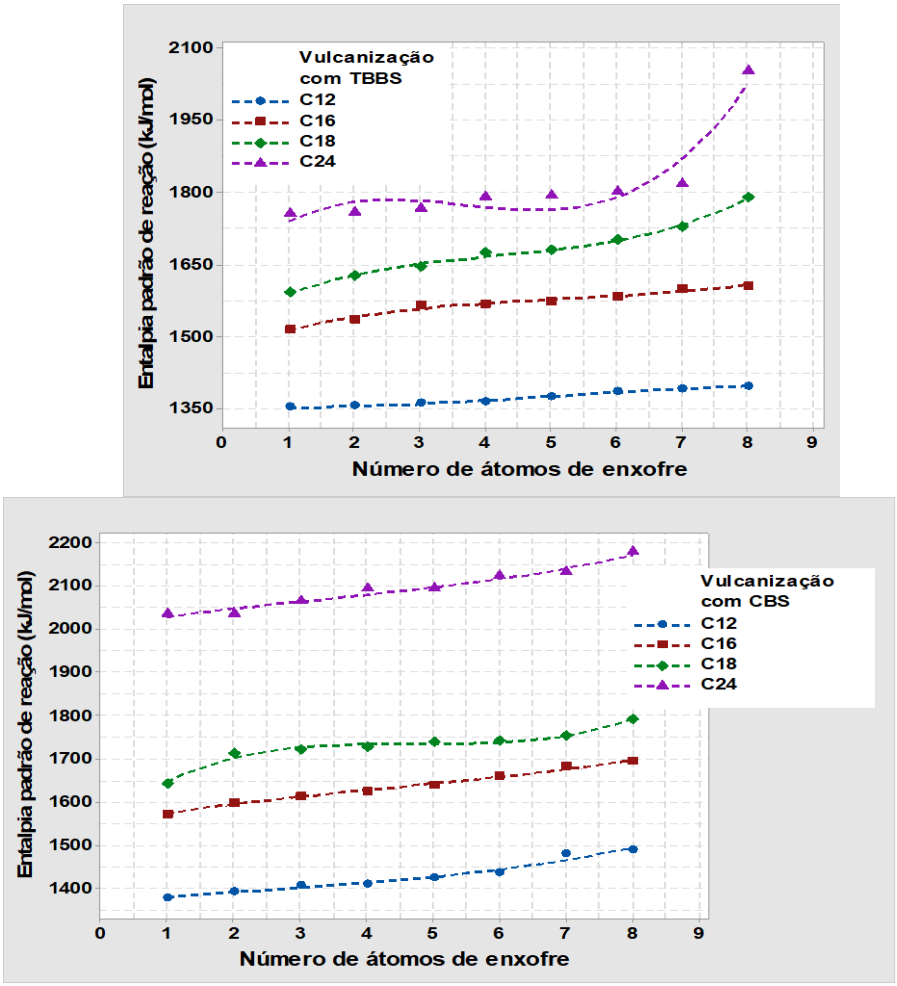
Fonte: O Autor, 2021.

Os valores estimados para os principais parâmetros da estrutura idealizada da Figura 38 foram:

- Área superficial = 1385,81 $Å^2$; Volume = 2987,87 $Å^3$; Polarizabilidade = 134,02 $Å^3$;
- $\Delta H°_f$ = 62,18 kJ/mol; $\Delta S°_f$ = 2,10 kJ/mol.K; GAP = 5,83 eV

Na Figura 39 apresentamos os dados estimados para a entalpia padrão de reação de formação de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas de borracha natural (NR), segundo as premissas comentadas anteriormente. Os valores foram calculados em função do tipo de acelerador orgânico usado (TBBS ou CBS), tipo de ácido graxo usado como coativador e quantidade de átomos de enxofre presentes no complexo sulfurante.

Figura 39 - Entalpia padrão de reação (ΔH°) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas → Ligação cruzada + Produtos secundários.



Fonte: O Autor, 2021.

As observações que podem ser tiradas a partir da Figura 39 são:

- A reação de reticulação das cadeias elastoméricas de NR apresenta um caráter endotérmico crescente, independentemente do tipo de acelerador orgânico empregado e do ácido graxo utilizado como coativador. A endotermia da reação é tanto maior quanto mais átomos de enxofre participam da estrutura do complexo sulfurante. Além disso, a sequência crescente nos valores de ΔH° segue a sequência também crescente de aumento da cadeia carbônica do ácido graxo considerado;
- No caso da vulcanização com TBBS, as reações de caráter mais endotérmico são encontradas quando os complexos sulfurantes são derivados do ácido lignocérico (C_{24}), especialmente quando o número de átomos de enxofre atinge S = 8. Em contrapartida, quando os complexos sulfurantes derivam do ácido láurico (C_{12}) não

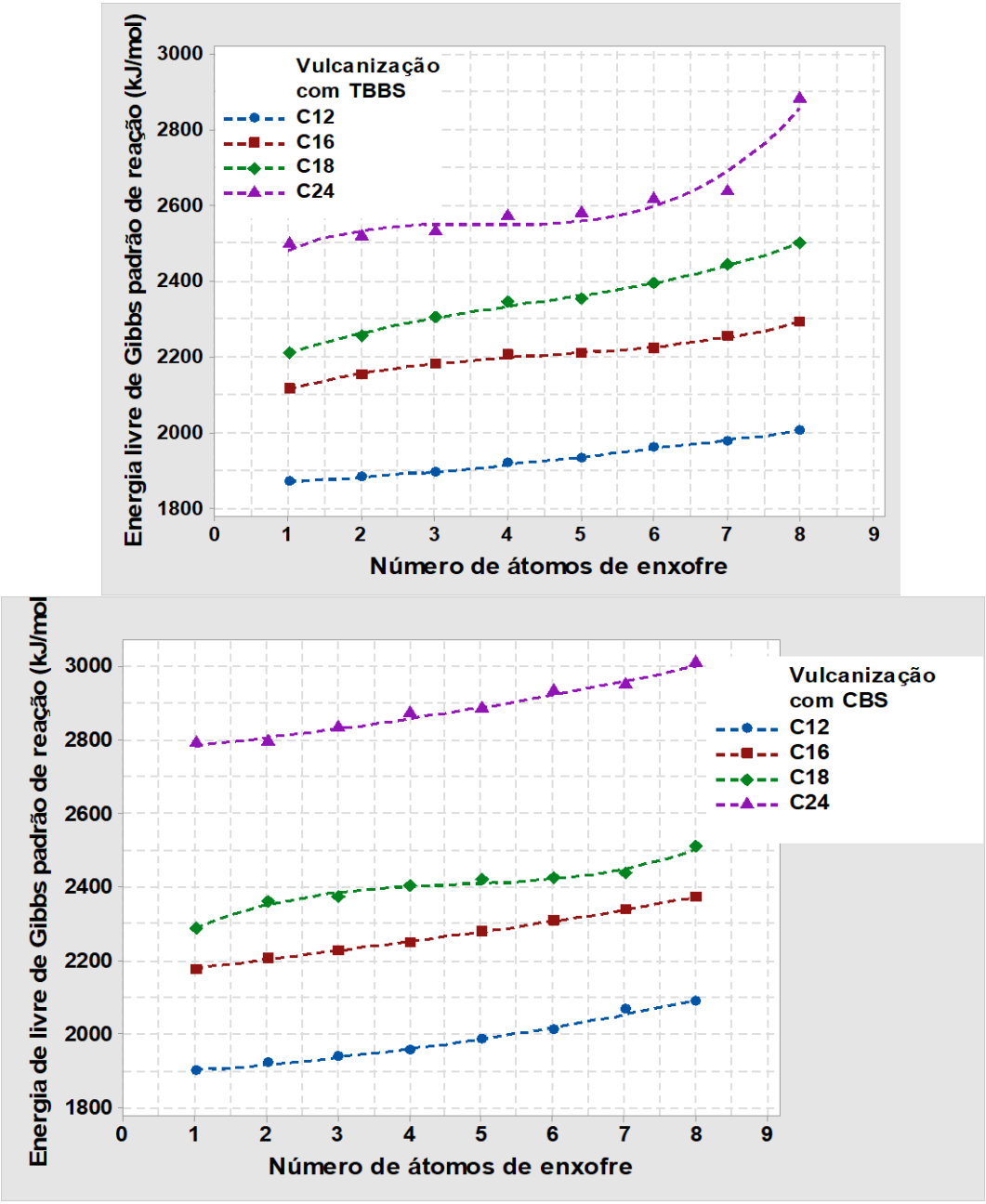
somente os mais baixos valores de ΔH° são encontrados para as reações de reticulação, também uma pequena variação entre os complexos sulfurantes é visualizada – aproximadamente 3,3% de diferença entre os valores de ΔH° para os extremos (S = 1 átomo e S = 8 átomos);

No caso da vulcanização com CBS, as reações de reticulação exibem um comportamento bem distinto. Nos extremos de valores de ΔH° encontramos os complexos sulfurantes derivados do ácido lignocérico (C_{24}), as reações de mais elevada endotermia, e os complexos sulfurantes derivados do ácido láurico (C_{12}), as reações com os mais baixos valores de ΔH°. Além disso, em uma posição intermediária, encontramos as reações de vulcanização derivadas dos complexos sulfurantes obtidos a partir dos ácidos palmítico (C_{16}) e esteárico (C_{18}). Neste caso, há uma maior variação na endotermia das reações dos extremos (S =1 e S= 8 átomos) quando se considera a série do C_{18} – cerca de 9,1% de aumento contra apenas 3,2% de aumento no caso da série do C_{16}.

Na Figura 40 apresentamos os dados estimados para a energia livre de Gibbs padrão para a reação de formação de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas de borracha natural (NR). Uma vez mais, os valores foram calculados em função do tipo de acelerador orgânico usado (TBBS ou CBS), tipo de ácido graxo usado como coativador e quantidade de átomos de enxofre presentes no complexo sulfurante.

A energia de Gibbs (a “energia livre”) caracteriza processos que são realizados a pressão constante e o critério $\Delta G_{T,P} < 0$, no âmbito da química, diz que, a temperatura e pressão constantes, as reações químicas são espontâneas no sentido da diminuição da energia de Gibbs. Portanto, se queremos saber se uma reação é ou não espontânea, em certa pressão constante e em uma temperatura também constante, basta verificar a variação da energia de Gibbs. Se G diminui à medida que a reação avança, então, há tendencia à conversão dos reagentes em produtos. Se G aumenta, a reação inversa é espontânea (ATKINS e DE PAULA, 2017).

Figura 40 - Entalpia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas → Ligação cruzada + Produtos secundários.



Fonte: O Autor, 2021.

Desta maneira, a Figura 40 permite verificar que:

- A reação de reticulação das cadeias elastoméricas, segundo os critérios de simulação adotados, não é espontânea (ΔG° > 0) em condições padrão (T = 298,15 K). Fato condizente com o verificado na prática, onde elastômeros insaturados e um sistema típico de vulcanização (enxofre; um óxido metálico – geralmente, ZnO; um ácido

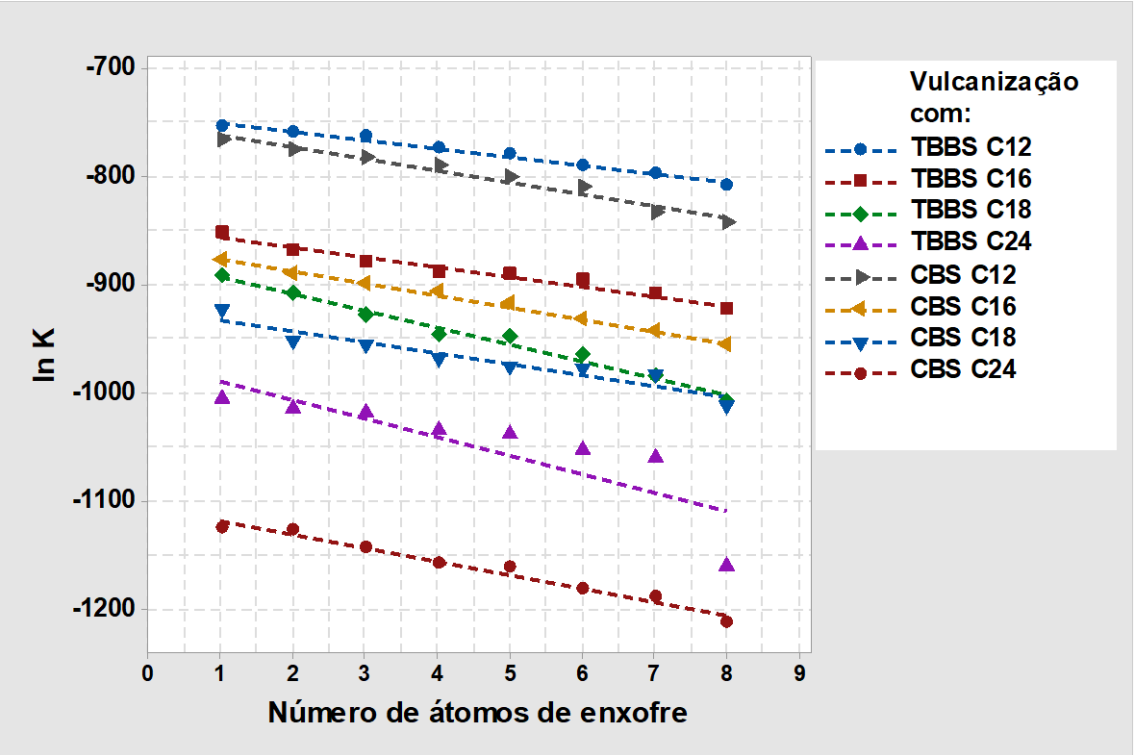
graxo – geralmente, ácido esteárico; e, um ou mais promotores orgânicos) demanda por temperaturas na faixa de 150 ± 30°C (DA COSTA *et al*., 2003). Tal condição de não espontaneidade é indiferente em relação ao acelerador (TBBS ou CBS), ácido graxo ou número de átomos de enxofre presente no complexo sulfurante;

- Existe uma tendência de que a reticulação seja mais espontânea quando o sistema de vulcanização utiliza o ácido láurico (C_{12}) como co-ativador. Hipótese levantada porque, independente do acelerador (TBBS ou CBS), as reações dos complexos sulfurantes, Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas ⇆ Ligação cruzada + Produtos secundários, são as de menor valor de ΔG°. Sob outra perspectiva, o emprego do ácido lignocérico (C_{24}) provavelmente irá ocasionar a ocorrência de reações de reticulação com mais dificuldade do ponto de vista termodinâmico, uma vez que os maiores valores de ΔG° são alcançados. Para fins de comparação: $\Delta G^{o}_{TBBS,S_8,C_{24}}$ é 43,8% maior que o $\Delta G^{o}_{TBBS,S_8,C_{12}}$; enquanto $\Delta G^{o}_{CBS,S_8,C_{24}}$ é 43,9% maior que o $\Delta G^{o}_{CBS,S_8,C_{12}}$.

Na Figura 41 os valores das constantes de equilíbrio químico K foram estimados a partir do conhecimento do ΔG° das reações. O padrão de comportamento verificado segue as tendências já discutidas anteriormente. Nos extremos da escala de ln K temos: as reações de reticulação a partir do ácido láurico (C_{12}) com maiores valores de K e, portanto, possibilitando reações mais favoráveis aos produtos; e, as reações de reticulação a partir do ácido lignocérico (C_{24}) com os menores valores de K e, dessa forma, levando a reações com equilíbrio desfavorável à geração dos produtos.

Além disso, percebe-se pela posição das linhas tracejadas de tendência que a vulcanização com o acelerador CBS proporciona as reações menos favoráveis aos produtos (menores valores de K), particularmente quando consideramos o caso do ácido graxo C_{24}. No mais, a presença de mais átomos de enxofre na estrutura do complexo sulfurante também impacta na redução da magnitude de K, conforme se observa pela inclinação negativa dos ajustes lineares.

Figura 41 - Constante de equilíbrio (K) para a reticulação das cadeias elastoméricas de borracha natural, segundo a reação: Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas → Ligação cruzada + Produtos secundários.



Font

Fonte: O Autor, 2021.

3.2 **Considerações finais sobre a influência dos ácidos graxos saturados na vulcanização**

A fim de encerrar a discussão sobre a influência dos ácidos graxos saturados na vulcanização e, consequentemente, embasar os resultados experimentais encontrados por Bezerra*et al.* (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*), vamos sintetizar os resultados da modelagem molecular até o momento.

Entre os óleos vegetais testados, Bezerra *et al.* (2013 *a* e *b*), Campbell (2016) e da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*) apontaram o óleo de coco como o de melhor desempenho no papel de ativador, pois permitiu alcançar os maiores valores para o torque máximo (S'_h). Em outras palavras, o óleo de coco produziu um vulcanizado com maior quantidade de ligações cruzadas, provavelmente de natureza polissulfídica. Contudo, o rendimento final da reticulação foi inferior ao da formulação tradicional com ácido esteárico.

A razão sugerida pelos investigadores para tal desempenho e que podemos agora ratificar baseado nos resultados da modelagem molecular, reside na composição química do

óleo de coco rica em ácido láurico (C_{12}), cuja quantidade varia entre 44% e 52%. Outros ácidos graxos saturados estão presentes, porém em quantidades menores: ácido caprílico, 5% a 9%; ácido cáprico, 6% a 10%; ácido mirístico, 13% a 19%; ácido palmítico, 8% a 11%; ácido esteárico, 1% a 3%; e outros em quantidades inferiores ou traços. Assim, o óleo de coco possui os requisitos, em termos de composição química, que o tornam útil potencialmente como ativador.

Com relação aos outros óleos vegetais, o óleo de linhaça apresenta em sua composição química ácidos graxos saturados que variam de 6% a 11% e uma presença majoritária dos ácidos graxos insaturados - oleico (ômega 9), 13% a 29%; linoleico (ômega 6), 17% a 30%; e linolênico (ômega 3), 47% a 55% - o que faz do óleo de linhaça um dos mais ricos em ácidos graxos essenciais. Ao mesmo tempo, o óleo de amendoim dispõe em sua composição química de uma concentração em torno de 36% a 67% em ácido oleico e 14% a 43% em ácido linoleico. Desta forma, a não ocorrência de ácidos graxos saturados em quantidades significativas pode ser apontada como principal causa da diminuição da eficiência dos óleos de linhaça e amendoim como ativadores. O efeito dos ácidos graxos insaturados será discutido mais adiante.

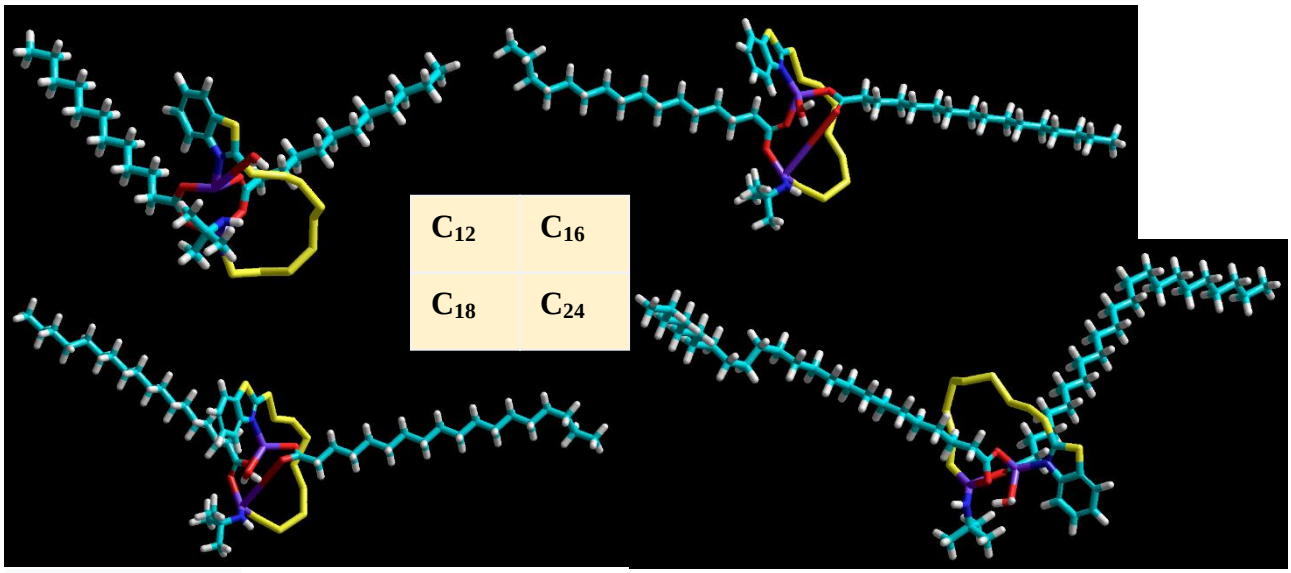
Quanto a cera de abelha, ainda há um questionamento que necessita de resposta. A cera de abelha possui 11% a 15% da composição química rica em ácidos graxos, onde se destaca a presença em ácido lignocérico. Por que a cera de abelha teve o pior desempenho como ativador entre os produtos naturais testados?

A explicação inicial de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*) residiu na contaminação da cera de abelha por outras substâncias orgânicas diversas e a baixa concentração de ácidos graxos presentes (12% a 15%) na composição química. No entanto, podemos agora dar maior suporte à resposta para o baixo desempenho da cera de abelha.

O ácido lignocérico, em princípio, apresenta vantagens como maior lipossolubilidade, ou seja, maior valor de log P, maior área superficial de contato para a molécula e menor GAP, ou seja, maior reatividade da espécie química. Porém, na etapa crucial da vulcanização em que as ligações cruzadas precisam ser geradas, os complexos sulfurantes do ácido lignocérico demonstraram as condições termodinâmicas menos favoráveis a espontaneidade do processo (valores positivos elevados de $\Delta G°$) e os menores valores para a constante de equilíbrio (K). Assim, torna-se compreensível o baixo desempenho da cera de abelha no papel de co-ativador do sistema de vulcanização, ainda que a reticulação tenha ocorrido.

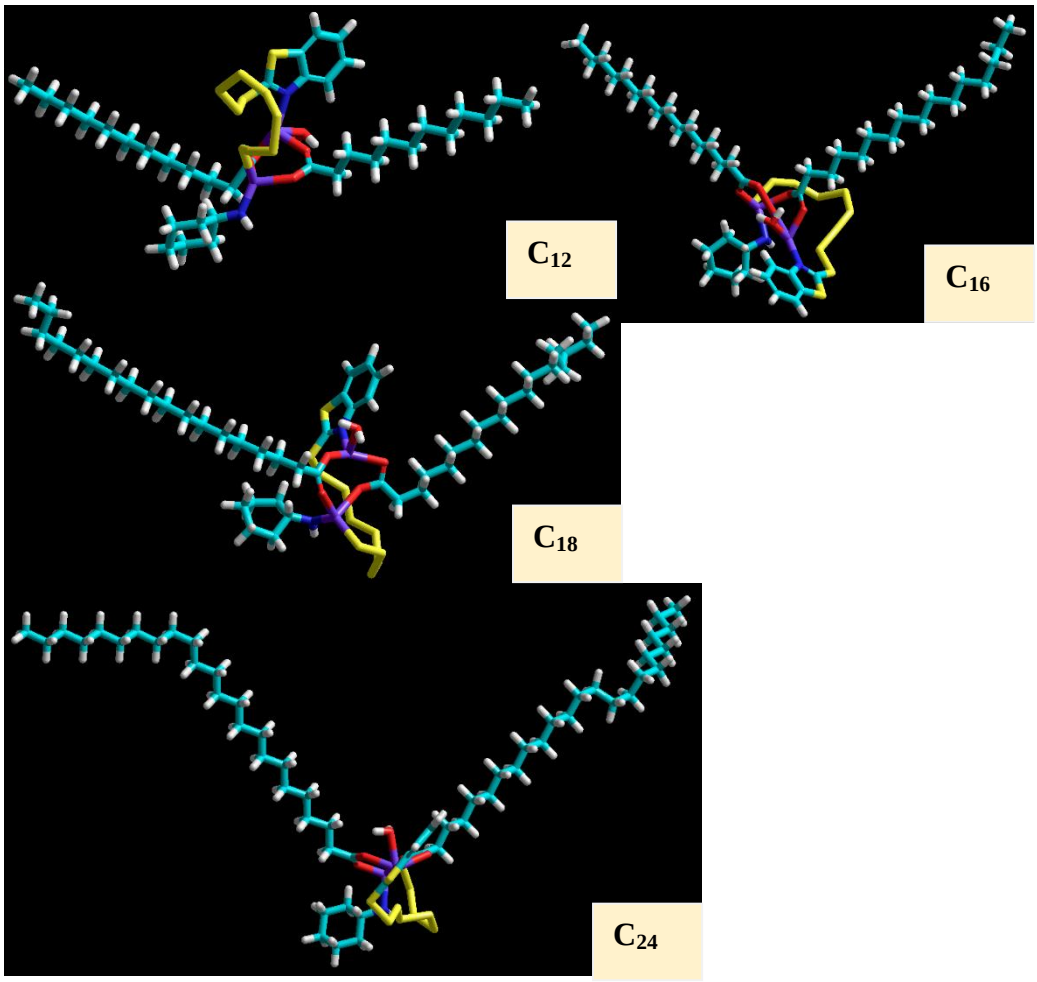
Uma outra razão para o baixo desempenho do ácido lignocérico encontra respaldo na cinética reacional. Nas Figuras 42 e 43 geramos os modelos tridimensionais dos complexos sulfurantes ativos tomando por base a estrutura sugerida por IKEDA *et al*. (2015). Os modelos foram construídos a partir de fragmentos dos aceleradores TBBS ou CBS; dos ácidos graxos – láurico (C_{12}), palmítico (C_{16}), esteárico (C_{18}) e lignocérico (C_{24}); e, com oito átomos de enxofre presentes na estrutura.

Figura 42 - Representação das estruturas dos complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS, oito átomos de enxofre e os diferentes ácidos graxos saturados – ácido láurico (C12), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18) e ácido lignocérico (C24)



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 43 - Representação das estruturas dos complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador CBS, oito átomos de enxofre e os diferentes ácidos graxos saturados – ácido láurico (C12), ácido palmítico (C16), ácido esteárico (C18) e ácido lignocérico (C24).



Fonte: O Autor, 2021.

A partir das Figuras 42 e 43 observa-se que a geometria adotada pelos complexos para a minimização da repulsão entre os elétrons dos diferentes pares ligantes e não-ligantes é similar independente do ácido graxo considerado ou acelerador. Em todos os casos, as cadeias carbônicas são dispostas em lados opostos do plano central e o arranjo tridimensional permite, então, que os átomos de enxofre fiquem suficientemente "livres" para a interação com as cadeias elastoméricas.

No entanto, os complexos sulfurantes devem se difundir entre as cadeias do elastômero para a formação das ligações cruzadas e, desta maneira, quanto maior o impedimento estérico encontrado, menor será a velocidade da reação de reticulação. Consequentemente, os complexos sulfurantes a partir do ácido lignocérico deverão encontrar

considerável dificuldade de se aproximar e interagir com as cadeias elastoméricas diante do seu tamanho. De acordo com os cálculos da modelagem molecular, os complexos sulfurantes do ácido lignocérico das Figura 42 e 43 apresentam volumes aproximados de 3812,8 $Å^3$ e 3829,6 $Å^3$ quando formados com os aceleradores TBBS e CBS, respectivamente. Por sua vez, os complexos sulfurantes do ácido esteárico exibem volumes de 3219,1 $Å^3$ é 3211,4 $Å^3$ quando formados com os aceleradores TBBS e CBS, respectivamente. Assim, os volumes são 18,4% e 19,3% maiores para os complexos de C_{24} com TBBS e CBS, respectivamente.

Em da Costa *et al*. (2017 *a*) encontramos os resultados experimentais que suportam a hipótese acima. Os dados do tempo de pré-cura (t_{s1}) e do tempo ótimo de cura (t_{90}) em vulcanizados de SBR com cera de abelha a 150°C foram superiores aos das demais composições contendo ácido esteárico ou óleos vegetais; enquanto, o torque máximo (S'_h), o que dá uma ideia da densidade de ligações cruzadas, só alcançou valor ligeiramente superior ao da composição com óleo de amendoim.

Tal observação permite sustentar a ideia do impedimento estérico dos complexos sulfurantes do ácido lignocérico, pois o reflexo de uma interação com eficiência limitada junto as cadeias elastoméricas é a não criação de uma rede com ligações cruzadas em quantidades expressivas como àquelas, por exemplo, geradas quando os ácidos láurico e esteárico são usados. Logo, além das impurezas e da baixa quantidade de ácidos graxos presentes na cera de abelha, o ácido majoritário da composição química, ácido lignocérico, não oferece condições termodinâmicas e cinéticas para que exista uma reticulação satisfatória no processo de vulcanização.

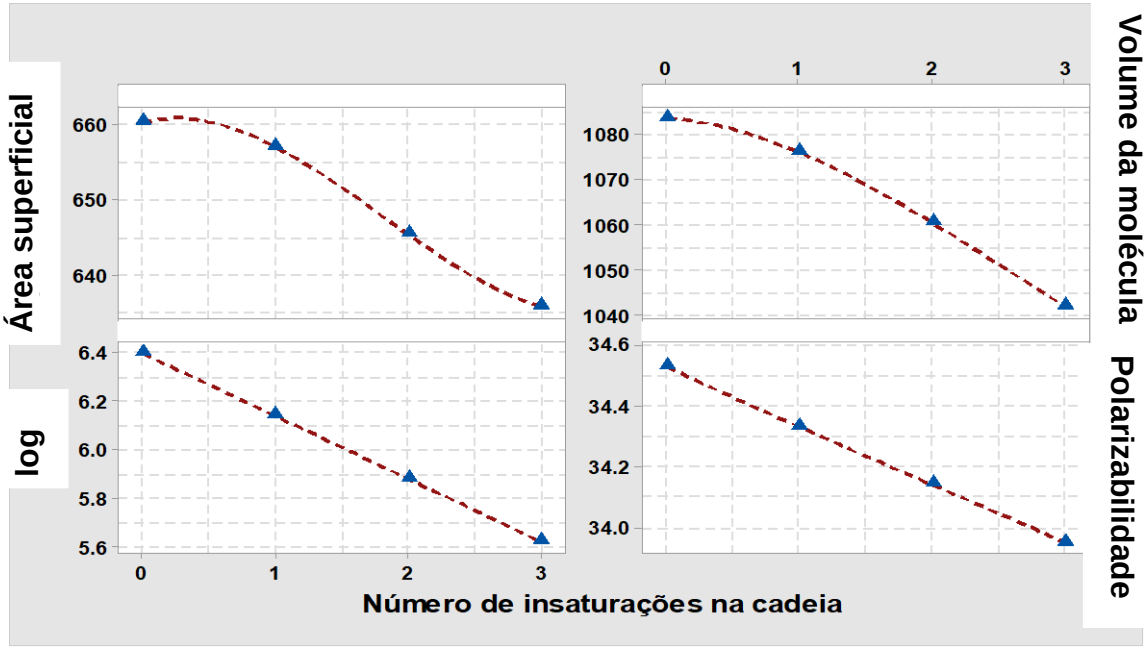
Uma citação bibliográfica que reforça os argumentos discutidos é encontrada em *et* Junkong *al*. (2020), os quais estudaram o efeito de ácidos graxos com diferentes comprimentos de cadeia alifáticos durante a vulcanização da borracha de isopreno. Utilizando técnicas espectroscópicas *in situ*, os autores reportam que a estrutura do complexo sulfurante formado durante a vulcanização foi essencialmente o mesmo, independente do ácido graxo. Porém, a reatividade do ácido araquídico ($CH_3(CH_2)_{18}COOH$ ou C_{20}) foi considerada baixa sendo encontrado prolongados tempos de pré-cura e de cura, ou seja, uma lenta taxa reacional para a vulcanização. Ocorrência atribuída ao elevado impedimento estérico do complexo sulfurante no curso das reações de vulcanização.

3.3 **Análise do efeito dos ácidos graxos insaturados**

Os óleos vegetais de amendoim e linhaça apresentaram um desempenho, como ativadores do processo de vulcanização, inferior ao do óleo de coco, segundo os trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*). A composição química dos óleos de amendoim e linhaça apresenta um percentual majoritário de ácidos graxos insaturados com 18 carbonos – ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido *cis*,*cis*-9,12-octadecadienoico) e ácido linolênico (ácido *cis*, *cis*, *cis*-9,12,15-octadecatrienoico). Assim, o questionamento é por que tais ácidos graxos insaturados se comportaram de maneira diferente do ácido esteárico (ácido octadecanoico)?

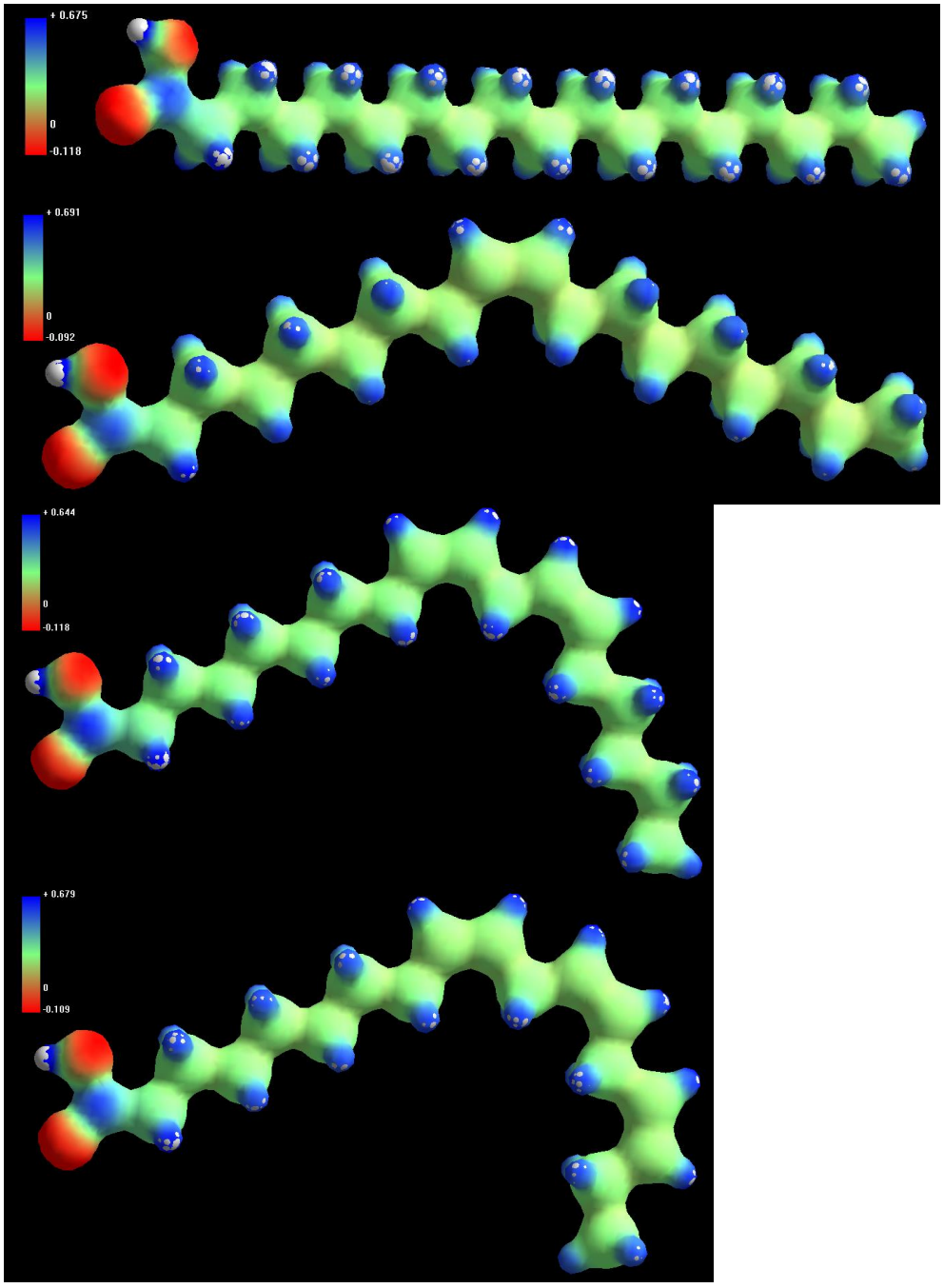
A fim de responder ao questionamento, as moléculas dos ácidos graxos insaturados foram modeladas e alguns parâmetros de interesse são mostrados na Figura 44. Na Figura 45 são apresentadas as estruturas tridimensionais das moléculas com o respectivo mapa de potencial eletrostático (MPE).

Figura 44 - Parâmetros estimados para a área superficial, volume da molécula, log P e polarizabilidade dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça. Para fins de comparação, o ácido esteárico também foi disposto na escala (número de insaturações na cadeia igual a zero)



Fonte: O Autor, 2021.

Figura 45 - Mapa de potencial eletrostático (MPE) das moléculas de ácido graxo com 18 átomos de carbono. De cima para baixo: ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico. Legenda: regiões mais positivas em azul e regiões mais negativas em vermelho



Fonte: O Autor, 2021.

Observa-se uma redução da área superficial e do volume da molécula com o aumento do número de insaturações na cadeia carbônica. Tal decréscimo aproxima-se de uma linearidade e pode ser compreendido quando avaliamos a estrutura de alcenos. Uma ligação

dupla é mais forte (728 kJ/mol) e menor (1,33 Å) que uma ligação simples (377 kJ/mol e 1,54 Å). Além disso, os dois orbitais p que se sobrepõem para formar a ligação π precisam estar o mais paralelos possível um ao outro para a sobreposição ocorrer (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Isso significa que os átomos ficam no mesmo plano e os elétrons no orbital *p* ocupam um volume do espaço acima e abaixo do plano. Portanto, a rotação livre da ligação dupla é impedida; ao mesmo tempo, a configuração *cis* adotada nos ácidos graxos insaturados gera o "dobramento" da molécula (Figura 45), o que explica a diminuição de área e volume.

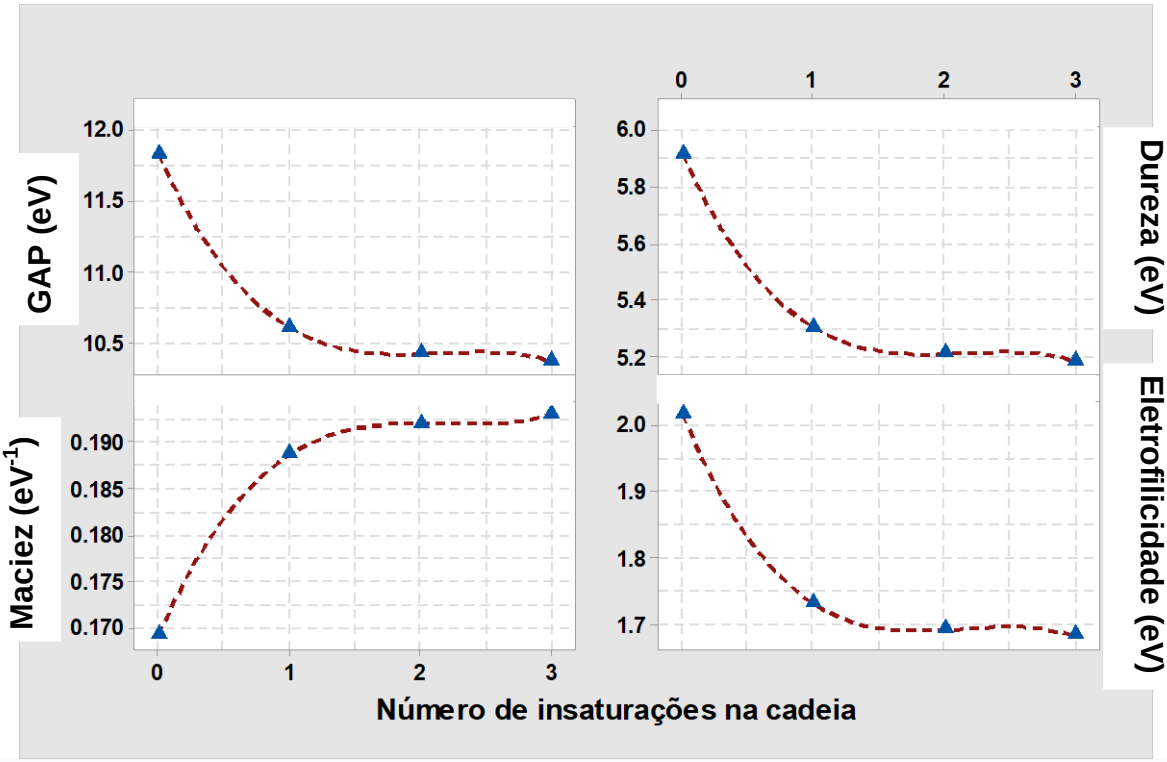
Além da redução de área e volume, as insaturações também provocaram uma mudança no perfil do MPE das moléculas, conforme ilustra a Figura 45. No ácido esteárico, as regiões negativas e positivas concentram-se na extremidade da molécula onde se encontra o grupamento COOH, enquanto o restante da cadeia carbônica é essencialmente neutro. Em contrapartida, as insaturações geram novas áreas de acúmulo de carga negativa, o que pode ser verificado, indiretamente, pelo surgimento de coloração em tons azul escuro no MEP junto aos átomos de H distribuídos ao longo da cadeia carbônica.

Completando a análise da Figura 44, o aumento das insaturações nos ácidos graxos conduz à diminuição da lipossolubilidade (log P menores), o que sugere uma redução da afinidade pela matriz elastomérica, e a uma diminuição da polarizabilidade. Uma vez que polarizabilidade elétrica é a tendência relativa de uma distribuição de carga, como a nuvem de elétrons de um átomo ou molécula, de ser distorcida de sua forma normal por um campo elétrico externo (ATKINS *et al.*, 2018), pode-se dizer que as insaturações ocasionam um "enrijecimento" da nuvem eletrônica das moléculas dos ácidos graxos insaturados.

Na Figura 46 completamos a análise dos ácidos graxos insaturados exibindo os valores dos GAP's e dos parâmetros derivados deste – dureza, maciez e eletrofilicidade. Há uma redução expressiva do GAP com o aumento das insaturações presentes na estrutura química dos ácidos graxos. Enquanto o ácido esteárico ($C_{18:0}$) possui GAP igual a 11,83 eV, o ácido linolênico ($C_{18:3}$) tem um GAP de 10,36 eV – uma diminuição de aproximadamente 12,43%.

Espécies que apresentam uma menor diferença de energia entre os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) tendem a permitir uma melhor "sobreposição orbitalar", ou seja, propiciar o máximo de interferência construtiva dos orbitais na reação entre as espécies (COSTA *et al.*, 2005). Desta forma, a consequência do observado na Figura 46 é que os ácidos graxos insaturados são espécies com caráter mais reativo do que o ácido esteárico. A diminuição do GAP proporciona também uma redução da dureza, um aumento da maciez e uma redução da eletrofilicidade.

Figura 46 - Parâmetros estimados para o GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



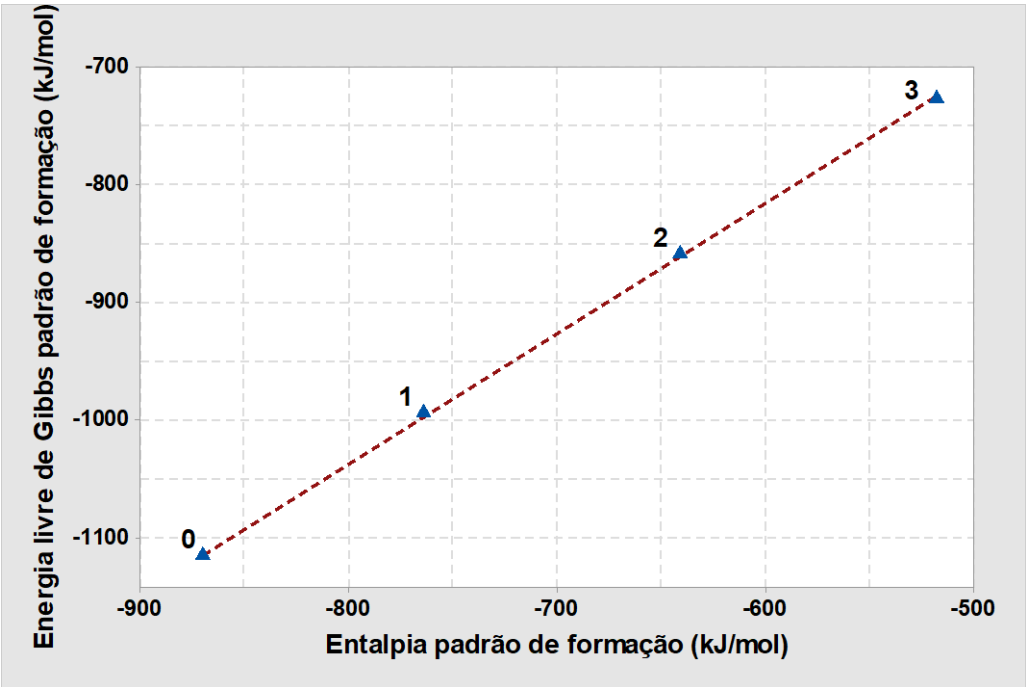
Nota: Para fins de comparação, o ácido esteárico também foi disposto na escala (número de insaturações na cadeia igual a zero)
Fonte: O Autor, 2021.

Um fator que explica o observado na Figura 46 pode ser encontrado na tendência que os compostos com ligações duplas C=C têm de sofrerem reações de adição. Duas características da ligação dupla ajudam a compreender por que tais reações de adição ocorrem: (a) Uma reação de adição é o resultado da conversão de uma ligação π e uma ligação σ em duas ligações σ. Normalmente, o resultado dessa troca é favorável energeticamente; (b) Os elétrons da ligação π estão expostos. Como a ligação π resulta da sobreposição de orbitais p, os elétrons π se localizam acima e abaixo do plano da ligação dupla. A ligação π é particularmente suscetível para a interação com reagentes ávidos por elétrons (reagentes eletrofílicos – reagentes positivos como os prótons, reagentes neutros e os ácidos de Lewis) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Desta forma, a conclusão é que as insaturações conferem uma maior reatividade aos ácidos graxos nas reações de vulcanização, conforme a discussão dos dados da Figura 46.

A modelagem molecular foi também utilizada para a previsão dos dados termodinâmicos de entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$), entropia padrão de formação ($\Delta S°_f$) e

energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) dos ácidos graxos insaturados. As estimativas de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ podem ser visualizadas na Figura 47.

Figura 47 - Valores estimados para os parâmetros termodinâmicos, $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$, dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



Nota: O número de insaturações é indicado pelos algarismos 0, 1, 2 e 3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (número de insaturações na cadeia igual a zero.
Fonte: O Autor, 2021.

Através da Figura 47 pode ser percebido que há uma relação linear entre o aumento dos valores de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ e a existência de um ácido graxo com uma cadeia carbônica cada vez mais insaturada. A introdução das ligações duplas não apenas diminui a exotermia da reação de formação, mas também torna menos negativa a energia livre de Gibbs de formação. Pelo já discutido em outras seções desta Dissertação, quando uma espécie química apresenta um $\Delta G°_f$ menos negativo, há crescimento da tendência do composto em se decompor espontaneamente nos elementos puros (ATKINS *et al.*, 2018). Desta maneira, embora com mesmo tamanho de cadeia (C_{18}), a *instabilidade* dos ácidos graxos insaturados é crescente em comparação ao ácido esteárico. Uma conclusão que corrobora com o já apontado durante a análise dos parâmetros moleculares da Figura 46.

Além do aumento da reatividade dos ácidos graxos, a influência das insaturações presentes afetou a vulcanização dos elastômeros de outras maneiras. De acordo com Solomons e Fryhle (2001), os ácidos graxos insaturados não podem formar facilmente uma

estrutura ordenada e, então, têm pontos de fusão menores do que os ácidos graxos saturados com o mesmo número de carbonos. Assim, os óleos de amendoim e linhaça são líquidos em temperatura ambiente, enquanto o ácido esteárico é sólido (PF ≅ 70°C). O óleo de coco, em função do alto teor de ácido láurico e outros ácidos graxos insaturados, tende a se mostrar pastoso ou sólido em temperaturas inferiores a 25°C.

Em Saboya (2014) é apontado que o estado físico dos óleos facilitou a solubilização e a mistura dos ingredientes da composição, o que se refletiu em valores mais elevados de torque mínimo (S'_l) e menores valores do tempo de pré-cura (t_{s1}), ou seja, o início da reação de vulcanização ocorreu com maior rapidez nas composições de NR com os óleos vegetais, particularmente o óleo de amendoim. Consequentemente, conciliando os dados experimentais de Saboya (2014) aos determinados mediante a modelagem molecular, é corroborada a hipótese da maior reatividade dos óleos vegetais insaturados como ativadores.

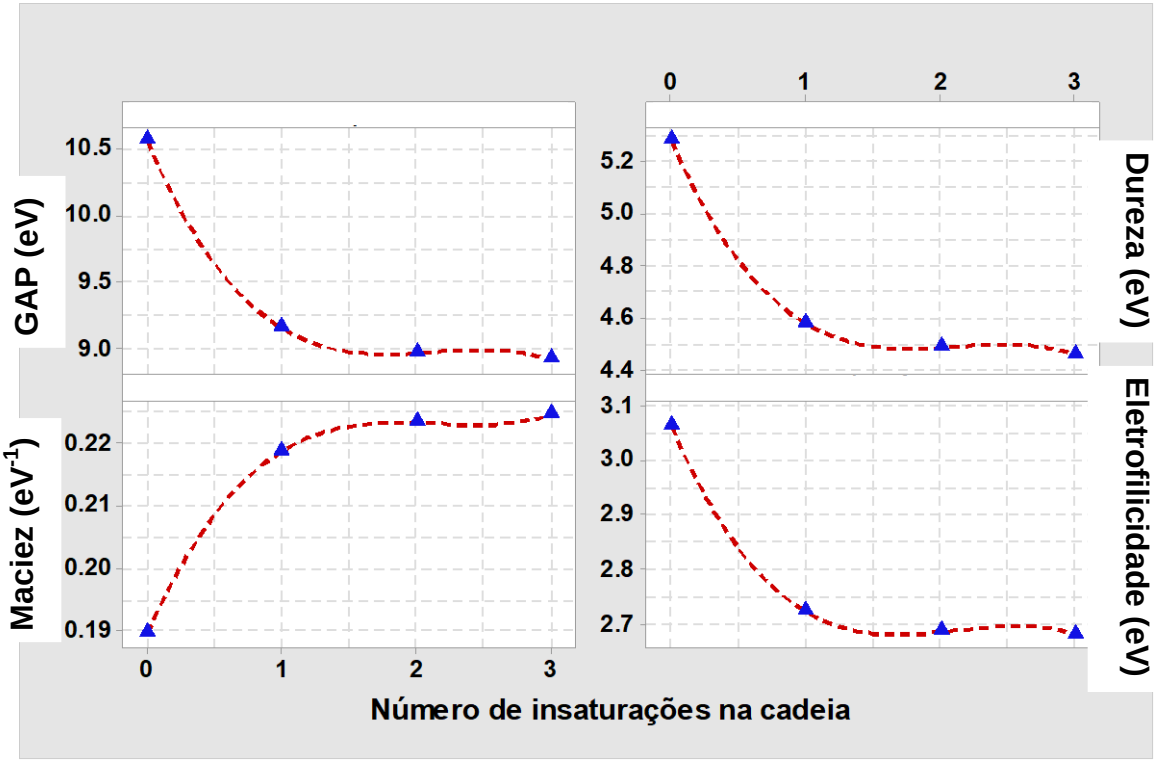
3.3.1 Análise das reações dos ácidos graxos insaturados com o óxido de zinco

Nesta seção, a reação entre os ácidos graxos insaturados e o óxido de zinco será avaliada através da modelagem molecular. A reação de interesse, estequiometricamente correta, será definida por: **2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)$_2$ + 2 H$_2$O**.

Consideraremos os ácidos graxos com 18 átomos de carbono na cadeia, incluindo o ácido esteárico (ácido octadecanoico), o ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), o ácido linoleico (ácido *cis*,*cis*-9,12-octadecadienoico) e o ácido linolênico (ácido *cis*, *cis*, *cis*-9,12,15-octadecatrienoico). Em outras palavras, o ácido graxo padrão das composições elastoméricas e os ácidos graxos insaturados majoritários presentes nos óleos de amendoim e linhaça.

Podemos iniciar nossa análise de forma qualitativa através do princípio de Pearson (princípio HSAB): "Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles" (HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER *et. al*., 2014). Desta maneira, recordando os valores encontrados para as espécies químicas ZnO e H_2O temos: o óxido de zinco com índices de dureza e maciez de η = 5,01 eV e S = 0,20 eV^{-1}, respectivamente; enquanto o valor do GAP foi estimado em 10,02 eV; e, a água com valores de GAP = 16,88 eV; η = 8,44 eV; e, S = 0,12 eV^{-1}. Para conduzir a análise de Pearson, apresentamos os parâmetros moleculares de interesse para os diferentes carboxilatos na Figura 48, uma vez que na Figura 46 já temos os dados para os ácidos graxos.

Figura 48 - Parâmetros estimados para o GAP, dureza, maciez e eletrofilicidade dos carboxilatos de zinco gerados pelos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



Nota: Para fins de comparação, o estearato de zinco também foi disposto na escala (número de insaturações na cadeia igual a zero)
Fonte: O Autor, 2021.

Através da Figura 48 percebe-se que a presença de insaturações diminuiu de forma acentuada o GAP e, por conseguinte, a dureza (η) dos carboxilatos obtidos. O valor de η pareceu se estabilizar em torno de 4,46 eV quando o ácido linolênico (ácido *cis*, *cis*, *cis*-9,12,15-octadecatrienoico) foi alcançado. Portanto, em uma análise qualitativa pelo princípio HSAB, isto significa que na reação **2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)$_2$ + 2 H$_2$O** a presença de um maior número de insaturações no ácido graxo permite um reagente com maior reatividade em relação ao ZnO e, portanto, um deslocamento favorável ao equilíbrio químico no sentido dos produtos, ou seja, dos respectivos carboxilatos. Contrariamente, a diminuição da dureza ou aumento da maciez dos carboxilatos insaturados causa um decréscimo da tendência de reação com a água, ou seja, o equilíbrio químico da reação inversa não é favorecido.

Com efeito, o ácido esteárico exibe η = 5,92 eV, ao passo que o ácido linolênico possui η = 5,18 eV. Em contrapartida, o estearato de zinco apresenta η = 5,28 eV, enquanto o

linoleniato de zinco possui η = 4,46 eV. Uma vez que os valores de η para o ZnO e para a água são 5,01 eV e 8,44 eV, respectivamente, a análise qualitativa do equilíbrio químico é corroborada pelos dados experimentais encontrados.

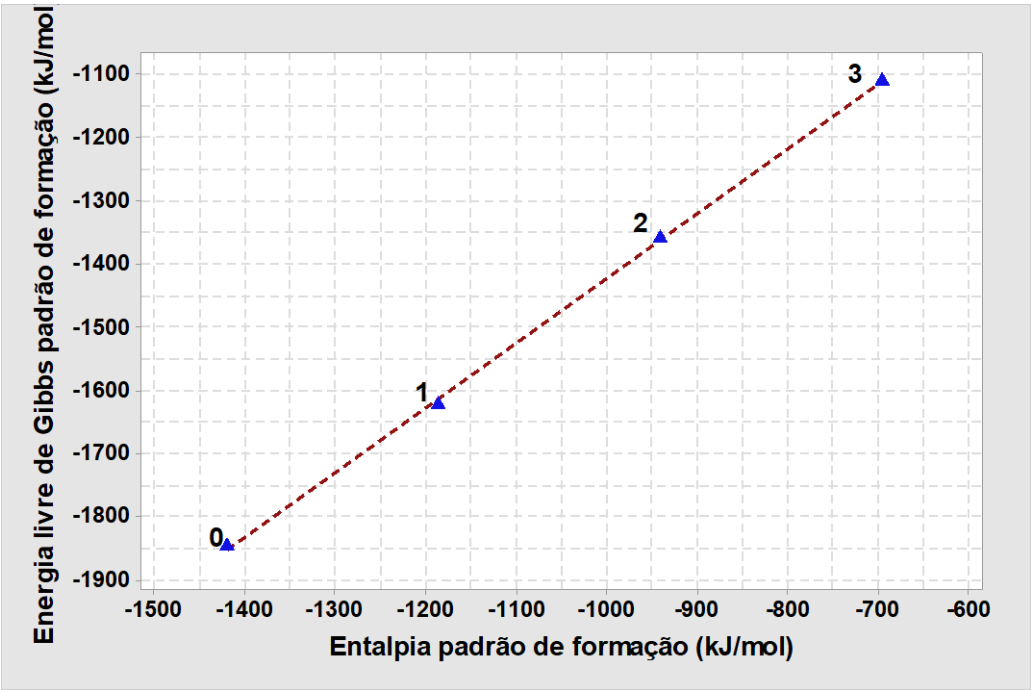
Merece também destaque a redução da eletrofilicidade dos carboxilatos pela introdução das insaturações – 12,48% de redução quando passamos do estearato de zinco (zero instaurações) para o linoleniato de zinco (três insaturações). A interpretação é encontrada novamente na análise da estrutura dos alcenos. As ligações duplas têm uma densidade eletrônica maior que as ligações simples – quatro elétrons em uma ligação dupla versus dois elétrons em uma ligação simples. Além disso, os elétrons na ligação π são acessíveis aos reagentes próximos, pois estão localizados acima e abaixo do plano da ligação dupla, em vez de estarem protegidos entre os núcleos. Como resultado, a ligação dupla é nucleofílica (os alcenos são bases de Lewis) e a química dos alcenos é dominada por reações com eletrófilos (ácidos de Lewis) (McMURRY, 2016 *d*).

Na Figura 49 encontramos os dados termodinâmicos referentes à entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) dos ácidos graxos insaturados.

A Figura 49 apresenta equivalência em relação à Figura 47, ou seja, novamente pode ser percebido que há uma relação linear entre o aumento dos valores de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ e a existência de carboxilatos de zinco com uma cadeia carbônica cada vez mais insaturada. O aumento das insaturações conduz à uma diminuição da exotermia da reação de formação e torna a energia livre de Gibbs de formação menos negativa.

Em síntese, os carboxilatos de zinco adquirem uma *instabilidade* crescente em comparação ao ácido esteárico, pois o $\Delta G°_f$ aumenta. A conclusão é compatível como já apontado durante a discussão dos parâmetros moleculares anteriores.

Figura 49 - Valores estimados para os parâmetros termodinâmicos, $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$, dos carboxilatos de zinco gerados a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



Nota: O número de insaturações é indicado pelos algarismos 0, 1, 2 e 3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (número de insaturações na cadeia igual a zero).
Fonte: O Autor, 2021.

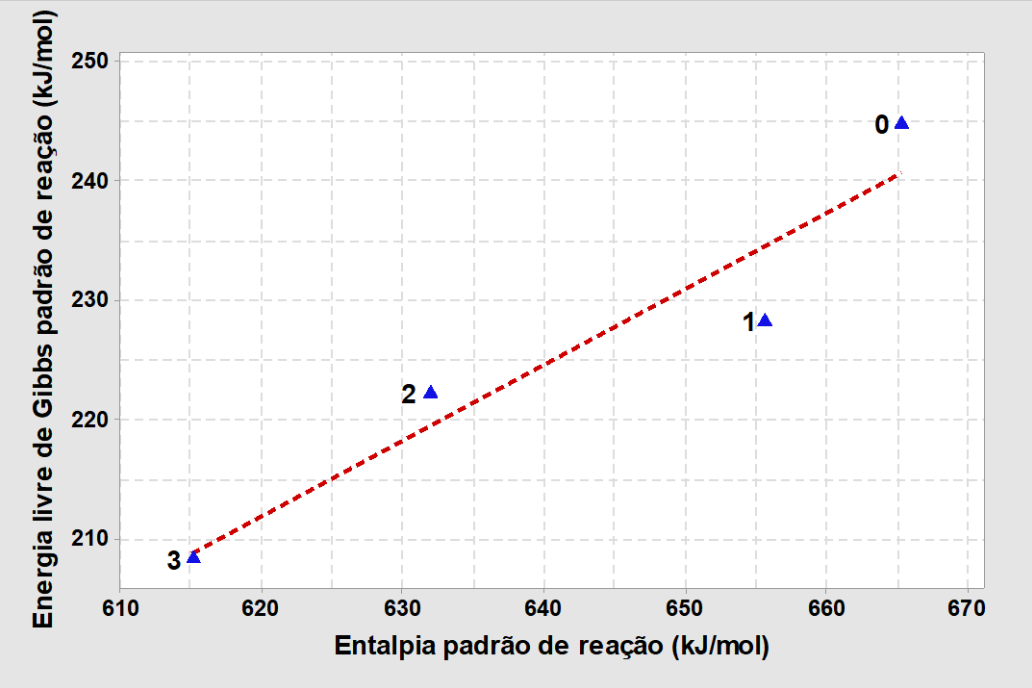
Na Figura 50 a reação **2 RCOOH + ZnO ⇌ Zn(RCOO)$_2$ + 2 H$_2$O** é avaliada quanto à influência dos ácidos graxos insaturados na entalpia padrão de reação ($\Delta H°$) e na energia livre de Gibbs padrão de reação ($\Delta G°$).

O aumento da reatividade dos ácidos graxos insaturados, componentes majoritários dos óleos vegetais de amendoim e linhaça, se manifesta mais uma vez. Do ponto de vista termodinâmico, a Figura 50 demonstra uma redução da endotermia do processo em, aproximadamente, 7,55% quando o carboxilato de zinco é gerado a partir do ácido linolênico (insaturações = 3) ao invés do ácido esteárico (insaturações = 0). Em paralelo, embora nenhuma reação seja espontânea na condição padrão (T = 298,15 K), é verificada uma maior tendência de espontaneidade – estimada pela redução do valor de $\Delta G°$ - em função da insaturação crescente da cadeia carbônica (redução de $\Delta G°$ em 14,95% quando consideramos os extremos da escala – número de insaturações 0 e 3).

Um detalhe final sobre a Figura 50 é a obtenção de dados experimentais que não seguem uma linearidade absoluta na correlação de $\Delta G°$ e $\Delta H°$. A regressão linear encontrada

exibe um r^2 = 0,907. A razão de tal comportamento diz respeito ao uso em nossos cálculos de valores estimados pela modelagem molecular (MM) e de valores reportados na literatura, visto que os dados de $\Delta H°_f$ e $\Delta G°_f$ para o ZnO não puderam ser calculados com precisão através da MM.

Figura 50 - Valores estimados para a entalpia padrão de reação (ΔH°) e a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°) referentes à produção dos carboxilatos de zinco a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



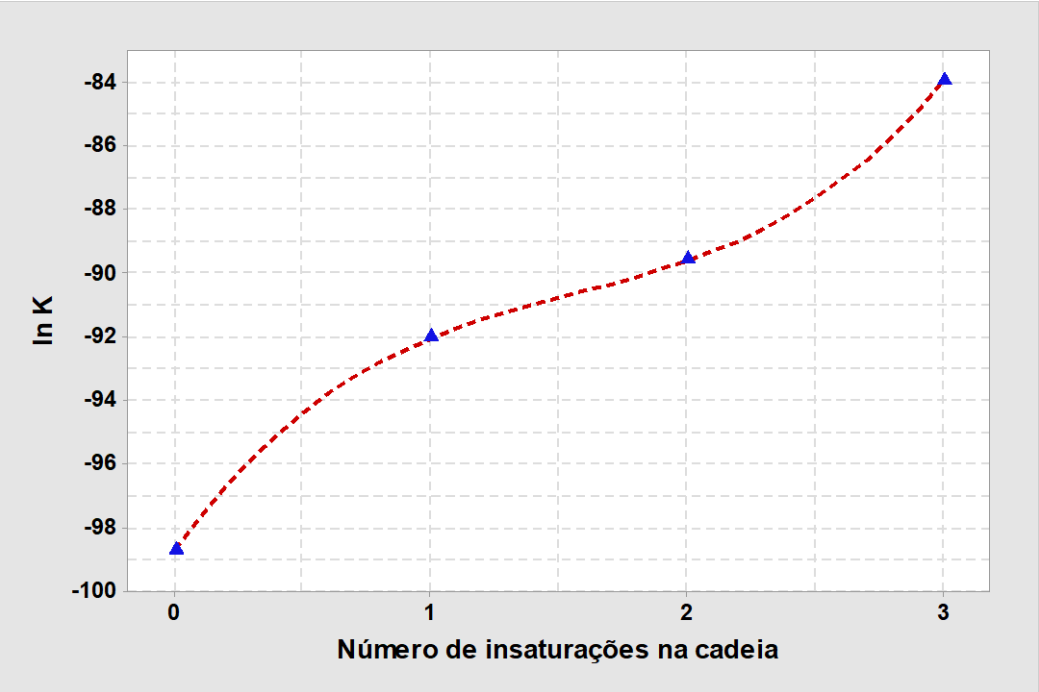
Nota: O número de insaturações é indicado pelos algarismos 0, 1, 2 e 3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (número de insaturações na cadeia igual a zero).
Fonte: O Autor, 2021.

Para o encerramento desta seção, na Figura 51 é exibida a influência das insaturações sobre a constante de equilíbrio (K). Visto que a Equação 10, $\mathbf{\Delta G^o = -RT \cdot \ln K}$, permite a estimativa de K a partir do conhecimento de ΔG°, o gráfico apenas ilustra as observações já discutidas. Assim, ainda que as reações não possuam um equilíbrio químico que favoreça aos produtos (K < 1) na condição padrão, a presença de insaturações nitidamente permite maiores alcançar valores maiores de K. Para fins de comparação:

$$K_{Insat.=3} / K_{Insat.=0} = e^{-83,98} / e^{-98,75} \approx 2,59 \times 10^6$$

Ou seja, o ácido linolênico (insaturações = 3) proporciona uma reação com ZnO com um equilíbrio químico da ordem de um milhão de vezes mais favorável aos produtos do que a mesma reação empregando o ácido esteárico (insaturações = 0).

Figura 51 - Valores estimados para a constante de equilíbrio (K) referentes à produção dos carboxilatos de zinco a partir dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos vegetais de amendoim e linhaça.



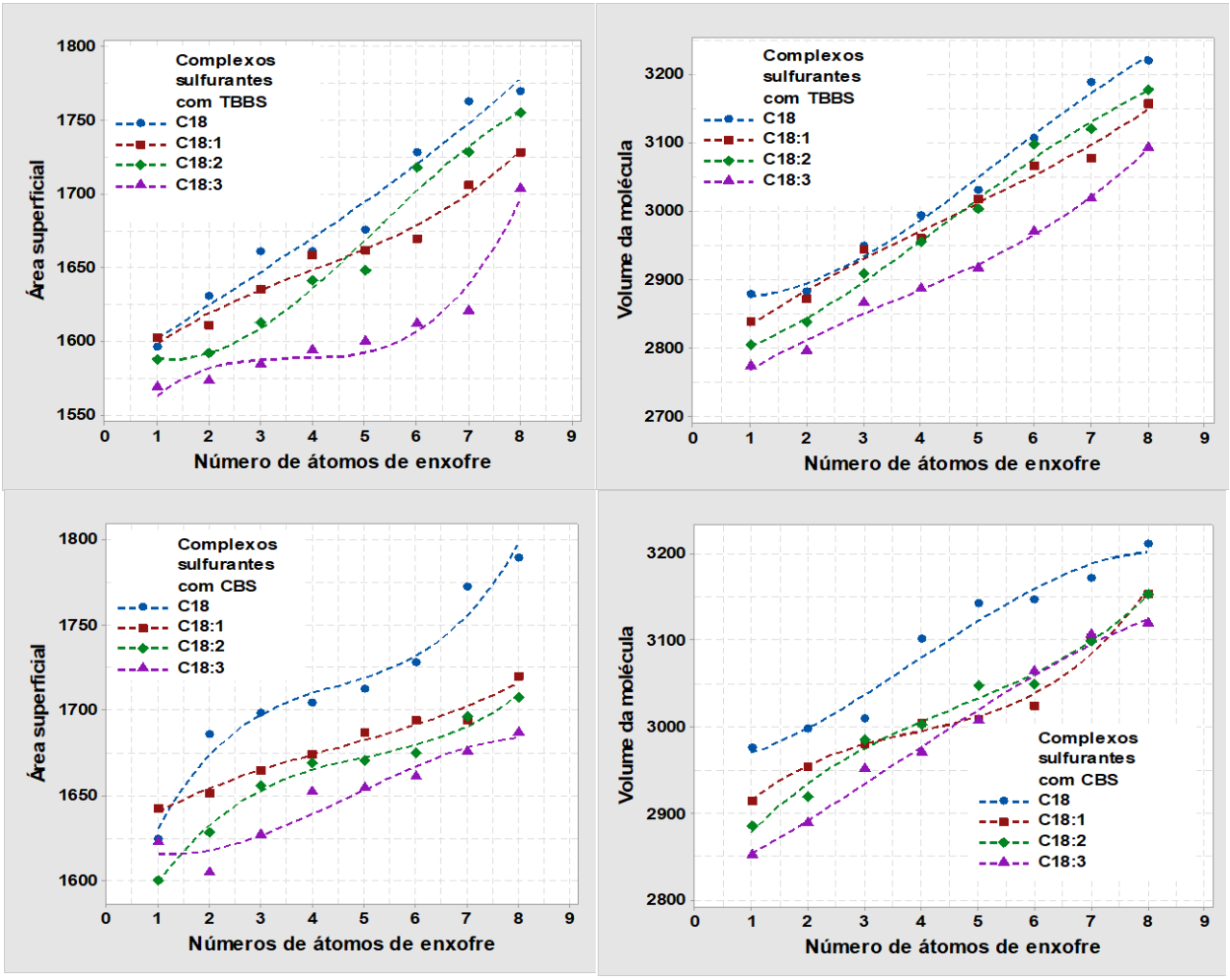
Nota: o número de insaturações é indicado pelos algarismos 0, 1, 2 e 3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (número de insaturações na cadeia igual a zero)
Fonte: O Autor, 2021.

3.3.2 Análise das reações entre os carboxilatos insaturados de zinco e os polissulfetos para a formação de complexos sulfurantes

Nesta seção o objetivo será a análise da reação: **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários**. As espécies polissulfídicas $BtSS_xSBt$ já foram avaliadas e as condições de modelagem da reação já foram descritas anteriormente. Portanto, partiremos dos dados encontrados para os complexos sulfurantes que podem ser gerados a partir dos carboxilatos de zinco, oriundos dos ácidos graxos insaturados presentes nos óleos de amendoim e linhaça, dos diferentes aceleradores (TBBS ou CBS) e das diferentes quantidades de átomos de enxofre que podem estar presentes na estrutura química.

Na Figura 52 são exibidos os dados de área superficial e volume molecular dos complexos sulfurantes em função do acelerador, carboxilato de zinco e número de átomos de enxofre inseridos na estrutura. Mantemos os dados dos complexos sulfurantes a partir do estearato de zinco, em ambos os gráficos, para fins de comparação.

Figura 52 - Valores estimados para o volume e a área superficial dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica $BzSS_xSBz$.



Nota: Número de de insaturações é indicado pela codificação C18:1, C18:2 e C18:3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (C18, onde o número de insaturações na cadeia igual a zero).
Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 52 pode ser visto que o aumento do número de átomos de enxofre na estrutura da espécie polissulfídica $BzSS_xSBz$ proporciona aumento tanto de área quanto de volume para os complexos sulfurantes, independentemente do acelerador considerado ou do carboxilato de zinco empregado. Além disso, os complexos sulfurantes a partir do CBS tendem a demonstrar maior área e volume do que os complexos equivalentes a partir do TBBS.

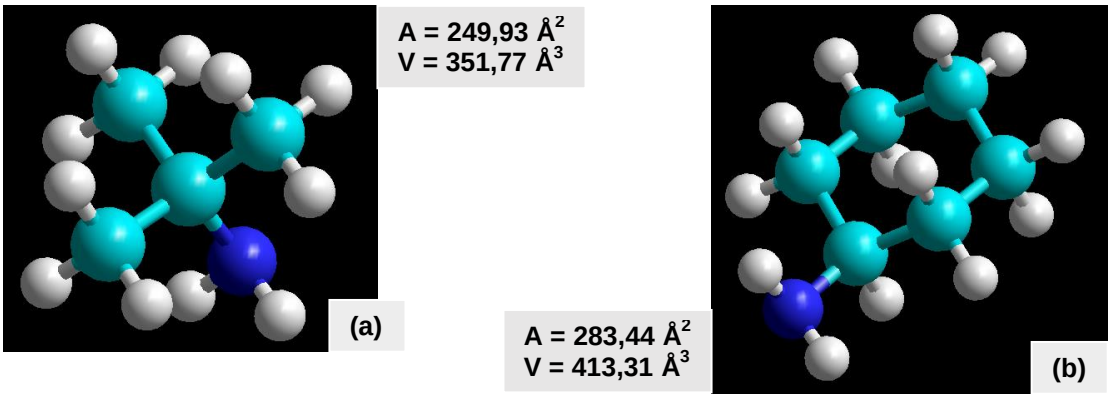
A Figura 52 também permite verificar que os complexos sulfurantes gerados a partir do acelerador TBBS apresentam uma gradual redução dos valores de área superficial e volume com o aumento do número de insaturações. Neste sentido, os complexos a partir do C18:3 colocam-se em destaque com os menores valores, conforme enfatizado pelas linhas tracejadas em magenta. Diferentemente, os complexos gerados a partir do CBS e do estearato de zinco (C18) distinguem-se de forma pronunciada dos demais com os maiores valores de área e volume, conforme indicam as linhas tracejadas em azul. Outro detalhe importante é que os complexos formados com CBS e C18:3 exibem volumes que se equiparam aos complexos de CBS com os demais carboxilatos insaturados de zinco, particularmente para um número de átomos de enxofre igual ou superior a 5.

De acordo com Mc Murry (2016, *e*) a estereoquímica é o ramo da química voltado aos aspectos tridimensionais das moléculas. As ligações σ são cilindricamente simétricas, em outras palavras, é possível a rotação em torno das ligações carbono-carbono nas moléculas de cadeia aberta. Os diferentes arranjos de átomos que resultam da rotação da ligação são chamados de conformações, e as moléculas que têm diferentes arranjos são chamadas de isômeros conformacionais, ou confôrmeros. A conformação mais favorável para qualquer alcano tem as ligações carbono-carbono em arranjos alternados, com substituintes grandes arranjados de modo *anti* entre si, ou seja, o mais distante possível um do outro. Os cicloalcanos são menos flexíveis que os alcanos de cadeia aberta. Os tamanhos normais de anel ($C_3 – C_7$) são extremamente restritos em seus movimentos moleculares.

Uma vez que o complexo sulfurante é uma espécie química cuja estrutura apresenta átomos de Zn, cadeias de ácidos graxos, molécula de água, fragmentos de acelerador e átomos de enxofre, conforme previamente ilustrado nas Figuras 42 e 43, o desafio da modelagem molecular aplicada é determinar a estrutura mais estável, ou seja, a de menor energia potencial para o complexo. Assim, buscando formular uma explicação simples para as diferenças de área e volume entre os complexos sulfurantes de TBBS e CBS, poderíamos pautar a discussão apenas nos detalhes citados por Mc Murry(2016, *e*).

Na Figura 53 temos ilustrada a conformação mais estável dos fragmentos dos aceleradores e os valores de área (A) e volume (V) das respectivas moléculas. Além da restrição nos movimentos moleculares encontrada na ciclohexanamina, a maior massa molar da molécula proporciona uma maior área (13,4% maior) e um maior volume (17,5% maior) do que no caso do 2-metilpropan-2-amina. Desta maneira, parece ser uma consequência natural que os complexos sulfurantes de CBS disponham de valores maiores de área e volume após a sua formação.

Figura 53 - Conformações mais estáveis para os fragmentos dos aceleradores TBBS e CBS.



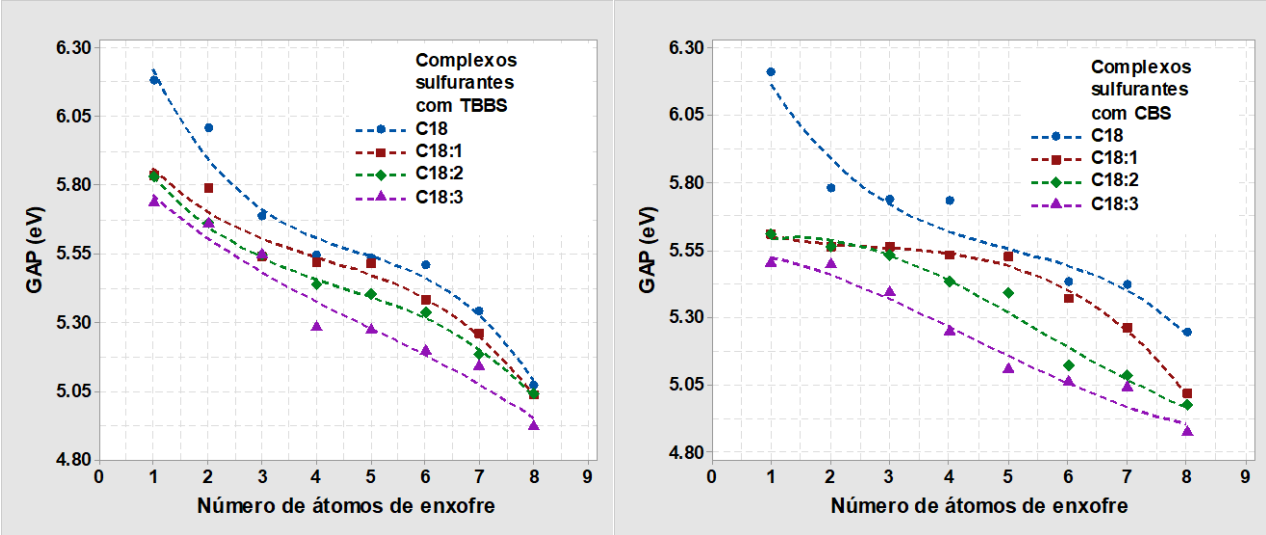
Legenda: Respectivamente, obtidas segundo a modelagem molecular. (a) 2-metilpropan-2-amina; (b) ciclohexanamina. Codificação: esferas em azul claro são átomos de carbono; esferas em azul escuro são átomos de nitrogênio.
Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 54 são apresentados os valores estimados do GAP para os diferentes complexos sulfurantes, ou seja, a diferença dos valores de energia entre os orbitais moleculares HOMO e LUMO. Novamente, deixamos nos gráficos os valores dos complexos sulfurantes gerados a partir do estearato de zinco para fins de comparação. Parâmetros como a dureza, maciez e eletrofilicidade não serão mostrados, pois derivam diretamente do valor do GAP conforme as relações descritas em Thanikaivelan *et al*. (2000).

Embora a redução não seja linear, os complexos sulfurantes exibem valores de GAP diminuindo progressivamente com o aumento do número de átomos de enxofre na estrutura, independentemente do tipo de acelerador ou do tipo de carboxilato de zinco considerado. Em ambos os gráficos, em geral, verifica-se que os complexos obtidos a partir do estearato de zinco (C18) são mais estáveis (maiores GAPs) do que os complexos sulfurantes dos demais carboxilatos.

Segundo Pereira *et al*. (2016), os orbitais moleculares têm um papel fundamental no entendimento da reatividade química em nível atômico, e são importantes descritores para a racionalização de várias reações químicas. Neste contexto, o conceito de orbital de fronteira refere-se ao uso da densidade eletrônica dos orbitais HOMO e LUMO para predizer a posição mais reativa sobre espécies químicas. Assim, a Figura 54 permite observar que os complexos sulfurantes de maior reatividade são aqueles gerados a partir do linoleniato de zinco (C18:3), ou seja, quando três insaturações estão presentes na cadeia carbônica, independentemente do tipo de acelerador (TBBS ou CBS). Aliás, vale ressaltar que o aumento de reatividade dos complexos sulfurantes (diminuição do GAP) segue, em ambas as séries de aceleradores, a ordem de aumento no número de insaturações – quanto mais insaturada é a cadeia do carboxilato, mais reativo é o complexo.

Figura 54 - Valores estimados para o GAP dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica BzSSxSBz.

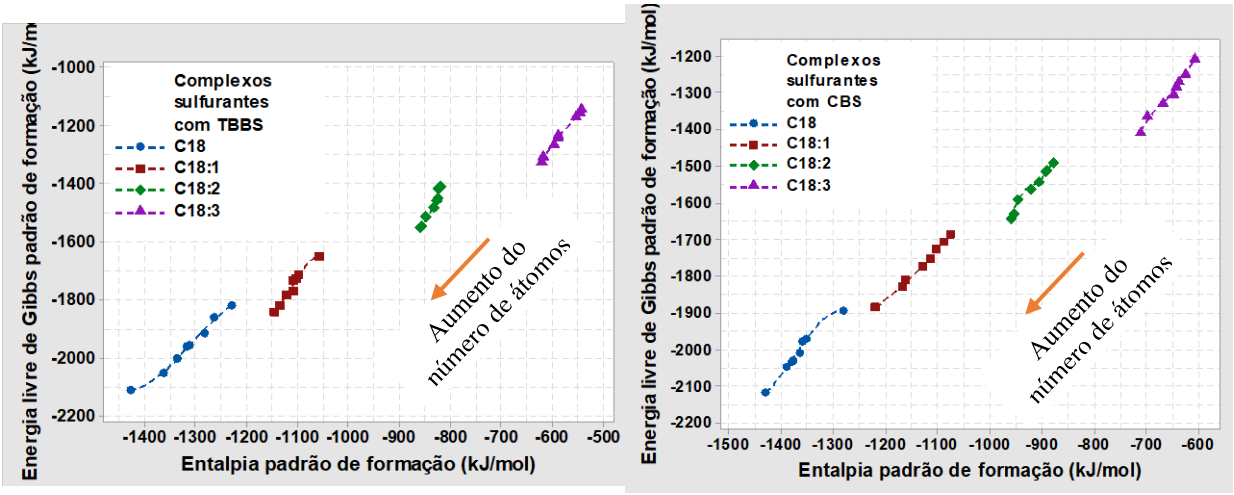


Notas: O número de insaturações é indicado pela codificação C18:1, C18:2 e C18:3. Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (C18, onde o número de insaturações na cadeia igual a zero)
Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 55 são apresentadas as estimativas para a entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) dos complexos sulfurantes. Os perfis são equivalentes em tendências para ambas as séries, pois:

- Há uma maior exotermia com o aumento do número de átomos de enxofre na estrutura do complexo – valores mais negativos de $\Delta H°_f$ são alcançados;
- Há uma maior estabilidade dos complexos com o aumento do número de átomos de enxofre na estrutura, visto que valores mais negativos de $\Delta G°_f$ são atingidos; e,
- Os complexos sulfurantes formados a partir de carboxilatos insaturados são mais instáveis do que aqueles formados a partir do estearato de zinco (C18). Quanto maior o número de insaturações, mais instável é o complexo – valores mais elevados de $\Delta G°_f$ são atingidos, conforme ilustram os pontos experimentais em vermelho, verde e magenta para os complexos gerados a partir do C18:1, C18:2 e C18:3, respectivamente. Tal comportamento é condizente com a discussão anterior sobre a reatividade das espécies e a diminuição do GAP.

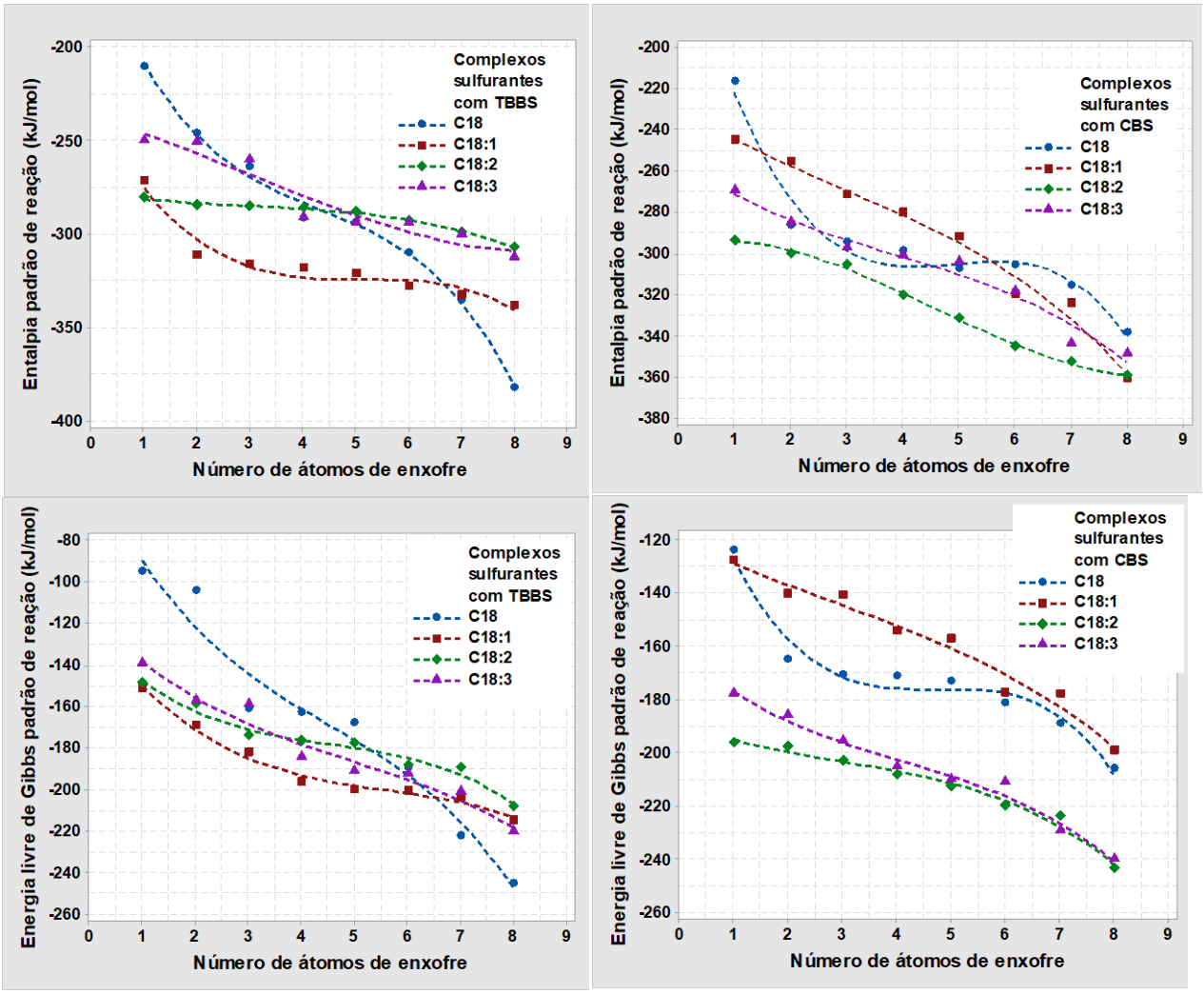
Figura 55 - Valores estimados para a entalpia padrão de formação ($\Delta H°_f$) e para a energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta G°_f$) dos complexos sulfurantes em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica $BzSS_xSBz$.



Nota: Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (C18, onde o número de insaturações na cadeia igual a zero). O aumento do número de átomos de S em cada série segue o sentido da seta em laranja.
Fonte: O Autor, 2021.

Os valores para a entalpia padrão e a energia livre de Gibbs padrão da reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários** são exibidos na Figura 56.

Figura 56 - Valores estimados para a entalpia padrão (ΔH°) e para a energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) da reação $Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários, em função do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de acelerador (TBBS ou CBS), do tipo de carboxilato de zinco e o do número de átomos de enxofre presentes na espécie polissulfídica $BzSS_xSBz$.



Nota: Para fins de comparação, o ácido esteárico foi disposto no gráfico (C18, onde o número de insaturações na cadeia igual a zero).
Fonte: O Autor, 2021.

A Figura 56 permite as avaliações a seguir:

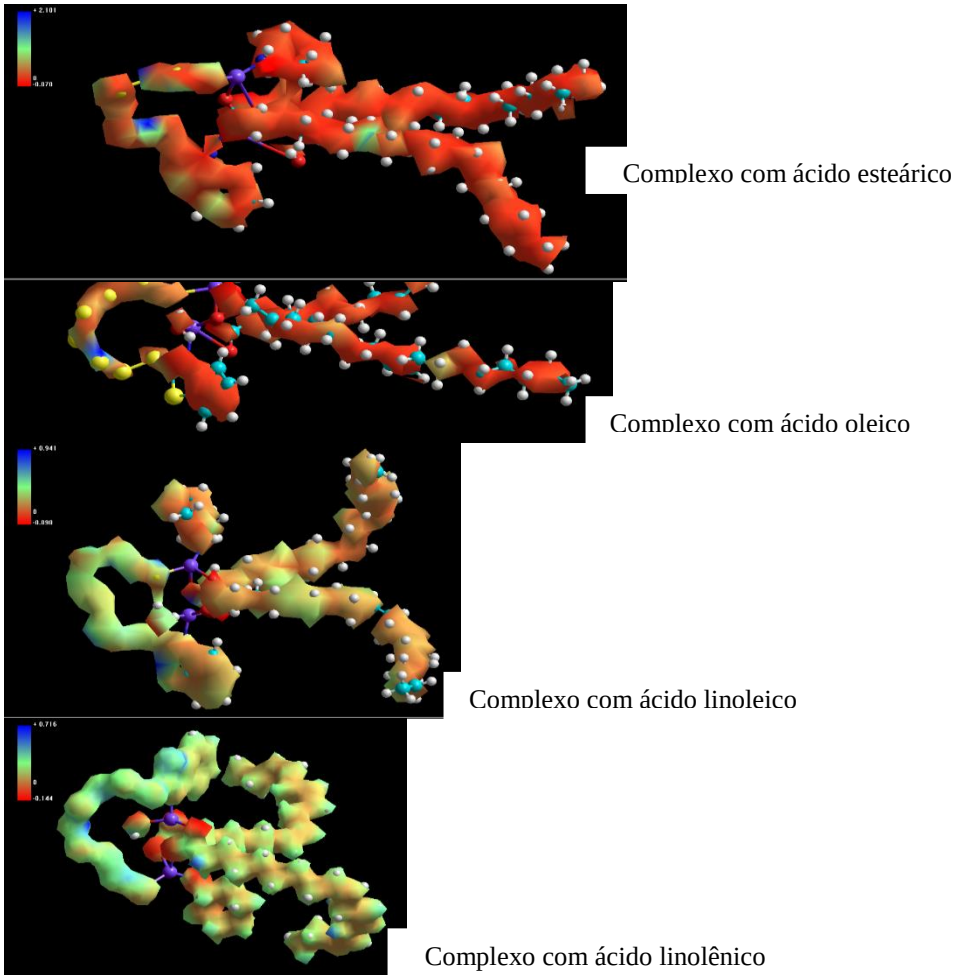
- O aumento contínuo do número de átomos de enxofre na espécie polissulfídica $BzSS_xSBz$ torna a reação de formação do complexo sulfurante cada vez mais exotérmica (ΔH° mais negativo). Além disso, proporciona uma maior espontaneidade à reação, pois há redução dos valores de ΔG°. Os efeitos não dependem do tipo de acelerador (TBBS ou CBS) e nem do tipo de carboxilato de zinco considerado;
- Não encontramos uma tendência clara para o efeito das insaturações nos carboxilatos de zinco e os valores de ΔH° e ΔG°. Esperávamos visualizar uma sequência lógica de aumento ou redução nos parâmetros termodinâmicos quando o número de insaturações fosse crescente, ou seja, de C18 até C18:3. No entanto, a Figura 56 não proporciona elementos para conclusões satisfatórias; e,
- Uma vez que não a modelagem molecular para a reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários** não trouxe parâmetros satisfatórios de análise, a constante de equilíbrio não foi calculada.

Duas razões podem ser elencadas para explicar o ocorrido. A primeira razão é que a reação de formação do complexo sulfurante, a partir dos carboxilatos de zinco insaturados, apresenta um quê de obscuridade não prevista pelas nossas hipóteses durante a modelagem da reação. Em outras palavras, os produtos secundários gerados não poderiam ser ignorados nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos ΔH° e ΔG° como fizemos.

A segunda razão, que respalda a primeira, é encontrada em Saboya (2014). Nesta investigação, a borracha natural foi vulcanizada pelo sistema convencional (ácido esteárico/ZnO) a 160°C e apresentou tempo ótimo de cura (t_{90}) entre 9 e 10 minutos, enquanto o torque máximo alcançado (S'_h) foi de aproximadamente 66 dN.m. Quando os óleos de linhaça e amendoim, ricos nos ácidos oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), linoleico (ácido *cis*,*cis*-9,12-octadecadienoico) e o linolênico (ácido *cis*, *cis*, *cis*-9,12,15-octadecatrienoico), substituíram o ácido esteárico, os valores de t_{90} ficaram entre 6 e 7 minutos, porém S'_h foi reduzido para 57 dN.m e 58 dN.m, respectivamente. O motivo apontado para tais resultados experimentais foi a reatividade acentuada dos complexos sulfurantes com a presença de diferentes sítios para ataques eletrofílicos, o que, consequentemente, permitiu reações laterais e diminui a eficiência na formação de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas.

A Figura 57 corresponde ao mapa de potencial eletrostático (MPE) dos diferentes complexos sulfurantes formados com os ácidos graxos esteárico, oleico, linoleico ou linolênico, fragmento do acelerador CBS e oito átomos de enxofre.

Figura 57 - Mapa de potencial eletrostático (MPE) dos complexos sulfurantes formados pelas moléculas de ácidos graxos com 18 carbonos, fragmento do acelerador CBS e oito átomos de enxofre.



Legenda: Regiões mais positivas em azul e regiões mais negativas em vermelho
Fonte: O Autor, 2021.

É nítida pela codificação de cores como as insaturações mudam a distribuição de cargas ao longo do complexo. No complexo sulfurante formado pela molécula do ácido esteárico há uma faixa +2,10 (azul) até –0,07 (vermelho) para as regiões carregadas positiva e negativamente, respectivamente. As regiões em tons laranja e vermelho se distribuem por toda a estrutura do complexo, particularmente pela área onde se encontram os átomos de enxofre alinhados (extremo esquerdo). Em contrapartida, no complexo sulfurante formado pela molécula do ácido linolênico, as três insaturações presentes na cadeia do ácido graxo não apenas “dobram” o complexo em um formato mais compacto, mas também concentram as regiões de carga negativa essencialmente no extremo direito, ou seja, sobre a cadeia carbônica. Além disso, há também um decréscimo na faixa de distribuição de cargas, a qual

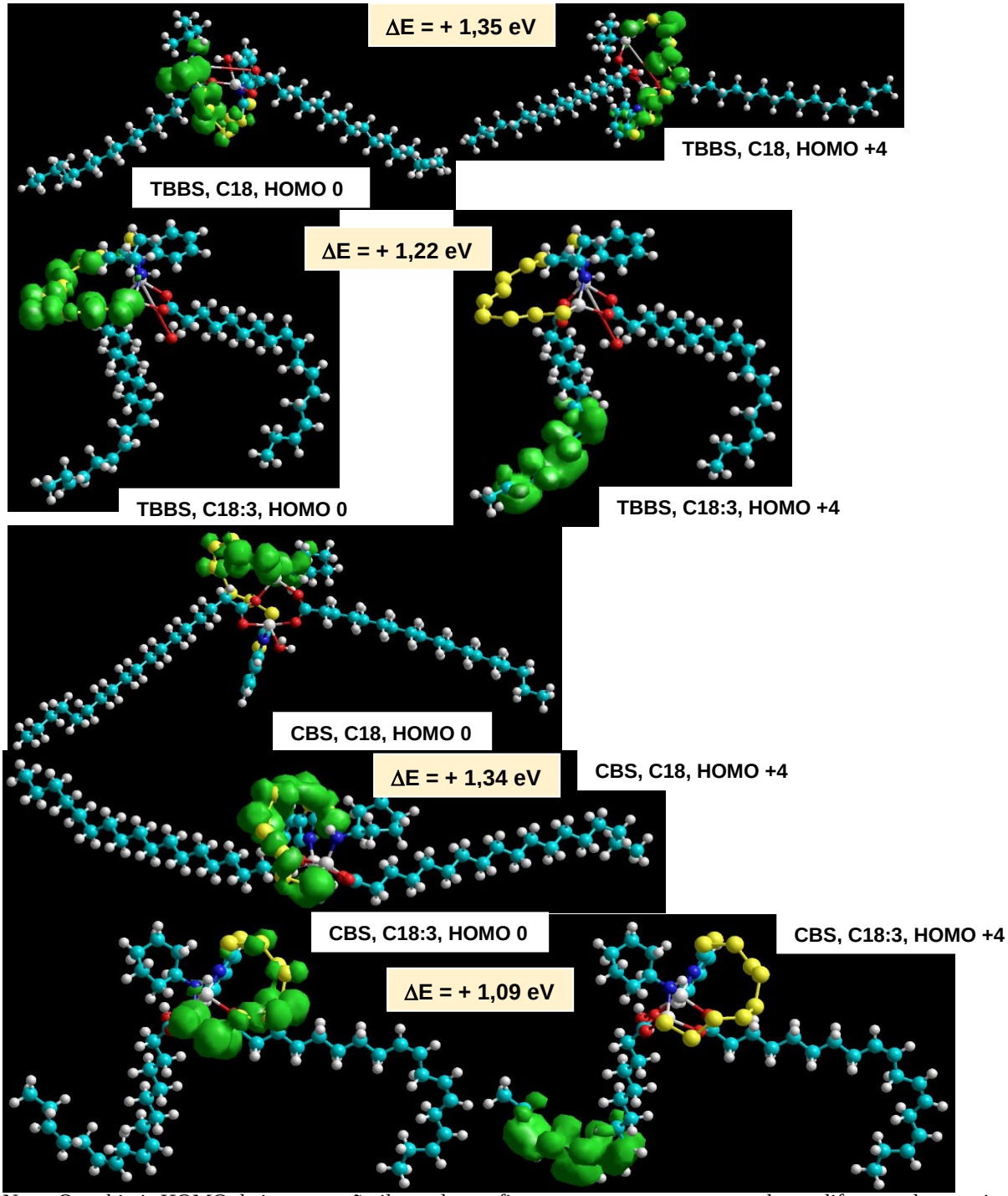
varia de +0,72 (azul) até -0,14 (vermelho). Resumidamente, as insaturações permitem a maior reatividade dos complexos sulfurantes insaturados nas reações de vulcanização, mas propiciam todo uma gama de possíveis reações laterais. Por conseguinte, o balanço final é um ativador de menor desempenho conforme os dados experimentais e as suposições dos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014),Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*).

Assim, fundamentamos o porquê da reação **$Zn(RCOO)_2$ + $BtSS_xSBt$ + Fragmento do acelerador ⇌ Complexo sulfurante + Produtos secundários** não gerar dados termodinamicos satisfatórios. A possibilidade de reações laterais e geração de produtos secundários diversos são limitadores para a abordagem simplificada que adotamos.

Um argumento final para demonstrar a possibilidade de reações laterais em complexos sulfurantes ativos formados pelas moléculas dos ácidos graxos insaturados apoia-se no manuscrito de Pereira *et al*. (2016). Os autores do manuscrito afirmam que a abordagem HOMO-LUMO tem algumas limitações e outros conceitos são necessários para complementar os argumentos. Segundo os pesquisadores, novas perspectivas podem ser facilmente racionalizadas em relação à concepção da reatividade química de compostos orgânicos e inorgânicos, com base na composição e localização dos orbitais moleculares de fronteira. Portanto, os esforços devem ser no sentido de investigar o papel do orbital molecular de fronteira efetivo para a reação, chamado FERMO, o qual emerge como uma poderosa ferramenta para descrever a quebra e a formação de novas ligações químicas.

Assim, investigamos a disposição dos orbitais HOMO com energias próximas e na Figura 58 estes são apresentados para os complexos sulfurantes gerados a partir do estearato de zinco ou o carboxilato insaturado C18:3, fragmentos de TBBS ou CBS e oito átomos de enxofre.

Figura 58 - Complexos sulfurantes gerados a partir do estearato de zinco (C18) ou linoleniato de zinco (C18:3), fragmentos do acelerador TBBS ou CBS, e oito átomos de enxofre.



Nota: Os orbitais HOMO de interesse são ilustrados na figura com a estrutura em verde e a diferença de energia entre eles é sinalizada pelo ΔE.
Fonte: O Autor, 2021.

Através da Figura 58 percebe-se que os orbitais HOMO 0 e HOMO +4 do complexo sulfurante ativo com estearato de zinco (C18) estão dispostos sobre os átomos de enxofre,

independentemente do fragmento do acelerador (TBBS ou CBS). As diferenças de energia calculadas entre os orbitais HOMO 0 e HOMO +4 correspondem a $\Delta E = + 1,35$ eV e $\Delta E = + 1,34$ eV para os complexos obtidos a partir do TBBS e CBS, respectivamente.

Por sua vez, no complexo sufurante do linoleniato de zinco (C18:3), o orbital HOMO +4 surge deslocado para as insaturações presentes na cadeia carbônica tanto no caso do fragmento de acelerador TBBS quanto no caso do fragmento de acelerador CBS. As diferenças de energias calculadas foram: $\Delta E_{TBBS} = + 1,22$ eV e $\Delta E_{CBS} = + 1,09$ eV. Assim, o incremento de energia para se alcançar o orbital de fronteira HOMO 0 é menor quando insaturações estão presentes na cadeia carbônica. Tal observação a respeito da presença das ligações duplas C=C reforça a hipótese da ocorrência de reações laterais, ou seja, novos sítios reacionais são criados quando os ácidos graxos insaturados são empregados como coativadores.

3.3.4 Análise da formação das ligações cruzadas

Na última seção de nossa abordagem, o efeito dos ácidos graxos insaturados na vulcanização será avaliado na etapa final do processo de cura, ou seja, na formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas do elastômero.

Mais uma vez, a fim de que pudéssemos calcular valores para a entalpia de reação ($\Delta H°$), a entropia de reação ($\Delta S°$) e para a energia livre de Gibbs de reação ($\Delta G°$) na condição padrão (T = 298,15 K), além da constante de equilíbrio químico (K), elaboramos hipóteses simplificadoras, as quais podem ser revistas na seção 5.1.6. Em síntese, a reação balanceada de formação da ligação cruzada foi representada por: **Complexo sulfurante + 2 Cadeias elastoméricas ⇆ Ligação cruzada + Produtos secundários**. Os produtos secundários gerados, sejam quais forem, foram tomados como não influentes nos cálculos dos parâmetros termodinâmicos.

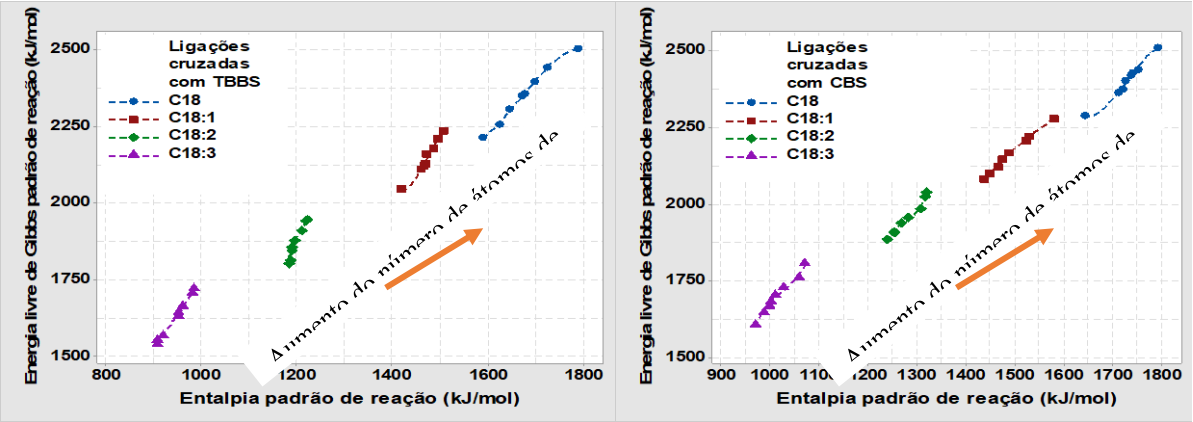
Na Figura 59 dispomos os valores da entalpia padrão de reação ($\Delta H°$) e da energia livre de Gibbs padrão de reação ($\Delta G°$) para os complexos sulfurantes insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) em função do fragmento de acelerador presente na estrutura (TBBS ou CBS) e o número de átomos de enxofre inseridos na molécula. Mantivemos os complexos sulfurantes do estearato de zinco (C18) para fins de comparação.

O perfil de comportamento encontrado foi o mesmo, ou seja, o aumento do número de átomos de enxofre na estrutura do complexo ocasiona não somente um aumento da endotermia da reação (valores de $\Delta H°$ maiores), mas também uma redução da espontaneidade

do processo de formação das ligações cruzadas (valores de ΔG° mais elevados). Tal perfil não apresenta dependência do tipo de acelerador ou do tipo do carboxilato considerado.

Também vale a pena ressaltar que o aumento do número de insaturações nos carboxilatos presentes nos complexos sulfurantes, em ambos os casos, proporciona uma reação de formação de ligações cruzadas menos endotérmica e mais espontânea, particularmente para os complexos a partir do linoleniato de zinco (C18:3) – linhas tracejadas em magenta. Porém, conforme discutido anteriormente, isto não se traduziu em vulcanizados mais reticulados (maiores valores de torque máximo durante a reometria) do que os vulcanizados com o coativador convencional (ácido esteárico), conforme os dados experimentais de BEZERRA *et al*. (2013 *a* e *b*), SABOYA (2014) e DA COSTA *et al*. (2017 *a* e *b*). A elevada reatividade dos ácidos graxos insaturados, presentes nos óleos de amendoim e linhaça, provavelmente permite reações laterais em demasia, o que acaba por inviabilizar o pleno funcionamento como coativador.

Figura 59 - Entalpia padrão de reação (ΔH°) e energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°) para o processo de formação de ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas.

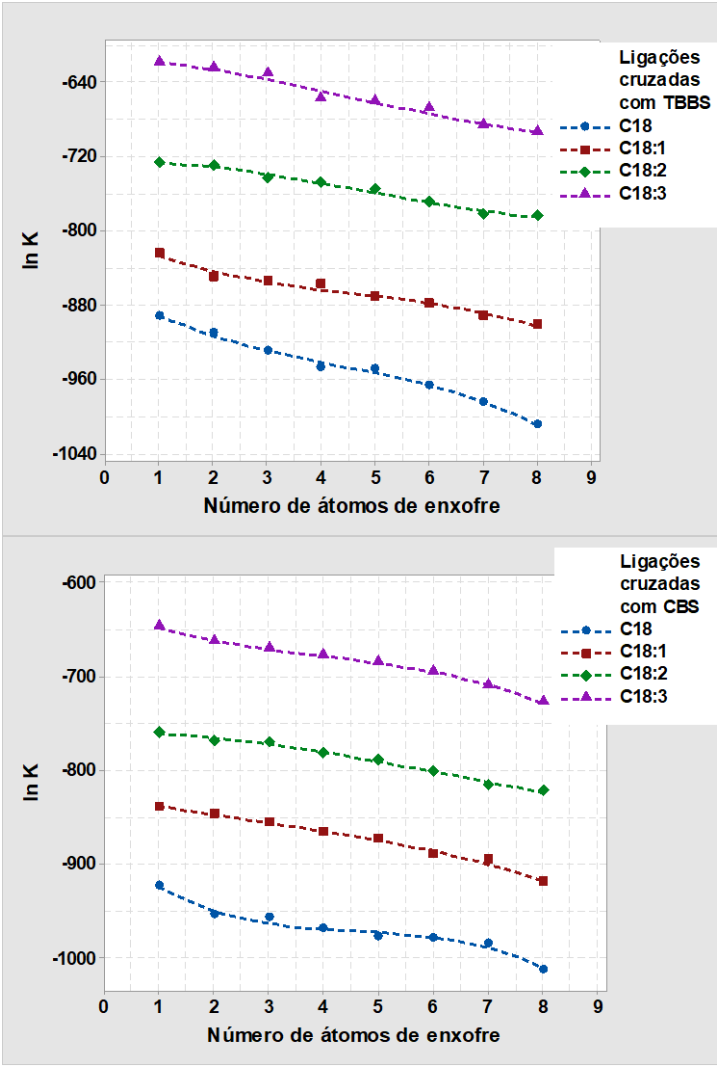


Nota: Análise em função do tipo de complexo sulfurante envolvido. O número de átomos de enxofre aumenta de baixo para cima em cada série, conforme indica a seta em laranja

Fonte: O Autor, 2021.

Na Figura 60 as constantes de equilíbrio (K) da reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas são exibidas. Os valores de K foram estimados para os complexos sulfurantes insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) em função do fragmento de acelerador presente na estrutura (TBBS ou CBS) e o número de átomos de enxofre inseridos na molécula. Mantivemos os complexos sulfurantes do estearato de zinco (C18) para fins de comparação.

Figura 60 - Valores das constantes de equilíbrio (K) para a reação de formação das ligações cruzadas entre as cadeias elastoméricas, em função do tipo de complexo sulfurante e do número de átomos de enxofre presente na estrutura



Fonte: O Autor, 2021.

Os valores estimados para as constantes de equilíbrio a partir de ΔG^{o} revelam que:

- Na condição padrão (T = 298,15 K), nenhuma reação de formação de ligações cruzadas ocorrerá de forma satisfatória, independentemente do complexo sulfurante considerado e de quaisquer outros parâmetros. Em todos as séries consideradas, os valores de K são extremamente baixos, o que nada mais é do que uma consequência

direta dos valores de ΔG° da Figura 58, pois os parâmetros guardam, entre si, a relação ΔG° = - RT * ln K; e,

- Os complexos sulfurantes com maior número de insaturações na estrutura, ou seja, os complexos de C18:3 são aqueles que exibem os valores de K mais elevados, não importando a origem fragmento do acelerador (TBBS ou CBS). Para corroborar com tal observação, comparamos os valores de K dos complexos sulfurantes de C18:3 e dos complexos sulfurantes de C18, em ambas as situações considerando-se oito átomos de enxofre na estrutura:

$$\text{Lig. Cruz.}_{\text{C18:3,S}_8\text{,TBBS}} \Big/ \text{Lig. Cruz.}_{\text{C18,S}_8\text{,TBBS}} \approx 1{,}34 \times 10^{137}$$

$$\text{Lig. Cruz.}_{\text{C18:3,S}_8\text{,CBS}} \Big/ \text{Lig. Cruz.}_{\text{C18,S}_8\text{,CBS}} \approx 2{,}49 \times 10^{123}$$

É notória a ordem de grandeza encontrada tanto no caso da série de complexos contendo CBS quanto no caso da série de complexos contendo TBBS. A formação de ligações cruzadas quanto ao equilíbrio químico é pelo menos 10^{123} vezes mais favorável aos produtos em uma reação química a partir do C18:3 e S_8 do que em uma reação similar com C18 e S_8, em ambas as situações com o fragmento do acelerador CBS presente. Para o caso do fragmento do acelerador TBBS, o favorecimento aos produtos atinge um valor ainda mais expressivo, cerca de 10^{137}.

Todavia, mesmo com o equilíbrio químico muito mais favorável aos produtos na reação de formação das ligações cruzadas com complexos sulfurantes insaturados, Saboya (2104) e Da Costa *et al*. (2017 *a*) apontam que os óleos vegetais de amendoim e linhaça apresentam desempenho inferior à formulação convencional com ácido esteárico. Novamente, a questão reside na reatividade acentuada dos ácidos oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), linoleico (ácido *cis*,*cis*-9,12-octadecadienoico) e o linolênico (ácido *cis*, *cis*, *cis*-9,12,15-octadecatrienoico), o que acaba possibilitando reações laterais que diminuem a eficiência dos ácidos como coativadores.

CONCLUSÕES

A modelagem molecular através do método semiempírico AM1 foi implementada para o estudo das principais reações que ocorrem durante a vulcanização dos elastômeros NR e SBR. Os dados teóricos alcançados permitiram validar as observações experimentais encontradas nos trabalhos de Bezerra *et al*. (2013 *a* e *b*), Saboya (2014), Campbell (2016) e Da Costa *et al*. (2017 *a* e *b*).

De um modo geral, as principais conclusões obtidas pela modelagem molecular implementada foram:

I. O aumento da solubilidade na matriz elastomérica, estimada pelo log P, e o aumento da reatividade, ocasionada pela diminuição GAP, foram os prováveis fatores que permitiram aos ácidos graxos insaturados com 12 ou mais átomos de carbono papel de destaque na vulcanização. Porém, ácidos graxos com cadeias carbônicas excessivamente grandes como o ácido lignocérico (24 átomos de C) não foram ativadores eficientes em função do impedimento estérico gerado nas espécies químicas derivadas. Tais observações possibilitaram a compreensão do desempenho satisfatório verificado no uso do óleo de coco, ao mesmo tempo que a baixa eficiência da cera de abelha também pôde ser explicada;

II. Para ácidos graxos com 18 carbonos, a presença de insaturações permitiu uma diminuição do GAP dos ácidos e das espécies derivadas. A magnitude da redução dependeu do acelerador considerado no sistema de vulcanização – CBS ou TBBS. Todavia, o ganho de reatividade, em particular, do complexo sulfurante formado, não se refletiu em ganho efetivo de eficiência, conforme as investigações de Da Costa e*t al*. (2017 *a* e *b*) demonstraram. As insaturações, provavelmente, conduziram a um maior número de reações laterais indesejáveis, o que atenuou a ação dos óleos de linhaça e amendoim, ricos em ácidos graxos insaturados, como ativadores do sistema de vulcanização; e,

III. A utilização de produtos naturais como os óleos vegetais se mostrou verdadeiramente útil, considerando a substituição do ácido esteárico. Porém, somente se o óleo escolhido apresentar em sua composição química teores majoritários de ácidos graxos saturados com cadeias entre 12 e 18 átomos de C. A mesma obrigatoriedade pode ser tomada como requisito para emprego de outros produtos de origem natural.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, C. A. **Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de sistemas nanoscópicos bioativos.** 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, MG, 2008.

ATKINS, P., JONES, L., LAVERMAN, L. **Princípios de Química**. 7.ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2018.

ATKINS, P., DE PAULA J. **Físico-Química**, v.1. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

BARREIRO, E. J., RODRIGUES, C. R., ALBUQUERQUE, M. G., SANT'ANNA, C. M. R., ALENCASTRO, R. B. Modelagem molecular: Uma ferramenta para o planejamento racional de fármacos em química medicinal. **Química Nova**, v.20, n.1, p.1 – 11, 1997.

BASILE QUÍMICA. Produtos. Disponível em: http://www.basilequimica.com.br/produtos Acesso em: jan. 2021.

BATEMAN, L., MOORE, C. G., PORTER, B., SAVILLE, B. Vulcanization. In: The **Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances**, Bateman L. (ed.). London: Maclaren and Sons, 1963. cap.15.

[a]BEZERRA, A., SANTOS, A. C. S., DA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte I: Modelo Generalizado. **Polímeros**, v.23, n.3, p.395 – 401, 2013.

[b]BEZERRA, A., SANTOS, A. C. S., DA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte II: Modelo Detalhado. **Polímeros,** v.23, n.4, p.493 – 500, 2013.

BLOW, C. M., GARNER, T. L. Fatty acid softeners in rubber compounding. **Rubber Chemistry and Technology**, v.8, n.4, p.571 – 586, 1935.

BODOR, N., GABANYI, Z., WONG, C. K. A new method for the estimation of partition coefficient. **Journal of the American Chemical Society**, v.111, n.11, p.3783 – 3786, 1989.

BORETTI, L. G., WOOLARD, C. D. An appropriate model compound for the accelerated sulfur vulcanization of polyisoprene: I. The mechanism of bisbenzothiazole-2,2'-disulfide accelerated vulcanization of squalene in the absence of ZnO. **Rubber Chemistry and Technology**, v.79, n.1, p. 135 – 151.

BRADY, J. E., HUMISTON, G. E. **Química Geral,** v. 2. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

[a]BRUICE, P. Y. Estrutura eletrônica e ligação. In: **Química Orgânica,** v.1. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2006. cap.1.

[b]BRUICE, P. Y. Alcenos: estrutura, nomenclatura e introdução à reatividade. In: **Química Orgânica**, v.1, 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2006. cap.3.

CAETANO, Mauro. CTB. A descoberta da vulcanização. 2010. Disponível em: https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/vulcanizacao/. Acesso em: jan. 2021

CAMPBELL, B. C. **Análise térmica aplicada ao estudo das reações de vulcanização em elastômeros**: efeito de óleos vegetais e da cera de abelha. 2016. 142 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2016.

CAREY, F. A. **Química Orgânica,** v.2. 7.ed. Porto Alegre: ARTMED, 2011.

[a]CHANG, R., GOLDSBY, K. A. Forças intermoleculares, líquidos e sólidos. In: **Química**. 11.ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. cap.11

[b]CHANG, R., GOLDSBY, K. A. Termoquímica. In: **Química**. 11.ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. cap.6

[c]CHANG, R., GOLDSBY, K. A. Entropia, energia livre e equilíbrio. In: **Química**. 11.ed. Porto Alegre: AMGH, 2013. cap.17

CHAPMAN, D. A. Vulcanization of rubber. Model for efficient sulfenamide-sulfur systems. **Journal of Elastomers & Plastics**, v.10, n.2, p.129 – 149, 1978.

[a]CORAN, A. Y. Vulcanization. Part IV. The effects of compounding variables on the nature of rubber networks. **Rubber Chemistry and Technology**, v.37, n.3, p. 673 – 678, 1964.

[b]CORAN, A. Y. Vulcanization. Part V. The formation of crosslinks in the system: natural rubber – sulfur – MBT -zinc ion. **Rubber Chemistry and Technology**, v.37, n.3, p.679 – 688, 1964.

[c] CORAN, A. Y. Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics. **Rubber Chemistry and Technology**, v.37, n.3, p.689 – 697, 1964.

COSTA, P., FERREIRA, V., ESTEVES, P., VASCONCELLOS, M. **Ácidos e Bases em Química Orgânica**, Porto Alegre: Bookman, 2005.

CRAINE, L., RABAN, M. The chemistry of sulfenamides. **Chemical Reviews**, v.89, n.4, p. 689 – 712, June 1989.

CTB – Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em: www.ctborracha.com. Acesso em: jul. 2020.

DA COSTA, H. M., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R., FURTADO, C. R. G. - Aspectos Históricos da Vulcanização. **Polímeros**: Ciência e Tecnologia, v.13, n.2, p. 125 – 129, 2003.

[a]DA COSTA. H. M., RAMOS, V. D., SIRQUEIRA, A. S. Influência dos óleos vegetais e da cera de abelha sobre a vulcanização do copolímero de estireno-butadieno (SBR). **The Journal of Engineering and Exact Sciences (JCEC),** v.03, n.7, p. 955 – 974, 2017.

[b]DA COSTA, H. M., RAMOS, V. D., CAMPBELL, B. C., DE ANDRADE, M. C. Thermal analysis of the sulfur vulcanization. Part III: The role of linseed oil and peanut oil as activators. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.129, v.2, p.755 – 766, 2017.

DICK, J. S. Rubber compounding: Introduction, definitions, and available resources, In: **Rubber Technology, compounding and testing for performance**, Dick, J. S. (ed.), Munich: Hanser Publishers, 2001. cap.1,

GHOSE, A. K., PRITCHETT, A., CRIPPEN, G. M. Atomic physicochemical parameters for three-dimensional structure directed quantitative structure-activity relationships III: Modeling hydrophobic interactions. **Journal of Computational Chemistry**, v.9, n.1, p. 80 – 90, 1988.

GHOSH, P., KATARE, S., PATKAR, P., CARUTHERS, J. M., VENKATASUBRAMANIAN, V., WALKER, K. A. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 76, n. 3, p. 592, 2003.

HEIDEMAN, G., NOORDERMEER, J. W. M., DATTA, R., BAARLE, B. V. Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubbers. **Rubber Chemistry and Technology**, v.78, n.2, p.245 – 257, 2005.

HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. Ácidos, bases e íons em solução aquosa. In: **Química Inorgânica**, v.1. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. cap.7

HYPERCHEM® Release 7.0 for Windows®. Tools for Molecular Modeling (Manual de Instruções). Hypercube, Inc., 2002.

IGNATZ-HOOVER, F., TO, B. H. Vulcanization, In: **Rubber compounding**. Chemistry and Applications, Rodgers, B. (ed.), USA: Marcel Dekker, 2004. cap.11.

IKEDA, Y., HIGASHITANI, N., HIJIKATA, K., KOKUBO, Y., MORITA, Y. *et al*. Vulcanization: new focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering. **Macromolecules**, v.42, n.7, p. 2741 – 2748, 2009.

IKEDA, Y. – Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR). In: **Chemistry, manufacture and applications of natural rubber**. UK: Woodhead Publishing Limited, 2014. cap. 4.

IKEDA, Y., YASUDA, Y., OHASHI, T., YOKOHAMA, H., MINODA, S., KOBAYASHI, H., HONMA, T. Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber. **Macromolecules**, v.48, n.3, p. 462 – 475, 2015.

JOSEPH, A. M., GEORGE, B., MADHUSOODANAN, K. N., ALEX, R. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: process of vulcanization. **Rubber Science**, v.28, n.1, p. 82 – 121, 2015.

JUNKONG, P., MORIMOTO, R., MIYAJI, K., TOHSAN, A., SAKAKI, Y., IKEDA, Y. – Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes. **Royal Society of Chemistry**, v.10, n.8, p. 4772 – 4785, 2020.

KOENIG, J. L. The chemical reactions of network structures in elastomers. **Accounts of Chemical Research,** v.32, n.1, p. 1 – 8, January 1999.

KRUŽELÁK, J., SÝKORA, R., HUDEC, I. Sulphur and peroxide vulcanization of rubber compounds – overview. **Chemical Papers**, v.70, n.12, p. 1533 – 1555, 2016.

LEE, J. D. Propriedades gerais dos elementos. In: **Química Inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. cap.6

LOBATO, C. C., SILVA, E. M., VIEIRA, J. B., MACEDO, W. J. C. *et al*. Estudo computacional da reatividade dos produtos isoméricos em reações de halidrificação através da análise dos orbitais de fronteiras – HOMO e LUMO. In: 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Recife, PE, 14 a 18 de outubro de 2012.

MACIEJEWSKA, M., SOWIŃSKA, A., KUCHARSKA, J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber. **Polymers,** v.11, n.10, p. 1723 – 1745, 2019.

MARINHO, J. R. D. Borrachas. In**: Macromoléculas e polímeros**. São Paulo: Editora Manole, 2005. cap. 4.

MARTINS, J. P. A., FERREIRA, M. M. C. *QSAR modeling*: um novo pacote computacional *open source* para gerar e validar modelos QSAR. **Química Nova**, v.36, n.4, p. 554 – 560, 2013.

[a]McMURRY, J. Biomoléculas: Lipídeos. In: **Química Orgânica**, v.2. 3.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. cap.27.

[b]McMURRY, J. Uma visão geral das reações orgânicas. In: **Química Orgânica**, v.2. 3.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. cap.6.

[c]McMURRY, J. Ácidos carboxílicos e nitrilas. In: **Química Orgânica**, v.2. 3.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. cap.20.

[d]McMURRY, J. Alcenos: Estrutura e Reatividade. In: **Química Orgânica**, v.2. 3.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. cap.7.

[e]McMURRY, J. Composto orgânicos: Alcanos e sua Estereoquímica. In: **Química Orgânica**, v.2. 3.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2016. cap.3

[a]MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. Estrutura atômica. In: **Química Inorgânica**. 5.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. cap.1

[b]MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. Orbitais moleculares. In: **Química Inorgânica**. 5.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. cap.5

MILLER, K. J. Additivity methods in molecular polarizability. **Journal of the American Chemical Society,** v.112, n.23, p. 8533 – 8542, 1990.

MONEYPENNY, H. G., MENTING, K. H., GRAGG, F. M. General Compounding. In: **Rubber compounding**. Chemistry and Applications, Rodgers, B. (ed.), USA : Marcel Dekker, 2004. cap.8.

NELSON, D. L., COX, M. M. Lipídeos. In: **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 7.ed. Porto Alegre: Artmed, 2019. cap.10.

PEREIRA, D. H., LA PORTA, F. A., SANTIAGO, R. T., GARCIA, D. R., RAMALHO, T. C. Novas perspectivas sobre o papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo da reatividade química: uma revisão. **Revista Virtual de Química**, v.8, n.2, p. 425 – 453, 2016.

RIBEIRO, L. **Caracterização de estado sólido e análise computacional de uma nova forma cristalina do fármaco antifilariose dietilcarbamazina**: um sal de ácido maleico. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, 2011.

SABOYA, J. C. C. **Efeitos dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR).** 2014. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2014.

SCOTTI, L. **Modelagem molecular aplicada à cosmetologia: planejamento de compostos antienvelhecimento**. 2006. 169 f. Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos) – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 2006.

[a]SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. Estrutura atômica. In: **Química Inorgânica**, 3.ed. São Paulo: Bookman, 2003. cap.1

[b]SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. Ácidos e bases. In: **Química Inorgânica**, 3.ed. São Paulo: Bookman, 2003. cap.5

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica,** v.1. 7.ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001.

THANIKAIVELAN, P.; SUBRAMANIAN, V.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Application of quantum chemical descriptor in quantitative structure activity and structure property relationship. **Chemical Physics Letters**, v. 323, n. 1-2, p. 59–70, 2000.

TRSIC, M., PINTO, M. F. S. **Química Quântica, fundamentos e aplicações**. São Paulo: Manole, 2009.

[a]USP – Métodos em química medicinal.. Disponível: em: http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI0763-1/Modulo_20_1.pdf. Acesso em jan. 2021

[b]USP – Estrutura & Propriedades de Compostos Orgânicos. Tópico 4: Acidez e Basicidade. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3338052/mod_resource/content/0/QFL_1221_Topico4_AcidBase_2017.pdf Acesso em: jan. 2021.

VASCONCELLOS, M. L. A. A. – A teoria de Pearson para a disciplina de química organica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. **Química Nova**, v.37, n.1, p. 171 – 175, 2014.

VISWANADHAN, V. N., GHOSE, A, K., REYANKAR, G. R., ROBINS, R. K. Atomic physicochemical parameters for three-dimensional structure directed quantitative structure-activity relationships. 4. Additional parameters for hydrophobic and dispersive interactions and their application for an automated superposition of certain naturally occurring nucleoside antibiotics. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, v.29, n.3, p. 163 –

172, 1989.

WIKIPEDIA. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Vulcano_(mitologia)#/media/Ficheiro:Vel%C3%A1zquez_-_La_Fragua_de_Vulcano_(Museo_del_Prado,_1630).jpg. Acesso em: jan.2021.

YANG, J. K.; PARK, W.; RYU, C.; KIM, S. J.; KIM, D.; SEO, G.; KIM, J. H.; CHUNG, C. B. Roles of sulfur and accelerators in the vulcanization of SBR compounds deduced through simulation. **Rubber Chemistry and Technology**, v.91, n.3, p. 595 – 608, 2018.