

## Estudo da vulcanização da borracha natural sob o ponto de vista da modelagem molecular. Parte 1: sulfenamidas cíclicas

### Study of the vulcanization of natural rubber from the point of view of molecular modeling. Part 1: cyclic sulfenamides

DOI:10.34117/bjdv8n4-550

Recebimento dos originais: 21/02/2022

Aceitação para publicação: 31/03/2022

**Helson Moreira da Costa**

DSc.

Instituição: Universidade Estácio de Sá (UNESA)

Endereço: R. José Acurcio Benigno, 116 - Braunes, Nova Friburgo – RJ

CEP: 28611-135

E-mail: hmcosta@iprj.uerj.br

**Valéria Dutra Ramos**

DSc.

Instituição: Universidade Estácio de Sá (UNESA)

Endereço: R. José Acurcio Benigno, 116 - Braunes, Nova Friburgo – RJ

CEP: 28611-135

E-mail: valeria.ramos@estacio.br

#### RESUMO

Baseado nos experimentos de MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968), a modelagem molecular foi utilizada para investigar a vulcanização da borracha natural (NR) em composições contendo negro de fumo. Sistemas sem e com a presença de enxofre foram analisados e a influência de diferentes sulfenamidas cíclicas foi considerada. Os dados teóricos e os dados experimentais foram confrontados através da análise de regressão dos melhores subconjuntos. Embora os parâmetros termodinâmicos e de energia potencial das espécies não tenham gerado correlações adequadas, a análise conformacional e os modelos de regressão estabelecidos para o tempo de pré-cura ( $t_{s2}$ ) e o tempo ótimo de cura ( $t_{95}$ ) das composições demonstraram a viabilidade da modelagem molecular aplicada à vulcanização.

**Palavras-chave:** vulcanização, modelagem molecular, sulfenamidas.

#### ABSTRACT

Based on the experiments of MORITA et al. (1968), molecular modeling was used to investigate natural rubber (NR) vulcanization in compositions containing carbon black. Systems with and without sulfur were analyzed and the influence of different cyclic sulfenamides was considered. Theoretical and experimental data were compared using best subsets regression analysis. Although thermodynamic parameters and potential energy of the species did not generate adequate correlations, conformational analysis and regression models established for the scorch time and the optimum cure time ( $t_{95}$ ) of the compositions demonstrated the feasibility of molecular modeling applied to vulcanization.

**Keywords:** vulcanization, molecular modeling, sulfenamides.

## 1 INTRODUÇÃO

O processo inicial de vulcanização, descoberto a mais de 150 anos atrás, envolvia o aquecimento da borracha natural com enxofre ou com enxofre e óxido de chumbo. Por volta de 1910, foi verificado que a adição de aceleradores orgânicos não somente aumentava de forma significativa a taxa de vulcanização, mas também melhorava a qualidade da borracha vulcanizada. Atualmente, aceleradores orgânicos, ativadores e outros aditivos são necessários para uma composição ou formulação elastomérica. É comum que aceleradores do tipo benzotiazóis ou sulfenâmidas sejam usados; além disso, o óxido de zinco é empregado como ativador e ácidos graxos, em particular o ácido esteárico, são escolhidos coativadores (KOENING, 1999; KRUŽELÁK et al., 2016).

De acordo com CRAINE e RABAN (1989), sulfenâmidas são compostos que contêm uma ligação entre o nitrogênio trivalente e o enxofre divalente. São derivadas formalmente dos ácidos sulfênicos,  $\text{RSOH}$ , assim como as sulfinâmidas são derivadas dos ácidos sulfínicos,  $\text{RSO}_2\text{H}$ , e as sulfonâmidas são derivadas dos ácidos sulfônicos,  $\text{RSO}_3\text{H}$ . As sulfenâmidas 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 sulfenâmidas 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 sulfenâmidas são disponíveis comercialmente, derivadas de diferentes aminas e conferindo diferentes tempos de pré-cura e taxas de reticulação (MORTON, 1999).

Em antiga investigação, MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968) citam os benzotiazóis e seus derivados ditioaminas, além dos monossulfetos e dissulfetos de tetralquiltiurans como aceleradores ou agentes de vulcanização fundamentais na indústria da borracha. Uma vez que os compostos mencionados são derivados de dialquilaminas, pirrolidina, piperidina ou morfolina, MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968) também propuseram compostos derivados de aminas cíclicas cobrindo uma faixa de anéis desde a hexametilenoimina até a octametilenoimina, incluindo o composto cíclico altamente tensionado 3-azabicyclo[3.2.2]nonano, para serem empregados aceleradores.

Desta forma, o objetivo deste manuscrito é utilizar a modelagem molecular como uma ferramenta de análise preditiva do comportamento das espécies químicas

sintetizadas por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968). Além disso, baseado nos experimentos dos autores em composições de borracha natural, também confrontar as estimativas teóricas com os dados experimentais encontrados. Tal procedimento é ancorado em pesquisas recentes nas quais a modelagem molecular mostrou contribuição valiosa 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; MARTINS, 2021), e na análise da vulcanização com aceleradores do tipo sulfenamidas (DA COSTA e RAMOS, 2021).

## 2 EXPERIMENTAL

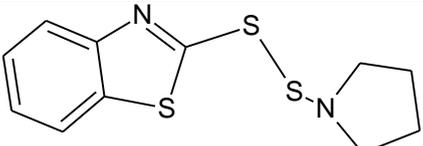
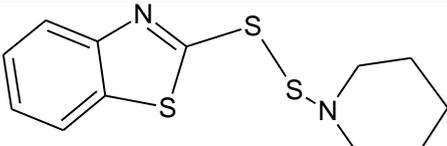
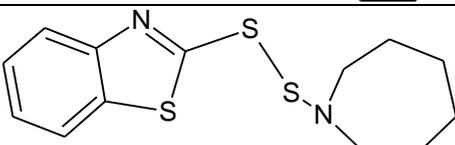
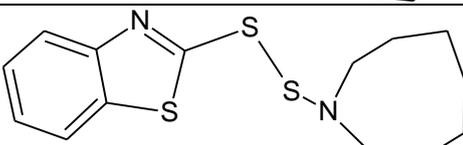
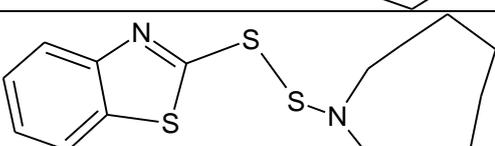
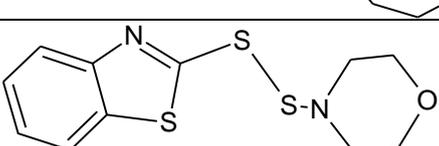
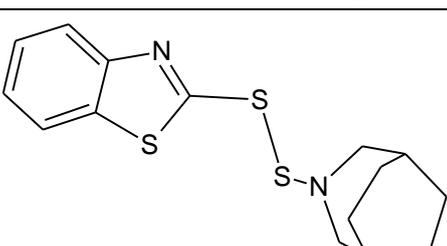
A fim de se obter a análise conformacional das moléculas e o estado de mínima energia, o programa HyperChem 7.0<sup>TM</sup> foi utilizado. As diretrizes escolhidas para a modelagem molecular foram: método semiempírico AM1; carga total igual a 0 e multiplicidade de spin igual a 2; pareamento de spin pelo método RHF; limite de convergência de  $10^{-4}$  e 1.000 ciclos para o limite de interações. Além disso, o algoritmo de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) foi escolhido para as interações com um RMS de  $10^{-4}$  kcal/Å.mol.

Após a análise conformacional e a minimização da energia da molécula, diferentes 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) e MARTINS (2021). Dados termodinâmicos como, por exemplo, a entalpia-padrão de formação ( $\Delta H_f^\circ$ ), a entropia-padrão de formação ( $\Delta S_f^\circ$ ) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G_f^\circ$ ), em 298 K também foram estimados e considerados.

MORITA et al.<sup>a</sup> (1968) sintetizaram os 2-(iminoditio)benzotiazóis a partir da reação do 2,2'-ditiobis(benzotiazol) com a ditioamina apropriada em refluxo com álcool isopropílico. A estrutura dos aceleradores sintetizados encontra-se na Tabela 1, assim como o respectivo nome da espécie química e a abreviação adotada. Os dados experimentais obtidos por MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) dizem respeito a: (i) composições de borracha natural (*smoked sheet*) contendo negro de fumo (HAF), em ausência de enxofre elementar, e com uma base equimolar de 12 mmhr (milimols por cem partes de borracha) para as diferentes espécies; e, (ii) composições de borracha natural (*smoked sheet*) contendo negro de fumo (HAF) e enxofre, além de 0,5 phr (partes por cem partes de borracha) dos diferentes aceleradores. Óxido de zinco, ácido esteárico e óleo de

processamento foram os demais aditivos presentes em todas as composições de NR. A vulcanização foi conduzida em 144°C.

Tabela 1: Aceleradores do tipo sulfenâmidas

Estrutura química	Nomenclatura da espécie*	Abreviação
	2-(pirrolidin-1-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	PirBz
	2-(piperidin-1-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	PipBz
	2-(azepan-1-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	AzeBz
	2-(azocan-1-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	AzoBz
	2-(azonan-1-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	AzonBz
	2-(morfolin-4-ildissulfanil)-1,3-benzotiazol	MorBz
	2-[(1s,5s)-3-azabicyclo[3.2.2]non-3-ildissulfanil]-1,3-benzotiazol	AzaBz

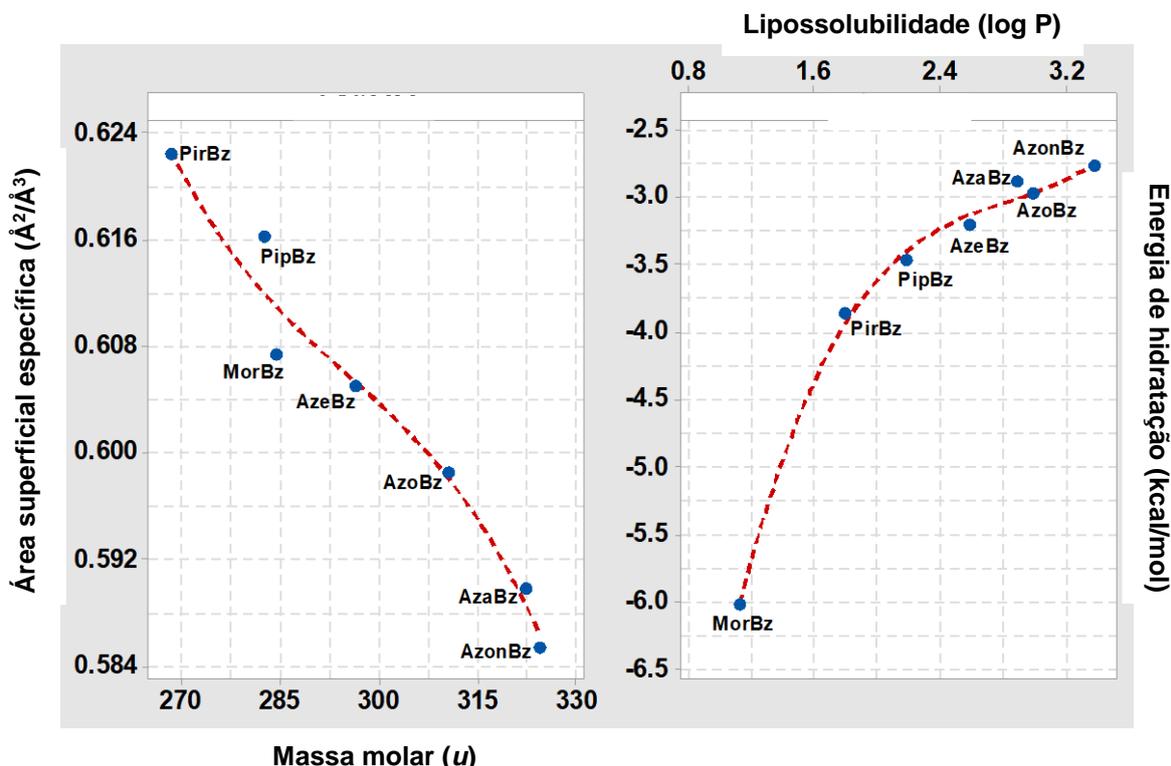
\*Nomenclatura segundo a versão gratuita do programa ACD/ChemSketch.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 COMPARAÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES QUÍMICAS

Na Figura 1 são exibidos os primeiros parâmetros gerados pela modelagem molecular das espécies químicas, cujas estruturas foram desenhadas na Tabela 1. Dados correlacionados de área superficial específica e massa molar, e lipossolubilidade e energia de hidratação foram plotados.

Figura 1: Dados estimados para a área superficial específica, lipossolubilidade e energia de hidratação das diferentes sulfenamidas cíclicas sintetizadas e empregadas por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968)



A área superficial específica ( $A_{\text{seps}}$ ) mantém correlação direta com propriedades físicas fundamentais como o tamanho de partículas, a energia de superfície e a uniformidade/porosidade do material. Embora os valores na Figura 1 sejam o resultado hipotético da razão simples entre a área e o volume das moléculas estudadas, tal propriedade pode influenciar significativamente o desempenho e a processabilidade dos aceleradores orgânicos. Assim, o que a Figura 1 ressalta é que há uma diminuição gradual e não-linear do parâmetro com o aumento da massa molar, sendo o máximo atingido para o acelerador PirBz, o qual possui, aproximadamente,  $0,622 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ . Em contrapartida, o acelerador AzonBz, embora disponha da maior massa molar ( $342,52 u$ ), é o que apresenta a menor  $A_{\text{seps}}$  com  $0,585 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ . Considerando os aspectos que influenciam a cinética química (dinâmica química), ATKINS et al. (2018) 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. Por consequência, restringindo a discussão apenas aos valores de  $A_{\text{seps}}$ , o acelerador PirBz poderia ser considerado o mais promissor para o curso da vulcanização. Os demais aceleradores apresentam valores de área superficial situados entre  $0,61$  e  $0,59 \text{ \AA}^2/\text{\AA}^3$ .

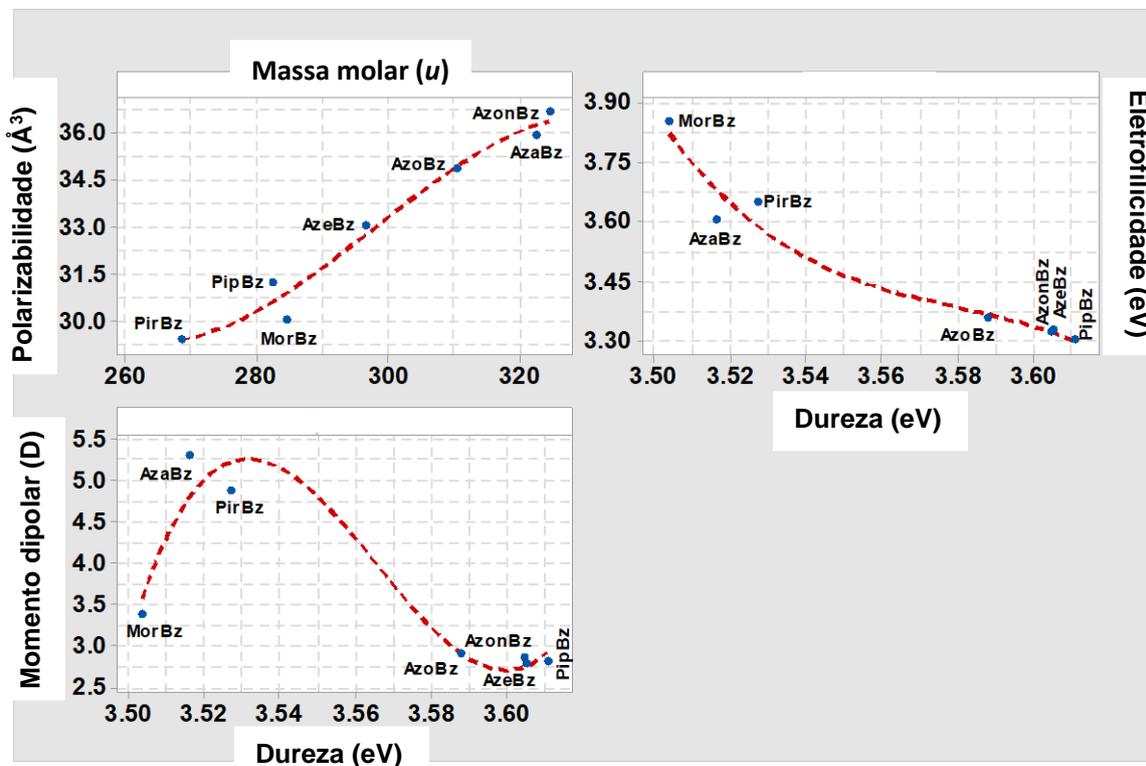
A lipossolubilidade pode ser estimada pelo log do coeficiente de partição ( $\log P$ ), o qual é determinado através da partição de um composto entre dois líquidos imiscíveis, sendo uma fase orgânica (*n*-octanol) e uma fase aquosa em um pH onde as moléculas encontram-se na forma neutra. Se  $\log P = 0$ , 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). Através da Figura 1 pode ser verificado que todas as espécies apresentam  $\log P > 0$ , ou seja, todas as sulfenamidas cíclicas investigadas possuem maior afinidade pela fase orgânica. No entanto, MorBz, derivada da morfolina, é o acelerador com menor lipossolubilidade ( $\log P = 1,12$ ). Paralelamente, AzonBz, derivado do azonano, é a espécie com maior  $\log P$  com cerca de 3,37. Se for considerado o caráter essencialmente apolar da matriz elastomérica de borracha natural, é razoável admitir que AzonBz seria favorecido em sua solubilidade no meio.

A variação de entalpia associada ao processo de hidratação chama-se calor de hidratação,  $\Delta H_{\text{hidr}}$  (o calor de hidratação é uma quantidade negativa para cátions e ânions). Aplicando a lei de Hess, é possível considerar o calor de solução ou entalpia de solução ( $\Delta H_{\text{sol}}$ ) (calor liberado ou absorvido quando certa quantidade de soluto se dissolve em certa quantidade de solvente) como a soma de duas quantidades relacionadas, a energia reticular ( $U_r$ ) (energia necessária para separar os íons de 1 mol de um composto iônico sólido em íons em fase gasosa) e o calor de hidratação:  $\Delta H_{\text{sol}} = U_r + \Delta H_{\text{hidr}}$  (CHANG e GOLDSBY, 2013). Pela Figura 1, todas as espécies químicas revelam uma energia de hidratação de caráter exotérmico e o acelerador MorBz destaca-se dos demais com um valor de -6,03 kcal/mol. Os demais compostos exibem valores menos exotérmicos, superiores a -4,0 kcal/mol, sendo que AzonBz é o acelerador com  $\Delta H_{\text{hidr}}$  mais elevado – cerca de -2,78 kcal/mol. Embora a correlação seja não-linear entre  $\log P$  e  $\Delta H_{\text{hidr}}$ , conforme visualizado pela linha tracejada em vermelho na Figura 1, os dados teóricos refletem a influência direta das estruturas químicas no comportamento dos diferentes aceleradores.

Na Figura 2 os demais parâmetros teóricos estimados para as estruturas químicas dos diferentes aceleradores são apresentados. Correlações entre a polarizabilidade e a

massa molar, a eletrofilicidade e a dureza, e entre o momento dipolar e a dureza são expostas.

Figura 2: Dados estimados para a polarizabilidade, a eletrofilicidade, o momento dipolar e a dureza das diferentes sulfenamidas cíclicas sintetizadas e empregadas por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968)



O conceito de polarizabilidade ( $\alpha$ ), segundo SHRIVER e ATKINS (2003), reflete a habilidade de um átomo 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. CHANG e GOLDSBY (2013) reportam 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. Consequentemente, a Figura 2 demonstra a tendência esperada entre o aumento de massa molar e o aumento da polarizabilidade das espécies químicas. Os aceleradores de maior massa como, por exemplo, AzonBz e AzaBz, são

também os que exibem os maiores valores de  $\alpha$ . Como um argumento a mais para reafirmar tal observação, o composto PirBz, cuja massa molar de 268,41  $u$  foi a menor dentre as espécies, foi também aquele de menor polarizabilidade com 29,35  $\text{\AA}^3$ .

De acordo com SOLOMONS e FRYHLE (2005), a teoria ácido-base de G. N. Lewis define os ácidos como receptores de par de elétrons, enquanto as bases como espécies doadoras de par de elétrons. Além disso, os eletrófilos, moléculas ou íons que podem receber um par de elétrons, são ácidos de Lewis. Por sua vez, os nucleófilos, moléculas ou íons que podem fornecer um par de elétrons, são bases de Lewis. As eletrofilicidades ( $\omega$ ) das diferentes sulfenamidas foram estimadas pelos cálculos de modelagem molecular e podem ser visualizadas na Figura 2. Destaca-se o composto MorBz com um valor de  $\omega$  próximo de 3,85 eV, o que o caracteriza como a sulfenamida de caráter mais ácido dentre as sintetizadas por MORITA et al.<sup>a</sup> (1968). PirBz e AzaBz são espécies que surgem logo a seguir com  $\omega$  aproximados de 3,64 eV e 3,60 eV, respectivamente. Em contrapartida, as demais sulfenamidas exibem uma natureza mais básica dispondo de valores de  $\omega$  abaixo de 3,36 eV.

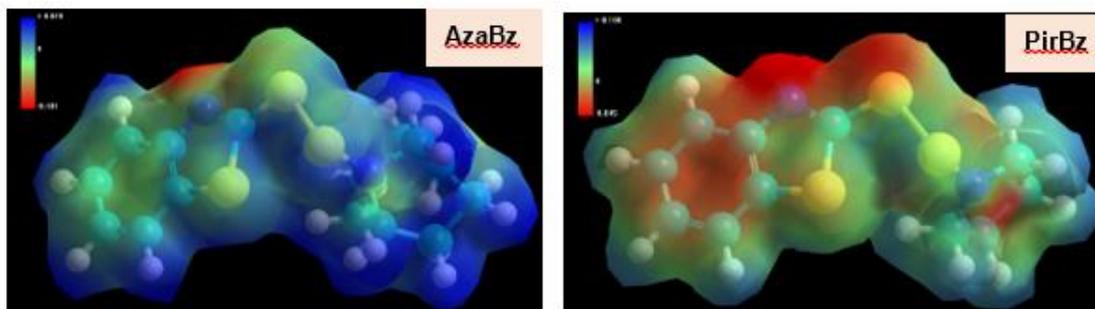
As energias do HOMO e do LUMO têm sido usadas há algumas décadas como índices de reatividade química e são comumente correlacionadas com outros índices, tais como: afinidade eletrônica e potencial de ionização. A diferença entre as energias dos orbitais HOMO-LUMO é chamada de GAP, sendo um importante 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 (HOUSECROFT e SHARPE, 2013; MIESSLER et al., 2014). O parâmetro dureza ( $\eta$ ) corresponde à metade do GAP e os valores estimados encontram-se na Figura 2. Os compostos PipBz, AzonBz e AzeBz são as sulfenamidas com os maiores valores de dureza, ainda que as diferenças entre os valores de  $\eta$  sejam inferiores a 1%. Desta maneira, considerando o exposto para o conceito do GAP, pode-se especular que tais espécies são as mais estáveis, ou seja, as menos reativas para a vulcanização. Em paralelo, MorBz surge como a espécie de menor dureza ( $\eta = 3,50$  eV) ou, em outras palavras, como a sulfenamida potencialmente mais reativa por dispor de menor GAP. Porém, ainda assim, a diferença percentual entre os valores de  $\eta$  de MorBz e PipBz não atinge os 3%. É interessante frisar a correlação não-linear entre a eletrofilicidade e a dureza, onde as espécies mais eletrofílicas (mais ácidas) são também as de menor dureza, isto é, as mais reativas para a vulcanização.

A polaridade de uma ligação, isto é, o grau com que o par eletrônico é compartilhado, depende da diferença de eletronegatividade dos átomos ligados; quanto maior a diferença de eletronegatividade, mais polar é a ligação. A polaridade de moléculas pode ser medida observando seu comportamento em um campo elétrico. O momento dipolar ( $\mu$ ) corresponde à medida quantitativa da polaridade da molécula e é definido como o produto da grandeza de um dos centros de carga pela distância entre os centros (RUSSELL, 1994). Na Figura 2 pode ser observado que as espécies AzaBz e PirBz são as sulfenamidas com os maiores momentos de dipolo, sendo os valores de  $\mu$  próximos de 5,3 D e 4,9 D, respectivamente. Por sua vez, à exceção do MorBz cujo  $\mu$  é cerca de 3,4 D, todas as demais sulfenamidas possuem momentos de dipolo contidos na faixa de 2,78 D a 2,91 D. Desta maneira, segundo a modelagem molecular empregada, é possível deduzir que AzaBz e PirBz, as moléculas mais polares, terão, possivelmente, mais interação consigo mesmas do que propriamente com a matriz de NR, a qual é essencialmente apolar.

Um detalhe importante sobre a análise do momento dipolar das moléculas de AzaBz e PirBz é a natureza do mapa de potencial eletrostático (MEP) gerado para as estruturas químicas (Figura 3). Na superfície da molécula de AzaBz há essencialmente regiões de acúmulo de cargas positivas (tons em azul), a única região essencialmente para acúmulo das cargas negativas (tons em vermelho) diz respeito ao átomo de N na estrutura junto ao anel benzênico. A variação de cargas encontrada foi de -0,101 a +0,070.

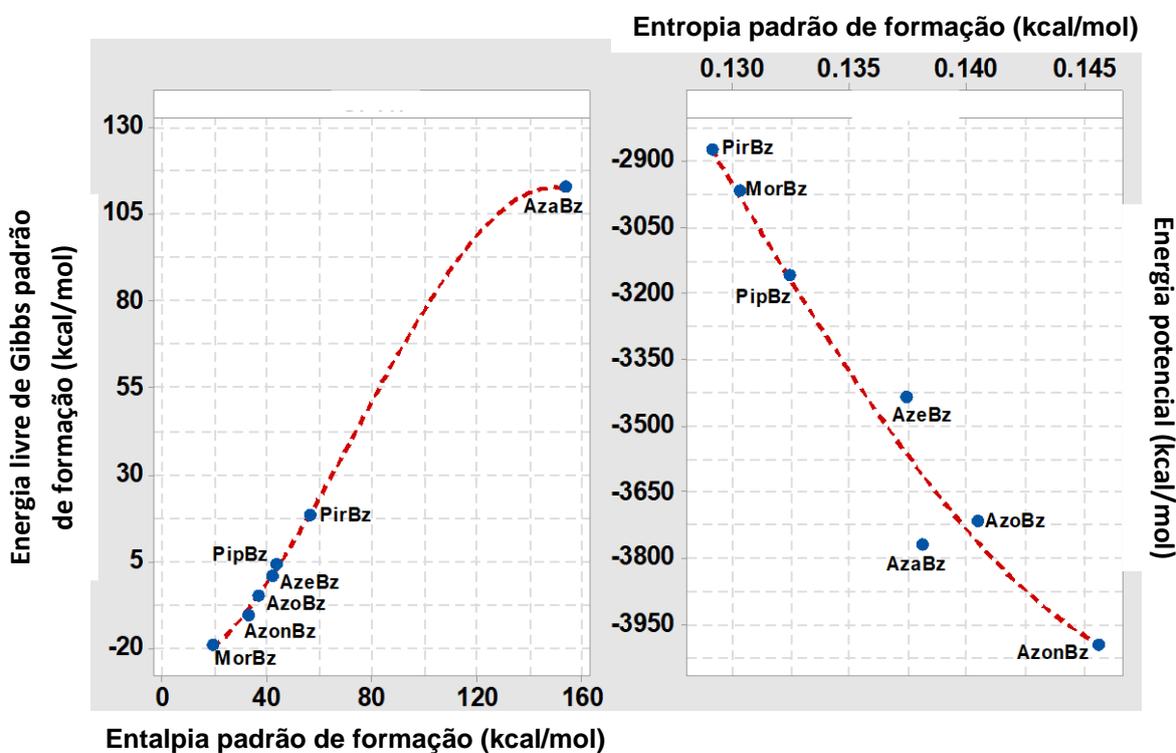
No que lhe diz respeito, a molécula de PirBz apresenta uma situação completamente oposta. Pela superfície da molécula distribuem-se várias regiões de concentração de carga negativa, ao passo que as regiões em azul são essencialmente restritas aos átomos de H dispostos pela estrutura. A variação de cargas encontrada foi de -0,108 a +0,045. Conseqüentemente, embora as espécies AzaBz e PirBz sejam as de maiores momentos de dipolo, os valores de  $\mu$  pronunciados são derivados de razões opostas como sugerem os MEP's ilustrados na Figura 3. Tal constatação seguramente irá se refletir no modo como cada sulfenamida interagirá com outras moléculas polares ou não, presentes na matriz elastomérica.

Figura 3: Mapas de potencial eletrostático (MEP's) para as sulfenamidas AzaBz e PirBz. Os tons em vermelho representam as regiões de acúmulo de carga negativa. Os tons em azul representam as regiões de acúmulo de carga positiva. Tons intermediários entre o vermelho e o azul indicam uma carga aproximando-se do zero



Na Figura 4 são exibidos os três parâmetros termodinâmicos estimados pela modelagem molecular para as diferentes sulfenamidas. A entalpia padrão de formação ( $\Delta H^\circ_f$ ), a entropia padrão de formação ( $\Delta S^\circ_f$ ) e a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G^\circ_f$ ) foram estimadas em 298 K, enquanto a energia potencial (U) foi calculada para a conformação mais estável da molécula em 0 K. Em todos os casos a simulação foi conduzida considerando-se as moléculas em fase gasosa e no vácuo.

Figura 4: Parâmetros termodinâmicos estimados para as diferentes sulfenamidas cíclicas sintetizadas e empregadas por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968)



A entalpia padrão de formação,  $\Delta H^{\circ}_f$ , é definida como a mudança de entalpia quando 1 mol de composto é formado a partir de seus elementos sob condições padrão. As condições padrão usuais são pressão de 101,35 kPa e 298 K (CHANG e GOLDSBY, 2013). Todas as espécies químicas apresentaram, de acordo com os cálculos teóricos da modelagem molecular, valores positivos de  $\Delta H^{\circ}_f$ , ou seja, reações de formação de caráter endotérmico. Na Figura 4 é possível destacar o elevado valor do  $\Delta H^{\circ}_f$  da sulfenamida AzaBz, cerca de +153,5 kcal/mol. O valor seguinte mais próximo é encontrado para a espécie PirBz, um  $\Delta H^{\circ}_f$  aproximado de +56,5 kcal/mol, ou seja, 63,2% inferior. Vale ainda pena ressaltar o composto MorBz, a sulfenamida com a mais baixa entalpia padrão de formação,  $\Delta H^{\circ}_f = +19,5$  kcal/mol.

A energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G^{\circ}_f$ ) 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. 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). Desta maneira, através da Figura 4, percebe-se que, à exceção de AzoBz, AzonBz e MorBz, todas as sulfenâmidas exibem valores positivos de  $\Delta G^{\circ}_f$  ou, em outras palavras, são compostos que tendem a se decompor. Faz-se notar também as sulfenâmidas AzaBz, com  $\Delta G^{\circ}_f = +112,7$  kcal/mol, e MorBz, com  $\Delta G^{\circ}_f = -19,3$  kcal/mol; a espécie mais endergônica e a espécie mais exergônica dentre as investigadas, respectivamente. Finalmente, na Figura 4 pode-se visualizar a existência de uma correlação não-linear crescente entre os valores de  $\Delta G^{\circ}_f$  e  $\Delta H^{\circ}_f$ . Assim, o aumento da endotermia da reação de formação das espécies é acompanhado pelo aumento da energia livre de Gibbs padrão de formação.

Os grupos ligados apenas por ligações  $\sigma$  (i.e., por uma ligação simples) podem sofrer rotação em torno daquela ligação, um em relação ao outro. Os arranjos moleculares temporários que resultam da rotação de grupos em torno das ligações em torno das ligações simples são denominados *conformações* de uma molécula. Cada estrutura possível é chamada de *confômero*. Uma análise das variações de energia associadas como uma molécula sofrendo rotação em torno das ligações simples é chamada de *análise*

*conformacional* (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). Na Figura 4, a energia potencial ( $U$ ) é apresentada para a conformação mais estável encontrada para as diferentes sulfenamidas. A espécie AzonBz, derivada do azonano, é que mais dispende energia para atingir o confôrmero mais estável com  $U = -3997,86$  kcal/mol. Em contrapartida, a sulfenamida PirBz, derivada da pirrolidina, é a espécie que exhibe o menor gasto de energia potencial com  $U = -2873,67$  kcal/mol. O maior dispêndio energético (valores mais negativos de  $U$ ) é acompanhado, de maneira quase linear, pelo aumento da entropia padrão de formação ( $\Delta S^\circ_f$ ) das sulfenamidas. Considerando que a entropia é descrita como a medida do espalhamento ou da dispersão da energia de um sistema entre as várias maneiras que o sistema pode utilizar para conter energia e que uma molécula apresenta estados de energia associados ao movimento translacional, rotacional e vibratório (CHANG e GOLDSBY, 2013), a análise das estruturas químicas das sulfenamidas na Tabela 1 corrobora os dados teóricos encontrados e exibidos na Figura 4.

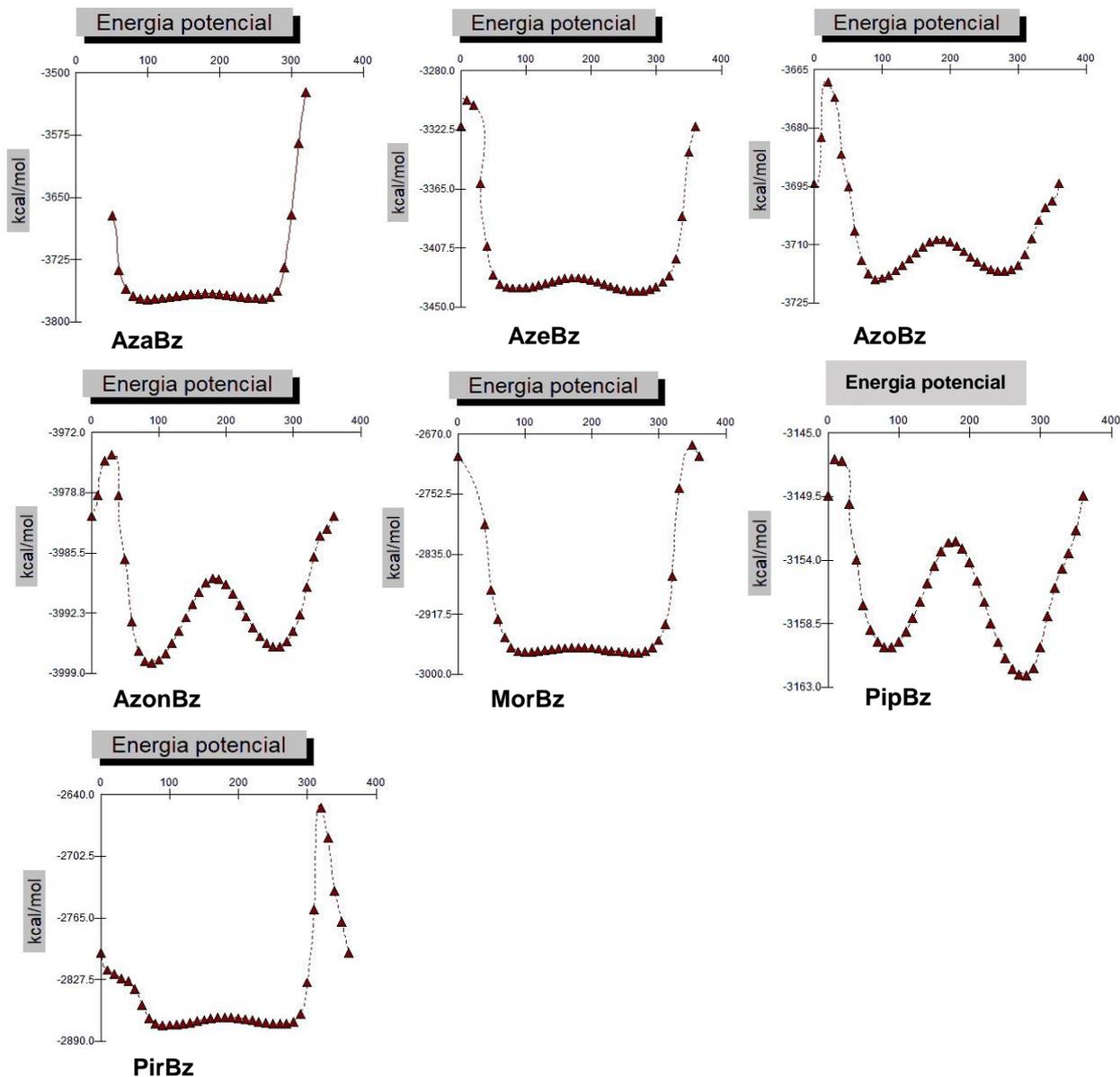
Na Figura 5, a análise conformacional das espécies é apresentada. Tal análise foi implementada utilizando a rotação do diedro -CSSN- no centro de cada molécula na faixa de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , em passos de  $10^\circ$ . As sulfenamidas AzaBz, AzeBz, MorBz e PirBz exibem praticamente o mesmo tipo de gráfico para a energia potencial em função da rotação do diedro -CSSN-, ou seja, na faixa de  $100^\circ$  a  $300^\circ$  de rotação essencialmente há pouca variação significativa no valor de  $U$ . As conformações mais restritas, as quais elevam de forma pronunciada os valores de  $U$ , são alcançadas nos extremos do gráfico, onde o ângulo situa-se entre  $0^\circ$  e  $100^\circ$  ou entre  $300^\circ$  e  $360^\circ$ .

Por sua vez, as espécies AzoBz (derivado do azocano), AzonBz (derivado do azonano) e PipBz (derivado da piperidina) demonstram similaridade em seus gráficos de variação de  $U$  com o ângulo do diedro -CSSN-. Na faixa de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , há a presença de dois vales, em outras palavras, dois poços de energia potencial, nos quais os valores de  $U$  são os mais negativos. Ao mesmo tempo, um pico de energia potencial surge próximo de  $200^\circ$  para a conformação mais eclipsada, ou seja, aquela onde o arranjo de átomos ou grupos de átomos na molécula impõe uma alta repulsão entre os pares de elétrons da ligação. Atinge-se a conformação menos estável da molécula e o valor menos negativo para  $U$ .

Particularmente, a espécie PipBz é a sulfenamida que mostra a presença de tais oscilações de forma mais pronunciada, ainda que o valor do  $\Delta S^\circ_f$  não esteja entre os maiores estimados pela modelagem molecular. Este fato pode estar relacionado a maior

movibilidade da estrutura cíclica do derivado da piperidina, ou seja, a capacidade de assumir um maior número de conformações em que as repulsões eletrônicas são minimizadas ou não conforme o diedro rotaciona.

Figura 5: Análise conformacional para as diferentes sulfenamidas cíclicas sintetizadas e empregadas por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968)

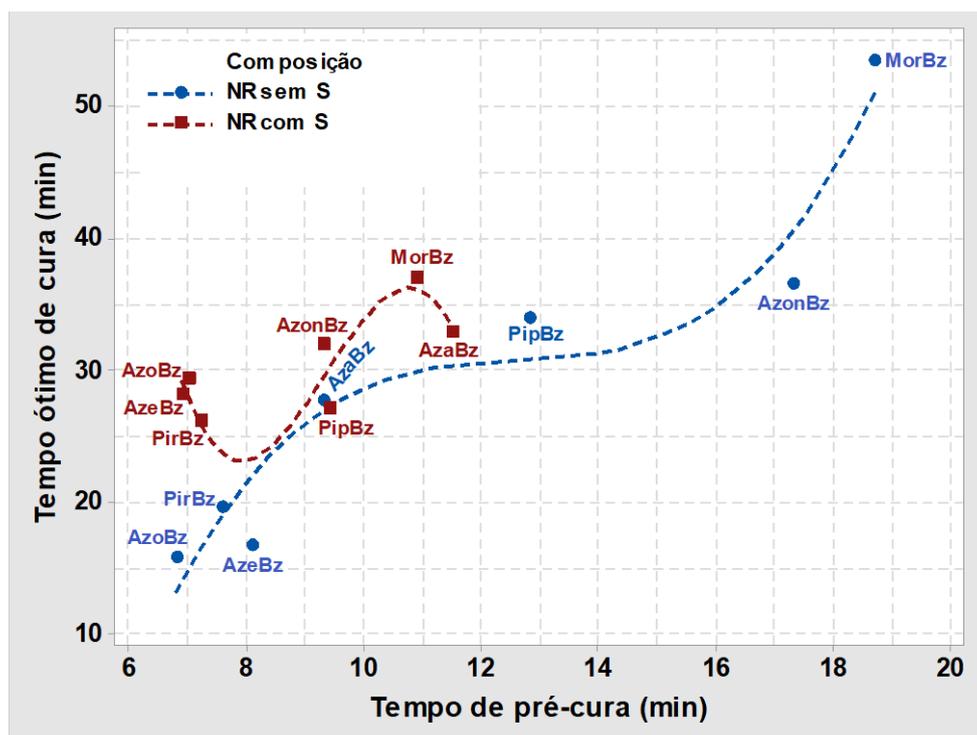


### 3.2 DESEMPENHO NA VULCANIZAÇÃO E CORRELAÇÃO COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS PELA MODELAGEM MOLECULAR

Na Figura 6 os dados experimentais obtidos por MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) foram plotados em gráfico. Os dados dizem respeito ao tempo de pré-cura ( $t_{s2}$ ) e ao tempo ótimo de cura ( $t_{95}$ ) das composições de borracha natural (NR, *smoked sheet*) contendo negro de fumo em ausência ou não de enxofre.

Nas composições em que o acelerador age como um doador de enxofre para a reação de vulcanização (linha tracejada em azul na Figura 6), os tempos de pré-cura e cura estendem-se para tempos acima de 12 minutos no caso de  $t_{s2}$  e acima de 30 minutos no caso do  $t_{95}$  quando as sulfenamidas PipBz, AzonBz e MorBz são empregadas. Em sentido oposto, AzoBz, AzeBz e PirBz são as espécies que permitem a obtenção dos vulcanizados com os menores tempos tanto em relação ao  $t_{s2}$  quanto em relação ao  $t_{95}$ . A adição de enxofre à composição (linha tracejada em vermelho na Figura 6) produz um efeito favorável, pois, de maneira geral, reduz as diferenças de desempenho entre as sulfenamidas. As espécies se aproximam quanto aos tempos necessários para o início da cura ( $t_{s2}$ ) e para que um grau satisfatório de reticulação seja alcançado ( $t_{95}$ ). Além disso, o acelerador MorBz, ainda que continue a ser o de mais elevado  $t_{95}$ , tem o  $t_{s2}$  reduzido em quase oito minutos em presença de enxofre.

Figura 6: Tempo de pré-cura ( $t_s$ ) e tempo ótimo de cura ( $t_{95}$ ) para as composições de borracha natural (NR) sem e com a presença de S, segundo os dados experimentais de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968)



A fim de buscar correlação entre os dados experimentais de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) e os dados teóricos discutidos nas seções anteriores, a técnica estatística denominada *regressão dos melhores subconjuntos* foi utilizada para comparar modelos de regressão diferentes que contém os subconjuntos de preditoras especificados. O programa Minitab<sup>®</sup> 18 seleciona os modelos com melhor ajuste que contém uma preditora, duas preditoras e assim por diante. Os modelos com melhor ajuste têm os maiores valores  $r^2$  (MINITAB, 2022).

O primeiro conjunto de dados teóricos que foi correlacionado com os tempos de pré-cura e os tempos ótimos de cura das composições, sem e com enxofre, continha a área superficial específica (A/V), a energia de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidr.}}$ ), a lipossolubilidade (log P), a polarizabilidade ( $\alpha$ ) e o momento dipolar ( $\mu$ ) das espécies. Por sua vez, em função da escassez de dados experimentais, os parâmetros de dureza ( $\eta$ ) e eletrofilicidade ( $\omega$ ) das espécies precisaram ser tomados como um conjunto em particular.

A tentativa de correlacionar os dados da vulcanização com os parâmetros termodinâmicos – a entropia padrão de formação ( $\Delta S^{\circ}_f$ ), a entalpia padrão de formação ( $\Delta H^{\circ}_f$ ), a energia livre de Gibbs padrão de formação ( $\Delta G^{\circ}_f$ ), além da energia potencial (U) – foi falha; ou seja, não foi possível a geração de modelos matemáticos estatisticamente satisfatórios. Provavelmente, as condições teóricas impostas para a modelagem molecular impedem uma conexão adequada entre os resultados e os experimentos.

A Tabela 2 sumariza os resultados da análise de regressão dos melhores subconjuntos. Para a seleção do melhor modelo, entre outros parâmetros estatísticos, foram analisados os valores de  $r^2$ , o qual representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo, e  $r^2$  (aj.), o qual é útil quando se deseja comparar modelos que têm diferentes números de preditores. Nas Figuras 7 e 8, as equações foram transformadas em gráficos de contorno para ilustrar a correlação entre os parâmetros experimentais e os parâmetros teóricos.

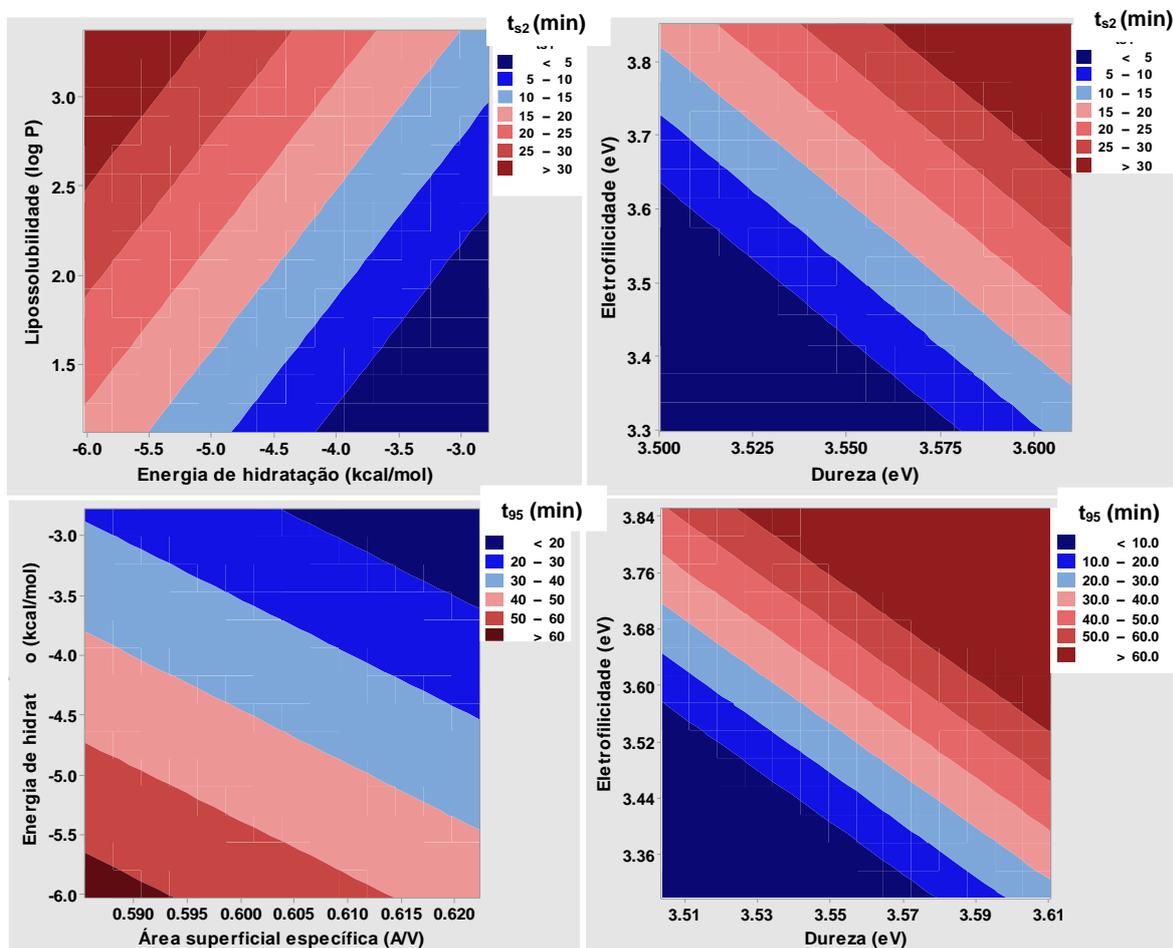
Tabela 2: Resultados da análise de regressão dos melhores subconjuntos para os parâmetros de vulcanização da borracha natural

Composição	Parâmetro	Dado teórico	$r^2$	$r^2$ (aj.)	Equação
NR sem enxofre	$t_{s2}$	$\Delta H_{\text{hidr.}}$ e log P	56,5%	34,7%	$-35,3 - 7,43 * \Delta H_{\text{hidr.}} + 8,30 * \log P$
	$t_{95}$	A/V e $\Delta H_{\text{hidr.}}$	67,2%	50,8%	$283 - 485 * A/V - 10,83 * \Delta H_{\text{hidr.}}$
	$t_{s2}$	$\eta$ e $\omega$	43,6%	15,4%	$-980 + 266 * \eta + 53,9 * \omega$
	$t_{95}$	$\eta$ e $\omega$	50,8%	26,2%	$-2340 + 525 * \eta + 142,8 * \omega$
	$t_{s2}$	log P e $\alpha$	62,0%	43,0%	$-22,3 - 4,96 * \log P + 1,308 * \alpha$

NR com enxofre	$t_{95}$	A/V e log P	99,1%	98,6%	$295,3 - 414,0 * A/V - 6,277 * \log P$
	$t_{s2}$	$\eta$	25,3%	10,3%	$81,0 - 20,2 * \eta$
	$t_{95}$	$\omega$	35,6%	22,7%	$-6,6 + 10,61 * \omega$

Pelos dados da Tabela 2, pode ser observado que somente no caso do  $t_{95}$  da composição de NR contendo enxofre um valor de  $r^2$  expressivo foi alcançado. Nas demais situações, o  $r^2$  manteve-se abaixo de 70% indicando uma correlação de natureza linear, sem o parâmetro de interação entre os preditores, com baixa adesão aos dados experimentais.

Figura 7: Gráficos de contorno para a composição de NR sem enxofre correlacionando os parâmetros teóricos com os dados experimentais de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968)



Nas composições de NR em ausência de enxofre, onde o acelerador precisa também ser um doador de enxofre, o tempo de pré-cura ( $t_{s2}$ ) apresentou maior dependência direta da energia de hidratação ( $\Delta H_{hidr.}$ ) e da lipossolubilidade ( $\log P$ ) das espécies, ainda que o  $r^2$  tenha sido de 56,5%. Em paralelo, a dureza ( $\eta$ ) e a eletrofilicidade ( $\omega$ ) também foram parâmetros que se correlacionaram ao  $t_{s2}$ , embora com um  $r^2$  mais

baixo e equivalente a 43,6%, o que evidenciou uma vez mais a dificuldade de adequar o experimental ao teórico de forma consistente.

Em princípio, espécies com maior  $\log P$  e maior exotermia quanto ao  $\Delta H_{\text{hidr}}$  devem propiciar um maior  $t_{s2}$ . Porém, uma vez que a correlação foi capaz de explicar pouco mais de 50% dos dados experimentais, inconsistências surgiram. Possivelmente a presença de negro de fumo na composição em quantidade expressiva tenha sido um fator limitante para uma interpretação mais adequada da efetiva ação de cada sulfenamida. É conhecido que as cargas influenciam a formação de ligações cruzadas e na investigação de MARTINS et al. (2002) foi verificado que a presença de negro de fumo diminuiu o tempo de pré-cura e o índice de velocidade de cura (CRI), além de ter aumentado o tempo de vulcanização, de composições de policloropreno.

De igual maneira, a rigor, pela equação de regressão, as espécies mais duras e eletrofílicas gerariam composições com maior  $t_{s2}$ . Uma premissa que, por exemplo, mostrou-se coerente quanto ao MorBz e sua eletrofilicidade (acidez da sulfenamida), mas que foi falha quanto à dureza estimada para o composto. Ainda assim, na Figura 7 se observa que o  $t_{s2}$  gerado por MorBz, considerando o valor de  $\eta$  e  $\omega$  calculados para a sulfenamida, corresponde aproximadamente a interface entre as regiões de 10 a 16 min (faixa em azul claro) e de 16 a 20 min (faixa em rosa claro) para o tempo de pré-cura. Este fato propicia um crédito ao modelo matemático, pois o  $t_{s2}$  encontrado nos experimentos de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) para o MorBz foi de 18,7 min na composição de NR sem enxofre.

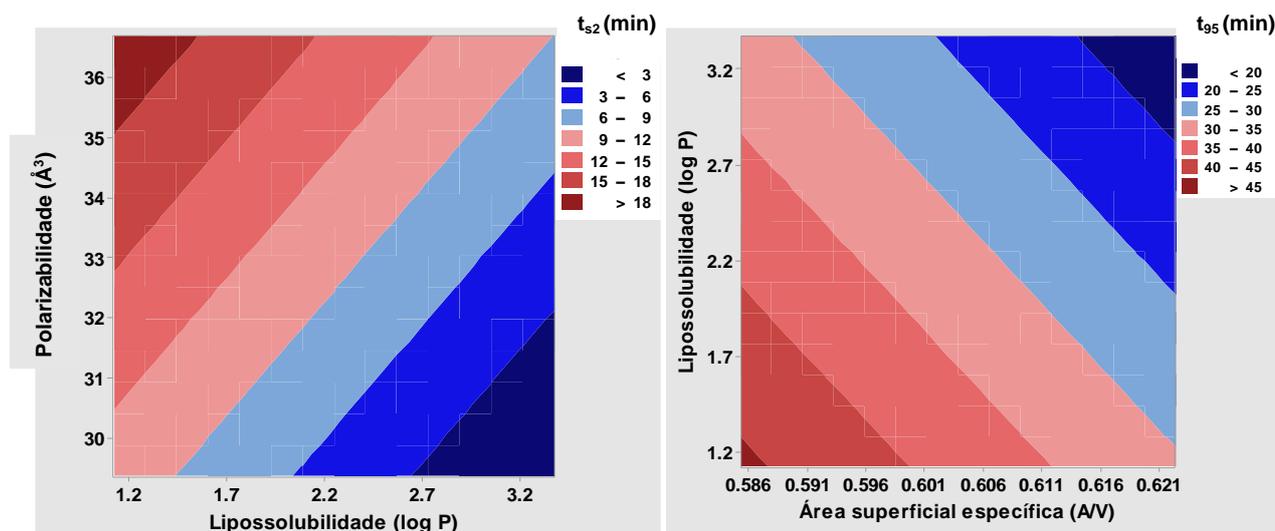
Nas composições de NR em ausência de enxofre, o tempo ótimo de cura ( $t_{90}$ ) apresentou uma dependência mais expressiva relacionada à área superficial específica ( $A/V$ ) e à energia de hidratação ( $\Delta H_{\text{hidr}}$ ) com um  $r^2$  de 67,2%. Para o outro subconjunto de parâmetros, a dureza ( $\eta$ ) e a eletrofilicidade ( $\omega$ ) revelaram uma correlação mais efetiva, apesar de  $r^2$  ter sido reduzido para 50,8%.

Para que um grau satisfatório de ligações cruzadas seja atingindo em menor intervalo de tempo nas composições de NR sem enxofre, a equação de regressão determina que as espécies possuam os maiores valores de  $A/V$  e  $\Delta H_{\text{hidr}}$ , ou seja, menos exotérmica a energia de hidratação associada. De igual maneira, as sulfenâmidas também devem exibir valores de  $\eta$  e  $\omega$  reduzidos (regiões em azul na Figura 7) para que um  $t_{90}$  baixo seja alcançado. Observando os dados experimentais e as previsões teóricas, novamente foram notadas inconsistências, pois conforme comentando  $r^2 < 70\%$ . Contudo,

cabe salientar que, por exemplo, MorBz, a espécie mais ácida (maior  $\omega$ ), e PirBz, a sulfenamida com maior A/V, asseguram a utilidade dos modelos de regressão corroborando parcialmente as previsões teóricas.

Nas composições de NR com enxofre, o primeiro subconjunto de parâmetros investigado exibiu modelos de regressão com valores de  $r^2$  mais robustos em termos de adequação aos dados experimentais. Em particular, o  $t_{90}$  relacionado aos parâmetros A/V e log P, cuja equação mostrou um coeficiente de correlação de 99,1%. Em oposição, o subconjunto representado pela dureza e a eletrofilicidade trouxe consigo pouca valia quanto ao caráter preditório tanto para  $t_{s2}$  quanto para  $t_{95}$ , pois conforme observado na Tabela 2 o  $r^2$  é inferior a 40%. A Figura 8 ilustra os gráficos de contorno gerados a partir das equações de regressão.

Figura 8: Gráficos de contorno para a composição de NR com enxofre correlacionando os parâmetros teóricos com os dados experimentais de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968)



Segundo o gráfico de contorno gerado pela equação de regressão, o tempo de pré-cura, em sistemas contendo enxofre, passa a depender fundamentalmente da polarizabilidade ( $\alpha$ ) e da lipossolubilidade (log P) das sulfenamidas investigadas. Em teoria, compostos mais solúveis na matriz elastomérica e de menor polarizabilidade tendem a produzir vulcanizados com menor  $t_{s2}$ . Utilizando o acelerador MorBz como exemplo, cujos valores teóricos de  $\alpha$  e log P são  $29,98 \text{\AA}^3$  e 1,12, respectivamente, observa-se que a faixa de  $t_{s2}$  estimada está compreendida entre 9 min e 12 min (faixa em rosa presente na Figura 8). O valor experimental da composição de NR determinado por MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) foi de 10,9 min. Assim, em sistemas onde o enxofre é de fato o

agente de vulcanização e o acelerador assume um papel coadjuvante, não apenas o curso das reações de vulcanização se modifica, conforme descrito de forma extensiva na literatura (IKEDA, 2014; KRUŽELÁK et al., 2016), mas também adquire uma melhor previsibilidade através da modelagem molecular.

A comparação entre o tempo ótimo de cura ( $t_{95}$ ) determinado experimentalmente e aquele estimado pelo ajuste dos parâmetros  $\log P$  e  $A/V$ , oriundos da modelagem molecular, encontra um respaldo ainda mais significativo com um  $r^2$  de 99,1%. Desta forma, em composições de NR contendo enxofre, o aumento da solubilidade acompanhado pelo aumento da área superficial específica seriam condições indispensáveis para que os aceleradores investigados procedam a reticulação da matriz elastomérica em menores  $t_{95}$ . Os dados de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968) correspondem as faixas em azul claro (de 26 min a 30 min) e em rosa claro (de 30 min a 36 min) presentes no gráfico de contorno de  $t_{90}$  na Figura 8. Portanto, a identificação de tais faixas servem para ratificar a adequação do modelo teórico, presente na Tabela 2, e os valores experimentais da Figura 6.

#### 4 CONCLUSÕES

A modelagem molecular foi aplicada aos compostos sintetizados por MORITA et al.<sup>a,b</sup> (1968) confrontando os dados experimentais com os dados teóricos em busca de modelos de previsão. A presença de negro de fumo nas composições de borracha natural foi por certo um fator de interferência significativa impedindo que correlações com valores de  $r^2$  elevados pudessem ser obtidos. Porém, as seguintes conclusões podem ser elencadas:

- Os dados termodinâmicos estimados pela modelagem molecular não apresentaram correlação significativa com os dados experimentais. Possivelmente as condições utilizadas na modelagem não sejam as mais adequadas aos sistemas em estudo;
- Nas composições de NR sem enxofre, o tempo de pré-cura parece depender da energia de hidratação, da lipossolubilidade, da dureza e da eletrofilicidade das sulfenamidas. Por sua vez, o tempo ótimo de cura também demonstra dependência similar, apenas trocando-se o parâmetro lipossolubilidade pela área superficial específica; e,

- Nas composições de NR com enxofre, modelos mais robustos de regressão foram encontrados. Contudo, tanto o tempo de pré-cura quanto o tempo ótimo de cura exibem uma dependência restrita aos parâmetros lipossolubilidade, polarizabilidade e área superficial específica.

Na investigação de MORITA et al.<sup>b</sup> (1968), os autores apontam que as diferenças de basicidade não seriam capazes de explicar sozinhas as diferenças nas taxas de cura dos vulcanizados. Eles sugerem que a estabilidade térmica e fatores de impedimento estérico de grupamentos volumosos e rígidos, onde os átomos de N estariam blindados, contribuiriam para as menores taxas de cura.

Assim sendo, a despeito da presença de carga de negro de fumo e da influência da mesma na vulcanização, a análise conformacional aqui implementada associada as correlações determinadas pela regressão dos melhores subconjuntos aproximam a simulação teórica da modelagem computacional e a experimentação, o que valida o procedimento para o estudo da vulcanização de elastômeros.

### **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<sup>ed</sup>, 2018.
- CHANG, R., GOLDSBY, K. A. Química. AMGH Editora Ltda, 11<sup>ed</sup>, 2013.
- 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.
- DA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. Vulcanização, aceleradores e modelagem molecular – Sulfenamidas. Brazilian Journal of Development 2021; 07(08): 85521-85541.
- 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.
- HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. Química Inorgânica. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 4<sup>ed</sup>, v.1, 2013.
- IKEDA, Y. Understanding network control by vulcanization for sulfur cross-linked natural rubber (NR), In: Chemistry, manufacture and applications of natural rubber. Woodhead Publishing Journal, Chapter 4, p.119-134, 2014.
- KOENING, 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.
- MARTINS, A. F., NAPOLITANO, B. A., VISCONTE, L. L. Y., NUNES, R. C. R., FURTADO, A. M. Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de policloropreno com negro de fumo. Polímeros 2002; 12(3): 147-152.
- MARTINS, C. D. Modelagem molecular aplicada à vulcanização. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto Politécnico (IPRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Nova Friburgo, RJ, 2021.
- MISSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. Química Inorgânica. Pearson Education do Brasil, 5<sup>ed</sup>, 2014.
- MINITAB – Endereço eletrônico: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/best-subsets-regression/before-you-start/overview/>. Consulta em abril de 2022.

<sup>a</sup>MORITA, E., D'AMICO, J. J., YOUNG, E. J. Rubber chemicals from cyclic amines. I. Preparation of dithioamines, derivatives of dithiocarbamates and thiazolethiols, and related compounds. *Rubber Chemistry and Technology* 1968; 41(3): 704-720.

<sup>b</sup>MORITA, E., D'AMICO, J. J., YOUNG, E. J. Rubber chemicals from cyclic amines. II. Dithioamines and sulfenamides as accelerators and curing systems. *Rubber Chemistry and Technology* 1968; 41(3): 721-735.

MORTON, M. *Rubber Technology*. Kluwer Academic Publishers, 3<sup>ed</sup>, 1999.

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](http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI0763-1/Modulo_20_1.pdf).

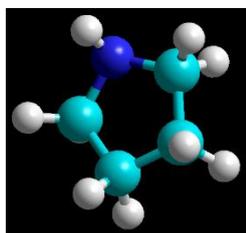
RUSSELL, J. B. *Química Geral*. Pearson Universidades, 2<sup>ed</sup>, v.1, 1994.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, Bookman Companhia Editora, 3<sup>ed</sup>, 2003.

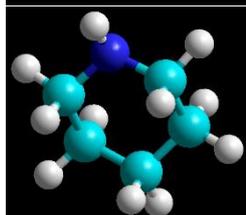
SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. LTC Editora, 8<sup>ed</sup>, v.1, 2005.

## ANEXO

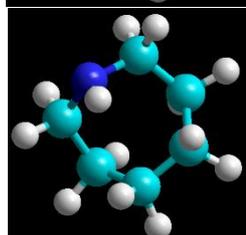
## Estruturas cíclicas para as aminas geradoras das sulfenamidas



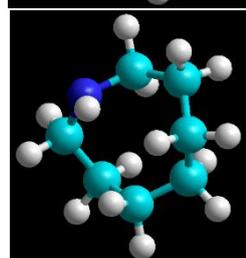
Pirrolidina (Azaciclopentana)



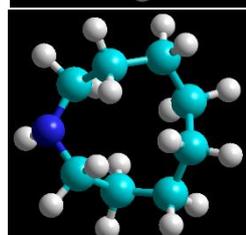
Piperidina (Azaciclohexana)



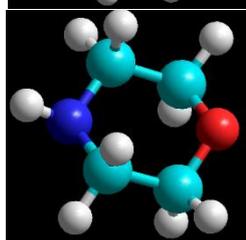
Azepano (Hexaidroazepina; Hexametilenoimina)



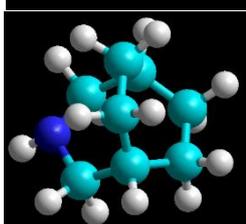
Azocano (Azaciclooctano; Heptametilenoimina)



Azonano (Octametilenoimina)



Morfolina



(1s,5s)-3-azabicyclo[3.2.2]nonano