

Vulcanização com dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) sob o ponto de vista da modelagem molecular. Parte I: formação de polissulfetos

Vulcanization with tetramethylthiuram disulfide (TMTD) from the point of view of molecular modeling. Part I: polysulfides formation

DOI:10.34117/bjdv8n4-618

Recebimento dos originais: 21/02/2022

Aceitação para publicação: 31/03/2022

Helson Moreira da Costa

DSc.

Instituição: IPRJ/UERJ e UNESA/RJ

Endereço: Rua Prudente de Morais, 01, Vila Nova, Nova Friburgo, RJ

CEP: 28.630-010

E-mail: hmcosta@iprj.uerj.br

Valéria Dutra Ramos

DSc.

Instituição: IPRJ/UERJ e UNESA/RJ

Endereço: Rua Prudente de Morais, 01, Vila Nova, Nova Friburgo, RJ

CEP: 28.630-010

E-mail: valeria.ramos@estacio.br

RESUMO

A modelagem molecular foi utilizada na análise da vulcanização de borrachas com o acelerador dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). As diferentes espécies químicas e as reações do mecanismo reacional proposto para a decomposição do TMTD, sozinho em mistura 1:1 em base molar com o enxofre, foram modeladas. Os resultados teóricos foram confrontados com os experimentos da literatura. A modelagem demonstrou utilidade, embora os dados termodinâmicos e de equilíbrio químico projetados mereçam ressalvas, pois as interpretações dependem do sistema em estudo e das limitações da ferramenta computacional. Por sua vez, o princípio HSAB, mesmo qualitativo, foi um importante parâmetro para corroborar os resultados experimentais.

Palavras-chave: vulcanização, modelagem molecular, tiurans.

ABSTRACT

Molecular modeling was used to analyze the vulcanization of rubbers with tetramethylthiuram disulfide (TMTD) accelerator. The different chemical species and reactions of the proposed reaction mechanism for the decomposition of TMTD, alone and in a 1:1 mixture on a molar basis with sulfur, were modeled. The theoretical results were compared with the experiments in the literature. The modeling proved to be useful, although the projected thermodynamic and chemical equilibrium data deserve reservations, because the interpretations depend on the system under study and the limitations of the computational tool. In turn, HSAB principle, even qualitative, was an important parameter to corroborate the experimental results.

Keywords: vulcanization, molecular modeling, thiurans.

1 INTRODUÇÃO

A etapa fundamental no processo de vulcanização consiste na formação de ligações químicas que reticulam as cadeias elastoméricas. A presença dessas ligações é responsável pelas principais diferenças entre a borracha vulcanizada e a borracha *crua* como, por exemplo, a diminuição da solubilidade e a melhoria de propriedades mecânicas. Desde a descoberta do processo, baseado no aquecimento da borracha em conjunto com enxofre, as chamadas composições de borracha têm sofrido uma evolução constante. Fatores como o melhor conhecimento das borrachas, o surgimento de novos tipos de elastômeros, a pesquisa por novos materiais como aditivos, o desenvolvimento de novos métodos de análise e de ensaio, além dos novos processos de transformação, permitiram não apenas operações comerciais relativamente econômicas, mas também a obtenção de artefatos diversos e com propriedades variadas (HEIDEMAN et al., 2004).

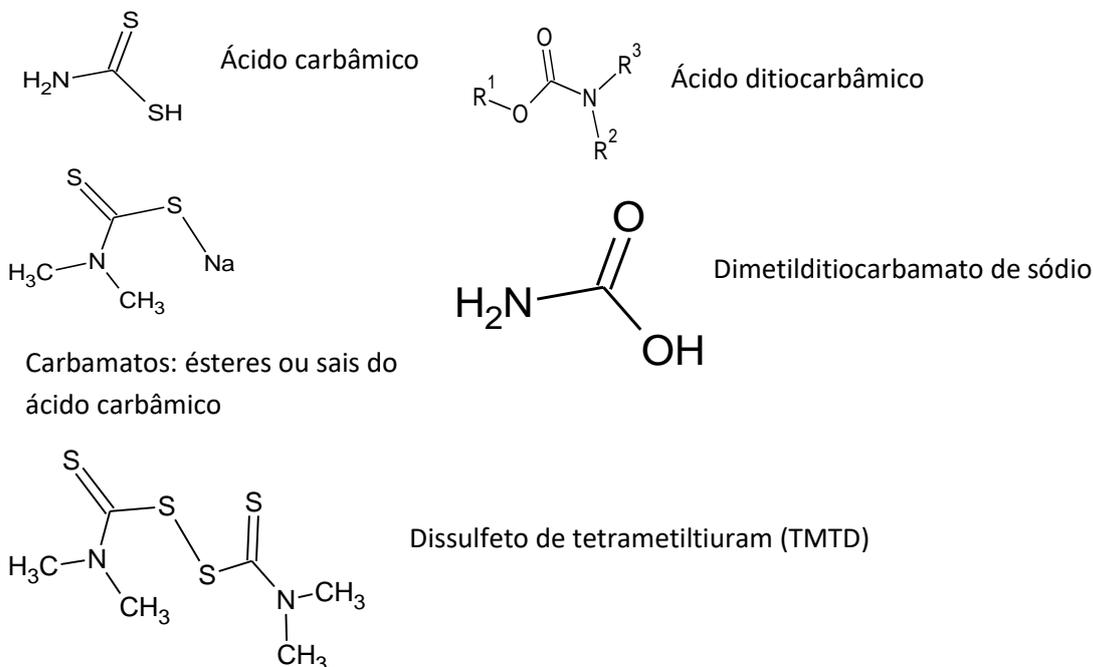
Os aceleradores são substâncias que se adicionam às composições de borracha para alterar a velocidade de vulcanização e/ou diminuir o tempo necessário para atingir o índice satisfatório de cura, desempenhando, deste modo, um papel fundamental. Esses componentes são adicionados às composições de elastômeros para controlar a reação de modo a obter um índice satisfatório nos parâmetros de vulcanização, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-químicas (GRISON, 2010).

Os aceleradores podem ser classificados quanto à cinética de vulcanização podendo ser lentos, médios, rápidos e ultrarrápidos. De maneira geral, no processo de produção de borrachas, aplicadas a fabricação de pneumáticos, é utilizada sistemas binários ou sistemas ternários de aceleradores. A quantidade e a combinação de aceleradores presentes em uma formulação elastomérica proporcionam diferentes propriedades físicas e químicas como, por exemplo, a modificação no tempo de processamento ou também indicada como o tempo limite de pré-vulcanização (SOUZA et al., 2018).

Ditiocarbamatos e tiurans possuem o ácido ditiocarbâmico como estrutura básica, conforme ilustrado na Figura 1. Este ácido é altamente instável em temperatura ambiente. Sua estabilização pode ocorrer através da formação de sais com metais ou aminas, formando a família dos ditiocarbamatos. Outra maneira é através da dimerização entre duas moléculas de ácido ditiocarbâmico, originando a família dos tiurans (OHNUKI, 2015). De acordo com CIULLO e HEWITT (1999), os tiurans apresentam tempo de processamento de baixo a moderado, enquanto os ditiocarbamatos apresentam valores baixos de tempo de processamento. Ambos são classificados como aceleradores

ultrarrápidos e propiciam predominantemente a formação de ligações cruzadas de curto comprimento.

Figura 1: Exemplos de algumas estruturas químicas de interesse



O objetivo deste manuscrito é utilizar a modelagem molecular (MM) como uma ferramenta de predição e avaliação dos resultados experimentais obtidos por GEYSER e MCGILL (1995), os quais avaliaram a formação de uma série de polissulfetos de tetrametiltiuram (TMTP's) a partir do dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) e misturas de enxofre/TMTD, em ausência de borracha, por aquecimento na faixa de 130°C a 150°C. A extrema utilidade da modelagem molecular já foi demonstrada em recentes investigações de DA COSTA e RAMOS (2021^{a,b}), onde a vulcanização com diferentes aceleradores do tipo sulfenamida foi interpretada do ponto de vista da MM e os dados teóricos foram confrontados com dados experimentais.

2 EXPERIMENTAL

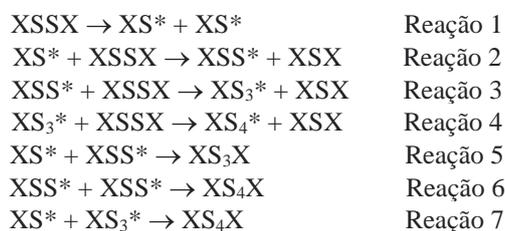
A rotina experimental adotada envolveu primeiramente a construção das espécies químicas e o cálculo da geometria molecular otimizada, ou seja, da estrutura tridimensional da molécula que apresenta a menor energia potencial. Tal etapa é primordial para que as propriedades moleculares de interesse possam ser estimadas como,

por exemplo, a área superficial e o volume molecular; a polarizabilidade; a lipossolubilidade (log P); a massa molar; a energia dos orbitais de fronteira (HOMO – orbital molecular ocupado mais alto, e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo); a entalpia padrão de formação (ΔH_f°); e, a entropia padrão de formação (S_f°). Além disso, outras propriedades importantes podem ser calculadas conforme as equações descritas por THANIKAIVELAN et al. (2000).

A fim de se obter a análise conformacional das moléculas e o estado de mínima energia, o programa HyperChem 7.0TM foi utilizado. As diretrizes escolhidas para a modelagem molecular foram: método semiempírico AM1; carga total igual a 0; pareamento de spin pelo método UHF; limite de convergência de 10^{-3} e 8.000 ciclos para o limite de interações. Além disso, o algoritmo de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) para as interações e um RMS de 10^{-3} kcal/Å.mol foram selecionados.

A modelagem molecular foi proposta com base no mecanismo de formação dos TMTP's, a partir do TMTD, proposto por GEYSER e MCGILL (1995). A Figura 2 apresenta tal mecanismo.

Figura 2: Mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995) para a formação de polissulfetos de tetrametiltiuram (TMTP's) a partir do dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD). X = Me₂N-C(=S)-, Me = radical metil (CH₃-)



A homólise do TMTD (reação 1), é seguida por reações de troca de enxofre entre XS* e TMTD (reação 2), resultando na rápida formação de elevadas concentrações de monossulfeto de tetrametiltiuram (TMTM). Conforme a razão TMTD/SX de torna alta, posterior extração de S por radicais persulfenil (reações 3 e 4) são possíveis, ou seja, é sugerido que a troca de enxofre envolvendo os radicais persulfenil abstrai ao invés de adicionar enxofre ao TMTD. Recombinação de radicais (reações 5 a 7) acabariam por produzir os TMTP's, embora as reações de recombinação inicialmente sejam limitadas em função das baixas concentrações das espécies envolvidas nestas reações. A formação de TMTP's com elevado número de átomos de enxofre, RS_nR com n ≥ 4, requer mais etapas de extração de enxofre, e suas concentrações seriam conseqüentemente baixas.

Além disso, tais TMTP's poderiam também ser mais instáveis e com taxas de decomposição maiores.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 os resultados da modelagem molecular das espécies são apresentados com relação à área superficial específica e massa molar, e aos parâmetros polarizabilidade e log P.

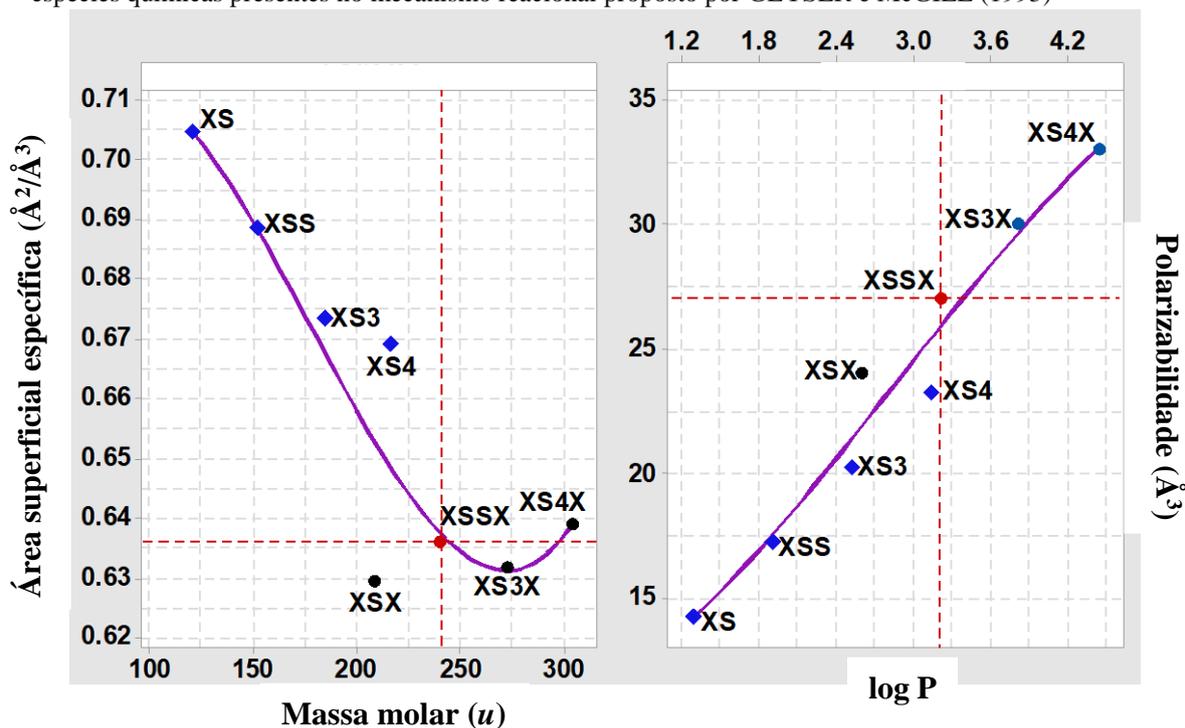
A adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície – sólidos porosos são ótimos adsorventes. As forças que atraem o adsorvato podem ser químicas (quimissorção) ou físicas (fisissorção) (NASCIMENTO et al., 2014). Ainda que não sejam os únicos parâmetros a serem considerados, a utilidade dos valores de área superficial específica, gerados pela razão área e volume, reside nos indícios preliminares de como os complexos poderiam interagir com a matriz elastomérica e, desta forma, impactar sobre a cinética reacional.

Através da Figura 3, tomando-se a espécie TMTD ou XSSX por referência (linhas pontilhadas em vermelho), percebe-se que:

- As espécies geradas na forma de radicais como XS*, XSS*, XS₃* e XS₄* são aquelas que apresentam as maiores razões área (A)/volume por molécula (V), ou seja, as maiores áreas superficiais específicas. Além disso, à medida que os radicais orgânicos aumentam em massa molar, a razão A/V diminui de forma progressiva; e,
- As espécies químicas formadas durante o mecanismo como XSX, XS₃X e XS₄X, onde X = Me₂N-C(=S)- e Me = radical metil (CH₃-), dispõem de valores para a razão A/V próximas ao do XSSX (TMTD).

Assim sendo, pode-se hipoteticamente considerar que o ganho de reatividade na cinética da vulcanização está restrito a presença dos radicais orgânicos no meio, em particular, a espécie XS cujo valor de área específica é cerca de 0,704 Å²/Å³ e 10,81% superior à área específica estimada para o TMTD.

Figura 3: Relações entre a área superficial específica e a massa molar, e a polarizabilidade e o log P das espécies químicas presentes no mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995)



A probabilidade de um momento de dipolo ser induzido depende não só da carga do íon e da intensidade do dipolo, mas também da polarizabilidade do átomo ou da molécula. A polarizabilidade (α) de um átomo ou molécula corresponde a facilidade com que a distribuição eletrônica pode ser distorcida. As moléculas muito polarizáveis são aquelas em que a carga do núcleo tem pouco controle sobre os elétrons circundantes, talvez porque os átomos sejam volumosos ou porque os elétrons de valência sejam blindados efetivamente pelos elétrons interiores. A densidade de elétrons pode flutuar muito e, portanto, as moléculas muito polarizáveis podem ter momentos de dipolo instantâneos e interações de London fortes (ATKINS e JONES, 2012; CHANG e GOLDSBY, 2013).

Os valores de polarizabilidade ilustrados na Figura 3 demonstram uma relação de dependência direta da massa molar das espécies. Apenas os compostos XS₃X e XS₄X dispõem de valores superiores à polarizabilidade do XSSX, cuja estimativa é de, aproximadamente, 27 Å³. As demais espécies químicas, as quais possuem massas molares inferiores à massa do XSSX, exibem polarizabilidades menores.

O log do coeficiente de partição (log P) pode ser determinado através da partição de um composto entre dois líquidos imiscíveis – uma fase orgânica (*n*-octanol) e uma fase

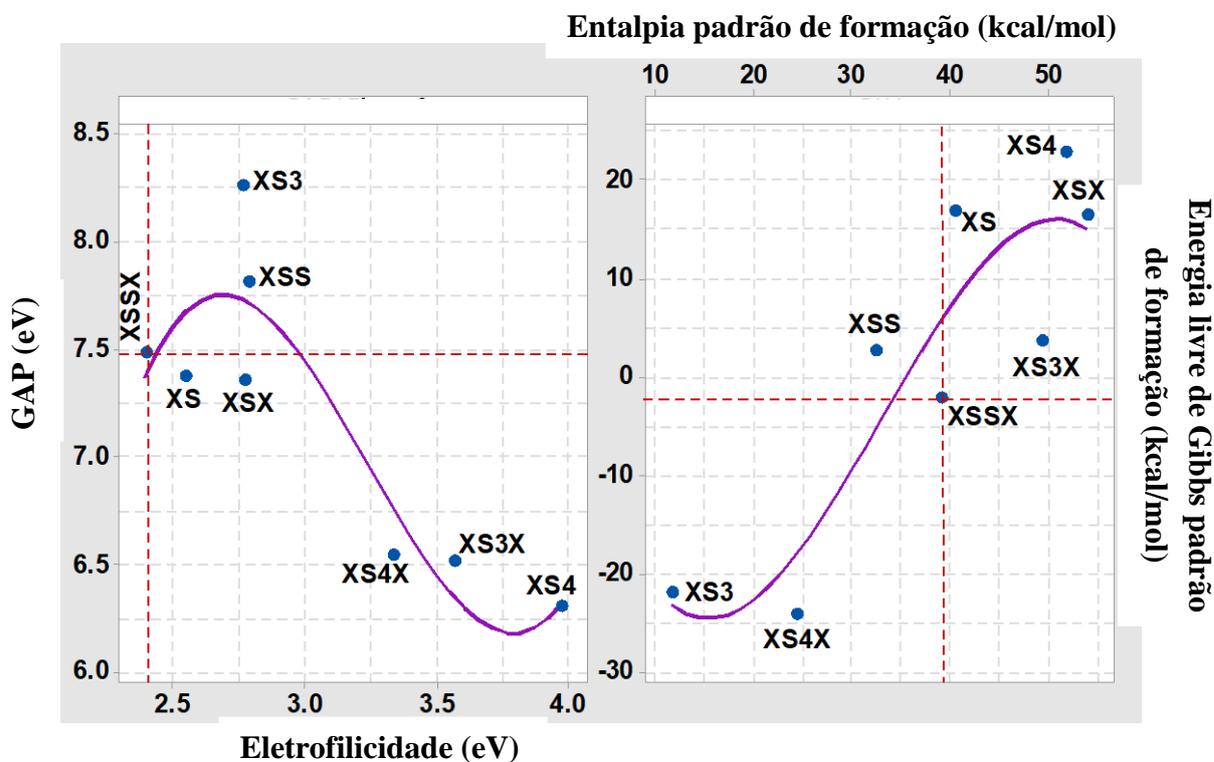
aquosa, em um pH onde as moléculas encontram-se na forma neutra. Se $\log P = 0$, então, $P = 1$ e, portanto, X tem a mesma afinidade por ambas as fases. Se $\log P < 0$, então, $P < 1$ e a tendência de X é a de se dissolver preferencialmente na fase aquosa. Quanto menor $\log P$, mais hidrofílico é 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).

De acordo com os dados estimados pela modelagem molecular, o comportamento para o coeficiente de partição ou lipossolubilidade das espécies químicas revela similaridade com o discutido para a polarizabilidade. Somente os compostos XS_4X e XS_3X exibem um aumento de $\log P$ em relação ao $XSSX$, ou seja, são espécies hipoteticamente mais solúveis na matriz elastomérica de natureza essencialmente apolar. Por sua vez, XSX e todos os radicais orgânicos, presentes no mecanismo da Figura 2, apresentam uma diminuição do $\log P$, ou seja, tornam-se menos solúveis no elastômero na medida em que são gerados.

Na Figura 4 são apresentados outros parâmetros moleculares estimados pela modelagem molecular. O GAP e a eletrofilicidade das espécies químicas, além dos valores termodinâmicos de entalpia padrão de formação (ΔH°_f) e energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG°_f) em 298 K.

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 mais reativas; enquanto, um alto valor de GAP é indicativo de alta estabilidade molecular, ou seja, a espécie química apresenta baixa reatividade nas reações (MIESSLER et al., 2014).

Figura 4: Relações entre o GAP e a eletrofilicidade, e a entalpia padrão de formação e a energia livre de Gibbs padrão de formação das espécies químicas presentes no mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995)



Os dados estimados de GAP permitem perceber, através da Figura 4, que as espécies XSSX, XSX e XS* possuem valores próximos. No entanto, os polissulfetos XS₃X e XS₄X e o radical XS₄* exibem GAP's consideravelmente menores, o que, segundo MIESSLER et al. (2014), representa compostos de maior reatividade e, portanto, mais ativos no curso da vulcanização. Em sentido oposto, os radicais XSS* (GAP = 7,81 eV) e, particularmente, XS₃* (GAP = 8,26 eV) tendem, a princípio, serem os menos reativos, pois têm os mais elevados valores de GAP, valores que são maiores do que o apresentado pela espécie inicial XSSX (TMTD) do mecanismo da Figura 2, cujo GAP é cerca de 7,48 eV.

Na Figura 4, a eletrofilicidade (ω) das espécies químicas presentes no mecanismo reacional GEYSER e MCGILL (1995) é exibida. Os eletrófilos são moléculas ou íons que podem receber um par de elétrons, ou seja, são ácidos de Lewis. Os nucleófilos são moléculas ou íons que podem fornecer um par de elétrons, isto é, bases de Lewis. Qualquer reação de um eletrófilo envolve também um nucleófilo (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). Assim, mediante a Figura 4, chama a atenção que todas as espécies, radicalares ou não, são mais eletrofílicas do que o XSSX, ou seja, são de natureza mais

ácida do que o TMTD. Em especial, destaca-se o radical XS_4^* com $\omega = 3,98$ eV, valor que o torna o eletrófilo mais potente gerado durante a vulcanização, ou seja, a espécie de caráter mais ácido presente no meio.

A energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG°_f) de um composto, em uma dada temperatura, é uma medida de sua estabilidade em relação a seus elementos em condições padrão. Se $\Delta G^\circ_f < 0$ em certa temperatura, o composto tem energia livre menor do que seus elementos puros e os elementos tendem espontaneamente a formar o composto nesta temperatura. Diz-se que o composto é “mais estável” nas condições padrão do que seus elementos. Se $\Delta G^\circ_f > 0$, 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, diz-se que os elementos são “mais estáveis” do que o composto puro (ATKINS et al., 2018).

Desta forma, o parâmetro ΔG°_f , estimado na Figura 4, permite inferir que, hipoteticamente, apenas as espécies XS_3^* e XS_4X poderiam ser consideradas mais estáveis do que o $XSSX$. Todos os demais compostos do mecanismo de GEYSER e MCGILL (1995), do ponto de vista termodinâmico, são mais reativos ou menos estáveis visto que os valores de ΔG°_f são positivos e maiores do que o do $XSSX$. Ressalta-se os compostos XS_4^* , com $\Delta G^\circ_f = + 22,8$ kcal/mol, e XS^* , cujo ΔG°_f é cerca de + 16,7 kcal/mol. Quanto à entalpia padrão de formação (ΔH°_f), todos os valores estimados pela modelagem molecular e presentes na Figura 4 demonstram a natureza endotérmica de formação das espécies. O polissulfeto XS_3X , o radical XS_4^* e o monossulfeto XSX exibem os maiores valores de ΔH°_f , na faixa de + 49 a + 54 kcal/mol.

O mecanismo da Figura 2 apresenta uma série de reações químicas que podem ocorrer no curso da vulcanização. Tais reações foram modeladas e os parâmetros termodinâmicos entalpia padrão de reação (ΔH°_r) e energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°_r), na condição padrão $T = 298$ K, além das constantes de equilíbrio químico K_{eq} em 298 K, foram calculados. Nas Figuras 5 e 6 são exibidos os dados pertinentes às reações do mecanismo de GEYSER e MCGILL (1995).

Figura 5: Relação entre a entalpia padrão de reação (ΔH°_r) e a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°_r) no mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995)

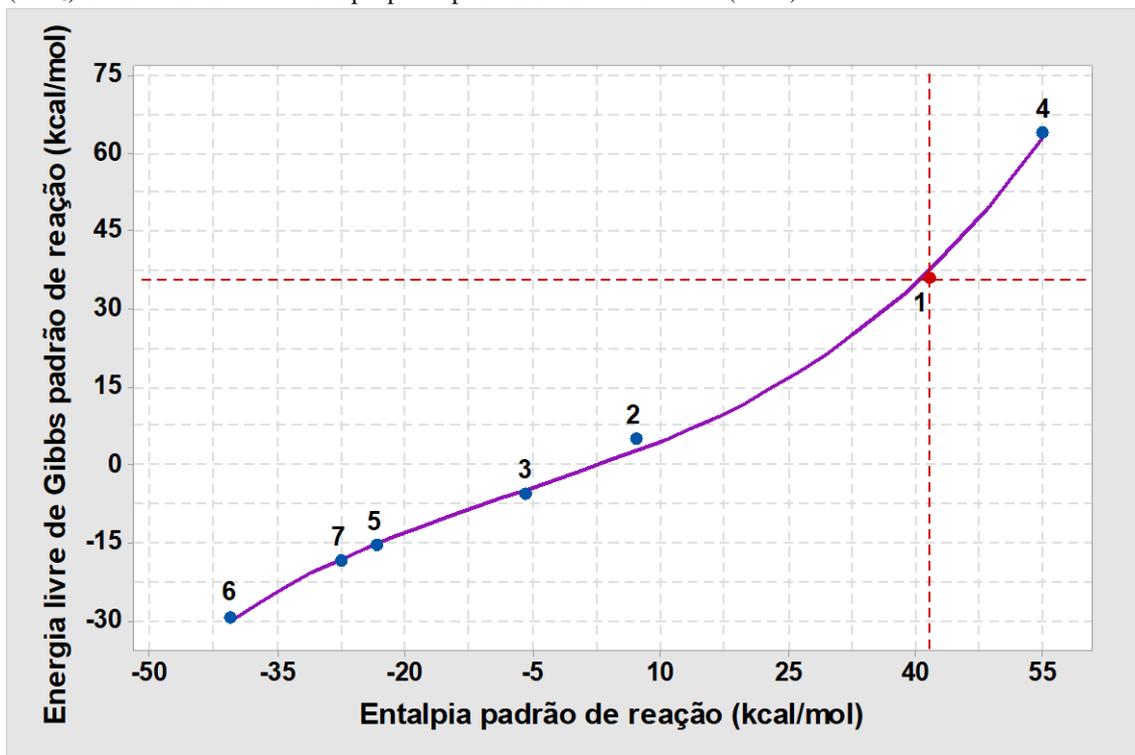
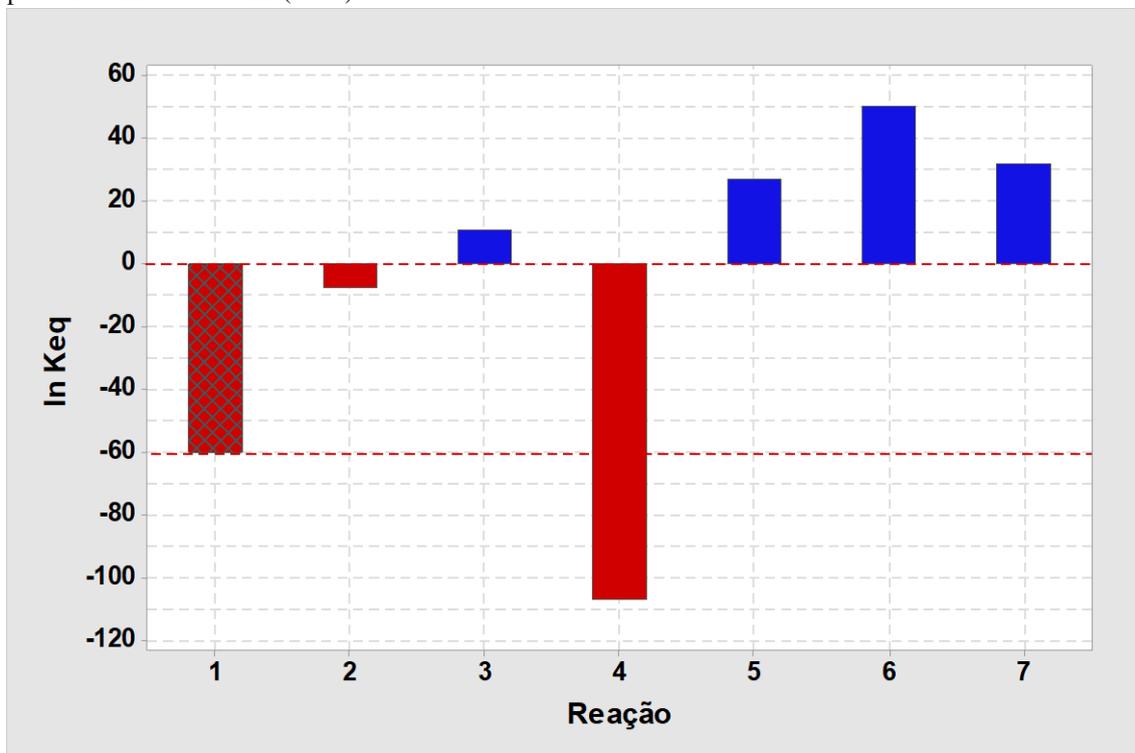


Figura 6: Constantes de equilíbrio químico (K_{eq}) das reações presentes no mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995)



Tomando a reação 1 do mecanismo reacional da Figura 2 por referência, cisão homolítica da molécula de XSSX (TMTD), a Figura 5 permite conjecturar que:

- Apenas a reação 4, formação do radical XS_4^* e da espécie XSX a partir da interação do radical XS_3^* com a molécula de $XSSX$, é mais endotérmica que a reação 1. Em termos de valores, a reação 4 apresenta um ΔH_r° aproximado de + 54,9 kcal/mol, em outras palavras, cerca de 31,9% mais endotérmica do que a reação 1, cujo ΔH_r° é cerca de + 41,6 kcal/mol;

- As demais reações têm entalpias padrões inferiores à reação 1 e, à exceção da reação 2 (formação do radical XSS^* e da espécie XSX), apresentam valores exotérmicos, ou seja, $\Delta H_r^\circ < 0$. A reação 6, geração do polissulfeto XS_4X , é a reação mais exotérmica do mecanismo com um $\Delta H_r^\circ = - 40,6$ kcal/mol;

- Comportamento análogo se verifica para as estimativas da energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG_r°). Novamente, apenas a reação 4 ($\Delta G_r^\circ = + 63,6$ kcal/mol) demonstra valor superior ao da reação 1 ($\Delta G_r^\circ = + 35,6$ kcal/mol). Porém, em ambos os casos, uma vez que $\Delta G^\circ > 0$ pode-se inferir que as reações não são espontâneas na condição padrão; e,

- As reações 3, 5, 6 e 7 são espontâneas na condição padrão, segundo as estimativas da modelagem molecular. Em todas as situações, os valores de ΔG_r° são negativos e, em particular, a reação 6 é a que exibe maior facilidade de ocorrência – um $\Delta G_r^\circ = - 29,5$ kcal/mol.

Na Figura 6, os valores para as constantes de equilíbrio (K_{eq}) foram calculados a partir da Equação 1:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K_{eq} \quad \text{Equação 1}$$

em que: $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$. Uma vez mais, foi usado como padrão de referência a reação 1 (barra em vermelho hachurada). Por intermédio da Figura 6 pode ser percebido que a reação 4 é a única, na condição padrão, com equilíbrio químico mais desfavorável do que àquele encontrado para a reação 1. Em termos comparativos:

$$\frac{\ln K_{eq1}}{\ln K_{eq4}} = \frac{-60,167}{-107,281} \quad \therefore \quad \frac{K_{eq1}}{K_{eq4}} \approx 2,89 \cdot 10^{20}$$

Assim sendo, o equilíbrio químico da reação 4 (formação do radical XS_4^* e da espécie XSX a partir da interação do radical XS_3^* com a molécula de $XSSX$), na condição

padrão, é cerca de 10^{20} vezes menos favorável aos produtos do que o equilíbrio químico esperado para a reação 1 (cisão homolítica da molécula de XSSX, ou seja, TMTD). Conseqüentemente, a formação dos compostos XS_4^* e XSSX é muito pouco favorecida no meio reacional. Em contrapartida, à exceção da reação 2, todas as demais reações do mecanismo possuem $K_{eq} \gg 1$ e, portanto, os equilíbrios químicos são bastante favoráveis aos produtos esperados. Para ressaltar tal afirmação, a razão entre as constantes de equilíbrio das reações 1 e 6 (geração do polissulfeto XS_4X) pode ser calculada:

$$\frac{\ln K_{eq1}}{\ln K_{eq6}} = \frac{-60,167}{49,849} \quad \therefore \quad \frac{K_{eq1}}{K_{eq6}} \approx 1,66 \cdot 10^{-48}$$

À vista disso, conclui-se que a homólise da molécula de XSSX em 298 K é 10^{48} vezes menos favorável do que a formação do polissulfeto XS_4X nas condições idealizadas pela modelagem. Além disso, através da Figura 6, a comparação dos valores de K_{eq} das reações 6 e 7 permite deduzir, de forma hipotética, que a geração do XS_4X acontece de forma mais facilitada a partir da combinação de radicais XSS^* do que a partir da combinação dos radicais XS^* e XS_3^* .

No estudo da taxa de formação de polissulfetos de tetrametiltiuram (TMTM's) conduzido por GEYSER e MCGILL (1995), o resultado da calorimetria diferencial de varredura (DSC) permitiu verificar que o TMTD funde em 145°C . A continuidade do aquecimento com a manutenção da temperatura em 150°C se reflete no decréscimo gradual da concentração de TMTD e o correspondente aumento da quantidade de TMTM formado. As concentrações de equilíbrio foram alcançadas após curto período com uma porcentagem de 46% em mol de TMTD e 32% em mol de TMTM. Pequenas quantidades de tri- e tetrassulfetos de tiuram (5 a 10% em mol) são formadas juntamente com traços de penta- e hexassulfetos (< 2% em mol). Após 3 minutos, pequenas quantidades de enxofre elementar (< 2% em mol) foram detectadas. A perda de massa de 0,22%, após 5 minutos de análise, mostrou que um pouco de CS_2 , associado com a formação de tetrametiltioureia (TMTU), estava presente.

Quando os dados experimentais de GEYSER e MCGILL (1995) são confrontados com as estimativas obtidas pela modelagem molecular das reações propostas na Figura 2, verifica-se inconsistências. Por exemplo, os dados termodinâmicos da modelagem apontam uma sequência crescente de espontaneidade das reações baseado em: $4 < 1 < 2$

$< 3 < 5 < 7 < 6$; ou seja, a formação dos polissulfetos XS_3X e XS_4X seria favorecida e, assim sendo, estes deveriam estar presentes em quantidades maiores no meio reacional. Tal hipótese é contrária ao observado experimentalmente. Uma possível causa para o problema são as condições impostas pelo programa no processo de modelagem – as diferentes espécies químicas são tomadas no estado gasoso e isoladas no vácuo, descartando-se a possibilidade de interações intermoleculares e efeitos de solvente ou meio reacional.

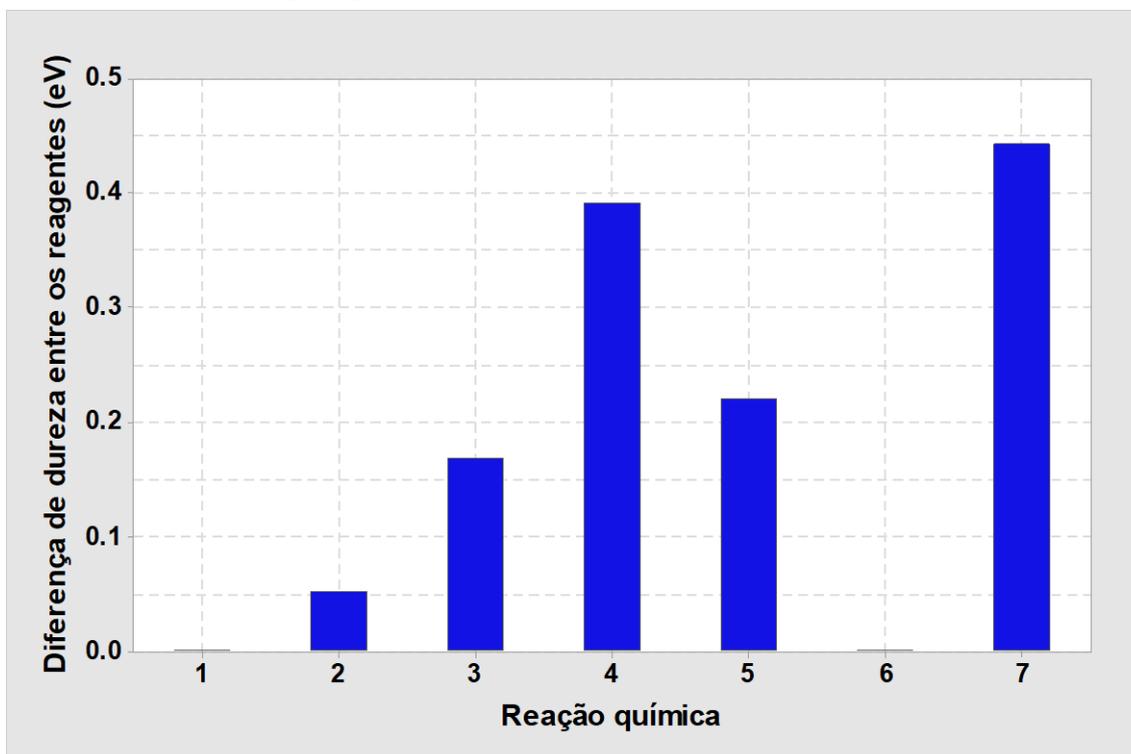
Uma análise qualitativa das reações pode ser implementada usando-se o princípio HSAB. Segundo Pearson: “Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles”. As interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole. 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).

Na Figura 7 encontram-se os dados referentes ao $\Delta\eta$, ou seja, a diferença de dureza entre as espécies reagentes das diferentes reações químicas ilustradas na Figura 2. Qualitativamente, a aplicação do princípio HSAB permite afirmar que as reações mais favoráveis para a ocorrência são aquelas cujos valores de $\Delta\eta$ mais se aproximam de zero ou de um valor mínimo estipulado.

A reação que envolve a quebra homolítica da molécula de $XSSX$ (reação 1) e a reação que envolve a combinação de dois radicais XSS^* para a geração do polissulfeto XS_4X (reação 6) são as que possuem a maior viabilidade de ocorrência, pois $\Delta\eta = 0$. As demais reações vão apresentando um aumento progressivo do $\Delta\eta$, ou seja, uma maior dificuldade para a interação dos reagentes. As reações 4 (formação de XS_4^* e XSX), 5 (formação de XS_3X) e 7 (formação de XS_4X) exibem um $\Delta\eta > 0,2$ eV e, particularmente,

o valor mais elevado de $\Delta\eta$ é verificado na reação 7, onde o polissulfeto XS_4X seria o produto da interação de XS^* com XS_3^* .

Figura 7: Diferença de dureza ($\Delta\eta$) entre as espécies reagentes presentes nas reações químicas do mecanismo reacional proposto por GEYSER e MCGILL (1995)



Desta vez, contrapondo os dados experimentais de GEYSER e MCGILL (1995) e a análise do princípio HSAB, encontra-se uma maior coerência entre o verificado na prática e o previsto pela modelagem. De fato, os polissulfetos de tiuram (XS_3X e XS_4X) são as espécies geradas em menor quantidade no meio reacional, visto que as reações que os produzem não são favorecidas.

Um ponto de ressalva importante dos experimentos de GEYSER e MCGILL (1995) é que os dados de DSC para a mistura TMTD/enxofre, em razão molar de 1:1, quando aquecida a 150°C revelam: (i) um rápido decréscimo da concentração de TMTD com uma estabilização, após um minuto, em 18% em mol da quantidade original; (ii) TMTM forma-se rapidamente, mas em quantidades menores que em ausência de enxofre – 10% em mol da quantidade inicial de TMTD, após 1 minuto; e, (iii) grandes quantidades de TMTP's são formadas. As espécies de TMTP's mais relevantes ainda são os trissulfetos de tiuram; embora pequenas quantidades de polissulfetos de tiuram, com maior número de átomos de enxofre associados, são progressivamente formadas. Após

15 minutos, as concentrações de TMTD e TMTP's diminuem, enquanto aumentam as quantidades de TMTU, CS₂ e enxofre.

Tais observações experimentais acabam por serem corroboradas, em parte, pelos dados teóricos termodinâmicos (ΔG°_r) e de equilíbrio químico (K_{eq}) discutidos anteriormente. Não por acaso, os mesmos dados teóricos que no caso da análise térmica do TMTD puro dos experimentos de GEYSER e MCGILL (1995) mostraram-se incoerentes. Por consequência, a modelagem molecular mostra-se como uma ferramenta de previsão importante, porém que exige como contrapartida um sistema de estudo muito bem caracterizado e o entendimento das limitações da ferramenta computacional.

4 CONCLUSÕES

A modelagem molecular foi empregada para avaliar teoricamente os experimentos conduzidos por GEYSER e MCGILL (1995), os quais estudaram a taxa de formação de polissulfetos de tetrametiluram (TMTP's). Os dados teóricos demonstraram que:

- Os radicais polissulfídicos exibem maiores valores de área superficial específica do que o TMTD (XSSX), em especial, o radical XS*. Contudo, há diminuição progressiva do log P e da polarizabilidade;
- A eletrofilicidade (caráter ácido) dos radicais polissulfídicos é superior ao TMTD, particularmente, XS₄* é a espécie de natureza mais ácida presente no meio reacional, quando gerada. Por sua vez, a reatividade estimada pelo cálculo do GAP indica desde espécies menos reativas que o TMTD, como o XS₂* e XS₃*, até espécies teoricamente bastante reativas no meio como, por exemplo, o XS₄*;
- Os dados termodinâmicos, ΔH_f° e ΔG_f° , e de equilíbrio químico, K_{eq} , para o mecanismo reacional da Figura 2 exigem cautela na interpretação quando confrontados com os dados experimentais de GEYSER e MCGILL (1995); e,
- O princípio HSAB, ainda que qualitativo, é um indicador da maior ou menor facilidade de interação entre as espécies químicas e pode ser usado para a interpretação dos resultados experimentais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem aos órgãos de fomento CNPq e FAPERJ, e ao programa Bolsa Pesquisa & Produtividade 2022 da Universidade Estácio de Sá (UNESA).

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P., JONES, L., LAVERMAN, L. – Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman Editora Ltda., 7^{ed}, 2018.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. – Química, 11^{ed}, AMGH Editora Ltda., 2013.
- CIULLO, P. A.; HEWITT, N. – The Rubber Formulary. USA, William Andrew Publishing, 1999.
- ^aDA COSTA, H. M., RAMOS, V. – Vulcanização, aceleradores e modelagem molecular – Sulfenamidas. Brazilian Journal of Development, 2021, DOI: 10.34117/bjdv7n8-657.
- ^bDA COSTA, H. M., RAMOS, V. – Vulcanização com sulfenamidas e composto modelo – Uma interpretação através da modelagem molecular. Brazilian Journal of Development, 2021, DOI: 10.34117/bjdv7n12-283.
- GEYSER, M.; MCGILL, W. J. – A study of the rate of formation of polysulfides of tetramethylthiuram disulfide. Journal of Applied Polymer Science, v.55(2), p.215-224, 1995.
- GRISON, É. C. – Borracha e seus aditivos: componentes, influências e segredos. Porto Alegre, 1^{ed}, Letra & Vida, 2010.
- HEIDEMAN, G.; DATTA, R.; NOORDERMEER, J. W. N.; Van BAARLE, B. – Activators in accelerated sulfur vulcanization. Rubber Chemistry and Technology, v.77(3), p.512-541, 2004.
- HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. – Química Inorgânica. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 4^{ed}, v.1, 2013.
- OHNUKI, T. – The vulcanizing system of diene rubber. International Polymer Science and Technology, v.42(8), p.39-46, 2015.
- MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. Química Inorgânica. Pearson Education do Brasil, 2014.
- NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.
- SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. Química Orgânica. LTC Editora, 8^{ed}, v.1, 2005.
- SOUZA, S. G. de; HERBST, G.; SILVEIRA, M. L. L.; KUREK, A. P.; SELLIN, N. – Avaliação de diferentes formulações de compostos elastoméricos SBR/NR visando minimizar a pré-vulcanização. Revista Matéria, v.23(4), p. 1-11, 2018.
- 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, 2000, v.323(1-2), p.59–70.
- USP – Métodos em química medicinal. Consulta em janeiro de 2022. Endereço eletrônico: http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI0763-1/Modulo_20_1.pdf.