

Vulcanization with vegetable oils: Quantitative structure-activity relationships and qualitative analysis

Vulcanização com óleos vegetais: Relações quantitativas estrutura-atividade e análise qualitativa

Article Info:

Article history: Received 2021-05-27 / Accepted 2021-07-07 / Available online 2021-07-07

doi: 10.18540/jcecv17iss3pp12593-01-14e

Helson Moreira da Costa

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4916-7808>

IPRJ / UERJ e UNESA, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: hmcosta@iprj.uerj.br

Valéria Dutra Ramos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2263-2810>

UNESA, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: valeria.ramos@estacio.br

Caio Daflon Martins

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7393-5523>

IPRJ / UERJ, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: cdaflonmartins@gmail.com

Resumo

A vulcanização do copolímero de estireno-butadieno (SBR) utilizando ácido esteárico e os óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça foi avaliada. Com auxílio do método semiempírico AM1 (*Austin Model 1*), a modelagem molecular foi implementada para obter relações quantitativas estrutura-propriedade relacionando os descritores moleculares estimados para os óleos e os parâmetros reométricos determinados em 150°C como o torque mínimo (S'_l), o torque máximo (S'_h), o tempo de pré-cura (t_{s1}) e o tempo ótimo de cura (t_{90}). Utilizando a análise multivariada, equações foram obtidas com excelentes valores de r^2 (ajustado) e r^2 (preditor). No entanto, foi verificado que a complexidade química dos óleos vegetais não permitiu a simplificação proposta de “moléculas” hipotéticas individuais. Desta forma, os modelos matemáticos não foram capazes de reproduzir com veracidade os dados experimentais obtidos. Assim, a melhor maneira para abordar o efeito dos óleos vegetais como ativadores na vulcanização do SBR é por meio de uma visão qualitativa dos descritores.

Palavras-chave: Vulcanização. Óleos vegetais. Modelagem Molecular. Propriedades QSAR.

Abstract

Vulcanization of styrene-butadiene copolymer (SBR) using stearic acid and vegetable oils of peanut, coconut and linseed was evaluated. With support of the semi-empirical method AM1 (*Austin Model 1*), molecular modeling was implemented to obtain quantitative structure-property relationships relating estimated molecular descriptors for oils and rheometric parameters determined at 150°C such as minimum torque (S'_l), maximum torque (S'_h), scorch time (t_{s1}) and optimum cure time (t_{90}). Using multivariate analysis, equations were obtained with excellent values of r^2 (adjusted) and r^2 (predictor). However, it was found that the chemical complexity of vegetable oils did not allow proposed simplification of individual hypothetical “molecules”. In this way, mathematical models were unable to accurately reproduce experimental data obtained. Thus, best way to address the effect

of vegetable oils as activators in the vulcanization of the SBR is through a qualitative view of the descriptors.

Keywords: Vulcanization. Vegetable Oils. Molecular Modeling. QSAR Properties.

1. Introdução

A vulcanização é a tecnologia chave de uma vasta indústria que produz artefatos variados em borracha. Porém, a preparação de um produto comercial específico através da vulcanização de um elastômero requer a seleção de matérias-primas básicas e a obtenção de uma formulação ou composição. Há algum tempo, a busca por soluções mais sustentáveis tornou a criação de “produtos ecológicos” uma pauta constante e, desta forma, formulações elastoméricas tendem a sofrer modificações pela substituição de componentes convencionais. Historicamente, a biomassa tem sido largamente empregada como fonte de obtenção de diversos materiais, tais como fibras, polímeros e combustíveis, e este interesse pode ser atribuído ao seu caráter renovável e sua ampla disponibilidade. Neste contexto, os óleos e as gorduras animais e vegetais (triglicerídeos), *in natura* ou modificados, têm tido um papel importante em muitos segmentos (Bezerra et al., 2013 *a e b*).

Foi demonstrado, em pesquisas recentes, que a vulcanização de elastômeros como a borracha natural (NR) e a borracha do copolímero de estireno-butadieno (SBR) pode ser conduzida satisfatoriamente com produtos naturais tais como os óleos de amendoim, linhaça e coco (Bezerra et al., 2013 *a e b*; Saboya, 2014; da Costa et al., 2017 *a e b*). Em recente publicação (da Costa e Ramos, 2020), os resultados experimentais foram validados através de uma análise qualitativa de parâmetros moleculares mediante o uso do método semiempírico AM1 (*Austin Model 1*), escolhido na modelagem molecular, e o princípio HSAB que rege as interações entre ácidos e bases duros/macios.

Neste novo manuscrito, a atenção é agora voltada para a tentativa de uma descrição quantitativa do comportamento dos óleos vegetais na vulcanização através da modelagem molecular. Para tanto, o objetivo foi mimetizar um procedimento costumeiro nos setores químico e farmacêutico, ou seja, através de relações quantitativas estrutura-atividade (*quantitative structure-activity relationships*, QSAR) definir descritores moleculares apropriados para os óleos vegetais e, desta maneira, presumir o efeito hipotético na vulcanização. Assim, com auxílio do método semiempírico AM1 e interpretando os óleos como derivados de uma estrutura equivalente à do ácido esteárico, além de uma ação pelo mesmo mecanismo, relações funcionais foram determinadas.

2. Metodologia

2.1. Óleos vegetais

Os óleos vegetais, todos comestíveis, foram adquiridos no comércio local da cidade de Nova Friburgo. O óleo de amendoim (prensado a frio, não refinado, extravirgem), fabricante Pазze Indústria de Alimentos Ltda, foi usado como recebido. O óleo de coco, extravirgem, fabricante Boa forma, e o óleo de linhaça dourada (extração a frio, extravirgem), fabricante Farinhas Integrais Cisbra Ltda, foram também usados como recebidos. A Tabela 1 apresenta a composição química, aproximada, dos óleos.

Os demais ingredientes da composição elastomérica, o procedimento de mistura e as condições adotadas para o processamento e a vulcanização são devidamente descritos em da Costa et al. (2017, *a*). Os parâmetros reométricos de interesse, em 150°C, escolhidos para a modelagem molecular foram: o torque mínimo (S'_i), o torque máximo (S'_h), o tempo de pré-cura (t_{s1}) e o tempo ótimo de cura (t_{90}).

Tabela 1: Composição química dos óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça. Fonte: Bezerra et al., 2013 a e b; Saboya, 2014.

Óleo vegetal	Composição média dos ácidos graxos (%mol)											
	Saturados ¹						Insaturados ²					
	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	*C ₁₆	*C ₁₈	**C ₁₈	***C ₁₈
Amendoim							7-12	2-6		30-60	20-38	
Coco		0-1	5-7	7-9	40-50	15-20	9-12	2-4	0-1	6-9	0-1	
Linhaça							4-7	2-4		14-30	14-25	45-60

¹Saturados: C₄ = ácido butírico, P.F. = -7,9°C; C₆ = ácido caproico, P.F. = -3°C; C₈ = ácido caprílico, P.F. = 16-17°C; C₁₀ = ácido cáprico, P. F. = 31°C; C₁₂ = ácido láurico, P.F. = 44-46°C; C₁₄ = ácido mirístico, P.F. = 54°C; C₁₆ = ácido palmítico, P.F. = 63°C; C₁₈ = ácido esteárico, P.F. = 70°C. ²Insaturados: *C₁₆ = ácido palmitoleico, P.F. = 32°C; *C₁₈ = ácido oleico, P.F. = 4°C; **C₁₈ = ácido linoleico, P.F. = -5°C; ***C₁₈ = ácido linolênico, P.F. = -11°C.

2.2. Modelagem molecular

O processo de modelagem molecular foi conduzido através do programa HyperChem 7.0. Um método semiempírico (SE) foi escolhido em função do tamanho das moléculas investigadas e da maior velocidade alcançada nos cálculos dos parâmetros de interesse. O método AM1 foi selecionado, pois é um dos mais usados entre todos os métodos semiempíricos para moléculas orgânicas (Scotti, 2006; Albuquerque, 2008).

As condições gerais de modelagem adotadas foram: o método semiempírico AM1; 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 0,001 kcal.mol⁻¹ ou um máximo de 7000 ciclos de interações; e, a molécula disposta no vácuo em 0 K. Após o cálculo da geometria molecular otimizada, ou seja, da estrutura tridimensional da molécula que apresenta a menor energia potencial, as propriedades moleculares de interesse foram estimadas: a área superficial (A) e o volume molecular (V); o momento de dipolo (μ); a polarizabilidade (ϵ); o coeficiente de partição (log P); e, a energia (E) dos orbitais de fronteira (HOMO – orbital molecular ocupado mais alto, e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo). Após a análise rotacional e vibracional das moléculas, a entropia padrão de formação (ΔS_f^0) e a entalpia padrão de formação (ΔH_f^0) na condição padrão, T = 298 K, foram estimadas. Outras propriedades importantes foram determinadas conforme as Equações 1 a 4 (dos Santos et al., 2014):

$$\text{GAP: } \text{GAP} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$\text{Dureza } (\eta): \eta = \frac{1}{2} \cdot (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (2)$$

$$\text{Maciez } (S): S = \frac{1}{\eta} \quad (3)$$

$$\text{Eletrofilicidade } (\omega): \omega = \frac{1}{4} \times \frac{(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})^2}{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}} \quad (4)$$

em que: E_{LUMO} e E_{HOMO} são determinadas em elétron-volt (eV). Para fins de conversão, 1 eV \approx 1,60 x 10⁻¹⁹ J.

Os óleos vegetais são compostos em grande parte por triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados e, portanto, são líquidos à temperatura ambiente. Os triacilgliceróis são compostos por três ácidos graxos, cada um em uma ligação éster com uma única molécula de glicerol. Aqueles que

contém o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições são chamados de triacilgliceróis simples. Porém, a maioria dos triacilgliceróis de ocorrência natural é mista, pois contém dois ou três ácidos graxos diferentes (Nelson e Cox, 2019). Uma vez que os óleos vegetais apresentam uma composição química variada (ver a Tabela 1), inicialmente escolhemos moléculas de ácidos graxos de 6 a 24 átomos de carbono para a modelagem molecular, incluindo as espécies insaturadas com 18 átomos de C na cadeia. Posteriormente, com os parâmetros de interesse estimados, houve a idealização de uma “molécula” para cada óleo, onde os parâmetros foram corrigidos e calculados por uma média ponderada baseada na composição. Um exemplo de como tal cálculo foi conduzido pode ser visto na Equação 5 para a estimativa do GAP:

$$GAP_{\text{corr.}} = \sum_{i=1}^n GAP_{C_i} \cdot \frac{V_{\text{mín},C_i} + V_{\text{máx},C_i}}{2} \quad (5)$$

em que: GAP_{C_i} corresponde ao valor do GAP do ácido graxo i presente na composição química do óleo vegetal; enquanto, $V_{\text{mín},C_i}$ e $V_{\text{máx},C_i}$ são as porcentagens mínima e máxima, respectivamente, do ácido graxo i presente.

3. Resultados e Discussões

3.1. Modelagem das moléculas dos ácidos graxos e da “molécula” do óleo vegetal

Os ácidos graxos saturados de 6 até 24 átomos de carbono na estrutura foram modelados, a partir de suas conformações mais estáveis, e os parâmetros de interesse determinados. A modelagem dos ácidos graxos insaturados seguiu o mesmo procedimento. Na Tabela 2 os valores encontrados são apresentados.

Tabela 2: Parâmetros moleculares estimados para os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais

Ácido graxo	Área (Å ²)	Volume (Å ³)	log P	Polarizabilidade (Å ³)	Momento de dipolo (D)	GAP (eV)	Eletrofilicidade (eV)	ΔS_f° (kJ/mol.K)	ΔH_f° (kJ/mol)
Caproico (C ₆)	314,0	458,5	1,65	12,5	2,079	12,404	2,365	0,391	-541,2
Caprílico (C ₈)	374,3	561,1	2,44	16,2	1,873	12,187	2,102	0,488	-598,0
Cáprico (C ₁₀)	434,6	664,4	3,23	19,9	1,887	12,102	2,082	0,555	-652,6
Láurico (C ₁₂)	488,3	766,8	4,03	23,5	1,889	11,935	2,041	0,622	-707,2
Mirístico (C ₁₄)	549,0	869,7	4,82	27,2	1,897	11,829	2,015	0,689	-761,7
Palmítico (C ₁₆)	602,1	972,8	5,61	30,9	1,896	11,829	2,016	0,757	-816,3
Esteárico (C ₁₈)	683,3	1104,1	6,62	34,5	1,900	11,828	2,015	0,824	-870,8
Oleico (C _{18:1})	657,8	1082,1	6,36	34,3	2,023	10,602	1,731	0,768	-764,5
Linoleico (C _{18:2})	648,7	1061,9	5,88	34,1	1,757	10,415	1,690	0,734	-641,4
Linolênico (C _{18:3})	640,4	1041,5	5,99	34,0	1,499	10,362	1,682	0,707	-518,3
Eicosanoico (C ₂₀)	716,9	1178,9	7,20	38,2	1,898	11,781	2,004	0,892	-925,4
Beénico (C ₂₂)	781,9	1285,4	7,99	41,9	1,898	11,782	2,004	0,960	-983,1
Lignocérico (C ₂₄)	837,4	1387,4	8,78	45,5	1,902	11,767	2,001	1,028	-1037,7

Equivalências: 1 Å = 10⁻¹⁰ m; 1 D ≈ 3,34 x 10⁻³⁰ C.m. Informações sobre os ácidos graxos insaturados em destaque na Tabela.

A Tabela 2 essencialmente apresenta 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 (McMurry, 2016). Assim, o aumento da massa molecular é condizente com o aumento da área e do volume das moléculas de C_6 a C_{24} . Para as espécies contendo 18 átomos de C, os diferentes graus de insaturação e a configuração *cis* impõem um “dobramento” da molécula, o que acarreta a diminuição da área e do volume proporcional ao número de ligações duplas presentes.

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). Através do programa HyperChem 7, os valores de $\log P$ foram estimados considerando a fase orgânica (*n*-octanol) e a fase aquosa em um pH onde as moléculas encontram-se na forma neutra. Na Tabela 2, pode ser observado que há aumento gradual nos valores de $\log P$ com o aumento da cadeia carbônica do ácido carboxílico, o que é coerente com a definição do parâmetro em análise. A introdução das insaturações nos ácidos graxos com 18 átomos de carbono traz uma redução do $\log P$ quando comparado ao ácido esteárico.

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). Desta maneira, há um aumento do parâmetro em questão com o aumento da massa molecular, conforme previsto. No caso das cadeias insaturadas de C_{18} , a presença de um maior número de ligações $\text{C}=\text{C}$ diminui sutilmente a polarizabilidade com relação ao ácido esteárico. Por sua vez, o momento de dipolo elétrico (μ) é uma medida da magnitude de um dipolo elétrico, ou seja, dá uma ideia do tamanho do dipolo elétrico quando em uma ligação covalente polar há a distribuição das cargas parciais nos dois átomos da ligação (Atkins et al., 2018). A Tabela 2 permite visualizar pouca variação nos valores de μ entre os ácidos graxos saturados. De forma contrária, é notória a influência das insaturações sobre os valores do dipolo, em particular, pela imposição da configuração *cis* às cadeias de C_{18} .

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 (Miessler et al., 2014). Há uma tendência à redução do GAP com o aumento do tamanho molecular. Para as espécies insaturadas, a redução do GAP é mais pronunciada e tanto maior, quanto maior é o número de insaturações presentes na cadeia carbônica de C_{18} . A estrutura dos alcenos pode explicar a maior reatividade projetada pelo GAP. 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 (McMurry, 2016). As propriedades dureza e maciez derivam dos valores de GAP, conforme demonstram as Equações 2 e 3, e, desta forma, a discussão segue a mesma linha de raciocínio.

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**. 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. 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 (McMurry, 2016). Desta forma, uma medida da reatividade de uma espécie como eletrófilo pode ser alcançada através do chamado índice de eletrofilicidade. Um índice de eletrofilicidade mais alto indica que um composto é mais eletrofílico. Pelos dados da Tabela 2, os ácidos graxos saturados apresentam uma eletrofilicidade sendo reduzida com o aumento da cadeia carbônica, embora a partir do C₂₀ a variação seja insignificante. Ao mesmo tempo, a introdução de insaturações na cadeia de C₁₈ reduz em maior extensão o caráter eletrofílico da espécie.

Os parâmetros termodinâmicos ligados a entropia e a entalpia de formação padrão dos compostos foram estimados para averiguar a eventual influência na vulcanização. Do ponto de vista entrópico, a Tabela 2 apresenta as moléculas de ácidos graxos maiores demonstrando maior entropia de formação, consequência direta do maior grau de desordem do sistema, o que é imposto pelo maior número de átomos e maior liberdade de movimentos. Por sua vez, as ligações C=C e a configuração *cis* dos ácidos graxos insaturados atuam “engessando” a molécula e, desta maneira, impedem uma maior liberdade de movimentos rotacionais, translacionais e/ou vibracionais, o que explica a redução da entropia. Do ponto de vista entálpico, todas as espécies apresentam reações de formação exotérmicas com um quantitativo de energia liberado proporcional ao tamanho da cadeia carbônica. No caso específico de cadeias de C₁₈, os ácidos graxos mais insaturados exibem os menores valores de ΔH_f° .

Na Tabela 3 os principais parâmetros das “moléculas” dos óleos vegetais foram calculados usando-se a Equação 5 como referência. O ácido esteárico (C₁₈) foi mantido na Tabela 3 para fins de comparação. Uma vez que cada parâmetro é resultado de uma média ponderada baseada na composição química da Tabela 1, as “moléculas” dos óleos vegetais exibem valores inferiores aos do ácido esteárico. Além disso, enquanto as propriedades do óleo de coco são reguladas pelo ácido láurico (C₁₂) presente em teor na faixa de 40% a 50%, as propriedades dos óleos de amendoim e linhaça recebem maior contribuição dos ácidos graxos insaturados de C₁₈ (ácidos oleico, linoleico e linolênico).

Tabela 3: Parâmetros moleculares corrigidos para as “moléculas” dos óleos vegetais

“Molécula” de interesse	Área (Å ²)	Volume (Å ³)	log P	Polarizabilidade (Å ³)	Momento de dipolo (D)	GAP (eV)	Eletrofilicidade (eV)	ΔS_f° (kJ/mol.K)	ΔH_f° (kJ/mol)
Óleo de amendoim	568,7	931,5	5,36	29,7	1,676	9,388	1,541	0,663	-642,4
Óleo de coco	486,9	770,6	4,21	23,9	1,750	10,853	1,848	0,610	-676,1
Óleo de linhaça	661,0	1079,1	6,20	34,8	1,736	10,809	1,765	0,750	-636,4
Esteárico (C ₁₈)	683,3	1104,1	6,62	34,5	1,900	11,828	2,015	0,824	-870,8

3.2. Descritores moleculares e relações QSAR

Os parâmetros mostrados na Tabela 3 e os dados reométricos da borracha de estireno-butadieno (SBR) foram correlacionados a fim de se extrair conclusões sobre o efeito dos óleos vegetais, em outras palavras, se encontrar relações QSAR. Foram selecionadas como variáveis de resposta os tempos de pré-cura (t_{s1}) e ótimo de cura (t_{90}), além dos torques mínimo (S'_1) e máximo (S'_h), medidos na temperatura de vulcanização de 150°C. Uma vez que existem nove parâmetros estimados através da modelagem molecular para as espécies presentes na Tabela 2, existem, por consequência, numerosas combinações possíveis para a criação de equações de regressão. Em tal situação, a análise multivariada é uma ferramenta estatística útil. A análise multivariada embora não possa ser facilmente definida, pode, genericamente, referir-se a todos os métodos estatísticos que simultaneamente analisam múltiplas medidas sobre cada indivíduo ou objeto de investigação. Qualquer análise simultânea de mais de duas variáveis de certo modo pode ser considerada análise multivariada (Hair Jr. et. al., 2007). Neste sentido, para auxiliar na seleção de descritores moleculares apropriados, a análise multivariada fez-se necessária e foi implementada com auxílio do programa MINITAB.

Uma vez que não há nenhuma informação inicial de como formar os grupos descritores, foi utilizado o método multivariado de agrupamento de variáveis. O objetivo foi reunir variáveis em agrupamentos que compartilham características comuns e, desta forma, reduzir o número de variáveis para a análise. De acordo com o MINITAB (2021), um procedimento hierárquico é seguido e as variáveis são agrupadas com outras semelhantes (correlacionadas). Um dendrograma para a exibição dos resultados de agrupamento em cada etapa do procedimento é visualizado ao final do procedimento.

Os dados da Tabela 2 foram inseridos e o agrupamento de variáveis seguiu o método de ligação através da mediana para reduzir o efeito de *outliers*. Na rotina medida de distância, o método correlação absoluto foi escolhido, pois determina a força da relação mais importante do que correlações positivas ou negativas. De acordo com a metodologia adotada e o dendrograma, seis agrupamentos foram encontrados:

- Agrupamento 1: área (A), volume (V), log P e polarizabilidade (ϵ)
- Agrupamento 2: momento de dipolo (μ)
- Agrupamento 3: entalpia padrão de formação (ΔH°_f)
- Agrupamento 4: GAP
- Agrupamento 5: Eletrofilicidade (ω)
- Agrupamento 6: Entropia de formação (ΔS°_f)

Os dados da Tabela 3 e os dados reométricos da vulcanização de SBR a 150°C foram, então, correlacionados utilizando-se os agrupamentos obtidos. As equações de regressão e as estatísticas da qualidade dos ajustes são apresentadas na Tabela 4. De forma geral, através da Tabela 4 pode ser percebido que:

- Para os agrupamentos 2 a 6, os descritores produzem melhores correlações, avaliadas através de r^2 (ajustado) e r^2 (preditor), quando o termo independente é retirado da equação, ou seja, a função é expressa apenas pelo parâmetro molecular de interesse; e,
- Para o agrupamento 1, o qual reúne ao mesmo tempo área, volume, lipossolubilidade e polarizabilidade, as equações foram geradas com o termo independente. No entanto, apesar de valores de r^2 (ajustado e preditor) expressivos e acima de 85%, não foi possível a geração de uma equação numérica satisfatória estatisticamente para representar o torque mínimo, S'_1 .

Tabela 4: Expressões matemáticas geradas pelos descritores (agrupamentos) a partir da Tabela 3 e os dados reométricos da vulcanização de SBR em 150°C

Parâmetro reométrico	Descritor (agrupamento)	Equação	r ² (aj.) [*]	r ² (pred.) [*]
Tempo de pré-cura (t _{s1})	1	$t_{s1} = 25,7708 - 0,0814 \times A_{corr.} + 0,0017 \times V_{corr.} + 0,6430 \times \log P_{corr.} + 1,1981 \times \varepsilon_{corr.}$	92,57%	88,40%
	2	$t_{s1} = 37,51 - 10,511 \times \mu_{corr.}$ $t_{s1} = 10,689 \times \mu_{corr.}$	87,93% 99,08%	86,73% 99,02%
	3	$t_{s1} = 24,971 + 0,00852 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$ $t_{s1} = -0,02618 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$	77,86% 96,63%	75,73% 96,37%
	4	$t_{s1} = 29,16 - 0,952 \times GAP_{corr.}$ $t_{s1} = 1,7501 \times GAP_{corr.}$	79,72% 98,33%	77,05% 98,25%
	5	$t_{s1} = 27,954 - 5,023 \times \omega_{corr.}$ $t_{s1} = 10,433 \times \omega_{corr.}$	86,05% 97,91%	83,97% 97,81%
	6	$t_{s1} = 26,191 \times \Delta S_{f,corr.}^{\circ}$	97,73%	97,60%
Tempo ótimo de cura (t ₉₀)	1	$t_{90} = 61,0411 - 0,1708 \times A_{corr.} + 0,022 \times V_{corr.} + 3,3859 \times \log P_{corr.} + 2,1691 \times \varepsilon_{corr.}$	95,29%	92,64%
	2	$t_{90} = 78,85 - 18,45 \times \mu_{corr.}$ $t_{90} = 26,113 \times \mu_{corr.}$	84,95% 99,32%	82,81% 99,28%
	3	$t_{90} = 56,41 + 0,01435 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$ $t_{90} = -0,06405 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$	68,78% 97,12%	65,22% 96,90%
	4	$t_{90} = 65,28 - 1,774 \times GAP_{corr.}$ $t_{90} = 4,277 \times GAP_{corr.}$	87,41% 98,61%	86,10% 98,55%
	5	$t_{90} = 62,96 - 9,313 \times \omega_{corr.}$ $t_{90} = 25,50 \times \omega_{corr.}$	93,35% 98,24%	92,43% 98,16%
	6	$t_{90} = 64,02 \times \Delta S_{f,corr.}^{\circ}$	98,07%	97,95%
Torque mínimo (S' _i)	1	-	-	-
	2	$S'_i = 0,93882 \times \mu_{corr.}$	99,78%	99,77%
	3	$S'_i = -0,002309 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$	98,15%	98,00%
	4	$S'_i = 0,15396 \times GAP_{corr.}$	99,36%	99,33%
	5	$S'_i = 0,9186 \times \omega_{corr.}$	99,11%	99,07%
	6	$S'_i = 2,3034 \times \Delta S_{f,corr.}^{\circ}$	98,70%	98,63%
Torque máximo (S' _h)	1	$S'_h = 7,81547 + 0,05901 \times A_{corr.} - 0,00066 \times V_{corr.} - 1,15699 \times \log P_{corr.} - 0,74356 \times \varepsilon_{corr.}$	96,56%	94,63%
	2	$S'_h = 1,515 + 6,654 \times \mu_{corr.}$ $S'_h = 7,5098 \times \mu_{corr.}$	88,93% 99,98%	88,76% 99,98%
	3	$S'_h = 9,603 - 0,005178 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$ $S'_h = -0,018525 \times \Delta H_{f,corr.}^{\circ}$	72,94% 98,95%	70,29% 98,86%
	4	$S'_h = 6,467 + 0,6338 \times GAP_{corr.}$ $S'_h = 1,2331 \times GAP_{corr.}$	90,78% 99,82%	89,85% 99,81%
	5	$S'_h = 7,364 + 3,290 \times \omega_{corr.}$ $S'_h = 7,3619 \times \omega_{corr.}$	94,62% 99,70%	94,03% 99,69%
	6	$S'_h = 18,439 \times \Delta S_{f,corr.}^{\circ}$	99,05%	99,01%

^{*} O r² ajustado é uma versão modificada do r² que foi ajustada para o número de preditores do modelo. O r² ajustado permite avaliar se os dados da equação de regressão estão corretamente ajustados, pois aumenta somente se o novo termo melhorar o modelo mais do que seria esperado pelo acaso; e,

^{*}O r² preditor permite avaliar quão bem um modelo prediz as respostas para novas observações. Modelo que têm valores de r² preditor mais elevado têm melhor capacidade preditiva. Um r² preditor que é substancialmente menor que o r² pode indicar que o modelo está com excesso de ajuste. Um modelo com excesso de ajuste ocorre quando termos são adicionados para efeitos que não são importantes na população.

O tempo de pré-cura (t_{s1}) refere-se à vulcanização prematura, isto é, a reticulação da composição durante o estágio de processamento. Isto reduz as propriedades plásticas da composição interferindo na operação de moldagem do produto. O tempo de pré-cura, então, geralmente define o tempo disponível para o processamento antes do início da vulcanização, em uma temperatura particular. O tempo ótimo de cura (t_{90}) é o tempo necessário durante a vulcanização para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, conduzindo a um nível desejado de propriedades (Saboya, 2014). As Figuras 1 e 2 exibem os dados de t_{s1} e t_{90} , respectivamente, para as diferentes composições de SBR.

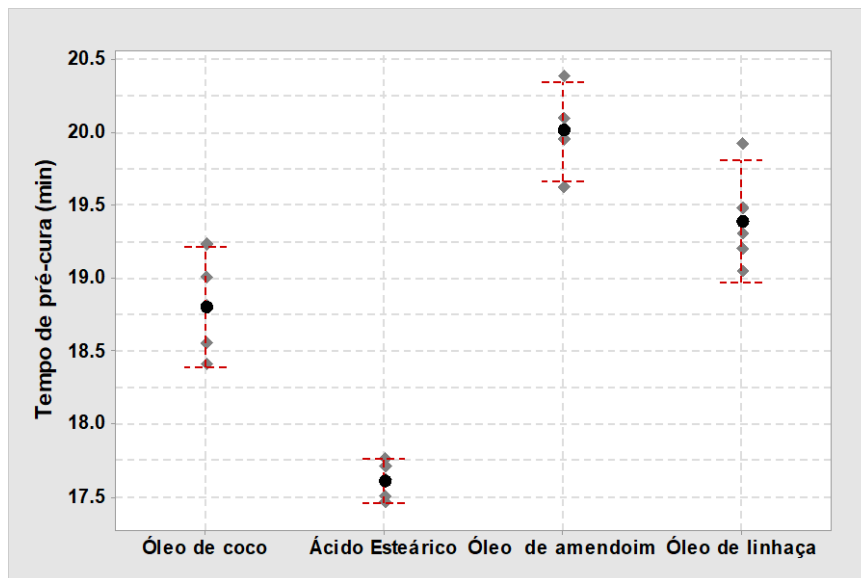


Figura 1: Valores do tempo de pré-cura (t_{s1}) para as diferentes composições de SBR vulcanizadas em 150°C. Em cinza são exibidos os valores individuais de cada medida, em negro o valor médio da propriedade e a linha pontilhada em vermelho ilustra o intervalo de confiança para a média em 95%.

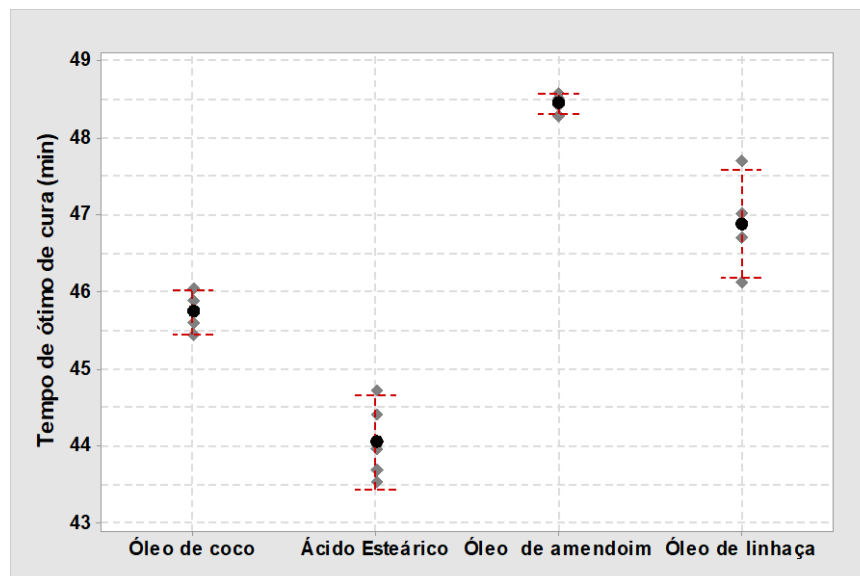


Figura 2: Valores do tempo do tempo ótimo de cura (t_{90}) para as diferentes composições de SBR vulcanizadas em 150°C. Em cinza são exibidos os valores individuais de cada medida, em negro o valor médio da propriedade e a linha pontilhada em vermelho ilustra o intervalo de confiança para a média em 95%.

A análise de ANOVA para um fator, em um nível de confiança de 95%, e utilizando a composição de SBR com ácido esteárico como grupo de controle (método de Dunnet), permitiu verificar que há experimentalmente diferenças reais nas médias de t_{s1} do ponto de vista estatístico. Além disso, mediante o teste de comparações múltiplas de Tukey em um nível de confiança de 95%, também foi possível inferir que não há equivalências entre as médias de t_{s1} de nenhuma composição. Para os dados de t_{90} , a mesma abordagem foi adotada e possibilitou visualizar diferenças estatísticas também relevantes entre as composições.

Mediante os resultados de ANOVA, a seguinte ordem crescente para o efeito dos ativadores pode ser estabelecida quanto aos parâmetros reométricos t_{s1} e t_{90} : ácido esteárico > óleo de coco > óleo de linhaça > óleo de amendoim. Em outras palavras, o ácido esteárico é o ativador mais efetivo para a composição de SBR, pois o vulcanizado foi alcançado com os menores tempos de pré-cura e de cura. Por sua vez, quando há a substituição do ácido graxo pelos óleos vegetais, existe uma diminuição do caráter ativador, pois os óleos estendem os tempos de pré-cura e cura do elastômero, particularmente, os óleos insaturados de linhaça e amendoim. Portanto, os óleos vegetais parecem tornar o curso das reações de vulcanização menos efetivo em seu progresso.

As equações dos descritores 2 a 6 na Tabela 4 para t_{s1} e t_{90} contrariam o que foi observado experimentalmente. Em princípio, uma espécie com maior valor de momento de dipolo (μ), GAP e eletrofilicidade (ω), além de entalpia padrão de formação (ΔH°_f) mais negativa e maior entropia padrão de formação (ΔS°_f), deveria responder por maiores valores de t_{s1} e t_{90} . Contudo, analisando a Tabela 3 e as Figuras 1 e 2, percebe-se facilmente que a análise numérica não é corroborada pelos experimentos. Possivelmente, a tentativa de reduzir a complexidade química dos óleos vegetais em “moléculas” simples, com parâmetros corrigidos através da Equação 5, acabe por atribuir um peso equivocado ao real comportamento das espécies. Para ilustrar tal ponto de vista, se o comportamento do óleo de coco fosse simplificado apenas ao ácido láurico, presente em 40% a 50% da composição no óleo, encontraríamos a mesma incoerência.

Certamente, a mistura de ácidos graxos na composição, as insaturações presentes nos óleos de amendoim e linhaça e a consequente possibilidade de reações laterais, além de questões sobre a cinética reacional, permitam apenas uma avaliação qualitativa, como a realizada em da Costa e Ramos (2020), em detrimento à uma abordagem numérica através de equações de regressão. Tais hipóteses são reforçadas quando avaliamos as equações de regressão do descritor 1 (agrupamento 1), onde uma série parâmetros (área, volume, lipossolubilidade e polarizabilidade) estão reunidos. Novamente, a despeito de valores de r^2 (ajustado e preditor), as equações de t_{s1} e t_{90} da Tabela 4 contrariam os dados experimentais, pois apontam o ácido esteárico na composição de SBR com os maiores tempos de pré-cura e cura.

Após a câmara interna do reômetro de disco oscilatório ser selada, a amostra de borracha, sob efeito da temperatura e pressão, flui continuamente até envolver o disco oscilatório e se atingir um registro de torque mínimo. Tal valor está diretamente relacionado à processabilidade das composições não vulcanizadas. Quanto maior o valor registrado de S'_1 , mais difícil é o processamento da composição em questão, ou seja, mais viscosa é a mistura elastomérica. Indiretamente, em composições que não contêm cargas, S'_t também pode fornecer valiosas informações sobre a velocidade da reação de vulcanização. Valores elevados de S'_t significam que as reações entre os ingredientes da composição iniciam em menor tempo, ou seja, a viscosidade da mistura não é reduzida o suficiente para que um registro baixo de S'_t seja verificado (Guerra et al., 2004; Aprem et al., 2005).

As equações dos descritores 2 a 6, na Tabela 4, permitem observar uma influência sempre positiva, pois valores mais elevados dos descritores elevam proporcionalmente S'_1 . Assim, a composição de SBR com ácido esteárico tende a exibir o maior torque mínimo, visto que o ácido

graxo possui, de acordo com a Tabela 3, os parâmetros moleculares mais expressivos (μ , ω , GAP, ΔH_f° e ΔS_f°). Os valores de S'_1 para as “moléculas” dos óleos vegetais seguem um comportamento similar baseado na magnitude dos parâmetros da Tabela 3. Na Figura 3, o valor médio e o intervalo de confiança para 95% da média do torque mínimo, resultante de cinco medidas tomadas para cada composição de SBR, são exibidos. Embora as equações para S'_1 permitam uma previsibilidade, através da análise de ANOVA para um fator, em um nível de confiança de 95%, e utilizando a composição de SBR com ácido esteárico como grupo de controle (método de Dunnet), não foram encontradas experimentalmente diferenças reais nas médias de S'_1 do ponto de vista estatístico.

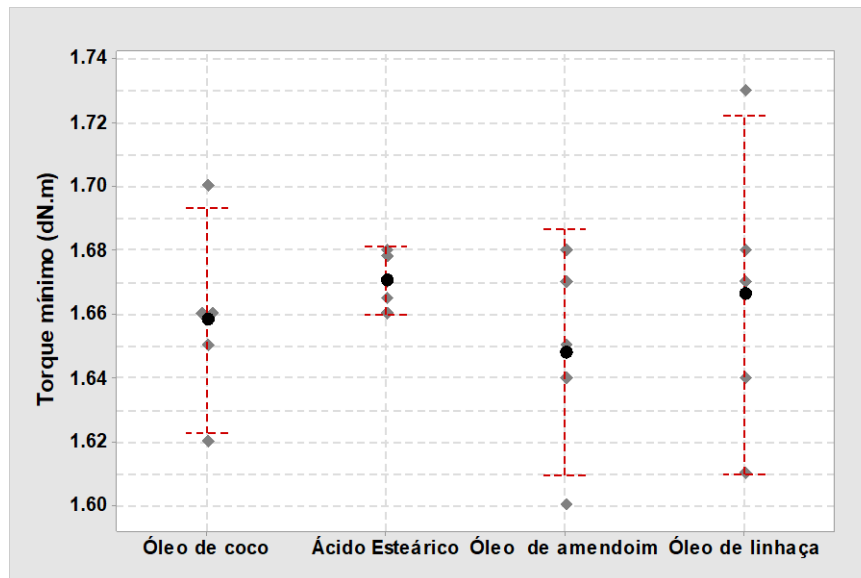


Figura 3: Valores de torque mínimo (S'_1) para as diferentes composições de SBR vulcanizadas em 150°C. Em cinza são exibidos os valores individuais de cada medida, em negro o valor médio da propriedade e a linha pontilhada em vermelho ilustra o intervalo de confiança para a média em 95%.

O torque máximo (S'_h) proporciona uma ideia da densidade de ligações cruzadas ou, indiretamente, se o estado de cura está sendo reduzido substancialmente ou não pela presença dos óleos vegetais em substituição total ao ácido esteárico (Bezerra et al., 2013 *a e b*). Na Figura 4, os valores médios de S'_h das diferentes composições de SBR são exibidos. Desta vez, a análise de ANOVA para um fator, em um nível de confiança de 95%, e utilizando a composição de SBR com ácido esteárico como grupo de controle (método de Dunnet), permitiu verificar que há experimentalmente diferenças reais nas médias de S'_h do ponto de vista estatístico. Além disso, mediante o teste de comparações múltiplas de Tukey em um nível de confiança de 95%, também foi possível inferir que não há equivalências entre as médias de S'_h para nenhuma composição. Por conseguinte, a ordem crescente para o efeito dos ativadores pode ser estabelecida: óleo de amendoim < óleo de linhaça < óleo de coco < ácido esteárico.

As equações dos descritores, exibidas na Tabela 4, para o torque máximo seguem a tendência apresentada na Figura 4 quando se analisam os parâmetros momento de dipolo (μ), GAP e eletrofilicidade (ω) para o ácido esteárico e as “moléculas” dos óleos vegetais. Entretanto, as equações com os descritores termodinâmicos ΔH_f° e ΔS_f° não reproduzem a ordem crescente de desempenho dos ativadores verificada experimentalmente na Figura 4. Por exemplo, o óleo de linhaça exibe um ΔS_f° cerca de 23% superior ao óleo de coco, segundo a Tabela 3, embora na prática isso não se manifeste. Os descritores que reúnem ao mesmo tempo a área (A), o volume (V), a lipossolubilidade ($\log P$) e a polarizabilidade (ϵ) das “moléculas” de óleo vegetal e do ácido esteárico

também encontram discrepâncias entre a equação teórica na Tabela 4 e o verificado experimentalmente.

Uma coerência pode ser admitida entre o ácido esteárico e a “molécula” do óleo de coco. Porém, as “moléculas” de óleo de linhaça e óleo de amendoim não guardam consonância com os dados experimentais da Figura 4. Uma vez que a composição química dos óleos de linhaça e amendoim é majoritariamente composta por ácidos graxos insaturados de 18 carbonos (ácidos oleico, linoleico e linolênico), a geração de uma “molécula” hipotética para os óleos mediante a Equação 5 não cria uma abordagem satisfatória, pois supervaloriza os valores absolutos dos parâmetros moleculares. Assim sendo, aspectos ligados à cinética reacional como, por exemplo, a possibilidade de reações laterais, induzidas pela presença das ligações C=C, mais uma vez ganham maior ressonância do que a simples análise numérica. Mais uma vez, a complexidade química dos óleos vegetais talvez seja mais bem descrita por intermédio da avaliação qualitativa descrita em da Costa e Ramos (2020).

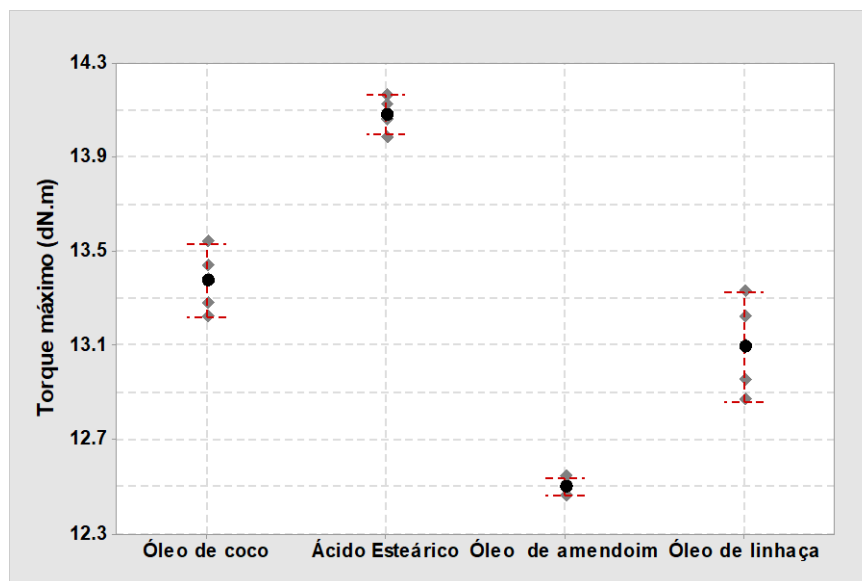


Figura 4: Valores de torque máximo (S'_h) para as diferentes composições de SBR vulcanizadas em 150°C. Em cinza são exibidos os valores individuais de cada medida, em negro o valor médio da propriedade e a linha pontilhada em vermelho ilustra o intervalo de confiança para a média em 95%.

4. Conclusões

Os óleos vegetais de amendoim, coco e linhaça foram empregados na vulcanização da borracha de SBR em 150°C substituindo o ácido esteárico. Utilizando a modelagem molecular e a análise multivariada, equações de regressão foram encontradas com níveis satisfatórios para os parâmetros r^2 (ajustado) e r^2 (preditor). No entanto, discrepâncias entre os dados experimentais e os modelos matemáticos revelaram que:

- Os óleos vegetais apresentam uma composição química complexa o suficiente para não permitir uma simplificação de parâmetros, conforme proposto na Equação 5 deste manuscrito. O uso de uma média ponderada para estimar os diferentes descritores moleculares não produziu valores confiáveis de forma a tratar os óleos como “moléculas” individualizadas; e,
- O comportamento dos óleos vegetais durante a vulcanização deve ser melhor avaliado através de uma análise qualitativa dos descritores, conforme conduzida em manuscrito anterior (da Costa e Ramos, 2020), pois os modelos de regressão implementados não

conseguem traduzir com veracidade os experimentos. As relações QSAR, portanto, não devem ser o caminho escolhido para a interpretação do efeito ativador dos óleos investigados.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ e ao programa Bolsa Pesquisa & Produtividade 2021 da Universidade Estácio de Sá (UNESA).

Referências

- Albuquerque, C. A. (2008). *Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de sistemas nanoscópicos bioativos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, Brasil.
- Aprem, A. S.; Kuruvilla, J. & Thomas, S. (2005). Recent Developments in Crosslinking of Elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 78(3), 458-488.
doi: <https://doi.org/10.5254/1.3547892>
- ^aBezerra, A., Santos, A. C. S., da Costa, H. M. & Ramos, V. D. (2013). Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte I: Modelo Generalizado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23(3), 395-401.
doi: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.017>
- ^bBezerra, A., Santos, A. C. S., da Costa, H. M. & Ramos, V. D. (2013). Efeito do óleo de linhaça e do óleo de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Parte II: Modelo Detalhado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23(4), 493-500.
doi: <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2013.020>
- ^ada Costa, H. M., Ramos, V. D. & Sirqueira, A. S. (2017). 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*, 3(7), 955-974.
doi: <https://doi.org/10.18540/jcecvl3iss7pp0955-0974>
- ^bda Costa, H. M., Ramos, V. D., Campbell, B. C. & de Andrade, M. C. (2017). Thermal analysis of the sulfur vulcanization. Part III: The role of linseed oil and peanut oil as activators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(2), 755-766. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6199-2>
- da Costa, H. M. & Ramos, V. D. (2020). Vulcanização com produtos naturais: Uma análise através da modelagem molecular. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, 6(5), 594-606. doi: <https://doi.org/10.18540/jcecvl6iss5pp0594-0606>
- dos Santos, C. B. R., Lobato, C. C., Sousa, M. A. C., Macêdo, W. J. C. & Carvalho, J. C. T. (2014). Molecular modeling: origin, fundamental concepts and applications using structure-activity relationship and quantitative structure-activity relationship. *Reviews in Theoretical Science*, 2(2), 1-25. doi: <https://doi.org/10.1166/rits.2014.1016>
- Guerra, B. B.; Futado, C. R. G. & Coutinho, F. M. B. (2004). Avaliação reológica de elastômeros e suas composições. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14(4), 289-294. doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000400017>
- Hair Jr., J. F., Anderson, R. E., Tatham, R. L. & Black, W. C. (2007). *Análise Multivariada de Dados*. Bookman Companhia Editora.
- McMurry, J. (2016). *Química Orgânica*. Cengage Learning.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J. & Tarr, D. A. (2014). *Química Inorgânica*. Pearson Education do Brasil.
- Nelson, D. L. & Cox, M. M. (2019). *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. Artmed.
- Saboya, J. C. C. (2014). *Efeitos dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR)*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, RJ, Brasil.
- Scotti, L. (2006). *Modelagem molecular aplicada à cosmetologia: planejamento de compostos*

antienvhecimento. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. USP. Métodos em química medicinal. Consulta em janeiro de 2021. Endereço eletrônico: http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI0763-1/Modulo_20_1.pdf.