

Vulcanização, aceleradores e modelagem molecular - Sulfenamidas

Vulcanization, accelerators, and molecular modeling – Sulfenamides

DOI:10.34117/bjdv7n8-657

Recebimento dos originais: 30/07/2021

Aceitação para publicação: 30/08/2021

Helson Moreira da Costa

DSc

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

E-mail: hmcosta@iprj.uerj.br

Valéria Dutra Ramos

DSc

UNESA, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: valeria.ramos@estacio.br

RESUMO

Neste manuscrito, o desempenho de alguns aceleradores do tipo sulfenamidas foi avaliado quanto à vulcanização de elastômeros. Dados teóricos, gerados através da modelagem moléculas das espécies químicas e suas reações no processo, foram confrontados com dados experimentais referentes a cura de borracha natural e do copolímero de estireno-butadieno. A complexidade das reações envolvidas na vulcanização, assim como o tipo de elastômero e a escolha da composição são fatores que, aliados a basicidade e efeito estérico das moléculas, dificultam uma correlação ideal entre a previsibilidade de comportamento e o verificado na prática. No entanto, o cálculo de alguns parâmetros moleculares e o princípio HSAB mostram-se úteis para aproximar qualitativamente a teoria e o experimental.

Palavras-Chave: Vulcanização, Modelagem Molecular, Sulfenamidas.

ABSTRACT

In this manuscript, performance of some sulfenamide-type accelerators was evaluated regarding to the elastomer's vulcanization. Theoretical data, generated through of molecular modeling of chemical species and their reactions in the process, were confronted with experimental data related to natural rubber and styrene-butadiene copolymer cure. The complexity of the reactions involved in vulcanization, as well as elastomer type and choice of composition are factors that, together with basicity and steric effect of the molecules, make difficult an ideal correlation between predictability of behavior and practice. However, calculations of some molecular parameters and HSAB principle prove to be useful to qualitatively approximate theory and experiment.

Keywords: Vulcanization, Molecular Modeling, Sulfenamides.

1 INTRODUÇÃO

Elastômeros ou borrachas são materiais poliméricos caracterizados pela habilidade de serem deformados de forma reversível quando sujeitos a forças externas, uma propriedade conhecida por elasticidade. No entanto, as borrachas não vulcanizadas geralmente não possuem muita resistência, não mantêm o formato após grandes deformações, e podem ser muito grudentas com consistência equivalente a goma de mascar. A fim de se produzir uma borracha com propriedades elastoméricas fisicamente apropriadas, as cadeias poliméricas devem ser flexíveis e quimicamente reticuladas. A vulcanização pode ser definida como um processo de reticulação química que permite tal condição. Apesar da vulcanização com enxofre ser o método mais antigo e mais largamente usado para elastômeros insaturados, o emprego apenas de enxofre gera uma taxa de cura muito lenta. Desta forma, aceleradores orgânicos, ativadores e outros aditivos são necessários. Costumeiramente, aceleradores benzotiazóis ou sulfenamidas são usados, além do óxido de zinco como ativador e ácidos graxos, em particular o ácido esteárico, como coativadores (KOENING, 1999; KRUŽELÁK et al., 2016).

De acordo com CRAINE e RABAN (1989), sulfenamidas são compostos que contêm uma ligação entre o nitrogênio trivalente e o enxofre divalente. São derivadas formalmente dos ácidos sulfênicos, RSOH , assim como as sulfinamidas são derivadas dos ácidos sulfínicos, RSO_2H , e as sulfonamidas são derivadas dos ácidos sulfônicos, RSO_3H . As sulfenamidas têm mantido interesse da comunidade química ao longo dos anos em função das aplicações industriais, a utilidade como reagentes de síntese, e as interessantes propriedades estereoquímicas. Na indústria da borracha, as benzotiazol sulfenamidas são bem conhecidas pela excepcional segurança conferida ao processamento, assim como pela notável atividade como aceleradores, o que permite a obtenção de vulcanizados com propriedades físicas superiores. Diversas sulfenamidas são disponíveis comercialmente, derivadas de diferentes aminas e conferindo diferentes tempos de pré-cura e taxas de reticulação (MORTON, 1999).

A modelagem molecular engloba todos os métodos, teóricos e computacionais, usados para modelar ou mimetizar o comportamento de moléculas, e é uma importante ferramenta no auxílio da compreensão dos conceitos fundamentais das relações estrutura-atividade, assim como para elucidar os mecanismos de ação de drogas (interação droga-receptor). Também possui emprego nas atividades de ensino, pesquisa e extensão. Entre os métodos mais populares de modelagem molecular, os métodos semiempíricos merecem destaque. Estes métodos usam o mesmo formalismo que os métodos da

mecânica molecular empregando conjunto de bases que incluem somente os elétrons da camada de valência do sistema. A razão por trás desta aproximação é que os elétrons envolvidos nas reações químicas e outros fenômenos são os elétrons intermoleculares da camada de valência. Assim, a grande vantagem dos métodos semiempíricos comparado aos métodos *ab initio* é o ganho na velocidade de processamento, uma vez que os cálculos simplificados, reduzem o custo de memória e o tempo computacional (DOS SANTOS et al., 2014).

Recentemente, nosso grupo de pesquisa empregou a modelagem molecular no estudo da vulcanização da borracha natural (NR) e da borracha do copolímero de estireno-butadieno (SBR) com óleos vegetais (DA COSTA et al., 2021). Os resultados teóricos quando comparados aos resultados experimentais mostraram a validade da ferramenta na investigação do processo de reticulação. Assim sendo, neste presente estudo, nosso principal objetivo é elucidar, amparado na literatura, a natureza da vulcanização com aceleradores. Os aceleradores do tipo sulfenamidas foram escolhidos e o comportamento de algumas espécies, disponíveis comercialmente, foram comparadas por meio da modelagem molecular através do método semiempírico AM1.

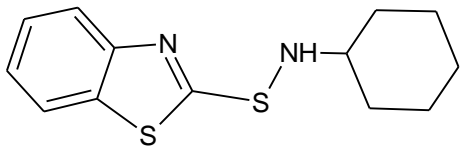
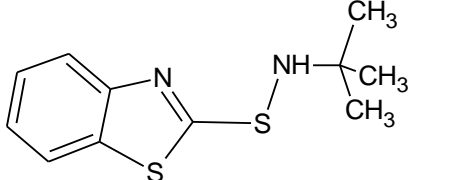
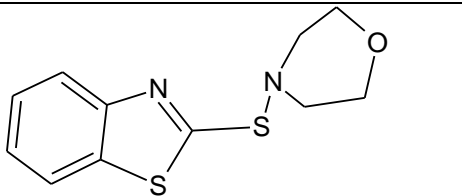
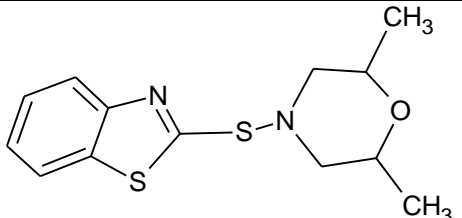
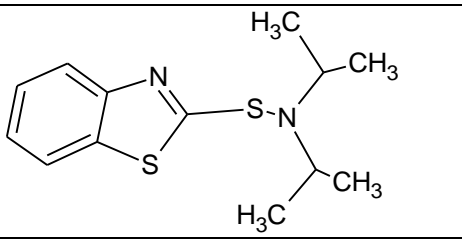
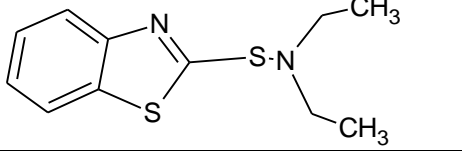
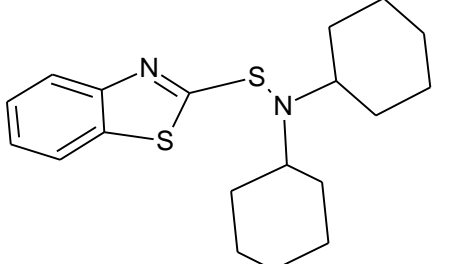
EXPERIMENTAL

A fim de se obter a análise conformacional das moléculas e o estado de mínima energia, o programa HyperChem 7.0™® foi utilizado. As diretrizes escolhidas para a modelagem molecular foram: método semiempírico AM1; carga total igual a 0 e multiplicidade de spin igual a 3, para as moléculas, ou 2, para os radicais; pareamento de spin pelo método UHF; limite de convergência de 10^{-3} e 1.000 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.

Após a análise conformacional e a minimização da energia da molécula, os parâmetros moleculares foram estimados como, por exemplo, área, volume, polarizabilidade, coeficiente de partição (log P) e outros, conforme descrito em DOS SANTOS et al. (2014). Os parâmetros termodinâmicos na condição padrão (298 K) também foram calculados e considerados para a análise das reações químicas.

As sulfenamidas investigadas são apresentadas na Tabela 1, assim como as estruturas químicas e as abreviações das espécies.

Tabela 1: Aceleradores do tipo sulfenamidas

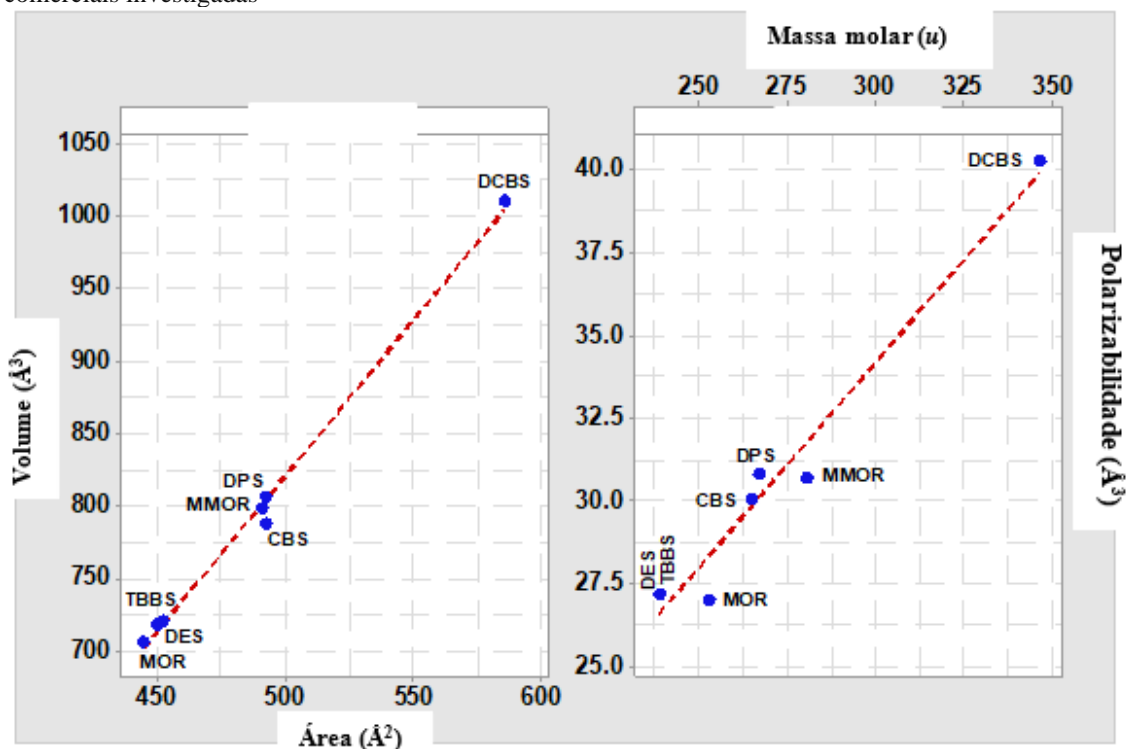
Estrutura química	Nomenclatura da espécie	Abbreviation
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]ciclohexanamina	CBS
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]-2-metilpropan-2-amina	TBBS
	2-[(morfolin-4-il)sulfanil]-1,3-benzotiazol	MOR
	2-[[2 <i>S</i> ,6 <i>S</i>]-2,6-dimetilmorfolin-4-il)sulfanil]-1,3-benzotiazol	MMOR
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]- <i>N</i> -(propan-2-il)propan-2-amina	DPS
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]- <i>N</i> -etiletanamina	DES
	<i>N</i> -[(1,3-benzotiazol-2-il)sulfanil]- <i>N</i> -ciclohexilciclohexanamina	DCBS

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros moleculares e termodinâmicos das espécies

Na Figura 1 são apresentados os dados estimados, após a modelagem molecular, para a área e volume das moléculas, bem como para a massa molar e a polarizabilidade das espécies.

Figura 1: Relações entre área e volume e massa molar e polarizabilidade das moléculas das sulfenamidas comerciais investigadas



Os parâmetros da Figura 1 guardam relações essencialmente lineares entre si, conforme as linhas vermelhas tracejadas sugerem. O aumento da área e do volume da espécie é proporcional aos substituintes R_1 e R_2 ligados ao átomo de N da sulfenamida na estrutura geral $Bz - S - NR_1R_2$, em que Bz corresponde ao grupamento benzotiazil. Quando R_1 e R_2 são equivalentes ao ciclohexil, a sulfenamida alcança os maiores valores de área, volume e massa molar. Reduzindo a discussão apenas à questão da cinética química (dinâmica química) e aos parâmetros moleculares da Figura 1, BRADY e HUMISTON (1986) citam que para as reações heterogêneas, aquelas em que os reagentes estão em fases separadas, a velocidade depende da área de contato existente entre as fases. Assim sendo, preliminarmente, poderíamos apontar uma vantagem do acelerador DCBS sobre os demais, onde temos similaridades entre os trios DPS, MMOR e CBS, e TBBs, DES e MOR.

A 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

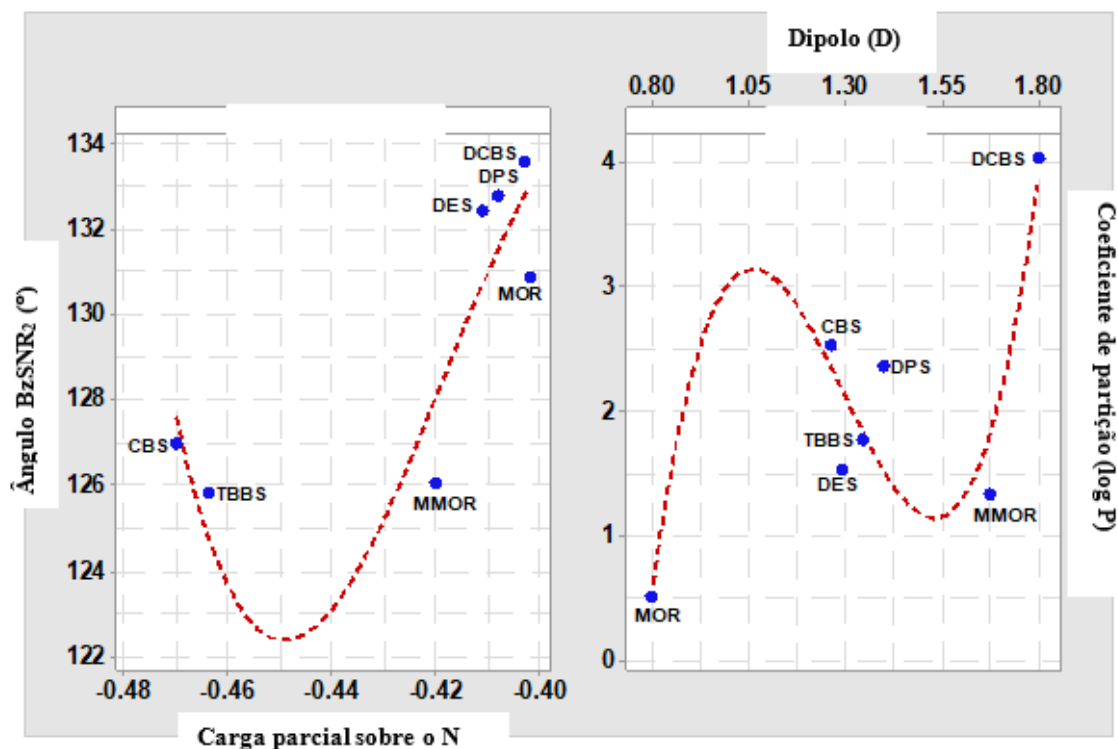
orbitais de fronteira for pequena e a polarizabilidade será baixa se a separação dos orbitais de fronteira for grande (SHRIVER e ATKINS, 2003). Por sua vez, CHANG e GOLDSBY (2013) descrevem que, geralmente, quanto maior for o número de elétrons e mais difusa for a nuvem eletrônica do átomo ou molécula, 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.

Assim sendo, a relação aproximadamente linear entre a massa molar e a polarizabilidade, exibida na Figura 1, apenas corrobora o parágrafo anterior. Destaca-se, mais uma vez, a espécie DCBS com uma polarizabilidade próxima de 40 \AA^3 , o que representa uma nuvem eletrônica dispersa por um volume com cerca de 1.000 \AA^3 . Em uma escala comparativa, CBS e TBBS, os aceleradores mais comuns comercialmente, possuem polarizabilidades 25,4% e 32,6% inferiores à do DCBS, respectivamente.

Na Figura 2 são exibidos dois gráficos. O gráfico à esquerda relaciona o ângulo da ligação Bz-S-NR₁R₂ presente na sulfenamida com a carga parcial apresentada pelo átomo de N do fragmento amina da molécula. O gráfico à direita relaciona o dipolo com o coeficiente de partição da espécie orgânica.

Os ângulos de ligação, isto é, os ângulos entre ligações adjacentes (as linhas retas que unem os núcleos ao átomo central), são fixados pela simetria da molécula. Os ângulos de ligação de moléculas que não são determinados pela simetria têm de ser determinados experimentalmente (ATKINS et al., 2018). Através da Figura 2, dentro das condições adotadas para a modelagem molecular, é possível verificar que as diferentes espécies orgânicas exibem valores crescentes para o ângulo de ligação Bz-S-NR₁R₂, onde o átomo de S é tomado como átomo central. Substituintes R₁ e R₂ volumosos e idênticos como, por exemplo, o ciclohexil presente na molécula do DCBS, impõem maiores ângulos a fim de que as nuvens eletrônicas possam ser acomodadas satisfatoriamente.

Figura 2: Relações entre o ângulo da ligação BzSNR₁R₂ e carga parcial do átomo de N do fragmento amina; e, entre o dipolo e o coeficiente de partição das moléculas das sulfenamidas comerciais investigadas. As linhas tracejadas em vermelho procuram indicar as correlações entre os parâmetros

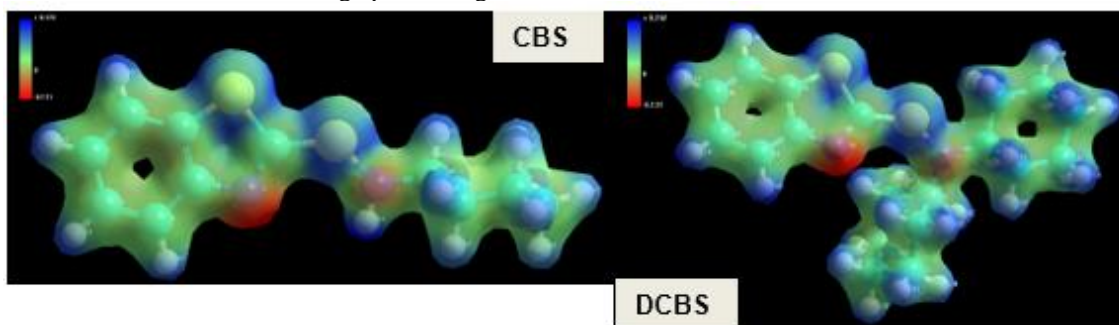


Quanto à carga parcial, quando átomos de diferentes eletronegatividades formam uma ligação covalente, os elétrons não são compartilhados igualmente entre eles. O átomo com maior eletronegatividade puxa a densidade eletrônica para mais perto dele, o que resulta em uma ligação covalente polar (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). Assim, nas moléculas das sulfenamidas, estruturas BzSNR₁R₂, onde R₂ corresponde ao átomo de H, tendem a concentrar mais carga negativa junto ao átomo de N, o que ocorre com o CBS e o TBBS.

Um exemplo da distribuição de cargas parciais pelas estruturas químicas pode ser visualizado na Figura 3, onde os mapas de potencial eletrostático (MPE's) são mostrados para as moléculas de CBS e DCBS, respectivamente. Conforme ilustrado na Figura 3, os MPE's deixam transparecer o efeito dos substituintes ligados ao N do fragmento amina da molécula da sulfenamida. No caso do CBS, onde temos ligado ao N um grupamento ciclohexil e um átomo de H, a distribuição de cargas parciais varia em uma escala de + 0,326 até - 0,131, sendo que os hidrogênios e os átomos de S tendem a concentrarem cargas parciais positivas, ao passo que os átomos de N, especialmente o do grupamento benzotiazil (Bz), são as regiões com concentração de carga negativa. O átomo de nitrogênio da ligação Bz-S-NR₁R₂ no CBS possui carga parcial de - 0,470. Quando R₁ e

R₂ correspondem ao grupamento ciclohexil, não somente a escala de distribuição de cargas ser reduzida, + 0,292 até - 0,131, mas também há decréscimo da carga parcial do N da ligação Bz-S-NR₁R₂, a qual é reduzida, em módulo, de 14,26% passando a ser de - 0,403. Fato que corrobora o discutido anteriormente.

Figura 3: Mapas de potencial eletrostático (MPE's) para as moléculas de CBS, à esquerda, e DCBS, à direita. Na escala de cores, as regiões em azul concentram a carga parcial positiva, ao passo que as regiões em vermelho concentram, a carga parcial negativa



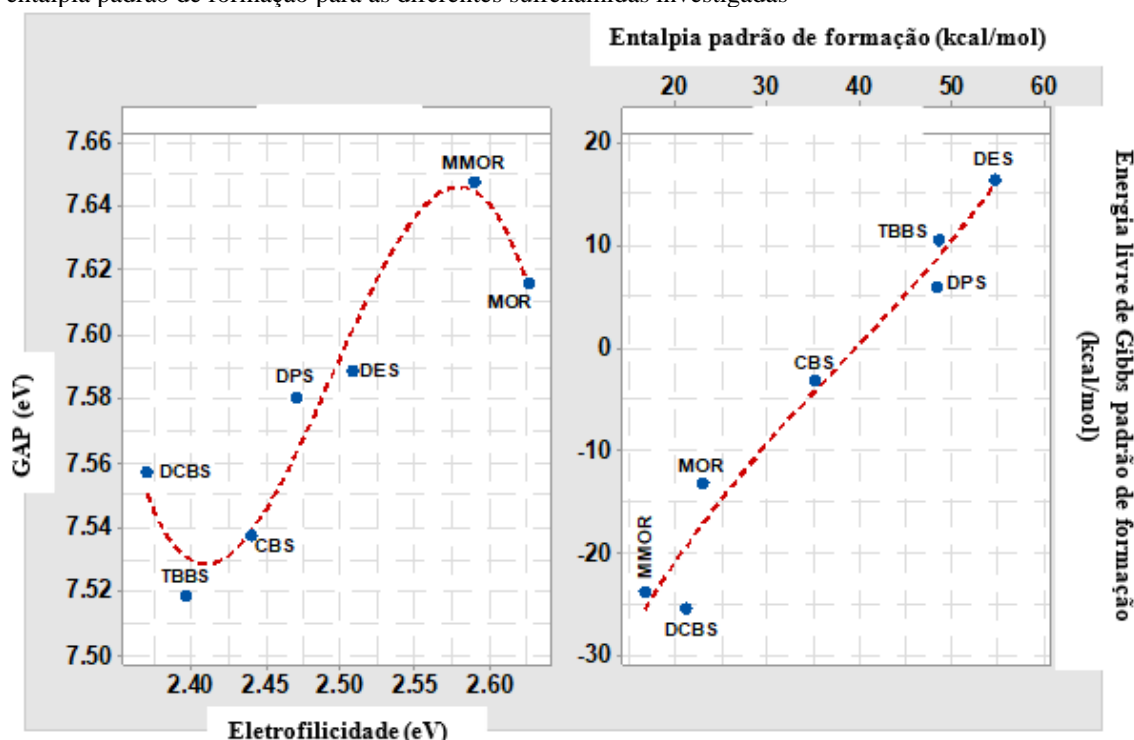
As cargas parciais nos dois átomos em uma ligação covalente polar formam um dipolo elétrico, isto é uma carga parcial positiva ao lado de uma carga parcial negativa de mesmo módulo. O tamanho de um dipolo elétrico – que é uma medida da magnitude das cargas parciais – é chamado de momento de dipolo elétrico (μ), em unidades denominadas debye (D). O debye é definido de forma que uma carga negativa unitária (um elétron) separada por 100 pm de uma carga unitária positiva (um próton) corresponde a um momento de dipolo 4,80 D (ATKINS et al., 2018). Pela Figura 2 observa-se que as diferentes sulfenamidas exibem dipolos variando na faixa de 0,80 D até 1,80 D, o que corresponde aos extremos MOR e DCBS, respectivamente.

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). Mediante a Figura 2, percebe-se que as sulfenamidas investigadas concentram o coeficiente de partição na faixa de 1 a 3, embora MOR tenha $\log P$ igual a 0,51 e DCBS exiba um $\log P$ de 4,02. Desta maneira, uma vez que tanto NR quanto SBR são matrizes elastoméricas de natureza essencialmente apolar, é possível inferir que MOR

é um acelerador com solubilidade reduzida nas borrachas em questão, enquanto DCBS é possivelmente uma espécie com solubilidade bastante favorecida.

Na Figura 4, os últimos parâmetros moleculares, estimados pela modelagem molecular, são exibidos. O GAP e eletrofilicidade (ω) das espécies, assim como a entalpia padrão de formação (ΔH°_f) e a energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG°_f). As linhas tracejadas em vermelho procuram ilustrar as correlações entre os parâmetros.

Figura 4: Relações entre o GAP e a eletrofilicidade, e a energia livre de Gibbs padrão de formação e a entalpia padrão de formação para as diferentes sulfenamidas investigadas



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 (LOBATO et al., 2012; HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et al., 2014).

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 apresentam baixa reatividade nas reações (LOBATO et al., 2012; HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et al., 2014). Conforme mostra a Figura 4, o GAP atinge os maiores valores para as espécies MMOR e MOR; ao passo que, no outro extremo, os menores valores correspondem as moléculas de CBS e TBBS. Assim sendo, teoricamente é esperado que as sulfenamidas mais reativas para a vulcanização sejam, em ordem crescente, DCBS < CBS < TBBS.

A teoria ácido-base foi ampliada consideravelmente por G. N. Lewis em 1923. Lewis propôs que **os ácidos fossem definidos como receptores de par de elétrons e as bases fossem definidas como doadores de par de elétrons**. 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). Consequentemente, mediante a Figura 4, pode-se afirmar que as moléculas MMOR e MOR são as sulfenamidas com as maiores eletrofilicidades (ω), ou seja, são as moléculas de maior caráter ácido. Por sua vez, espécies como CBS, TBBS e, em especial, DCBS são as sulfenamidas com os menores valores de ω e, portanto, são as moléculas de caráter mais básico.

Quanto aos dados termodinâmicos, a Figura 4 apresenta as sulfenamidas possuindo entalpias padrões de formação (ΔH°_f) positivas e na faixa de 20 kcal/mol a 55 kcal/mol. As moléculas de DES, TBBS e DPS são as que demandam maior quantidade de calor para a formação. Para a energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG°_f), os valores variam de -25,5 kcal/mol, para o DCBS, até +16,2 kcal/mol, para o DES. 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 $\Delta G^\circ_f < 0$ 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. Dizemos que o composto é “mais estável” nas condições padrão do que seus

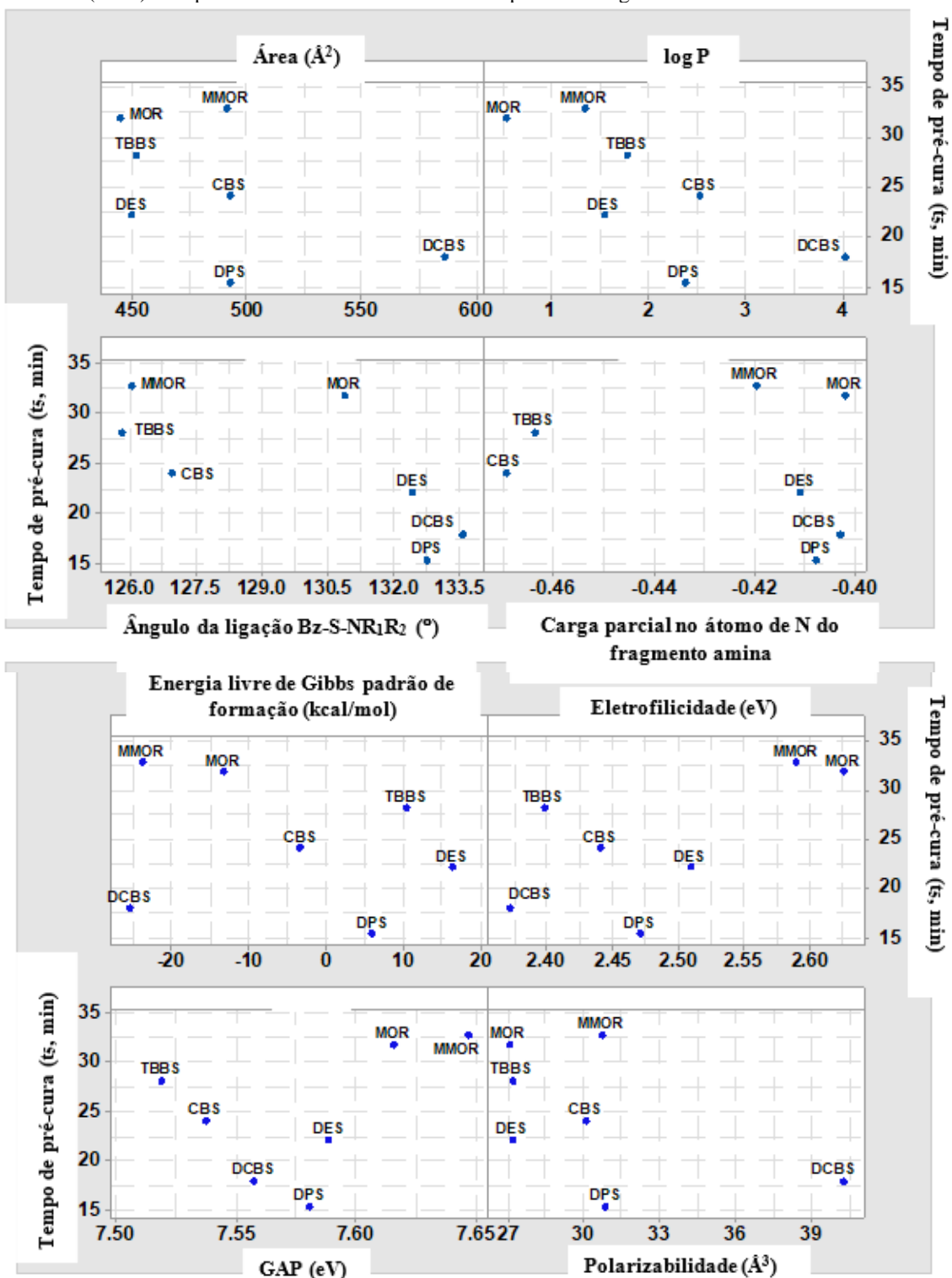
elementos. Se $\Delta G^{\circ}_f > 0$, a energia livre do composto é maior do que a de seus elementos e o composto tende espontaneamente a se decompor nos elementos puros. Neste caso, dizemos que os elementos são “mais estáveis” do que o composto puro (ATKINS *et al.*, 2018). Assim sendo, do ponto de vista termodinâmico, os valores de ΔG°_f indicam que as espécies menos estáveis são as sulfenamidas TBBS e DES, enquanto MMOR e DCBS são as moléculas com maior estabilidade.

MORITA e YOUNG (1963) apontam consideráveis diferenças na ordem relativa do tempo de pré-cura entre as sulfenamidas quando utilizadas em duas diferentes composições de NR e SBR. Por exemplo, em uma composição de goma pura de NR, os autores registraram o tempo de pré-cura, definido como t_5 , em 135°C, na seguinte ordem crescente: DPS < DCBS < DES < CBS < TBBS < MOR < MMOR. Por sua vez, em uma composição de SBR contendo 50 phr de negro de fumo, a ordem encontrada para o t_5 foi: CBS < DES < TBBS < MOR < DPS < DCBS < MMOR. A conclusão foi que o tipo de elastômero, a formulação escolhida, a basicidade da sulfenamida e os efeitos de impedimento estérico no fragmento amina das sulfenamidas, influenciam no desempenho do acelerador. Além disso, a razão enxofre/acelerador também afeta o tempo de pré-cura e a taxa de vulcanização.

A fim de elucidar os resultados experimentais de MORITA e YOUNG (1963) sob a ótica da modelagem molecular, com as diretrizes definidas neste manuscrito, a Figura 5 mostra como os diferentes parâmetros moleculares se relacionam com o t_5 da composição de goma pura de NR. Em princípio parece não existir um padrão geral de comportamento, ou seja, uma correlação linear ou não entre o tempo de pré-cura e as características das moléculas das diferentes sulfenamidas. Todavia, é preciso que sejam ressaltados alguns aspectos encontrados.

A área e o coeficiente de partição ($\log P$) das moléculas das sulfenamidas exercem relativa influência no desempenho dos aceleradores. Em uma visão qualitativa, valores maiores de área superficial e $\log P$ ajudam a explicar o menor t_5 encontrado para a composição de NR com DCBS e, ao mesmo tempo, uma menor área e menor solubilidade na matriz elastomérica (menor $\log P$) podem justificar o maior t_5 do acelerador MOR. Contudo, a disposição de valores de t_5 versus área superficial ou $\log P$ exhibe inversões que não são explicadas apenas pelas propriedades em questão como, por exemplo, o acelerador MMOR com maior t_5 do que MOR ou a comparação entre as sulfenamidas DES e CBS.

Figura 5: Relações entre o tempo de pré-cura (t_s) da composição de goma pura de NR de MORITA e YOUNG (1963) e os parâmetros moleculares estimados pela modelagem molecular



O ângulo da ligação Bz-S-NR₁R₂ permite inferir qualitativamente que sulfenamidas com estruturas onde R₁ e R₂ são iguais como, por exemplo, as moléculas de DCBS, DES e DPS, tendem a serem mais reativas para o início da reticulação das cadeias elastoméricas de NR. A necessidade de dispor os substituintes volumosos mais

distanciados pode facilitar a quebra da ligação e a geração dos radicais $Bz-S^*$ e $*N-R_1R_2$, o que explicaria os baixos valores de t_5 . Uma menor concentração de carga parcial negativa sobre o átomo de N do fragmento amina em tais sulfenamidas também poderia implicar em uma cinética mais favorável para o início da vulcanização.

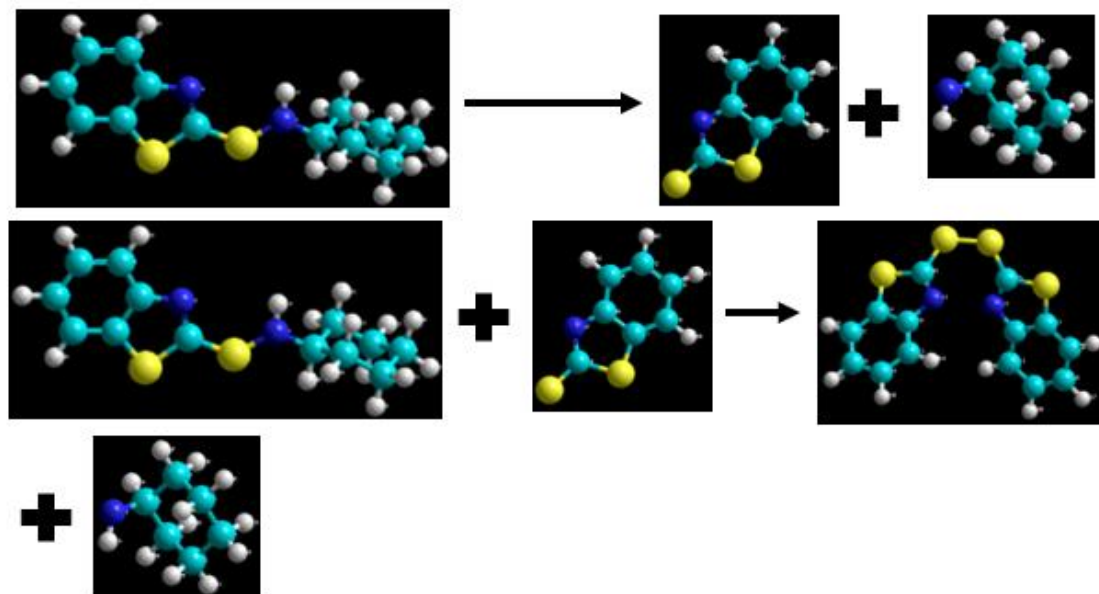
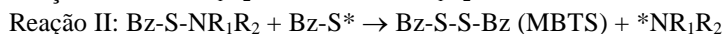
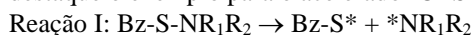
A polarizabilidade, eletrofilicidade e GAP das moléculas seguem a mesma lógica do comentando em parágrafos anteriores. Em outras palavras, os parâmetros auxiliam na explicação dos comportamentos de algumas sulfenamidas, mas não descrevem por completo o encontrado experimentalmente por MORITA e YOUNG (1963). Por exemplo, espécies mais eletrofílicas ou mais ácidas tendem a apresentar maiores t_5 como MOR e MMOR, ao passo que espécies mais básicas como DCBS diminuem a o tempo de pré-cura. Maiores GAP's, um indício de alta estabilidade da molécula, corroboram com os maiores valores de t_5 para MOR e MMOR. Por sua vez, os valores individuais de ΔG°_f e a estabilidade termodinâmica sugerida também guardam coerência em alguns casos como, por exemplo, para as moléculas de MOR e MMOR.

Análise das reações das sulfenamidas – termodinâmica e equilíbrio químico

Segundo BORETTI e WOOLARD (2006), 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*). Desta forma, amparamos a escolha das reações químicas das diferentes sulfenamidas conforme a proposta do trabalho de HEIDEMAN et al. (2004).

Na Figura 6 apresentamos a reação geral de decomposição térmica de uma sulfenamida com a formação do 2,2'-dissulfanodiilbis(1,3-benzotiazol) (MBTS). A primeira reação representa a decomposição térmica do acelerador e a formação inicial de espécies radiculares - um fragmento benzotiazil e um fragmento amínico derivado da estrutura da sulfenamida correspondente. Por sua vez, a reação seguinte envolve a rápida conversão do benzotiazil em MBTS.

Figura 6: Esquema geral de decomposição térmica do acelerador sulfenamida e formação do MBTS. Em destaque o exemplo para o acelerador CBS



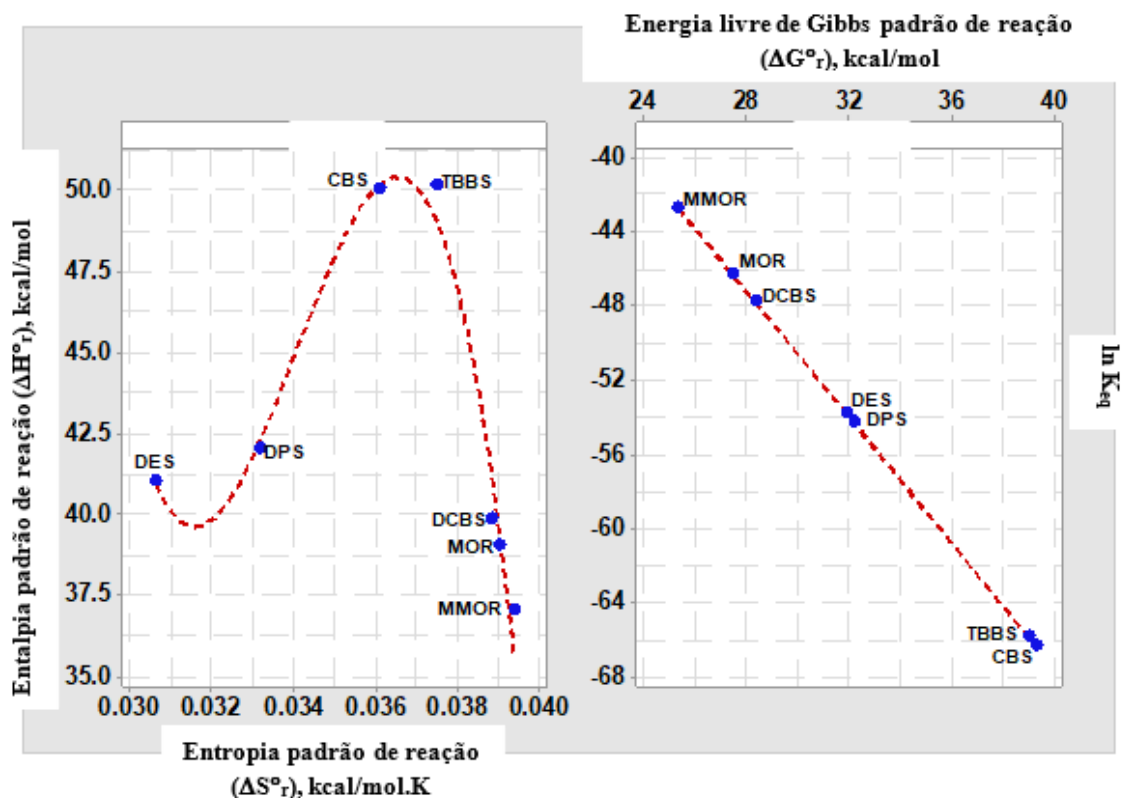
Uma ressalva importante deve ser feita antes da apresentação dos resultados. O programa HyperChem 7.0TM® reporta os dados termodinâmicos tomando a molécula disposta no vácuo e em fase gasosa. Assim, a acurácia, ou seja, a proximidade entre o valor obtido experimentalmente e o valor verdadeiro na medição da grandeza física, depende do método selecionado. No caso do método AM1, escolhido neste manuscrito, 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).

Após a modelagem das espécies químicas de interesse que participam das reações da Figura 6, os dados termodinâmicos foram estimados e as reações foram caracterizadas quanto à entropia padrão de reação (ΔS°_r), a entalpia padrão de reação (ΔH°_r), a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°_r) e a constante de equilíbrio (K_{eq}). Na Figura 7 são exibidos os valores para a reação I, reação de decomposição da sulfenamida.

Na Figura 7 pode ser percebido que a reação I apresenta um aumento da entropia padrão de reação (ΔS°_r) de acordo com a complexidade da espécie considerada. Sulfenamidas como, por exemplo, MMOR e DCBS geram reações de decomposição mais entrópicas do que moléculas como DES ou DPS. Além disso, todas as reações são de natureza endotérmica na condição padrão, o que é condizente com o processo de

vulcanização, o qual ocorre em temperaturas usuais de 130°C a 160°C. As moléculas de CBS e TBBS são as que exigem as maiores quantidades de calor absorvido para a decomposição, um ΔH°_r aproximado de + 50 kcal/mol.

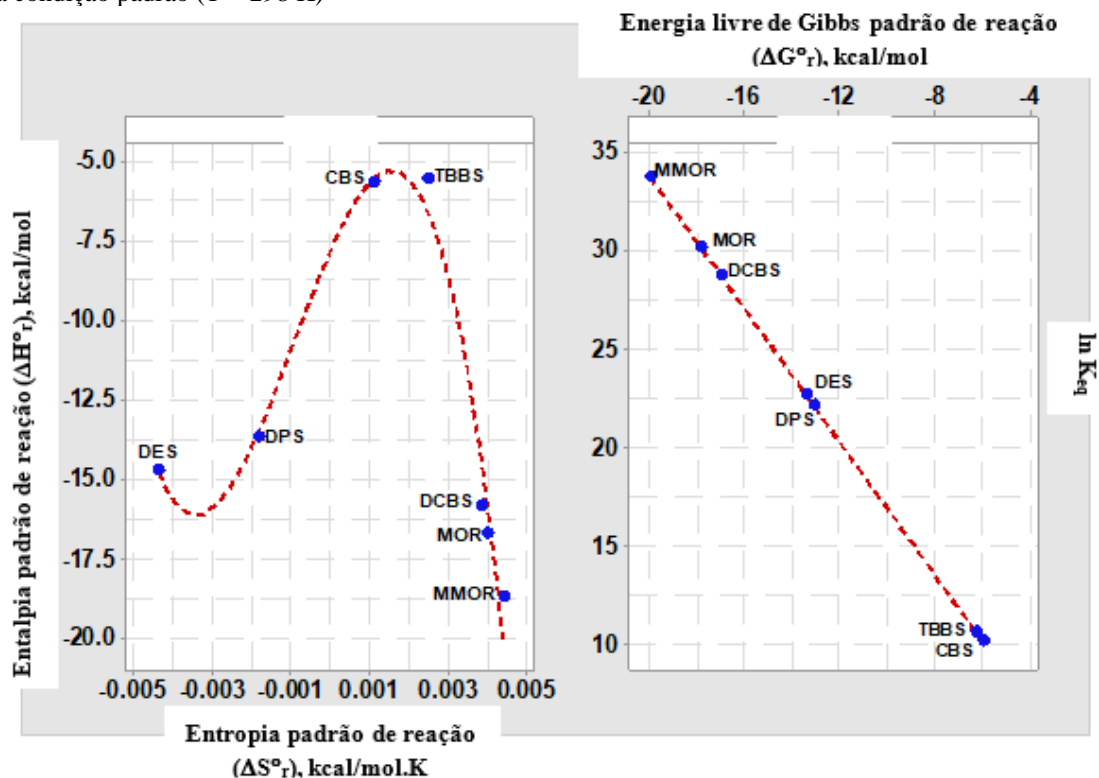
Figura 7: Dados termodinâmicos e de equilíbrio químico para reação de decomposição da sulfenamida na condição padrão (T = 298 K)



Quanto aos valores de energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°_r) e da constante de equilíbrio (K_{eq}), a Figura 7 mostra que os dados são coerentes com a natureza do processo, ou seja, na temperatura padrão de 298 K nenhum dos aceleradores considerados demonstra uma reação I espontânea e com equilíbrio químico direcionado para os produtos. Em todos os casos, $\Delta G^\circ_r > 0$ e $K_{eq} < 1$. Porém, segundo as condições usadas de modelagem molecular, os aceleradores MMOR e MOR são as espécies mais favorecidas, do ponto de vista termodinâmico, para que a reação I de decomposição tenha progresso. Em uma análise puramente matemática, $\frac{K_{eq}^{MMOR}}{K_{eq}^{CBS}} = \frac{e^{-41,71}}{e^{-66,31}} \cong 1,77 \times 10^{10}$, em outras palavras, o equilíbrio químico da reação de decomposição de MMOR é 10^{10} vezes mais favorável aos produtos do que o equilíbrio químico da mesma reação quando CBS é o acelerador.

Na Figura 8 são exibidos os valores dos parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio químico para a reação II, a reação de conversão do radical benzotiazil em MBTS.

Figura 8: Dados termodinâmicos e de equilíbrio químico para reação de conversão do benzotiazil em MBTS na condição padrão (T = 298 K)



A Figura 8 apresenta a reação II com aumento ou diminuição da entropia padrão de reação (ΔS°_r) dependendo da complexidade da estrutura do acelerador considerado. Por exemplo, aceleradores DES e DPS mostram um $\Delta S^\circ_r < 0$, ao passo que as demais sulfenamidas conduzem a reação II com ΔS°_r positivo. Quanto ao ΔH°_r , a reação II tem valores exotérmicos independente da sulfenamida que reage, sendo que MOR e MMOR são as espécies reagentes que liberam as maiores quantidades de calor.

Com relação aos valores de energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG°_r), a Figura 8 permite verificar que, desta vez, todas as sulfenamidas geram reações que são espontâneas, pois foi sempre encontrado um $\Delta G^\circ_r < 0$. De maneira similar, o equilíbrio químico também passa a ser favorável aos produtos, visto que todas as espécies produzem reações em que $K_{eq} > 1$. Uma vez mais, os aceleradores MOR e MMOR são os mais favorecidos do ponto de vista termodinâmico e do equilíbrio químico, segundo os dados gerados pela modelagem molecular.

Análise das reações das sulfenamidas – princípio HSAB

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 Ahrlund Chatt, e Davies (SHRIVER e ATKINS, 2003).

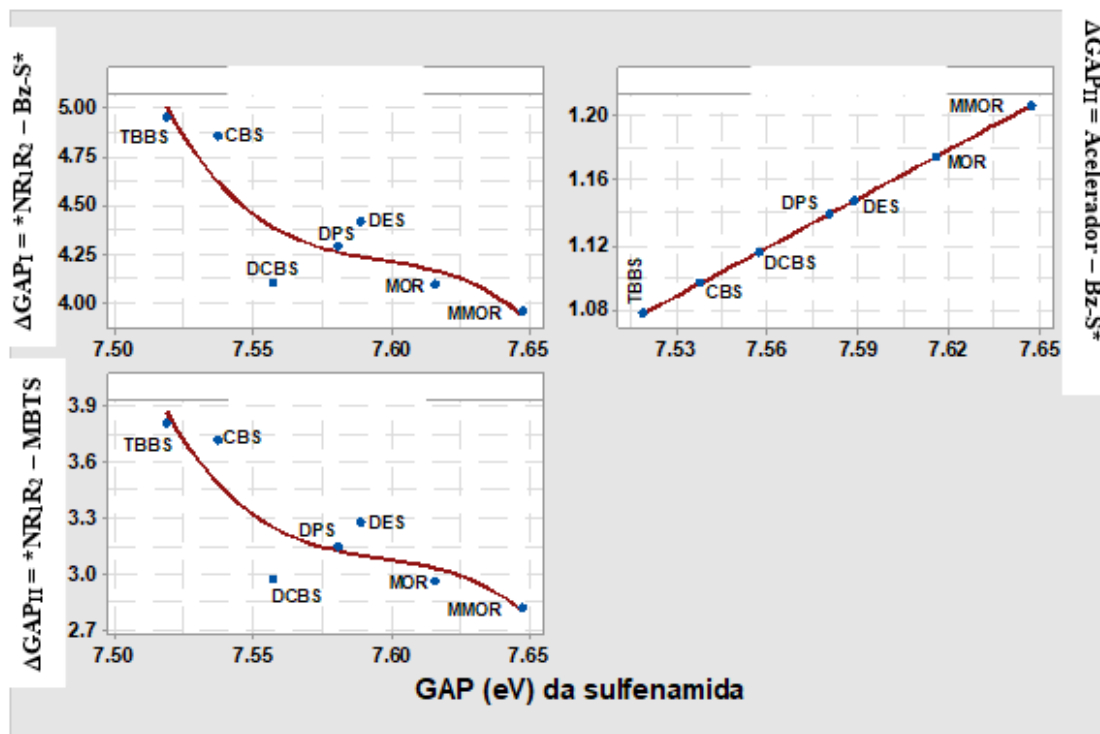
Segundo Pearson: “Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles.” As interações entre duas espécies moles ou duas duras são mais fortes do que aquelas entre uma espécie dura e uma mole (princípio HSAB). Tal estabilização é *adicional* a outros fatores 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).

Analisando as reações I e II, ilustradas na Figura 6, sob a ótica do princípio HSAB, encontramos os valores de ΔG_{AP} disposto na Figura 9, em que Δ representa a diferença entre os GAP's de duas espécies de interesse.

A reação de decomposição do acelerador nos fragmentos benzotiazil (BzS*) e amínico (*NR₁R₂), reação I, pode ser avaliada quanto ao equilíbrio químico pelo princípio HSAB considerando-se a reação inversa. A Figura 9 revela que os menores ΔG_{APs_I} são encontrados no caso dos aceleradores MOR e MMOR. Em outras palavras, pode-se inferir qualitativamente que as decomposições de MOR e MMOR não serão favorecidas, visto que os produtos reacionais têm uma tendência maior de combinarem-se e deslocarem o equilíbrio para a esquerda. Pensando em termos do processo de vulcanização, tal direcionamento implicaria em um maior tempo para o início da reticulação, ou seja, maior tempo de pré-cura. Dado que MORITA e YOUNG (1963) obtiveram experimentalmente o tempo de pré-cura (t_5) de composições de goma pura de NR segundo a escala DPS < DCBS < DES < CBS < TBBS < MOR < MMOR, o emprego do princípio HSAB parece

aproximar-se mais da realidade do que a avaliação termodinâmica obtida pela modelagem molecular.

Figura 9: Reações I e II observadas segundo o princípio HSAB. O $\Delta G_{AP I}$ foi calculado para a reação inversa no caso da decomposição, enquanto o $\Delta G_{AP II}$ foi estimado nos dois sentidos no caso da reação de formação do MBTS



A reação II envolve a reação entre a molécula de acelerador e o radical benzotiazil (BzS^*) a fim de produzir MBTS e um radical amínico ($*NR_1R_2$). A Figura 9 revela que, novamente, os aceleradores MOR e MMOR exibem os menores $\Delta G_{AP II}$ quando a reação inversa é considerada, ou seja, o equilíbrio químico torna-se favorável para o sentido dos reagentes. Em contrapartida, a reação direta é favorecida quando os aceleradores TBBS e CBS são avaliados, visto que tais espécies possuem $\Delta G_{AP II}$ mais favoráveis às interações com o radical BzS^* . Além disso, o princípio geral em uma reação ácido-base é que as reações sempre favorecem a formação do ácido mais fraco e da base mais fraca, visto que a razão disto é determinado pela posição de um equilíbrio químico – o ácido mais fraco e a base mais fraca são espécies mais estáveis, ou seja, com menores energias potenciais (SOLOMONS e FRYHLE, 2005).

Outra vez, a análise pelo princípio HSAB repete sua maior eficiência na previsibilidade do comportamento das sulfenamidas quando consideramos os experimentos de MORITA e YOUNG (1963) com a goma pura de NR.

3 CONCLUSÕES

A modelagem molecular foi aplicada à vulcanização com aceleradores do tipo sulfenamidas. A análise dos dados teóricos das diferentes moléculas de interesse e a comparação com resultados experimentais obtidos por MORITA e YOUNG (1963) revelaram que:

- As previsões puramente teóricas que podem ser geradas pela modelagem molecular são restritas, pois o processo de vulcanização de elastômeros é de natureza extremamente complexa com reações químicas ocorrendo de forma simultânea, consecutiva e/ou competitiva. Além disso, o tipo de elastômero e a escolha dos ingredientes que irão compor a mistura também impõe desafios à previsibilidade do desempenho das sulfenamidas;
- A cinética química, o equilíbrio químico e a termodinâmica reacional compõem um intrincado quebra-cabeças para a avaliação de como uma sulfenamida irá se comportar durante a vulcanização. Além disso, características como a basicidade e impedimento estérico das espécies possuem influência tanto no tempo pré-cura quanto na taxa de reticulação, segundo HEIDEMAN et al. (2004);
- A modelagem molecular parece gerar dados mais condizentes com os resultados experimentais quando se utilizam os parâmetros individuais para as moléculas dos aceleradores combinados com o princípio HSAB. As estimativas termodinâmicas carecem de acurácia quando comparadas aos experimentos.

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

- Atkins, P., Jones, L., Laverman, L. *Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman Editora Ltda., 7^{ed}, 2018.
- 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* 2006; 79(1): 135-151.
- Craine, L., Raban, M. *The Chemistry of Sulfenamides*. *Chemical Reviews* 1989; 89(4): 689-712.
- da Costa, H. M., Ramos, V. D., Martins, C. D. Vulcanização com óleos vegetais: relações quantitativas estrutura-atividade e análise qualitativa. *The Journal of Engineering and Exact Sciences* 2021; 07(03): 1-14.
- dos Santos, C. B. R., Lobato, C. C., de Sousa, M. A. C., Macêdo, W. J. C., Carvalho, J. C. T. Molecular modeling: origin, fundamental concepts and applications using structure-activity relationship and quantitative structure-activity relationship. *Reviews in Theoretical Science* 2014; 2: 1-25.
- Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. Activators in accelerated sulfur vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* 2004; 77(3): 512-540.
- Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Química Inorgânica*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 4^{ed}, v.1, 2013.
- HYPERCHEM[®] Release 7.0 for Windows[®]. Tools for Molecular Modeling (Manual de Instruções). Hypercube, Inc., 2002.
- Koenig, J. L. The chemical reactions of network structures in elastomers. *Accounts of Chemical Research* 1999; 32(1): 1-8.
- Kruželák, J., Sýkora, R., Hudec, I. Sulphur and peroxide vulcanization of rubber compounds – overview. *Chemical Papers* 2016; 70(12): 1533-1555.
- 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 halidificação através da análise dos orbitais de fronteiras – HOMO e LUMO. 52^o Congresso Brasileiro de Química, Recife, PE, 14 a 18 de outubro de 2012.
- Miessler, G. L., Fischer, P. J., Tarr, D. A. *Química Inorgânica*. Pearson Education do Brasil, 5^{ed}, 2014.
- Morita, E., Young, E. J. A study of sulfenamide acceleration. *Rubber Chemistry and Technology* 1963; 36(3): 844-862.
- Morton, M. *Rubber Technology*. Kluwer Academic Publishers, 3^{ed}, 1999.

Shriver, D. F., Atkins, P. W. Química Inorgânica, Bookman Companhia Editora, 3^{ed}, 2003.

Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. Química Orgânica. LTC Editora, 8^{ed}, v.1, 2005.USP. Métodos em química medicinal. Consulta em janeiro de 2021. Endereço eletrônico: http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI07631/Modulo_20_1.pdf