RICARDO VAGNER LUIZ

Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a partir de aminoálcoois e posterior avaliação de sua aplicação como inibidor de corrosão de aço carbono AISI 1020 em fluidos de corte semissintéticos

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre Profissional em Tecnologia em Química

Orientador: Prof. Dr. João Valdir Comassetto

São Paulo

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Programa de Pós-Graduação em Mestrado Profissional em Tecnologia em
Química e Bioquímica**

RICARDO VAGNER LUIZ

**Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a
partir de aminoálcoois e posterior avaliação de sua
aplicação como inibidor de corrosão de aço carbono
AISI 1020 em fluidos de corte semissintéticos**

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
17/08/2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Luiz, Ricardo Vagner
L953s Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a partir
de aminoálcoois e posterior avaliação de sua aplicação como inibidor
de corrosão de aço carbono AISI 1020 em fluidos de corte semissintéticos /
Ricardo Vagner Luiz . -- São Paulo , 2015.
256p.

Dissertação (mestrado profissional) – Instituto de Química
da Universidade de São Paulo. Pós-Graduação “Tecnologia em
Química e Bioquímica”
Orientador: Comasseto, João Valdir

1. Amida 2. Corrosão : Resistência de materiais 3. Lipase
I. T. II. Comasseto, João Valdir, orientador.

547.02 CDD

Dedico este trabalho à minha família e todos
aqueles que acreditaram na minha capacidade
e me ajudaram a realizar este sonho.

Muito Obrigado!

AGRADECIMENTOS

À minha família, namorada e amigos, pelo apoio e paciência durante este período difícil, cheio de obstáculos e desafios.

À Bruna “Okuki”, por todo carinho, compreensão, conselhos, broncas e por me apoiar em todos os momentos, principalmente naqueles que quase me fizeram desistir do meu sonho. Muito obrigado!

Aos Professores Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira e Dra. Denise Petri, pela excelente iniciativa em criar este curso de Mestrado Profissional, possibilitando o desenvolvimento de vários talentos escondidos no universo da Indústria Química.

À Professora Dra. Liliana Marzorati, por todos os ensinamentos durante o período de minha Graduação e por ter me auxiliado na escolha do projeto de Mestrado.

Ao Professor Dr. João Valdir Comasseto, pelos valiosos ensinamentos em Química Orgânica, paciência e orientação minuciosa.

Ao Professor Dr. Alcindo Aparecido dos Santos, por disponibilizar toda infraestrutura de seu laboratório ao desenvolvimento deste trabalho, além de auxiliar-me no desenvolvimento dos experimentos.

Ao Mestre Marcos Pinatto, pela amizade e toda ajuda durante a síntese e caracterizações dos compostos estudados neste trabalho.

Ao Mestre Marcos Archilla, pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Professor Dr. Roberto Torresi e ao Dr. Vinícius Gonçalves, por disponibilizarem o Potenciostato utilizado nos ensaios eletroquímicos.

À Professora Dra. Silvia Agostinho, pela valiosa contribuição técnica aos ensaios de polarização.

Ao Fábio Zanetti e Dr. Abel de Oliveira (DOW), por permitirem que eu fizesse parte deste programa de Mestrado Profissional.

À Thais Fulgeri, por toda ajuda durante a formulação e análise dos fluidos de corte. Agradeço por contar com sua amizade. Valeu Vicentão!

Ao Fernando Mesquita, pelo auxílio e orientação durante os testes microbiológicos.

À Cecília Hausmann, por ajudar-me a recuperar os arquivos que perdi no assalto. Valeu Ceci!

Aos técnicos/amigos do laboratório de P&D da DOW, que contribuíram de alguma maneira para que este projeto fosse concluído. Muito obrigado: Saymon Licciardi, Thiago Faria, José Maia Monteiro, Rodolfo Nogueira e Jackeline Silva. Valeu!

*Throughout the centuries there were men who
took first steps down new roads armed with
nothing but their own vision.*

Ayn Rand

RESUMO

Luiz, R. V. **Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a partir de aminoálcoois e posterior avaliação de sua aplicação como inibidor de corrosão de aço carbono AISI 1020 em fluidos de corte semissintéticos.** 2015. 256 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A DOW é uma empresa que busca continuamente por alternativas para agregar maior valor aos seus produtos através da avaliação das tendências apresentadas pela indústria química. Dentro desta dinâmica, identificou-se uma grande necessidade do mercado de fluidos de corte por inibidores de corrosão mais eficientes e adequados às novas questões regulatórias. Desta avaliação surgiu o tema deste Mestrado Profissional, no qual se estudou a síntese e aplicação de alcanolamidas em fluidos de corte como inibidores de corrosão. Optou-se pela síntese enzimática na ausência de solventes orgânicos por se tratar de uma nova tecnologia à DOW e estar alinhada aos preceitos de sustentabilidades promovidos pela empresa. A escolha pela avaliação das alcanolamidas surgiu de um estudo realizado pela companhia sobre novas tecnologias utilizadas neste segmento e a possibilidade de aplicação destes compostos em outros mercados de atuação da empresa. Foram sintetizadas quatro alcanolamidas, RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD, obtidas respectivamente da reação entre o ácido ricinoléico e os aminoálcoois: 2-hidroxietilamina, 1-amino-2-propanol, bis-(2-hidroxipropil)amina e 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. O catalisador Novozym 435 (lipase) foi utilizado em todas as sínteses, e estas realizadas de acordo com um planejamento fatorial completo 2^3 . Os produtos sintetizados foram caracterizados por RMN ^{13}C , ^1H e dept 135, Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Massas. O rendimento das reações foi mensurado através da técnica de HPLC. Com base nos resultados obtidos foi possível, através do planejamento fatorial, determinar as condições reacionais nas quais o rendimento é maximizado ($T = 80^\circ\text{C}$; Catalisador = 15 mol/g de ácido ricinoléico; rotação = 600 rpm). A única desvantagem deste processo de síntese foi o custo inerente ao catalisador utilizado. Após o término do planejamento fatorial foram formulados oito fluidos de corte semissintéticos com as alcanolamidas sintetizadas e dois fluidos com o inibidor convencionalmente utilizado. Após verificar a estabilidade térmica destes fluidos, a eficiência à inibição da corrosão foi mensurada através da técnica de manchamento em ferro fundido. Os fluidos contendo as

alcanolamidas apresentaram melhor desempenho à inibição da corrosão, porém, não foi possível mensurar quantitativamente as diferenças observadas através desta técnica. Com isso, os compostos foram submetidos a ensaios de perda de massa e polarização potenciodinâmica em ácido clorídrico, além de microscopia atômica para avaliar o efeito dos inibidores na superfície metálica. Através destes estudos foi possível comprovar que os produtos RDIPA e RAEPD possuem maior eficiência à inibição da corrosão. O mecanismo de inibição destes compostos, determinado através de isothermas de Langmuir, ocorre por fisissorção. Após a comprovação das propriedades anticorrosivas dos compostos sintetizados, foram analisadas as seguintes propriedades dos fluidos produzidos: viscosidade, formação de espuma, ângulo de contato, desgaste Reichert, alcalinidade e contaminação microbiológica. Observou-se um aumento da viscosidade e formação de espuma do fluido concentrado. Entretanto, comprovou-se que não há impacto significativo destas propriedades durante a aplicação destes fluidos. As alcanolamidas impactaram positivamente no aumento da lubricidade e reserva alcalina dos fluidos, além de diminuir a taxa de corrosão e a susceptibilidade dos fluidos à contaminação microbiológica, e facilitar o tratamento do resíduo gerado no processo de usinagem devido a maior biodegradabilidade das alcanolamidas.

Palavras-chave: Alcanolamida. Aço Carbono. Catálise Enzimática. Lipase. Corrosão. Fluidos de Corte Semissintéticos.

ABSTRACT

Luiz, R. V. **Enzymatic synthesis and characterization of alkanolamides from amino alcohols and further evaluation of their corrosion inhibitor properties in carbon steel applied in semi-synthetic metalworking fluids.** 2015. 256 f. Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DOW is a company that continuously searches for alternatives to add greater value to their products through the assessment of trends presented by the chemical industry. Within this dynamic it was identified a great need for more efficient and suitable (to new regulatory issues) corrosion inhibitors applied in metalworking fluids. This Master Thesis came up from this evaluation, where it was studied the synthesis and application of alkanolamides in metalworking fluids as corrosion inhibitors. The enzymatic synthesis in the absence of organic solvents was the chosen production process of alkanolamides because it's a new technology to DOW and it's aligned with sustainable precepts promoted by the company. The choice for the evaluation of alkanolamides emerged from a study conducted by the company on new technologies applied in metalworking fluids and the possibility of application of these compounds in other markets. It was synthesized four alkanolamides, RMEA, RMIPA, RDIPA and RAEPD, respectively obtained from the reaction between ricinoleic acid and following amino alcohols: 2-hydroxyethylamine, 1-amino-2-propanol, bis(2-hydroxypropyl)amine and 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol. The Novozym 435 catalyst (lipase) was used for all syntheses, and these were carried out according to a full factorial design for three factors. The synthesized products were characterized by NMR ^{13}C , ^1H and dept 135, Infrared and Mass Spectroscopy. The yield of the reactions was measured by HPLC technique. Based on the results it was possible, through the factorial design, determine the reaction conditions in which the yield is maximized ($T = 80^\circ \text{C}$; Catalyst = 15 mol / g of ricinoleic acid; Speed = 600 rpm). The only disadvantage found of this synthesis process was the cost of the catalyst used. After the factorial design eight semi-synthetic metalworking fluids were formulated with the synthesized alkanolamides and two with the corrosion inhibitor conventionally used. After checking the thermal stability of these fluids, the corrosion inhibition efficiency was measured by staining technique of cast iron. Fluids containing alkanolamides performed better corrosion inhibition, however, was not possible to measure quantitatively the differences observed using this technique. Thus, the compounds were subjected to weight loss

and potentiodynamic polarization tests in hydrochloric acid, besides the atomic microscopy to evaluate the effect of the inhibitors on the metal surface. Through these studies it was possible to demonstrate that RDIPA and RAEPD products were more efficient at inhibiting corrosion. The mechanism of inhibition of these compounds, as determined by Langmuir isotherms, is by physisorption. After checking the anticorrosive properties of the synthesized compounds, the following properties were analyzed from the formulated fluids: viscosity, foaming, contact angle, Reichert friction, alkalinity and microbiological contamination. It was observed an increase in viscosity and foaming on the concentrated fluids. However, it was found that there is no significant impact of these properties during the application of these fluids. Alkanolamides enabled an increase in lubricity and alkalinity of the formulated fluids. Additionally they reduced the corrosion rate and the susceptibility of fluids to microbiological contamination, and would make easier the treatment of the waste generated in cutting process due to their higher biodegradability.

Keywords: Alkanolamide. Carbon Steel. Enzymatic Catalysis. Lipase. Corrosion. Semi-Synthetic Metalworking Fluids.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEPD	Aminoetilpropanodiol
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance
CC	Crevice Corrosion
DEA	Dietanolamina
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIPA	Diisopropanolamina
FAC	Flow Assisted Corrosion
EC	Erosion Corrosion
ESI	Electrospray Ionization
GC	Galvanostatic Corrosion
GPES	General Purpose Electrochemical System
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSD	Honest Significant Difference
IC	Inibidor Comercial
IGC	Intergranular Corrosion
IR	Infra-Red
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEA	Monoetanolamina
MIC	Microbially Influenced Corrosion
MIPA	Monoisopropanolamina
MS	Mass Spectrometry
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCC	Stress Corrosion Cracking
TEA	Trietanolamina
TIPA	Triisopropanolamina
VOC	Volatile Organic Compounds

LISTA DE SÍMBOLOS

u_{corr}	Taxa de corrosão
α	Fator de correção para mpy
W	Perda de massa
D	Densidade do corpo de prova
A	Área do corpo de prova
t	Tempo de exposição
EI	Eficiência da inibição à corrosão
w_0	Perda de massa sem o inibidor
w_{in}	Perda de massa com o inibidor
j	Densidade de corrente
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
E	Potencial aplicado
E_{corr}	Potencial de corrosão
β_a	Constante anódica de Tafel
β_c	Constante catódica de Tafel
E_{eq}	Eficiência da inibição a corrosão eletroquímica
$(j_{\text{corr}})_0$	Densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor de corrosão
$(j_{\text{corr}})_{\text{in}}$	Densidade de corrente de corrosão na presença do inibidor de corrosão
θ	Taxa de recobrimento
C	Concentração molar do inibidor de corrosão
K_{ads}	Constante de equilíbrio do processo de adsorção
R	Constante universal dos gases perfeitos
ΔG_{ads}^0	Energia livre envolvida no processo de adsorção
R_a	Rugosidade média
Q_T	Desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas
Q_R	Desvio padrão da previsão feita pelo modelo matemático
Q_f	Diferença entre o valor observado e o valor previsto
SQ_T	Soma quadrática em torno da média
SQ_R	Soma quadrática devido à regressão

SQ_r	Soma quadrática residual
R^2	Coeficiente de determinação
$F_{1, n-2}$	Distribuição com graus de liberdade 1 e n-2 das médias quadráticas da regressão e dos resíduos
MQ_R	Média quadrática devido à regressão
MQ_r	Média quadrática residual
Q	Constante de Tukey
r	Número de repetições de cada tratamento
A_n	Número de amina
$[HCl]$	Concentração molar do ácido clorídrico
V_{HCl}	Volume de ácido clorídrico
M_A	Massa de aminoálcool
F_m	Altura inicial da espuma formada
M	Altura total
L	Altura inicial do fluido
F_r	Altura da espuma residual
R_t	Altura da espuma residual total
B	Alcalinidade
m_f	Massa do fluido de corte
f	Fator de correção da concentração molar nominal
m_R	Massa de ácido ricinoléico
I_a	Índice de acidez do ácido ricinoléico
M_C	Massa de catalisador
MM_A	Massa molar média do ácido ricinoléico
R_f	Fator de retenção
R_s	Rendimento
T	Temperatura
Q	Quantidade de catalisador
w	Rotação
ufc	Unidade formadora de colônias
mpy	Milésimo de polegada por ano

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de Produção de Aminoálcoois derivados dos Óxidos de Etileno/Propileno e Nitropropano	27
Figura 2 – Interface entre ferramenta, peça e fluido de corte.....	30
Figura 3 – Desenvolvimento dos fluidos de corte	32
Figura 4 – Mercado brasileiro de lubrificantes industriais.....	34
Figura 5 – Mercado brasileiro de fluidos de corte.....	35
Figura 6 – Mecanismo de corrosão em superfície de ferro	37
Figura 7 – Mecanismo de corrosão em superfície de ferro	38
Figura 8 – Mecanismo de inibidores anódicos	39
Figura 9 – Mecanismo de ação do inibidor anódico: a – com inibidor; b – sem inibidor	39
Figura 10 – Nitrosamina (R_1 e $R_2 = C; H$).....	40
Figura 11 – Mecanismo de inibidores catódicos	40
Figura 12 – Inibidores de adsorção	42
Figura 13 – Estrutura principal das alcanolamidas e imidazolinás (R_1 e $R_2 = C; H$)	42
Figura 14 – Manchamento provocado pela corrosão de cavacos de ferro fundido	44
Figura 15 – Representação da curva de polarização potenciodinâmica com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel	46
Figura 16 – Isotermas de Langmuir de inibidores adsorvidos em superfície de aço carbono exposto à solução aquosa de HCl 1,0 mol/L a 30°C.....	49
Figura 17 – Microscopia de força atômica: imagens em 3D da superfície de aço exposto a solução aquosa de NaCl (3% em massa) saturada com CO ₂	50
Figura 18 – Desempenho versus número de carbonos	52
Figura 19 – Síntese de Alcanolamidas	53
Figura 20 – Diagrama geral da produção industrial de alcanolamidas (regulares e superamidas). 55	
Figura 21 – Reação de esterificação.....	55
Figura 22 – N-acilação de aminoálcoois promovida por óxido de magnésio em meio aquoso e orgânico.....	56
Figura 23 – Método conveniente de preparação de alcanolamidas.....	57
Figura 24 – Síntese de alcanolamida catalisada por lipase.....	59
Figura 25 – Lipases: conformações abertas e fechadas.....	61
Figura 26 – Mecanismo catalítico de lipases.....	62

Figura 27 – Atividade e Seletividade da enzima Novozym 435 na síntese alcanolamidas derivadas de etanolamina.....	63
Figura 28 – Atividade residual da enzima Novozym 435	64
Figura 29 – Novozym 435 imobilizada em resina acrílica.....	64
Figura 30 – Influência do tempo no rendimento da síntese da monoetanolamida a 30°C utilizando lipases	66
Figura 31 – Perda da atividade catalítica da Novozym 435 e CALB (2,5% massa) durante a reação entre o ácido oléico e a monoetanolamina durante o período de 16h.....	67
Figura 32 – Conversão do ácido láurico após 3 h de reação em função das seguintes condições reacionais: 10-36% (massa) de ácido láurico; 5% de Novozym 435; temperatura de 65-80°C; rotação 300-450 rpm; vácuo ($0,3 \times 10^5$ Pa).....	68
Figura 33 – Efeito da proporção entre a enzima e o óleo de palmiste no rendimento da monoetanolamida (t = 60 h; T = 30°C).....	69
Figura 34 – Representação gráfica da comparação de médias pelo método de Tukey	74
Figura 35 – Representação gráfica: Interseções em diferentes ângulos	74
Figura 36 – Representação da derivatização de aminas e amidas com t-BOC.....	75
Figura 37 – Reações de síntese das alcanolamidas RMEA (derivada do aminoálcool MEA), RMIPA (derivada do aminoálcool MIPA), RDIPA (derivada do aminoálcool DIPA) e RAEPD (derivada do aminoálcool AEPD)	79
Figura 38 – Sistema reacional utilizado nas sínteses (Ika Werke RT10 Power + sistema de vácuo)	80
Figura 39 – Sistema de filtração utilizado para separar o catalisador do produto final	81
Figura 40 – Equipamento Sepacore C-620 Buchi utilizado na purificação dos produtos obtidos .	81
Figura 41 – Coluna preparativa utilizada na purificação.....	82
Figura 42 – Equipamento Sepacore C-620 Buchi: Gráfico de Absorbância versus Tempo de Eluição/Número do tubo de ensaio.....	83
Figura 43 – Placa preparativa utilizada na purificação dos produtos RDIPA e RAEPD	84
Figura 44 – Sistema reacional utilizado na derivatização da RMEA com t-BOC	86
Figura 45 – Sistema reacional utilizado nas sínteses (Ika Werke RT10 Power).....	88
Figura 46 – Preparação para o teste de corrosão em ferro fundido	94
Figura 47 – Cupom de aço carbono AISI 1020	95
Figura 48 – Célula eletroquímica padrão contendo três eletrodos	96
Figura 49 – Eletrodo de Trabalho de aço carbono AISI 1020.....	96

Figura 50 – Microscópio de Força Atômica PicoSPM – Picoscan 2100 (STM scanner range: vertical 0,7 – 7,0 μm / horizontal 1,0 – 50 μm ; Pico AFM range: vertical 0,7 – 7 μm ; horizontal 1,0 – 30 μm)	97
Figura 51 – Equipamento Anton Parr SVM 3000 utilizado nas medidas de viscosidade e densidade	98
Figura 52 – Tubo Capilar e Banho Cinemático	99
Figura 53 – Liquidificador Oster utilizado no teste de formação de espuma.....	100
Figura 54 – Tensiômetro automático modelo OCA 15 EC da empresa Dataphysics.....	102
Figura 55 – Padrão de ângulo de contato ($120,00^\circ \pm 0.04^\circ$)	102
Figura 56 – Equipamento Reichert.....	103
Figura 57 – Alavanca de teste, corpo de prova e rolete de desgaste	104
Figura 58 – Microscópio Digital Dino Lite Pro e imagem da área de desgaste (escala: 1,0 mm; aumento de 45 vezes)	105
Figura 59 – Contagem de colônias em Placas de Petri.....	107
Figura 60 – Placas cromatográficas.....	112
Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, TMS) da amida RMEA derivatizada em CDCl_3	118
Figura 62 – RMEA derivatizada ($\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{N}$)	119
Figura 63 – Espectro de RMN de ^{13}C (500 MHz, TMS) da amida RMEA derivatizada em CDCl_3	119
Figura 64 – Curvas de calibração para os compostos RMEA e RMIPA.....	120
Figura 65 – Curvas de calibração para os compostos RDIPA e RAEPD	120
Figura 66 – Cromatograma do composto RMEA.....	121
Figura 67 – Cromatograma do composto RMIPA	121
Figura 68 – Cromatograma do composto RDIPA	122
Figura 69 – Cromatograma do composto RAEPD	122
Figura 70 – Cromatograma do Ácido Ricinoléico	122
Figura 71 – Comparação entre a eluição das alcanolamidas e o ácido ricinoléico em coluna cromatográfica C18 em fase reversa	123
Figura 72 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RMEA.....	126
Figura 73 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RMIPA.....	126
Figura 74 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RDIPA	127
Figura 75 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RAEPD	127
Figura 76 – Viscosidade Cinemática das misturas compostas por aminoálcoois e ácido ricinoléico	133

Figura 77 – Alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD (respectivamente)	133
Figura 78 – Migração do grupo acila na conversão do éster em amida	134
Figura 79 – Desnaturação da enzima promovida pelo aquecimento	135
Figura 80 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RMEA	137
Figura 81 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RMIPA	137
Figura 82 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RDIPA	138
Figura 83 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RAEPD	138
Figura 84 – Acompanhamento do rendimento reacional no tempo.....	140
Figura 85 – Custo de produção dos catalisadores a base de lipases imobilizadas em função da escala produtiva	142
Figura 86 – Fluidos de corte semissintéticos produzidos	143
Figura 87 – Formulações submetidas a 50°C por 60 dias.....	144
Figura 88 – Formulações submetidas a -7°C por três ciclos de 16h.....	145
Figura 89 – Formulações a 25°C após os três ciclos de 16h.....	145
Figura 90 – Formulações submetidas à diluição com 95% de água dura após 24 h	146
Figura 91 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: diluição 2%	147
Figura 92 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: diluição 1%	148
Figura 93 – Perda de massa em aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão	150
Figura 94 – Variação da eficiência dos inibidores de corrosão após expor os cupons de aço carbono AISI 1020 à solução de HCl 1,0 mol/L por 6 h a 60°C	152
Figura 95 – Primeira avaliação das eficiências médias pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	153
Figura 96 – Esquerda: curva de polarização de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ sem inibidor de corrosão; Direita: curva de estabilização do potencial de circuito aberto em função do tempo	156
Figura 97 - Curvas de polarização de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ na presença dos inibidores de corrosão a 660 ppm	157
Figura 98 - Variação da eficiência dos inibidores de corrosão após expor os cupons de aço carbono AISI 1020 à polarização potenciodinâmica em solução de HCl 1,0 mol/L.....	158

Figura 99 – Segunda avaliação das eficiências médias pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	159
Figura 100 – Isotermas de Langmuir de aço carbono AISI 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ na presença de diferentes concentrações de inibidores de corrosão	163
Figura 101 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono antes da polarização potenciodinâmica (amplitude = 3,0 V; velocidade = 2,9 linhas/s; ganho integral = 2,5%; ganho proporcional = 2,4%).....	165
Figura 102 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica (amplitude = 3,0 V; velocidade = 2,9 linhas/s; ganho integral = 2,5%; ganho proporcional = 2,4%).....	165
Figura 103 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica na presença de RDIPA (amplitude = 2,0 V; velocidade = 2,1 linhas/s; ganho integral = 1,0%; ganho proporcional = 0,9%)	166
Figura 104 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica na presença de RAEPD (amplitude = 2,0 V; velocidade = 1,9 linhas/s; ganho integral = 1,0%; ganho proporcional = 0,9%)	166
Figura 105 – Viscosidade cinemática dos fluidos de corte semissintéticos produzidos	168
Figura 106 – Viscosidade dos fluidos de corte diluídos em água desmineralizada a 5%	169
Figura 107 – Avaliação dos valores médios de F_m pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	170
Figura 108 – Avaliação dos valores médios de F_r pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	171
Figura 109 – Avaliação dos valores médios de F_m (água dura) pelo método de Tukey	172
Figura 110 – Avaliação dos valores médios de F_r (água dura) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%.....	173
Figura 111 – Mecanismo de ação do antiespumante Foam Master 111.....	174
Figura 112 – Avaliação dos valores médios de F_m (antiespumante) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	175
Figura 113 – Avaliação dos valores médios de F_r (antiespumante) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	175
Figura 114 – Ilustração do ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida homogênea.....	176
Figura 115 – Avaliação dos valores médios do ângulo de contato pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	177

Figura 116 – Avaliação dos valores médios da área de desgaste pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	180
Figura 117 – Avaliação dos valores médios das alcalinidades dos fluidos de corte diluídos em água a 5% pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%	181
Figura 118 - Formulações Referência B com reservas alcalinas distintas. O aumento da proporção de MIPA/TIPA > 10% causa instabilidade na formulação (referência B*)	182
Figura 119 – Contaminação das formulações Branco A e Branco B por fungos	186
Figura 120 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: formulações contaminadas por fungos	187
Figura 121 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: formulações contaminadas por bactérias	188
Figura 122 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k) e tempo de meia vida (dias) de aminoálcoois determinados por experimentos de demanda bioquímica de oxigênio (BOD)	189
Figura 123 – Reação de degradação de alcanolamidas e aminoálcoois catalisadas por enzimas existentes em fungos e bactérias	190
Figura 124 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RMEA em CDCl_3	207
Figura 125 – Correlação de deslocamentos químicos (ppm, TMS)	208
Figura 126 – Efeito de ressonância no carbono C3	209
Figura 127 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RMEA em CDCl_3	211
Figura 128 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RMEA	211
Figura 129 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RMIPA em CDCl_3	215
Figura 130 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RMIPA em CDCl_3	217
Figura 131 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RMIPA	218
Figura 132 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RDIPA em CDCl_3	222
Figura 133 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RDIPA em CDCl_3	225
Figura 134 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RDIPA	225
Figura 135 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RAEPD em CDCl_3	229
Figura 136 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RAEPD em CDCl_3	231
Figura 137 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RAEPD	232
Figura 138 – Espectro de massa do composto RMEA	234
Figura 139 – Espectro de massa do composto RMIPA	236
Figura 140 – Espectro de massa do composto RDIPA	238
Figura 141 – Espectro de massa do composto RAEPD	240
Figura 142 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RMEA	242
Figura 143 – Espectro no infravermelho do aminoálcool monoetanolamina (MEA)	243

Figura 144 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RMIPA	246
Figura 145 – Espectro no infravermelho do aminoálcool monoisopropanolamina (MIPA)	247
Figura 146 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RDIPA	250
Figura 147 – Espectro no infravermelho do aminoálcool diisopropanolamina (DIPA).....	251
Figura 148 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RAEPD	254
Figura 149 – Espectro no infravermelho do aminoálcool 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD)	255

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Óleos.....	31
Tabela 2 – Óleos solúveis.....	31
Tabela 3 – Formulação Sintética	31
Tabela 4 – Formulação Semissintética.....	31
Tabela 5 – Variáveis estudadas no planejamento experimental.....	66
Tabela 6 – Aleatorização do planejamento experimental.....	70
Tabela 7 - Reagentes utilizados (continua)	76
Tabela 8 – Condições reacionais.....	80
Tabela 9 – Condições operacionais do processo de purificação	82
Tabela 10 – Condições experimentais utilizadas na derivatização com t-BOC.....	85
Tabela 11 – Planejamento experimental RMEA	87
Tabela 12 – Planejamento experimental RMIPA.....	87
Tabela 13 – Planejamento experimental RDIPA.....	87
Tabela 14 – Planejamento experimental RAEPD	87
Tabela 15 – Condições experimentais: Perda de atividade catalítica do catalisador Novozym 435	89
Tabela 16 – Formulações de Fluidos Semissintéticos com Etanolaminas	91
Tabela 17 – Formulações de Fluidos Semissintéticos com Isopropanolaminas.....	92
Tabela 18 – Micro-organismos utilizados	106
Tabela 19 – Escala de crescimento de micro-organismos.....	107
Tabela 20 – Pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese das alcanolamidas	109
Tabela 21 – Composição do Produto Corfree ^R M1	110
Tabela 22 – Composição do Ácido Ricinoléico.....	111
Tabela 23 – Massas calculadas dos reagentes utilizados.....	111
Tabela 24 – Rf dos prováveis produtos	113
Tabela 25 – Resultados da determinação da massa molecular dos compostos sintetizados	116
Tabela 26 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RMEA	123
Tabela 27 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RMIPA	124
Tabela 28 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RDIPA	124

Tabela 29 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RAEPD.....	125
Tabela 30 – Coeficientes de determinação e Médias Quadráticas	128
Tabela 31 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RMEA....	128
Tabela 32 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RMIPA...	129
Tabela 33 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RDIPA ...	129
Tabela 34 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RAEPD ..	130
Tabela 35 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RMEA ..	131
Tabela 36 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RMIPA .	132
Tabela 37 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RDIPA..	132
Tabela 38 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RAEPD.	132
Tabela 39 – Maximização dos rendimentos reacionais	136
Tabela 40 – Preço dos catalisadores	141
Tabela 41 – Resultados da análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020.....	151
Tabela 42 – Resultados da Polarização Potenciodinâmica de aço-carbono AISI 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ sob diferentes concentrações de inibidores de corrosão (continua) .	154
Tabela 43 – Concentração molar dos inibidores (C) e fator de recobrimento (θ) – continua	161
Tabela 44 – Constante de equilíbrio (K _{ads}) e Energia livre (ΔG ⁰ _{ads}) envolvidas no processo de adsorção.....	164
Tabela 45 – Formação de espuma em fluidos de corte semissintéticos diluídos a 5%	170
Tabela 46 – Formação de espuma em fluidos de corte diluídos a 5% em água dura	171
Tabela 47 – Formação de espuma em fluidos de corte diluídos a 5% + 0,25% de Foam Master	173
Tabela 48 – Ângulo de Contato dos fluidos de corte diluídos a 5%	177
Tabela 49 – Áreas de desgaste obtidas no teste Reichert	179
Tabela 50 – Alcalinidade dos fluidos de corte diluídos a 5%	181
Tabela 51 – Alcalinidade dos fluidos de corte diluídos em água a 5% em massa	185
Tabela 52 – Contagem de colônias de fungos após o período de 8 ciclos de contaminação	185
Tabela 53 – Contagem de colônias de bactérias após o período de 8 ciclos de contaminação	186
Tabela 54 – Dados de RMN de ¹ H (200 MHz) e de ¹³ C (200 MHz) do composto RMEA.....	204
Tabela 55 – Dados de RMN de ¹ H (200 MHz) e de ¹³ C (200 MHz) do composto RMIPA	213
Tabela 56 – Dados de RMN de ¹ H (200 MHz) e de ¹³ C (200 MHz) do composto RDIPA	220
Tabela 57 – Dados de RMN de ¹ H (200 MHz) e de ¹³ C (200 MHz) do composto RAEPD	227

ÍNDICE DE ASSUNTOS

1. INTRODUÇÃO	27
2. OBJETIVOS	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1. Fluidos de corte: Definição, composição e breve histórico	30
3.2. Inibidores de corrosão aplicados em fluidos de corte semissintéticos	36
3.3. Inibidores de corrosão aplicados em fluidos de corte semissintéticos	38
3.3.1 Inibidores anódicos	39
3.3.2 Inibidores catódicos	40
3.3.3 Inibidores de adsorção	41
3.4. Métodos de avaliação da eficiência dos inibidores de corrosão	43
3.4.1 Avaliação da corrosão por manchamento de cavacos de ferro fundido (DIN 51360-2)	43
3.4.2 Avaliação da corrosão por Gravimetria (ASTM G31)	44
3.4.3 Avaliação da corrosão por Potenciometria	45
3.5. Propriedades importantes dos fluidos de corte semissintéticos	51
3.6. Síntese de Alcanolamidas	53
3.7. Catálise Enzimática – Lipases	60
3.8. Planejamento Experimental	65
3.8.1 Fatorial completo 2 ^x	65
3.8.2 Análise de Variância	70
3.8.3 Análise Estatística dos Resultados – Teste de Tukey (Diferença Honestamente Significativa – HSD)	73
3.9. Reações de Derivatização em Alcanolamidas	75
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	76
4.1. Reagentes utilizados	76
4.2. Determinação da pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese das alcanolamidas	78
4.3. Procedimento de síntese das alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD	79
4.4. Purificação das alcanolamidas produzidas	81
4.5. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ¹H	84
4.6. Espectrometria de Massas por Infusão Direta	84
4.7. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)	85

4.8.	Derivatização com dicarbonato de di-terc-butila (t-BOC).....	85
4.9.	Planejamento Experimental.....	86
4.10.	Análise por HPLC das amostras geradas no planejamento experimental.....	88
4.11.	Análise de perda da atividade catalítica da Novozym 435.....	89
4.12.	Análise do tempo reacional.....	90
4.13.	Formulação de Fluidos de Corte Semissintéticos	90
4.14.	Análise de estabilidade dos fluidos de corte.....	93
4.14.1.	Estabilidade térmica a 50°C.....	93
4.14.2.	Estabilidade térmica a -7°C	93
4.14.3.	Estabilidade durante a diluição.....	93
4.15.	Análise Qualitativa de Corrosão em Ferro Fundido.....	94
4.16.	Corrosão: Análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020.....	95
4.17.	Corrosão: Polarização Potenciodinâmica	96
4.18.	Microscopia de Força Atômica	97
4.19.	Análise de viscosidade.....	98
4.20.	Análise de formação de espuma	99
4.21.	Análise de ângulo de contato	101
4.22.	Avaliação de desgaste Reichert	103
4.23.	Análise de alcalinidade dos fluidos de corte.....	105
4.24.	Avaliação Microbiológica dos Fluidos de Corte	106
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
5.1.	Determinação da pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese.....	109
5.2.	Procedimento de síntese das alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD.....	111
5.3.	Purificação das alcanolamidas produzidas.....	113
5.4.	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H	114
5.5.	Espectrometria de Massas por Infusão Direta	116
5.6.	Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR).....	117
5.7.	Derivatização com dicarbonato de di-terc-butila (t-BOC).....	117
5.8.	Planejamento Experimental.....	120
5.9.	Análise de perda da atividade catalítica da Novozym 435	136
5.10.	Análise do tempo reacional.....	140
5.11.	Formulação dos Fluidos de Corte Semissintéticos	142
5.12.	Análise de estabilidade dos fluidos de corte.....	143
5.13.	Análise Qualitativa de Corrosão em Ferro Fundido.....	147

5.14.	Corrosão: Análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020.....	149
5.15.	Corrosão: Polarização Potenciodinâmica	154
5.16.	Microscopia de Força Atômica	164
5.17.	Análise de viscosidade.....	167
5.18.	Análise de formação de espuma	169
5.19.	Análise do ângulo de contato.....	176
5.20.	Avaliação de desgaste Reichert	178
5.21.	Análise de alcalinidade dos fluidos de corte.....	180
5.22.	Avaliação Microbiológica dos Fluidos de Corte	183
6.	CONCLUSÃO.....	193
	REFERÊNCIAS	196
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RMEA..	203
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RMIPA.	212
	APÊNDICE C – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RDIPA .	219
	APÊNDICE D – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RAEPD	226
	APÊNDICE E – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RMEA.....	233
	APÊNDICE F – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RMIPA.....	235
	APÊNDICE G – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RDIPA.....	237
	APÊNDICE H – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RAEPD.....	239
	APÊNDICE I – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RMEA	241
	APÊNDICE J – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RMIPA.....	245
	APÊNDICE K – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RDIPA	249
	APÊNDICE L – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RAEPD	253

1. INTRODUÇÃO

A Dow Química (DOW) é uma das maiores produtoras de aminoálcoois do mundo. Seu portfólio é composto por aminoálcoois derivados dos óxidos de etileno/propileno e nitropropano (figura 1). Estes produtos são utilizados em diversos segmentos da indústria química, tais como: tintas, cosméticos, construção civil (cimento e asfalto), lubrificantes, inibidores de corrosão, etc., onde atuam basicamente como dispersantes e neutralizantes.

Figura 1 – Processo de Produção de Aminoálcoois derivados dos Óxidos de Etileno/Propileno e Nitropropano
Fonte: Autor “adaptado de” DOW ; ANGUS, 2010.

A DOW vem buscando por alternativas para agregar maior valor aos seus produtos através da avaliação de novas oportunidades/tendências apresentadas pelo mercado industrial. Considerando as principais aplicações dos aminoálcoois, percebeu-se que há uma grande necessidade do mercado de fluidos de corte, do qual a DOW é fornecedora de dois insumos –

Monoetanolamina (MEA) e Trietanolamina (TEA), por novos inibidores de corrosão devido a diversos fatores, que vão desde melhorias em desempenho a proibições de alguns inibidores de corrosão por questões regulatórias (BYERS, 2006).

Desta avaliação surgiram dois projetos de síntese de inibidores de corrosão. O primeiro baseou-se na síntese de imidazolinas, a partir de etilenoaminas, e foi desenvolvido pelo laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da DOW, localizado em Freeport, Estados Unidos. O segundo projeto foi o tema deste Mestrado Profissional, no qual a síntese de alcanolamidas catalisada por enzimas, na ausência de solventes orgânicos, foi avaliada. A opção pelo estudo deste método sintético deu-se por se tratar de uma nova tecnologia à DOW e estar alinhada aos preceitos de sustentabilidade promovidos pela empresa. A escolha pela avaliação das alcanolamidas surgiu de um estudo realizado pela companhia sobre novas tecnologias utilizadas neste segmento (fluidos de corte) e a possibilidade de aplicação destes compostos em outros mercados de atuação da empresa.

2. OBJETIVOS

Este trabalho de pesquisa tem por objetivos:

- Descrever a síntese de alcanolamidas derivadas do ácido ricinoléico (12-hidroxi-9-cis-octadecenóico) com uma série de aminoálcoois produzidos pela empresa DOW, utilizando catálise enzimática, especificamente o catalisador Novozym 435 (Lipase tipo B, *Candida antarctica*), na ausência de solventes orgânicos;
- Caracterizar os produtos sintetizados através das técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada, Ressonância Magnética de ^1H e ^{13}C e Espectrometria de Massas;
- Avaliar o desempenho dos produtos sintetizados como inibidores de corrosão em formulações de fluidos de corte semissintéticos aplicadas em o aço carbono AISI 1020.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão apresentados os fundamentos utilizados neste projeto de pesquisa.

3.1. Fluidos de corte: Definição, composição e breve histórico

São produtos amplamente utilizados na usinagem de peças metálicas com os seguintes objetivos: controlar o atrito entre a ferramenta de corte e a peça usinada; expulsar os cavacos gerados durante o processo de usinagem; refrigerar a máquina e as peças; melhorar o acabamento do produto usinado (figura 2).

Figura 2 – Interface entre ferramenta, peça e fluido de corte

Fonte: Metalworking Fluids. Disponível em: <<http://metalworkingfluids.com/>>. Acesso em 01/12/2014.

Estes fluidos são classificados, de acordo com a norma ASTM 2523-13 (2013), em: óleos (óleos minerais ou vegetais), óleos solúveis (concentração de óleo superior a 30% antes da diluição; possui emulsificantes e outros aditivos funcionais; forma uma macroemulsão quando diluídos em água; tamanho de partícula $> 1\mu\text{m}$), fluidos sintéticos (não contém óleos derivados

de frações do petróleo; forma uma solução verdadeira - ausência de micelas - quando diluído em água) e fluidos semissintéticos (concentração de água superior a 20%; concentração de óleos derivados do petróleo e aditivos funcionais inferiores a 50%). Alguns exemplos de composição destes fluidos estão apresentados nas tabelas 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1 – Óleos

Função	Componente	Concentração (% massa)
Óleo	Óleo Naftênico	90
Óleo	Banha	2
Lubrificante para altas pressões	Olefina Clorada	6
Lubrificante de contato	Óleo Sulfurizado	2

Fonte: BYERS, 2006.

Tabela 2 – Óleos solúveis

Função	Componente	Concentração (% massa)
Óleo	Óleo Naftênico	68
Emulsificante	Base Sulfonato	17
Lubrificante para altas pressões	Olefina Clorada	5
Lubrificante de contato	Éster Sintético	5
Inibidor de corrosão	Alcanolamida graxa	3
Biocida	Fenólico	2

Fonte: BYERS, 2006.

Tabela 3 – Formulação Sintética

Função	Componente	Concentração (% massa)
Diluyente	Água	70
Inibidor de corrosão	Amina Carboxilato	10
Tampão	Trietanolamina	5
Lubrificante de alta pressão	Éster de Fosfato	4
Lubrificante de contato	Éster de Polietileno Glicol	5

Fonte: BYERS, 2006.

Tabela 4 – Formulação Semissintética

Função	Componente	Concentração (% massa)
Emulsificante	Base Sulfonato	5
Emulsificante	Alcanolamida Graxa	15
Óleo	Óleo Naftênico	15
Inibidor de corrosão	Amina-borato	6
Agente acoplante	Butil Carbitol	1,5
Biocida	Fenólico	2
Diluyente	Água	55,5

Fonte: BYERS, 2006.

Ao longo do século XX, a química dos fluidos utilizados na indústria metalúrgica evoluiu a partir de óleos simples a sofisticadas tecnologias à base de água. A evolução destes produtos está apresentada na figura 3.

Figura 3 – Desenvolvimento dos fluidos de corte
Fonte: BYERS, 2006.

Entre 1910 e 1920, os óleos solúveis (óleos emulsionados em água) foram inicialmente desenvolvidos para melhorar as propriedades de resfriamento e resistência ao fogo dos óleos minerais utilizados. A aplicação destes óleos diminuiu os problemas relacionados à formação de fumaça e incidência de incêndios em fábricas de usinagem que usavam os óleos minerais, por apresentarem pontos de fulgor superiores aos óleos minerais puros. Além disso, a introdução destes óleos possibilitou o aumento da vida útil das ferramentas de usinagem, uma vez que a água presente nestas formulações aumenta a troca térmica entre o produto usinado e a ferramenta de corte. No entanto, os óleos solúveis, por serem emulsionados em água, aumentaram a incidência de corrosão nas peças usinadas, fazendo-se necessária a introdução de inibidores de corrosão para corrigir este inconveniente.

Fluidos sintéticos foram comercializados pela primeira vez na década de 1950 em operações de moagem. No início de 1970, a escassez de petróleo incentivou a expansão da aplicação destes fluidos de corte em todas as operações de processamento de metais. Eles ofereciam melhor refrigeração e proteção à corrosão, além de um maior tempo de vida útil durante a armazenagem, devido a sua excelente estabilidade em água dura e resistência à degradação microbiológica. Entretanto, óleos solúveis, mesmo possuindo maior susceptibilidade a contaminação por micro-organismos, provêm melhor lubricidade e geram resíduos mais fáceis de tratar. Numa tentativa de mesclar as propriedades destas duas famílias de fluidos (sintéticos e óleos solúveis), desenvolveram-se os fluidos de corte semissintéticos. Estes fluidos contêm pequenas quantidades de óleo e aditivos emulsionados em água, gerando um sistema microemulsionado.

Na década de 1980, fluidos sintéticos e semissintéticos passaram a dominar o mercado de processamento de metais. Em 1985, três componentes chaves, comuns a muitos fluidos de usinagem, foram banidos. Nitrito de sódio (utilizado como inibidor de corrosão) foi banido devido às preocupações com a formação de nitrosaminas (derivadas da reação entre nitrito e aminas secundárias). Algumas parafinas cloradas e óleos minerais foram banidos com base em seus perfis toxicológicos.

No início de 1990, a aplicação de óleos e óleos solúveis voltou a crescer como reflexo à queda no preço do petróleo, chegando a representar 65% do mercado. Entretanto, este cenário mudou novamente nos anos de 2004 e 2005, quando houve um aumento generalizado nos preços do petróleo e dos aditivos utilizados nestes fluidos.

Atualmente o mercado brasileiro de lubrificantes, de acordo com Pontes (2014), produz cerca de 460.000 MT de fluidos por ano. Esta produção está bastante segmentada, como pode ser observado na figura 4.

Figura 4 – Mercado brasileiro de lubrificantes industriais
Fonte: PONTES, 2014.

No Brasil, a produção de fluidos de corte representa 8% da produção total de lubrificantes industriais. Os fluidos semissintéticos perfazem 38% desta produção (figura 5).

Figura 5 – Mercado brasileiro de fluidos de corte
Fonte: PONTES, 2014.

Como pode ser observado, os fluidos de corte semissintéticos representam uma parcela importante do mercado brasileiro. Dentre a série de aditivos utilizados neste fluido (tensoativos, inibidores de corrosão, lubrificantes, biocidas, controladores de pH, dispersantes e agentes acoplantes), os inibidores de corrosão exercem papel fundamental, pois esta formulação é bastante suscetível à corrosão devido ao teor de água utilizado. Por estes motivos (representatividade econômica e necessidade técnica), os fluidos de corte semissintéticos foram utilizados como objeto de aplicação das alcanolamidas sintetizadas neste trabalho.

A seguir, serão apresentados os tipos de inibidores de corrosão utilizados em fluidos de corte e seus respectivos mecanismos de inibição.

3.2. Inibidores de corrosão aplicados em fluidos de corte semissintéticos

O fenômeno da corrosão não está apenas associado à presença de água nos fluidos de corte semissintéticos. Existem outros fatores que influenciam neste processo, como o crescimento de micro-organismos (fungos e bactérias), os quais possuem diversos mecanismos que aceleram a corrosão.

Este processo é dependente do tipo de metal envolvido na usinagem, a natureza do ambiente no qual este metal estará exposto e às condições utilizadas no processamento, tais como: temperatura, pressão e atrito. Este trabalho de pesquisa se deterá ao processo de corrosão em aço carbono AISI 1020.

O fenômeno da corrosão pode ser classificado em: corrosão galvânica (GC), corrosão alveolar ou por pits (PC), corrosão em fendas (CC), corrosão seletiva, corrosão intergranular (IGC), corrosão microbiologicamente induzida (MIC), corrosão em sistemas sob fluxo (FAC), corrosão por erosão (EC), corrosão sob tensão (SCC) e corrosão sob fadiga (YANG, 2008).

Metais ferrosos, quando expostos ao processo de usinagem, são mais suscetíveis aos fenômenos de corrosão por PC, EC e MIC.

O fenômeno de PC está relacionado à ação de alguns ânions na superfície metálica e é caracterizado pela presença de pequenas cavidades na superfície exposta. O íon Cl^- é a espécie mais associada a este fenômeno, devido a sua presença comum nas águas (industriais) utilizadas na diluição dos fluidos de corte semissintéticos.

A EC é causada quando há uma pequena diferença de potencial na superfície metálica, causada pela heterogeneidade do meio no qual o metal está exposto, associada a um meio condutor (ex.: água). Na figura 6 está apresentado o mecanismo de corrosão.

Figura 6 – Mecanismo de corrosão em superfície de ferro
Fonte: BYERS, 2006.

Processos de corrosão mediante a ação de micro-organismos e seus metabólitos (MIC) podem ocorrer de forma aeróbica ou anaeróbica. A ação destes micro-organismos altera o meio no qual a superfície metálica estará exposta. Esta alteração é decorrente do processo de decomposição dos fluidos em metabólitos de origem ácida (produtos do metabolismo dos micro-organismos), geralmente ácidos orgânicos e inorgânicos, que favorecem as reações eletroquímicas responsáveis pela corrosão (STOODLEY et al., 2002). Na fase inicial de MIC ocorre a formação de um biofilme na superfície metálica exposta ao fluido de corte diluído. Estes biofilmes são formados por matrizes complexas de espécies microbianas que interagem sinergicamente para sobreviver. Substâncias poliméricas extracelulares (EPS) são excretadas pelos micro-organismos com a função de confinar os nutrientes, tamponar o pH de sua superfície e bloquear a ação de metais tóxicos e biocidas que podem afetar sua atividade (figura 7).

Figura 7 – Mecanismo de corrosão em superfície de ferro

Fonte: STOODLEY et al., 2002.

Frente ao exposto, demonstra-se que os inibidores de corrosão são de fundamental importância à inibição dos processos de corrosão descritos. Especificamente no processo de corrosão causado por MIC, a utilização de biocidas potencializa o efeito do inibidor, pois diminui a taxa de crescimento dos micro-organismos.

A seguir serão apresentados os tipos de inibidores de corrosão utilizados em fluidos de corte semissintéticos.

3.3. Inibidores de corrosão aplicados em fluidos de corte semissintéticos

De acordo com Finsgar et al. (2014), inibidores de corrosão são compostos que, quando adicionados em pequenas quantidades em ambientes corrosivos, diminuem significativamente a taxa de corrosão da superfície metálica exposta. Estes inibidores podem ser classificados em: inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

3.3.1 Inibidores anódicos

Esta classe de compostos atua no ânodo, retardando ou impedindo as reações responsáveis pela corrosão (figura 8). Os inibidores anódicos reagem, preferencialmente, com os produtos do processo de corrosão, resultando numa camada insolúvel e aderente à superfície metálica, resultando na polarização anódica.

Figura 8 – Mecanismo de inibidores anódicos

Fonte: ABRACO. Disponível em: < <http://www.abraco.org.br/site1/>>. Acesso em 01/12/2014.

A polarização anódica é aumentada com deslocamento de potencial para valores mais positivos. Este fenômeno ocorre quando o inibidor de corrosão é aplicado (figura 9).

Figura 9 – Mecanismo de ação do inibidor anódico: a – com inibidor; b – sem inibidor

Fonte: Autor “adaptado de” YANG, 2008.

O nitrito de sódio, exemplo de inibidor anódico, foi amplamente utilizado em fluidos de corte semissintéticos. O íon NO_2^- atua como agente passivante, pois oxida o ferro a uma película

protetora e aderente de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que, por sua vez, protege a superfície metálica (BYERS, 2006). Sua proibição data de 1985, quando estudos comprovaram que sua aplicação em conjunto com o produto dietanolamina (DEA), muito utilizado como alcalinizante em fluidos de corte sintéticos e semissintéticos, produzia um composto de extrema toxicidade, a nitrosamina (figura 10).

Figura 10 – Nitrosamina (R_1 e $\text{R}_2 = \text{C}; \text{H}$)

Atualmente os boratos são os inibidores de corrosão anódicos mais utilizados, embora sua aplicação seja proibida em muitos países devido à toxicidade associada ao boro (BYERS, 2006).

3.3.2 Inibidores catódicos

Esta classe de compostos atua, por sua vez, inibindo as reações no cátodo. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir no cátodo, produzindo compostos insolúveis. Estes compostos insolúveis envolvem a área catódica, dificultando a difusão do oxigênio e a condução dos elétrons, inibindo desta forma o processo catódico (figura 11).

Figura 11 – Mecanismo de inibidores catódicos

Fonte: ABRACO. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/site1/>>. Acesso em 01/12/2014.

Os sulfatos de zinco, magnésio e níquel são utilizados como inibidores catódicos, uma vez que os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formam com o OH^- , na área catódica, os respectivos hidróxidos insolúveis: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, interrompendo ou dificultando o processo corrosivo (ABRACO, 2014).

O inconveniente de aplicar esta classe de inibidores de corrosão em fluidos de corte está atrelado ao fato de que alguns surfactantes aniônicos utilizados perdem sua estabilidade quando em contato com estes cátions, principalmente magnésio, pois formam sais insolúveis e desestabilizam a emulsão.

3.3.3 Inibidores de adsorção

Estes inibidores funcionam como películas protetoras. Os compostos utilizados nesta classe de inibidores adsorvem tanto na superfície metálica quanto na película passivadora, formando uma camada contínua apta a proteger as áreas catódicas e anódicas (BYERS, 2006).

Os inibidores de adsorção são constituídos por moléculas que possuem longa cadeia carbônica (apolar) e são funcionalizadas na extremidade por grupos de alta polaridade. O mecanismo de inibição constitui no alinhamento paralelo destas cadeias carbônicas perpendicularmente à superfície metálica, formando uma monocamada impermeável ao contato por água e oxigênio (figura 12). Os grupos polares presentes na extremidade são responsáveis pela interação com a superfície metálica e a capacidade destes grupos em doar e receber elétrons depende da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (ZHANG, et al., 2011). Geralmente estes grupos são constituídos por heteroátomos de alta densidade eletrônica, como N, O, P e S (XOMETL et al., 2006).

Figura 12 – Inibidores de adsorção
Fonte: LIU et al., 2006.

Esta classe de inibidores de corrosão vem ganhando espaço em formulações de fluidos de corte semissintéticos, principalmente devido sua eficácia na proteção da superfície metálica contra a corrosão e, também, devido à diminuição da utilização de muitos inibidores anódicos a base de boratos. Esta diminuição refere-se à nova classificação toxicológica atribuída ao ácido bórico, boratos e seus derivados, realizada em 2009 pelo Parlamento e Conselho Europeu. Segundo a nova classificação, estes compostos fazem parte da categoria 1 B de produtos tóxicos à reprodução humana (METALWORKING FLUID PRODUCT STEWARDSHIP, 2010).

As alcanolamidas e imidazolininas (figura 13) são as principais moléculas utilizadas nesta classe de inibidores de corrosão (FINSGAR et al., 2014). As principais vantagens em sua utilização são: biodegradabilidade, baixa toxicidade e facilidade na formação de filmes protetivos devido à presença de heteroátomos em sua estrutura.

Figura 13 – Estrutura principal das alcanolamidas e imidazolininas (R_1 e $R_2 = C; H$)

Alguns destes produtos já são produzidos em escala industrial e oferecidos por grandes empresas como Evonik (linha RewocorosTM), Rhodia (linha MackamideTM) e Lubrizol (linha SchercomidTM).

A eficiência destes inibidores pode ser avaliada através de métodos gravimétricos e eletroquímicos. Estes métodos serão apresentados na seção 3.4.

3.4. Métodos de avaliação da eficiência dos inibidores de corrosão

A eficiência dos inibidores de corrosão formulados em fluidos de corte semissintéticos pode ser medida, em metais ferrosos, através do método DIN 51360-2 (1981). Além deste método, existem procedimentos que avaliam a eficiência destes inibidores em ambientes mais agressivos (exemplo: ácido clorídrico). Neste trabalho foram avaliados os métodos DIN 51360-2 (qualitativo), gravimétrico (ASTM G31, 2004) e potenciostático (XOMETL et al., 2006).

3.4.1 Avaliação da corrosão por manchamento de cavacos de ferro fundido (DIN 51360-2)

Esta avaliação consiste em determinar a diluição máxima na qual um fluido de corte semissintético pode ser utilizado sem que ocorra a oxidação dos cavacos de ferro fundido (mecanismo de corrosão apresentado na figura 6). O procedimento consiste em saturar um papel de filtro de ultrafiltração com o fluido de corte semissintético, em diluições que podem variar de 90-99% (água), e aplicar uma massa determinada de cavacos de ferro fundido (2,0 g) sobre este papel saturado (BYERS, 2006). Os cavacos ficam em contato com o papel de filtro durante um

período de 2 h a temperatura de 25°C. Após este período, avalia-se o manchamento do papel conforme a figura 14.

Figura 14 – Manchamento provocado pela corrosão de cavacos de ferro fundido
Fonte: EVONIK, 2014. Disponível em: <<http://www.metal-working-fluids.com/>>. Acesso em: 01/12/2014.

Quanto maior a área de manchamento pior será o desempenho do inibidor de corrosão.

Este método é o mais utilizado pelas empresas que desenvolvem os fluidos de corte devido à facilidade no preparo e obtenção dos resultados. Entretanto, por se tratar de um método qualitativo, não é possível precisar a real diferença entre o desempenho dos inibidores de corrosão, além de não ser possível descrever o mecanismo de atuação do inibidor. Com isso, são utilizados métodos complementares (gravimétrico e potencioestático) nos quais é possível obter estas informações.

3.4.2 Avaliação da corrosão por Gravimetria (ASTM G31)

A taxa de corrosão pode ser determinada através da diferença na perda de massa de um corpo de prova de aço carbono AISI 1020 quando submetido a uma solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na ausência e na presença do inibidor de corrosão. A eficiência do inibidor de corrosão, bem como a taxa de corrosão, são obtidas das equações (1) e (2):

$$u_{corr} = \frac{W}{D \times A \times t} \times \alpha \quad (1)$$

Onde:

u_{corr} = taxa de corrosão (mpy)

W = perda de massa (g)

D = densidade do corpo de prova (g/cm³)

A = área do corpo de prova (cm²)

t = tempo de exposição (h)

α = fator de correção para mpy = $3,45 \times 10^6$

$$EI = \left(\frac{w_0 - w_{in}}{w_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

EI = eficiência da inibição à corrosão (%)

w_0 = perda de massa sem o inibidor (g)

w_{in} = perda de massa com o inibidor (g)

A taxa de corrosão representa o desgaste sofrido pela superfície metálica, oriundo da ação do ácido clorídrico, em milésimo de polegada por ano (mpy). Quanto menor este valor maior será a eficiência do inibidor de corrosão à ação do ácido ou agente oxidante (XOMETL et al., 2006). O fator IE indica, em porcentagem, a eficiência de cada inibidor à corrosão provocada pela ação do ácido ou de outro agente oxidante.

3.4.3 Avaliação da corrosão por Potenciometria

Além da perda de massa, a eficiência da inibição à corrosão pode ser calculada através da corrente de corrosão, que pode ser obtida através da extrapolação de Tafel no diagrama de polarização potenciodinâmica (figura 15).

Figura 15 – Representação da curva de polarização potenciodinâmica com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel
Fonte: YANG, 2008.

Segundo Tafel, há uma relação linear entre o logaritmo da densidade de corrente ($\log j$) e o potencial (E) quando os eletrodos são polarizados entre 100 – 500 mV em ambas as direções (catódica e anódica). A equação (3) é a representação matemática desta relação estabelecida por Tafel (YANG, 2008):

$$j = j_{\text{corr}} \left[\exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ \frac{-2.303(E - E_{\text{corr}})}{\beta_c} \right\} \right] \quad (3)$$

Onde:

j = densidade de corrente ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

j_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

E = potencial aplicado (mV)

E_{corr} = potencial de corrosão (mV)

β_a = constante anódica de Tafel

β_c = constante catódica de Tafel

A densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) pode ser obtida igualando-se as equações oriundas da regressão linear das curvas catódicas e anódicas. A eficiência do inibidor de corrosão pode ser calculada através da equação (4):

$$Eleq = \left(\frac{j_{\text{corr}0} - j_{\text{corr}in}}{j_{\text{corr}0}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde:

$Eleq$ = eficiência da inibição à corrosão eletroquímica (%)

$(j_{\text{corr}})_0$ = densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor de corrosão ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)

$(j_{\text{corr}})_{in}$ = densidade de corrente de corrosão na presença do inibidor de corrosão ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)

3.4.1.1 Isoterma de Langmuir e Microscopia de Força Atômica

Através das informações obtidas da polarização potenciodinâmica (E_{corr} e j_{corr}) é possível avaliar o mecanismo de adsorção dos inibidores de corrosão através da isoterma de adsorção de Langmuir (MAGNE, et al., 2006).

A isoterma de Langmuir é o modelo mais utilizado para representar a adsorção em monocamada. Esta isoterma baseia-se em três hipóteses (ATKINS et al., 2008):

- A adsorção não pode ir além do recobrimento em monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície apresenta baixa rugosidade em escala microscópica (uniforme);
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

Esta isoterma pode ser representada pela equação (6):

$$\theta = \left[\frac{j_{corr_0} - j_{corr_{in}}}{j_{corr_0}} \right] \quad (5)$$

Onde:

θ = taxa de recobrimento

$(j_{corr})_0$ = densidade de corrente de corrosão na ausência do inibidor de corrosão ($\mu A cm^{-2}$)

$(j_{corr})_{in}$ = densidade de corrente de corrosão na presença do inibidor de corrosão ($\mu A cm^{-2}$)

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6)$$

Onde:

C = concentração molar do inibidor de corrosão ($mol.L^{-1}$)

θ = taxa de recobrimento

K_{ads} = constante de equilíbrio do processo de adsorção

É possível observar se o processo de adsorção dos inibidores de corrosão respeita a isoterma de Langmuir através do gráfico entre C/θ versus C . A linearidade da curva (figura 16) indica que a adsorção ocorre através da formação de filme em monocamada.

Figura 16 – Isotermas de Langmuir de inibidores adsorvidos em superfície de aço carbono exposto à solução aquosa de HCl 1,0 mol/L a 30°C
Fonte: MUSA et al., 2010.

Através da equação (6) é possível calcular a constante de equilíbrio do processo de adsorção (K_{ads}). Com estes valores é possível estimar a energia livre padrão do processo de adsorção (ΔG^0_{ads}) utilizando a equação (7):

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \times e^{\left(-\frac{\Delta G^0_{ads}}{RT}\right)} \quad (7)$$

Onde:

K_{ads} = constante de equilíbrio do processo de adsorção

R = constante universal dos gases perfeitos = 8,31 J.(mol.K)⁻¹

ΔG^0_{ads} = energia livre padrão envolvida no processo de adsorção (kJ mol⁻¹)

T = temperatura (K)

Os valores de ΔG^0_{ads} indicam a natureza da adsorção. Quando o ΔG^0_{ads} assumir valores até -20 kJ/mol, a adsorção ocorre por fisissorção. Entretanto, quando estes valores forem menores ou iguais a -40 kJ/mol, o processo de adsorção ocorre por quimissorção (MUSA et al., 2010).

Em complemento à isoterma de Langmuir, a microscopia atômica é muito utilizada na avaliação da influência dos inibidores de corrosão na rugosidade média (R_a) da superfície metálica. Segundo Jevremovic et al. (2013), a topografia da superfície metálica, obtida através desta técnica em imagens 2D e 3D, permite determinar o valor de R_a antes e depois do experimento de polarização potenciodinâmica e, assim, caracterizar a eficiência do filme formado pelos inibidores na superfície metálica (figura 17).

Figura 17 – Microscopia de força atômica: imagens em 3D da superfície de aço exposto a solução aquosa de NaCl (3% em massa) saturada com CO_2
Fonte: JEVREMOVIC et al., 2013.

Quanto menor o valor de R_a (mais próximo ao valor da referência), maior será a eficiência do inibidor de corrosão.

3.5. Propriedades importantes dos fluidos de corte semissintéticos

Os inibidores de corrosão, num fluido de corte semissintético, devem controlar a taxa de corrosão sem impactar significativamente em outras propriedades de fundamental importância ao desempenho destes fluidos, tais como:

- Estabilidade da emulsão: capacidade do fluido de corte em manter sua estabilidade mesmo quando submetido a diferentes ambientes físico-químicos (variações de temperatura e dureza da água);
- Viscosidade: importante à fluidez do fluido de corte quando bombeado à máquina de usinagem;
- Espuma: propriedade indesejável, pois diminui a troca térmica e a lubricidade do fluido;
- Lubricidade: responsável pela diminuição do atrito entre a peça usinada e a ferramenta de corte;
- Susceptibilidade microbiológica: propriedade indesejável, pois diminui a vida útil do fluido de corte devido à biodeterioração das matérias-primas utilizadas em sua formulação.

Segundo Quitmeyer (1992), o número de carbonos dos ácidos graxos utilizados na preparação de carboxilatos de amina (inibidor de corrosão) impacta nas propriedades dos fluidos de corte de acordo com o diagrama apresentado na figura 18.

Figura 18 – Desempenho versus número de carbonos
Fonte: QUITMEYER, 1992.

De acordo com este diagrama, o ácido ricinoléico, utilizado na síntese das alcanolamidas deste trabalho de pesquisa, teria um impacto negativo apenas na formação de espuma, pois este ácido graxo conta com 18 carbonos em sua estrutura molecular. As outras propriedades seriam beneficiadas com a adição dos inibidores sintetizados neste trabalho frente às formulações referências produzidas com inibidores comerciais à base de ácidos dicarboxílicos contendo, em média, 12 carbonos.

Em relação à susceptibilidade microbiológica, a presença de compostos de maior biodegradabilidade, como é o caso das alcanolamidas, aumenta a taxa de biodegradação provocada por fungos e bactérias (BYERS, 2006).

Em resumo, faz-se de extrema importância a avaliação do impacto destes novos inibidores de corrosão nas propriedades supracitadas dos fluidos de corte semissintéticos. Estas propriedades foram avaliadas de acordo com procedimentos reconhecidos internacionalmente (normas ASTM e DIN).

3.6. Síntese de Alcanolamidas

Alcanolamidas são produtos de condensação entre aminoálcoois primários ou secundários e ácidos graxos, ésteres metílicos ou triglicerídeos (figura 19).

Figura 19 – Síntese de Alcanolamidas
Fonte: GERVAJIO, 2012.

A composição e as propriedades funcionais das alcanolamidas variam consideravelmente de acordo com as matérias-primas utilizadas e as condições de síntese empregadas em sua produção. Estas propriedades incluem: formação e estabilidade da espuma, lubricidade, emoliência, viscosidade e inibição à corrosão. São definidas como agentes de superfície não iônicos e aplicadas em diversos segmentos da indústria química (GERVAJIO, 2012).

A síntese destes produtos foi iniciada por Kritchevsky (1937), que reagiu 1,0 mol de dietanolamina com 1,0 mol de ácido graxo a 150-200°C, produzindo um composto de baixa solubilidade em água. A reação entre 2,0 mol de aminoálcool com 1,0 mol de ácido graxo produziu uma mistura complexa composta por alcanolamida (60-65%), ésteramida, sais de ácido graxo e dietanolamina. Melhorias na síntese de Kritchevsky foram propostas por Meade (1949).

Meade (1949) descreveu a utilização de ésteres metílicos de ácido graxo e os aminoálcoois monoetanolamina e dietanolamina como matérias-primas de partida. Foi descoberto que na presença de catalisadores básicos, como o metóxido de sódio, as alcanolamidas podem ser produzidas a temperatura de 100°C. Esta descoberta permitiu a obtenção de produtos, com alta pureza, derivados dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oléico, linoléico e dimérico.

Atualmente existem quatro classes de alcanolamidas disponíveis comercialmente. A primeira classe é produzida através da reação entre monoalcanolaminas ou dialcanolaminas com ácidos graxos, na proporção molar de 1:1, em elevadas temperaturas (140-160°C). Quantidades significativas de subprodutos (ésteraminas e ésteramidas) são produzidas.

A segunda classe de compostos é conhecida por Kritchevsky (alcanolamidas regulares), pois são produzidos na proporção molar de 2:1. Esta classe contém de 60-70% de alcanolamidas.

A terceira classe é conhecida por superamidas, das quais são sintetizadas através do método proposto por Meade (1949). Os produtos chegam à pureza de 90%.

A quarta classe de compostos engloba as alcanolamidas produzidas a partir de triglicerídeos. A glicerina constitui-se no principal contaminante destes produtos.

Essas classes de alcanolamidas são produzidas industrialmente de acordo com o diagrama apresentado na figura 20.

Figura 20 – Diagrama geral da produção industrial de alcanolamidas (regulares e superamidas)
 Fonte: GERVAJIO, 2012.

Um dos grandes inconvenientes da síntese de alcanolamidas refere-se à reação de esterificação (figura 21).

Figura 21 – Reação de esterificação

Como a reação de síntese de alcanolamidas é conduzida em temperaturas superiores à de ebulição da água, a formação de ésteres é favorecida, pois estes compostos são os produtos cinéticos da reação. Entretanto, os ésteres são compostos que não possuem a mesma versatilidade das alcanolamidas, pois são facilmente hidrolisados e, por isso, suas aplicações geralmente restringem-se àquelas onde não há presença de água, ou seja, não podem ser utilizados como

inibidores de corrosão em formulações semissintéticas. Muitas vezes estas reações são contornadas através de etapas de proteção e desproteção do grupo hidroxila (JOUBIOUX et al., 2013).

Existem diversas metodologias descritas na literatura que utilizam agentes acilantes e catalisadores à base de óxidos como alternativas à síntese convencional (metóxido de sódio). Algumas destas metodologias estão apresentadas nas figuras 22 e 23.

Entry	Solvent	Base ^a	Time (h)	Yield (%) ^b
1	CH ₂ Cl ₂	TEA (2.2)	4	0
2	DMF	TEA (2.2)	5	10
3	DMF	Pyridine (2.2)	4.5	15
4	H ₂ O	NaOH (2.2)	4.5	5
5	THF/H ₂ O	NaOH (2.2)	4.5	12
6	THF/H ₂ O	MgO (5.0)	4.5	85

^a The molar equivalents are given in parentheses.

^b Isolated yields.

Figura 22 – N-acilação de aminoálcoois promovida por óxido de magnésio em meio aquoso e orgânico
Fonte: DUCK et al., 2002.

Entry	Acids	Amino alcohols	Products	Yield (%) ^a
1	Benzoic acid 1a	3a	4a	85
2	Palmitic acid 1b	3a	4b	80
3	α -Lipoic acid 1c	3a	4c	73
4	 1d	3a	4d	75
5	 1e	3a	4e	70
6	1a	 3b	 4f	81

Figura 23 – Método conveniente de preparação de alcanolamidas
Fonte: RHO et al., 2006.

Estes métodos apresentam bons rendimentos reacionais, porém não representam vantagens ao método convencional do ponto de vista industrial. Isto porque estes métodos fazem uso de solventes, alguns de baixo VOC, inflamáveis e de toxicidade elevada (tetrahidrofurano, metanol, dimetilformamida, etc.). Na remoção destes solventes há a necessidade de inclusão de uma etapa de destilação ao processo produtivo, além de tanques para armazená-los e sistemas de descarte. O uso de solventes representa um elevado custo operacional ao processo produtivo (TUFVESSON et al., 2006).

Além dos métodos apresentados, há uma crescente utilização de processos enzimáticos aplicados à síntese de compostos orgânicos em escala industrial. Estes processos são conhecidos

por biocatalisados, no qual enzimas exercem a função de catalisadores de alta atividade/seletividade.

A utilização de enzimas isoladas na transformação de compostos orgânicos é conhecida há mais de 100 anos. Entretanto, foi somente a partir das últimas décadas que o verdadeiro potencial que estes biocatalisadores representam em síntese orgânica começou a ser explorado (KAPOOR et al., 2012). Dentre as enzimas utilizadas, a lipase é a classe de maior destaque em síntese orgânica. Isto é devido a sua maior disponibilidade, visto que existem inúmeros processos industriais de preparação disponíveis. Além disso, estas enzimas são capazes de catalisar diversas transformações químicas em diversos meios reacionais:

- Condições reacionais: a enzima possui habilidade de catalisar reações sob condições não usuais de síntese (exemplo: sem solventes);
- Substratos: alta seletividade/atividade com diferentes substratos (C-C, C-X, X-Y, oxidação e síntese de compostos heterocíclicos);
- Catálise: habilidade do sítio ativo da enzima em catalisar diversas transformações químicas.

Tal propriedade fez com que estas enzimas fossem conhecidas por enzimas promíscuas (KAPOOR et al., 2012).

Com isso, a biocatálise apresenta-se como uma das linhas de pesquisa mais promissoras à produção de alcanolamidas, pois através desta tecnologia podem-se obter produtos com altíssimos rendimentos em condições reacionais mais brandas (temperaturas inferiores à 100°C e ausência de solventes orgânicos). Além disso, o mecanismo de atuação das enzimas permite que

a síntese das alcanolamidas aconteça numa única etapa, dispensando a necessidade de reações intermediárias para proteger/desproteger o grupo hidroxila.

As lipases são capazes de catalisar a síntese das alcanolamidas através do seguinte mecanismo: a esterificação entre o ácido graxo e o aminoálcool é seguida da migração espontânea e irreversível do grupo acila para a formação da alcanolamida, como pode ser observado na figura 24 (TUFVESSON et al., 2006).

Figura 24 – Síntese de alcanolamida catalisada por lipase
 Fonte: Autor “adaptado de” TUFVESSON et al., 2006.

Com base no que foi exposto, optou-se por utilizar a catálise enzimática na síntese das alcanolamidas propostas neste trabalho de pesquisa, pois esta rota sintética apresenta diversas vantagens, tais como:

- Processo simplificado (poucas etapas);
- Está de acordo com as diretrizes de sustentabilidade da empresa DOW (menor gasto energético e menor geração de resíduos);
- Utilização de condições reacionais mais brandas (T e P);

- Obtenção de um produto de maior qualidade (menor concentração de contaminantes, cor, etc.);
- Possibilidade de ampliar a aplicação desta rota sintética a outros projetos.

3.7. Catálise Enzimática – Lipases

O uso de enzimas na indústria possibilita o desenvolvimento de processos tecnológicos tão eficientes quanto aos realizados pela natureza (HASAN; SHAH; HAMEED, 2006) e sem causar riscos ambientais. Consequentemente, a demanda mundial destas enzimas tem crescido anualmente, sendo mais de 90 % do seu comércio efetuado pelos Estados Unidos, Europa e Japão (COLLA et al., 2012).

Mais de 4000 enzimas são conhecidas e aproximadamente 200 são utilizadas comercialmente, sendo a grande maioria de origem microbiana. Pelo menos 75% de todas as enzimas industrializadas são hidrolases e destas, 90% são produzidas por micro-organismos através de processos fermentativos.

Dentre estas enzimas, as lipases são muito utilizadas, em virtude da gama de reações que podem catalisar, como a hidrólise total ou parcial de triacilgliceróis (TAG) fornecendo diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG), glicerol e ácidos graxos livres (SHARMA; CHISTI; BANERJEE, 2005), além de esterificação, transesterificação (interesterificação, alcoólise e acidólise), aminólise (síntese de amidas) e lactonização (esterificação intramolecular), sendo que a atividade da água do meio reacional é um dos fatores determinantes para o equilíbrio da reação no sentido direto (hidrólise) ou inverso (síntese) (MAHADIK et al., 2002). Por este motivo, são aplicáveis em uma diversidade de setores industriais.

As enzimas industriais são produzidas, principalmente, através de bioprocessos fermentativos, em meio submerso, usando fungos filamentosos (COLLA et al., 2012) dos gêneros *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Geotrichum* e *Fusarium* (HAQ; IDREES; RAJOKA, 2002; D'ANIBALLE et al., 2006).

As lipases são enzimas que possuem um complexo mecanismo catalítico. Elas apresentam-se em duas conformações: fechada (forma inativa) e aberta (forma ativa), conforme a figura 25.

Figura 25 – Lipases: conformações abertas e fechadas
Fonte: ICP. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/>>. Acesso em 01/12/2014.

O sítio ativo destas enzimas é composto pela tríade Serina-Histidina-Ácido Aspártico. O mecanismo de atuação das lipases é conhecido por “*ping-pong bi bi*”, ilustrado na figura 26.

Figura 26 – Mecanismo catalítico de lipases¹
 Fonte: MAGNUSSON, 2005.

Este mecanismo é influenciado pelo estado conformacional da enzima. A interação do substrato com o sítio ativo dependerá de suas características físico-químicas e do meio reacional ao qual a enzima estará exposta (pH, temperatura, polaridade do solvente, etc.), de acordo com Magnusson (2005).

As lipases são divididas em dois grandes grupos (KAPOOR et al., 2012):

- Lipases randômicas: responsáveis pela clivagem das ligações entre a molécula de glicerol e os ácidos graxos em todas as posições (lipases de *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Corynebacterium acnes* e *Staphylococcus aureus*);
- Lipases específicas *sn*-1 e *sn*-3, que atuam preferencialmente nas posições *sn*-1 e *sn*-3 da molécula de glicerol (lipases de *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus Níger*).

¹ Dependendo dos grupos R, esta ilustração pode referir-se ao mecanismo de hidrólise de éster, esterificação ou transesterificação.

O segundo grupo de lipases apresenta especificidade por alguns ácidos graxos. Como exemplo, a lipase de *Geotrichum candidum*, que possui especificidade por ácidos graxos de cadeia longa contendo insaturação *cis*-9.

As lipases randômicas são enzimas estáveis que atuam na catálise de uma ampla variedade de agentes acilantes. Dentre as lipases randômicas, a *Candida antarctica* (tipo B, Novozym 435²) destaca-se como uma das enzimas mais eficientes na catálise do processo de amidação de ácidos graxos a partir de aminoálcoois (LUNDBERG et al., 2014), como pode ser observado na figura 27.

Figura 27 – Atividade e Seletividade da enzima Novozym 435 na síntese alcanolamidas derivadas de etanolamina
Fonte: PÉREZ et al., 2000.

Outra vantagem muito explorada desta enzima está relacionada à sua estabilidade térmica e facilidade de separação do sistema reacional. Tufvesson et al. (2006), manteve a enzima Novozym 435 aquecida a 90°C por um período de 14 dias. Após este período, a enzima teve uma perda de 50% em sua atividade catalítica (figura 28).

² Novozym 435: Lipase B produzida pela empresa Novozymes.

Figura 28 – Atividade residual da enzima Novozym 435
Fonte: TUFVESSON et al., 2006.

A Novozym 435 pode ser facilmente segregada do meio reacional através de simples filtração, já que neste produto a enzima lipase B está imobilizada em resina acrílica (figura 29).

Figura 29 – Novozym 435 imobilizada em resina acrílica

Face ao exposto, decidiu-se utilizar a enzima lipase B de *Candida antarctica* da empresa Novozymes, conhecida por Novozym 435.

As sínteses foram planejadas de acordo com as propriedades desta enzima. A seguir serão apresentados os detalhes deste planejamento.

3.8. Planejamento Experimental

Delineamentos, ou planejamentos, experimentais são muito utilizados na indústria química na otimização de processos produtivos como parte de projetos de *Six Sigma*.

A empresa DOW faz o uso de softwares estatísticos na construção e avaliação destes planejamentos experimentais. Atualmente faz-se uso do software JUMP Pro 11, versão de 2013.

Neste projeto de pesquisa foi utilizado o planejamento fatorial completo 2^x , pois através desta ferramenta é possível determinar a influência de todas as combinações do conjunto de variáveis estudadas na variável resposta (BRUNS et al., 2003).

3.8.1 Fatorial completo 2^x

Foi utilizado um planejamento fatorial completo em dois níveis (2^3) com pontos centrais, no qual definiu-se como variável resposta o rendimento reacional a fim de identificar em quais condições reacionais é possível maximizá-lo.

Os fatores identificados como de maior impacto à síntese das alcanolamidas foram: temperatura ($^{\circ}\text{C}$), rotação (rpm) e quantidade de catalisador (g/mol de ácido graxo) de acordo com os trabalhos de Tufvesson et al. (2011), Hilterhaus et al. (2008) e Couturier et al. (2009).

Os níveis estabelecidos para cada fator estudado estão apresentados na tabela 5:

Tabela 5 – Variáveis estudadas no planejamento experimental

Variáveis	Níveis	
	Mínimo	Máximo
Temperatura (°C)	50	80
Rotação (rpm)	200	600
Quantidade de catalisador (g/mol de ácido graxo)	5	15

Optou-se pela proporção molar de 1:1 (ácido graxo:aminoálcool), pois o excesso de ácido graxo leva à formação de amida-ésteres e o excesso de aminoálcool pode levar a perda da atividade catalítica da lipase devido ao aumento excessivo do pH do meio reacional, de acordo com Kidwai et al. (2009). As reações foram realizadas na ausência de vácuo, pois industrialmente esta operação representa um custo elevado à produção. Posterior ao planejamento experimental, as reações foram submetidas a um sistema de vácuo para avaliar a influência da água na perda da atividade catalítica.

A temperatura exerce uma grande influência na atividade catalítica das lipases. De acordo com os trabalhos de Tufvesson et al. (2011), abaixo de 50°C são necessários longos períodos reacionais (60 h) para que sejam obtidos rendimentos médios de 90% na síntese de alcanolamidas derivadas de óleo de palmiste (figura 30).

Figura 30 – Influência do tempo no rendimento da síntese da monoetanolamida a 30°C utilizando lipases
Fonte: TUFVESSON et al., 2011.

Nos trabalhos de Tufvesson et al. (2011) foi também demonstrado que o catalisador Novozym 435 apresenta uma perda acentuada em sua atividade catalítica quando as reações de síntese de alcanolamidas são conduzidas em temperaturas superiores a 80°C, como pode ser observado na figura 31, devido ao processo de desnaturação.

Figura 31 – Perda da atividade catalítica da Novozym 435 e CALB (2,5% massa) durante a reação entre o ácido oléico e a monoetanolamina durante o período de 16h
Fonte: TUFVESSON et al., 2011.

Acima de 80°C, a perda de atividade da Novozym 435 passa de 0,4%/°C para 1,4%/°C, ou seja, um aumento de 3,5 vezes.

De acordo com Hilterhaus et al. (2008) a rotação exerce um papel importante na síntese de alcanolamidas (figura 32), uma vez que a formação inicial do sal derivado da neutralização do ácido graxo pelo aminoálcool faz com que ocorra um aumento acentuado da viscosidade do meio reacional, o que dificulta a transferência de massa e diminui a eficiência do processo catalítico da lipase.

Figura 32 – Conversão do ácido láurico após 3 h de reação em função das seguintes condições reacionais: 10-36% (massa) de ácido láurico; 5% de Novozym 435; temperatura de 65-80°C; rotação 300-450 rpm; vácuo ($0,3 \times 10^5$ Pa)

Fonte: HILTERHAUS et al., 2008.

Faz-se importante também a observação da influência da rotação no tamanho de partícula do catalisador, uma vez que a lipase apresenta-se suportada em esferas de resina acrílica (Novozym 435). A diminuição destas partículas aumentará a eficiência do catalisador devido ao aumento de sua área superficial, porém diminuirá sua vida útil, pois quanto menores estas partículas maior será a perda do catalisador durante o processo de filtração.

A quantidade de catalisador utilizada também afeta significativamente o rendimento reacional. De acordo Tufvesson et al. (2011), as lipases representam um ganho significativo ao rendimento reacional quando utilizadas entre 5-15 g/mol de ácido graxo (figura 33).

Figura 33 – Efeito da proporção entre a enzima e o óleo de palmiste no rendimento da monoetanolamida
(t = 60 h; T = 30°C)
Fonte: TUFVESSON et al., 2011.

Após a identificação dos fatores e níveis de maior influência à variável resposta, foi construída a matriz experimental com réplica no ponto central, totalizando 11 experimentos para cada síntese. Optou-se pela réplica no ponto central ao invés da repetição autêntica a fim de minimizar o número de experimentos efetuados.

De acordo com Bruns et al. (2003), os experimentos devem ser realizados em ordem aleatória para evitar a ocorrência de desvios atípicos associados a determinadas combinações de níveis. Com isso, a matriz experimental foi construída de acordo com o princípio da aleatorização. Os níveis foram identificados pelos sinais 0, (+) e (-), representando, respectivamente, os níveis médios (ou pontos centrais), superior e inferior (tabela 6).

Tabela 6 – Aleatorização do planejamento experimental

Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de Catalisador (mg/mmol de ácido graxo)	Rotação (rpm)
(0 0 0)	65	10,0	400
(- + -)	50	15,0	200
(+ + -)	80	15,0	200
(+ - +)	80	5,0	600
(- - +)	50	5,0	600
(+ + +)	80	15,0	600
(0 0 0)	65	10,0	400
(0 0 0)	65	10,0	400
(- - -)	50	5,0	200
(+ - -)	80	5,0	200
(- + +)	50	15,0	600

Após a realização dos experimentos, a matriz de resultados foi analisada e o modelo estatístico construído com o auxílio do software JUMP Pro 11, versão de 2013.

3.8.2 Análise de Variância

De acordo com Bruns et al. (2003), a análise de variância é o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo. Esta análise é feita a partir da avaliação dos resíduos gerados pelo modelo proposto.

Inicialmente são calculadas as somas quadráticas através da equação (8):

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (8)$$

Onde:

$(y_i - \bar{y})$ = desvio de uma resposta individual em relação à média de todas as respostas observadas = Q_T

$(\hat{y}_i - \bar{y})$ = desvio da previsão feita pelo modelo para o ponto $\hat{y}_i$ em relação à média global $\bar{y} = Q_R$

$(y_i - \hat{y}_i)$ = diferença entre o valor observado e o valor previsto = Q_e

A equação (8) pode ser reescrita conforme a equação (9):

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (9)$$

Onde:

SQ_T = soma quadrática em torno da média

SQ_R = soma quadrática devido à regressão

SQ_r = soma quadrática residual

A variação total das observações y_i em torno da média $\bar{y}$ é descrita pela equação de regressão e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo proposto. Esta adequação pode ser quantificada através da equação (10):

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (10)$$

Onde:

R = coeficiente de determinação

SQ_R = soma quadrática devido à regressão

SQ_T = soma quadrática em torno da média

O valor máximo de R^2 é 1 e só ocorrerá se não houver resíduo. Quanto mais próximo R^2 estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo às respostas observadas.

Após definido o coeficiente de determinação, faz-se importante verificar a significância estatística da regressão. Esta significância pode ser demonstrada se a razão entre as médias quadráticas seguir uma distribuição F, como mostrado na equação (11):

$$F_{1,n-2} \approx \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (11)$$

Onde:

$F_{1,n-2}$ = distribuição com graus de liberdade 1 e n-2 das médias quadráticas da regressão e dos resíduos

MQ_R = média quadrática devido à regressão

MQ_r = média quadrática residual

Segundo Bruns et al. (2003), se MQ_R/MQ_r for maior que $F_{1,n-2}$ ($MQ_R/MQ_r > F_{1,n-2}$), há evidência estatística suficiente para dizer que existe uma relação linear entre as variáveis y e x.

Após a determinação da existência de linearidade entre as variáveis x e y, é preciso verificar se todas as variáveis interferem significativamente na variável resposta.

A probabilidade de significância das variáveis pode ser mensurada a partir da hipótese nula e do valor-p num determinado nível de confiabilidade.

Hipótese em estatística, segundo Bruns et al. (2003), é uma suposição formulada a respeito dos parâmetros de uma distribuição de probabilidade de uma ou mais populações. Esta hipótese será avaliada com base em resultados amostrais, sendo aceita ou rejeitada.

Existem duas hipóteses, a alternativa (H_A) e a nula (H_0). A hipótese alternativa é aquela formulada pelo pesquisador, enquanto a hipótese nula é o seu oposto. A princípio, a hipótese nula é considerada como verdadeira. Ao confrontarmos a hipótese nula com os dados obtidos num experimento, verifica-se sua rejeição ou não. Neste caso, utiliza-se o valor-p ou nível descritivo, que é o menor nível de significância para o qual resultado é significativo, ou seja, conduz a rejeição da hipótese nula. No delineamento experimental apresentado neste projeto foi utilizado um valor-p de 5%.

Através destas ferramentas apresentadas, os modelos propostos às sínteses das alcanolamidas foram analisados.

3.8.3 Análise Estatística dos Resultados – Teste de Tukey (Diferença Honestamente Significativa – HSD)

O teste de Tukey (1953) é conhecido por análise da diferença honestamente significativa (*honestly significant difference* - HSD). Este teste permite estabelecer a diferença mínima significativa, ou seja, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significativa, em determinado nível de confiança (EDWARDS, 1993). Essa diferença (HSD) pode ser calculada através da equação (12):

$$HSD = q \times \sqrt{\frac{MQ_r}{r}} \quad (12)$$

Onde:

q = constante de Tukey (tabelada) - depende do número total de observações (N) e níveis (k)

MQ_r = média quadrática residual

r = número de repetições de cada tratamento

De acordo com Tukey, duas médias são estatisticamente diferentes toda vez que o valor absoluto da diferença entre elas for igual ou superior ao valor da HSD num determinado nível de confiança (EDWARDS, 1993).

Esta diferença pode ser representada de maneira gráfica através de círculos. O software estatístico utilizado (JUMP) permite que os valores de HSD sejam convertidos nesta análise gráfica (figura 34).

Figura 34 – Representação gráfica da comparação de médias pelo método de Tukey
 Fonte: Statistical Discovery. Disponível em: <http://www.jmp.com/support/help/Compare_Means.shtml#81061>.
 Acesso em 15/12/2014.

A interpretação dos resultados, segundo Tukey (1953), é feita de acordo com as seguintes sentenças:

- Círculos representando médias significativamente diferentes não possuem regiões de interseção ou apresentam interseções com ângulo inferior a 90 graus;
- Círculos com interseções e ângulos superiores a 90 graus representam valores médios que não apresentam diferença significativa.

Figura 35 – Representação gráfica: Interseções em diferentes ângulos
 Fonte: Statistical Discovery. Disponível em: <http://www.jmp.com/support/help/Compare_Means.shtml#81061>.
 Acesso em 15/12/2014.

Através desta ferramenta estatística foi possível avaliar a diferença significativa entre os resultados obtidos nos ensaios realizados com os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas e com o inibidor comercial (referência).

3.9. Reações de Derivatização em Alcanolamidas

Além das caracterizações convencionais realizadas em compostos orgânicos por infravermelho (IR), espectrometria de massas (MS), ressonância magnética de próton e carbono (^1H e ^{13}C RMN) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), foi utilizada neste projeto de pesquisa uma técnica que é muito aplicada na proteção de grupos funcionais em reações de síntese orgânica. Esta técnica se chama derivatização.

A derivatização com dicarbonato de di-terc-butila é utilizada na proteção dos grupos funcionais amina e amida (KOCIENSKI, 2005). A reação pode ser observada na figura 36:

Figura 36 – Representação da derivatização de amins e amidas com t-BOC
Fonte: Autor “adaptado de” KOCIENSKI, 2005.

A derivatização foi utilizada de maneira exploratória como uma metodologia para identificar a efetividade das reações de síntese das alcanolamidas.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A seguir serão apresentados os procedimentos utilizados nas etapas de síntese, caracterização e formulação dos fluidos de corte semissintéticos analisados neste projeto de pesquisa.

4.1. Reagentes utilizados

Na tabela 7 estão referenciados os reagentes utilizados no desenvolvimento deste mestrado.

Tabela 7 - Reagentes utilizados (continua)

Produto	Descrição Química	Número CAS	Estado Físico	Pureza	Fornecedor
Monoetanolamina (MEA)	2-hidroxietilamina	141-43-5	Líquido	99%	DOW
Trietanolamina (TEA)	Tris(2-hidroxietil)amina	102-71-6	Líquido	99%	DOW
Monoisopropanolamina (MIPA)	1-amino-2-propanol	78-96-6	Líquido	99%	DOW
Diisopropanolamina (DIPA)	Bis(2-hidroxipropil)amina	110-97-4	Sólido	99%	DOW
Triisopropanolamina (TIPA)	Tris(2-hidroxipropil)amina	122-20-3	Sólido	99%	DOW
Aminoetilpropanodiol (AEPD)	2-amino-2-etil-1,3-propanodiol	115-70-8	Líquido	Mín. 90%	Angus Chemical
Dowanol TM PnB	3-Butóxipropan-2-ol	5131-66-8	Líquido	99%	DOW
Tergitol TM 15S7	Álcool Secundário Etoxilado	-	Líquido	-	DOW
Aristonate ^R H	Alquilaril sulfonato de sódio	-	Líquido	Mín. 60%	Pilot
Liacid ^R 2915	Ácido graxo de tall oil	-	Líquido	-	Miracema-Nuodex

Tabela 7 – Reagentes utilizados (conclusão)

Produto	Descrição Química	Número CAS	Estado Físico	Pureza	Fornecedor
Flex Nap 926/1	Destilado Naftênico	101316-69-2	Líquido	-	quantiQ Química
Corfree ^R M1	Mistura de ácidos carboxílicos C ₁₁ -C ₁₂	72162-23-3	Sólido	-	Invista
Foam Master ^R 111	-	-	Líquido	99,5%	Cognis
Ácido Ricinoléico	Ácido 12 - hidroxí-9-cis-octadecenóico	141-22-0	Líquido	Mín. 85%	Bom Brasil
Novozym 435	Candida Antarctica Lipase B	-	Sólido	-	Novozymes
Acetonitrila	Etanonitrila	75-05-8	Líquido	99,9%	Sigma-Aldrich
Acetato de etila	Acetato de etila	141-78-6	Líquido	PA	Vetec
Hexano	n-Hexano	110-54-3	Líquido	PA	Vetec
Metanol	Metanol	67-56-1	Líquido	99,9%	Sigma-Aldrich
Etanol	Etanol	64-17-5	Líquido	PA	Vetec
Ácido Fosfórico	Ácido Fosfórico	7664-38-2	Líquido	85%	Vetec
Diclorometano	Diclorometano	75-09-2	Líquido	99,8%	Sigma-Aldrich
Trietilamina	Trietilamina	121-44-8	Líquido	99%	Sigma-Aldrich
Dicarbonato de di-terc-butila	Dicarbonato de di-terc-butila	24424-99-5	Sólido	99%	Sigma-Aldrich
4-dimetilaminopiridina	4-dimetilaminopiridina	1122-58-3	Sólido	99%	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	Ácido Clorídrico	7647-01-0	Líquido	0,1 mol/L	Vetec
Ácido Clorídrico	Ácido Clorídrico	7647-01-0	Líquido	1,0 mol/L	Vetec
Verde de Bromocresol	-	76-60-8	Líquido	PA	Sigma-Aldrich
Vanilina	4-Hidroxí-3-metóxi-benzaldeído	121-33-5	Sólido	PA	Sigma-Aldrich

4.2. Determinação da pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese das alcanolamidas

Inicialmente foram determinadas as purezas dos aminoálcoois MEA (2-hidroxietilamina), MIPA (1-amino-2-propanol), DIPA [Bis(2-hidroxipropil)amina] e AEPD (2-amino-2-etil-1,3-propanodiol) através de titulação colorimétrica com ácido clorídrico, na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Esta análise foi realizada de acordo com procedimento analítico DOWM 100253 (2007)³. Este procedimento foi realizado no equipamento 809 Titrand-Metrohm através das seguintes etapas:

- Pesar $1,50 \pm 0,01 \text{ g}$ do aminoálcool em um Erlenmeyer de 250 mL;
- Adicionar 100 mL de água deionizada;
- Adicionar 1,0 mL do indicador verde de bromocresol (solução 0,02% em etanol PA);
- Homogeneizar a mistura através de agitação magnética;
- Titular a solução, sob agitação, com $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até observar-se a primeira mudança de cor (azul para amarelo);
- Registrar o volume de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ utilizado;
- Utilizar a equação (13) no cálculo da pureza dos aminoálcoois.

$$A_n = \frac{V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}] \times f}{M_A} \times 56,1 \quad (13)$$

Onde:

A_n = número de amina (mg KOH/g de aminoálcool)

$[\text{HCl}]$ = concentração molar do ácido clorídrico (mol/L)

³ Procedimento analítico interno da empresa DOW.

V_{HCl} = volume de HCl 1,0 mol.L⁻¹ (mL)

M_A = massa de aminoálcool (g)

f = fator de correção da concentração molar nominal do ácido clorídrico = 0,9887

4.3. Procedimento de síntese das alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD

A seguir serão apresentadas as reações (figura 37) e condições experimentais utilizadas na síntese das alcanolamidas propostas neste trabalho (tabela 8). Estas condições foram obtidas a partir da revisão bibliográfica dos trabalhos de Couturier et al. (2009), Otero et al. (2001 e 2003) e Tufvesson et al. (2006). Foram utilizados o ácido graxo 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico (ácido ricinoléico) da empresa Bom Brasil e o catalisador Novozym 435 da empresa Novozymes.

Figura 37 – Reações de síntese das alcanolamidas RMEA (derivada do aminoálcool MEA), RMIPA (derivada do aminoálcool MIPA), RDIPA (derivada do aminoálcool DIPA) e RAEPD (derivada do aminoálcool AEPD)

Na tabela 8 encontram-se as condições reacionais utilizadas na síntese inicial das alcanolamidas.

Tabela 8 – Condições reacionais

Condições experimentais	Valores
Temperatura (°C)	80
Rotação (rpm)	300
Razão molar (ácido:aminoálcool)	1
Pressão (mmHg)	200
Catalisador (g/mol de ácido)	15
Tempo de reação (h)	24

O catalisador Novozym 435 (15 g/mol), o ácido ricinoléico (16 mmol) e os aminoálcoois MEA, MIPA, DIPA e AEPD (16 mmol) foram adicionados, respectivamente, em frascos cilíndricos de 20 mL. Estes frascos foram fechados e levados ao sistema apresentado na figura 38, aonde foram submetidos às condições reacionais apresentadas na tabela 8.

Figura 38 – Sistema reacional utilizado nas sínteses (Ika Werke RT10 Power + sistema de vácuo)

As reações foram acompanhadas por CCD (cromatografia em camada delgada). Utilizou-se uma solução alcoólica/sulfúrica de vanilina⁴ como revelador e um sistema de eluição

⁴ 1% de Vanilina (massa/volume) em Etanol PA com 5% de Ácido Sulfúrico 98% (massa/volume).

composto por acetato de etila e hexano. O produto final das reações foi separado do catalisador através de filtração a vácuo (figura 39).

Figura 39 – Sistema de filtração utilizado para separar o catalisador do produto final

Após a etapa de filtração, os produtos foram purificados e caracterizados para comprovar sua estrutura molecular. O processo de purificação será descrito no item 4.4.

4.4. Purificação das alcanolamidas produzidas

Os produtos obtidos foram purificados através de cromatografia preparativa utilizando o equipamento Sepacore C-620 (figura 40).

Figura 40 – Equipamento Sepacore C-620 Buchi utilizado na purificação dos produtos obtidos

Utilizou-se uma coluna de 30 cm x 4,0 cm (comprimento x diâmetro) preenchida por sílica gel (figura 41).

Figura 41 – Coluna preparativa utilizada na purificação

Na tabela 9 estão apresentadas as condições utilizadas no processo de purificação.

Tabela 9 – Condições operacionais do processo de purificação

Produto	Eluente	Massa de amostra injetada (g)	Vazão do eluente (mL/min)	Volume de amostragem (mL)	Tempo de purificação (min)	Comprimento de onda (nm)
RMEA	Acetato de etila	5,00	40,0	20	120	220
RMIPA	Acetato de etila	5,00	40,0	20	120	220
RDIPA	Acetato de etila Hexano (3:2)	5,00	40,0	20	120	220
RAEPD	Acetato de etila Hexano (1:1)	5,00	40,0	20	120	220

Este procedimento consistiu em injetar 5,00 g do produto sintetizado no topo da coluna preparativa e deixá-lo eluir, com o sistema eluente especificado para cada amostra, por 2 h. Foram coletadas 180 frações de 20 mL em tubos de ensaio. Como o fluxo de saída da coluna passa por um detector UV-Vis, foi possível verificar a localização do produto puro através do acompanhamento do gráfico de absorbância versus tempo de eluição/número do tubo de ensaio (figura 42).

Figura 42 – Equipamento Sepacore C-620 Buchi: Gráfico de Absorbância versus Tempo de Eluição/Número do tubo de ensaio

Os produtos purificados foram então transferidos para um balão de 500 mL e concentrados num rotaevaporador. Na sequência foram feitas placas cromatográficas, utilizando uma solução alcoólica/sulfúrica de vanilina como revelador, para garantir a efetividade do processo de purificação. Após este procedimento, os produtos foram deixados em bomba de alto vácuo por 24 h, a fim de remover qualquer residual de solvente, e caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H , Espectrometria de Massas e Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR).

Este procedimento não foi suficiente para purificar os compostos RDIPA e RAEPD. Com isso, foi necessária a utilização de placas preparativas (sílica + gesso).

Os compostos RDIPA e RAEPD foram inicialmente diluídos em acetato de etila (1:0,5). Em seguida, foram aplicados 2,00 g desta mistura na base da placa preparativa. Este sistema foi então eluído com uma mistura de acetato de etila e hexano (1:1). A revelação foi feita com iodo adsorvido em sílica, pois este revelador pode ser facilmente removido do produto através de aquecimento (sublimação do iodo).

Figura 43 – Placa preparativa utilizada na purificação dos produtos RDIPA e RAEPD

A mistura de sílica/gesso do local onde se encontra o produto de interesse (figura 43) foi removida e a separação feita por extração com acetato de etila, seguida de filtração à vácuo em funil de Büchner. O produto então foi concentrado num rotaevaporador e deixado em bomba de alto vácuo por 24 h para remoção completa do solvente.

4.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H

Foram realizados experimentos de ^{13}C , ^1H e dept 135 no Laboratório de Organocatálise e Síntese Orgânica (LOCSín) da Universidade de São Paulo. Foram utilizados um RMN 200 MHz e um RMN 500 MHz da Bruker. Todos os experimentos foram realizados em CDCl_3 .

4.6. Espectrometria de Massas por Infusão Direta

Foi realizada a determinação da massa molecular das alcanolamidas obtidas através de espectrometria de massas por infusão direta no Laboratório de Química de Produtos Naturais da Universidade de São Paulo. Foi utilizado um espectrômetro de massas da Bruker (MicroTOF – QII). A seguir estão apresentadas as condições de análise utilizadas:

- ESI em modo positivo;
- Capilar 4500;
- Nebulizador: 0,4 bar;
- Fluxo de gás: 4,0 L/min;
- Temperatura: 180°C.

4.7. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

As análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da empresa DOW. Foi utilizado um espectrofotômetro da Perkin Elmer – Spectrum 100 com ATR.

4.8. Derivatização com dicarbonato de di-terc-butila (t-BOC)

A reação de derivatização foi realizada de acordo com as condições reacionais apresentadas na tabela 10.

Tabela 10 – Condições experimentais utilizadas na derivatização com t-BOC

Massa de t-BOC (mg)	Massa de Trietilamina (mg)	Massa de RMEA (mg)	Massa de DMAP (mg)	Diclorometano (mL)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
40,90	9,48	32,00	11,45	15	25	7

Foram adicionados 32,00 mg (1,00 mmol) de RMEA num balão de 50 mL seguidos de 15 mL de diclorometano e posterior agitação magnética até total dissolução da RMEA. Em seguida, foram adicionados 9,48 mg (1,00 mmol) de trietilamina, 40,90 mg (1,00 mmol) de

t-BOC e 11,45 mg (2,00 mmol) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP). A reação foi conduzida a temperatura de 25°C por 7 h sob atmosfera de nitrogênio (evitar a hidrólise do t-BOC), conforme a figura 44.

Figura 44 – Sistema reacional utilizado na derivatização da RMEA com t-BOC

Após o término da reação, o produto derivatizado foi separado numa coluna de 20 cm x 1,0 cm (comprimento x diâmetro) preenchida com sílica gel, utilizando acetato de etila como eluente. Em seguida, o produto foi concentrado num rotaevaporador e deixado em bomba de alto vácuo por 24 h para posterior análise de ^1H .

4.9. Planejamento Experimental

Foi utilizado o delineamento fatorial 2^3 com tréplica no ponto central. O planejamento foi construído com o auxílio do software estatístico JUMP Pro 11, versão de 2013.

As sínteses da RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD foram realizadas de acordo com as condições apresentadas nas tabelas 11, 12, 13 e 14. Foram aplicados os seguintes intervalos: Temperatura (50 – 80°C); rotação (200 – 600 rpm); quantidade de catalisador (5 – 15 g/mol de ácido graxo).

Tabela 11 – Planejamento experimental RMEA

Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de Catalisador (mg/mmol de ácido graxo)	Rotação (rpm)
000	65	10,0	400
--	50	15,0	200
++	80	15,0	200
+++	80	5,00	600
--+	50	5,00	600
+++	80	15,0	600
000	65	10,0	400
000	65	10,0	400
---	50	5,00	200
+--	80	5,00	200
-++	50	15,0	600

Tabela 12 – Planejamento experimental RMIPA

Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de Catalisador (mg/mmol de ácido graxo)	Rotação (rpm)
000	65	10,0	400
--	50	15,0	200
++	80	15,0	200
+++	80	5,00	600
--+	50	5,00	600
+++	80	15,0	600
000	65	10,0	400
000	65	10,0	400
---	50	5,00	200
+--	80	5,00	200
-++	50	15,0	600

Tabela 13 – Planejamento experimental RDIPA

Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de Catalisador (mg/mmol de ácido graxo)	Rotação (rpm)
000	65	10,0	400
--	50	15,0	200
++	80	15,0	200
+++	80	5,00	600
--+	50	5,00	600
+++	80	15,0	600
000	65	10,0	400
000	65	10,0	400
---	50	5,00	200
+--	80	5,00	200
-++	50	15,0	600

Tabela 14 – Planejamento experimental RAEPD

Reação	Temperatura (°C)	Quantidade de Catalisador (mg/mmol de ácido graxo)	Rotação (rpm)
000	65	10,0	400
--	50	15,0	200
++	80	15,0	200
+++	80	5,00	600
--+	50	5,00	600
+++	80	15,0	600
000	65	10,0	400
000	65	10,0	400
---	50	5,00	200
+--	80	5,00	200
-++	50	15,0	600

O catalisador Novozym 435, o ácido ricinoléico (16 mmol) e os aminoálcoois MEA e MIPA, DIPA e AEPD (16 mmol) foram adicionados respectivamente em frascos cilíndricos de 20 mL. Estes frascos foram fechados e levados ao sistema apresentado na figura 45, onde as reações deste planejamento experimental foram conduzidas por 24 h.

Figura 45 – Sistema reacional utilizado nas sínteses (Ika Werke RT10 Power)

Após o término do período reacional, foram retiradas amostras de 1,0 g de cada frasco, com o auxílio de uma seringa de 1,0 mL, a fim de quantificar o rendimento obtido em cada uma das condições propostas no planejamento experimental. As amostras foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), procedimento que será descrito na seção subsequente.

4.10. Análise por HPLC das amostras geradas no planejamento experimental

As alcanolamidas sintetizadas, purificadas e caracterizadas foram utilizadas como padrões cromatográficos na calibração do HPLC. A partir das curvas de calibração foram determinados os rendimentos obtidos nas reações propostas no planejamento experimental.

Foi utilizado um equipamento de HPLC Varian LC-920 disponibilizado pelo Laboratório de Microbiologia da empresa DOW. As condições de análise estão apresentadas a seguir:

- Coluna: C₁₈ – fase reversa;
- Temperatura: 30°C;
- Massa de amostra: 15-30 mg;
- Solvente: metanol;
- Comprimento de onda: 205 nm;
- Fase móvel: 80% de acetonitrila + 20% de solução aquosa de H₃PO₄ (30 mmol/L);
- Tempo de análise: 10 min;
- Volume de injeção: 5 µL (RMEA e RMIPA), 10 µL (RDIPA) e 15 µL (RAEPD).

4.11. Análise de perda da atividade catalítica da Novozym 435

A síntese das alcanolamidas foi realizada, de maneira sequencial, por uma semana a fim de avaliar a perda da atividade catalítica do catalisador Novozym 435. As condições reacionais estão apresentadas na tabela 15.

Tabela 15 – Condições experimentais: Perda de atividade catalítica do catalisador Novozym 435

Condições experimentais	1	2
Temperatura (°C)	80	80
Rotação (rpm)	600	600
Razão molar (ácido:amina)	1	1
Pressão (mmHg)	760	200
Catalisador (mg/mmol de ácido)	15	15
Tempo de reação (h)	20	20

As reações foram conduzidas de acordo com o procedimento utilizado no planejamento experimental (seção 4.9). Foram utilizadas duas condições reacionais. A principal diferença está na utilização de vácuo para avaliar a influência da água na atividade catalítica.

Ao final do período reacional de 20 h, uma amostra de 1,0 g do produto formado foi retirada para posterior análise cromatográfica (seção 4.10) e determinação do rendimento. A cada batelada, o catalisador foi lavado com três porções de 20 mL de isopropanol, filtrado e seco em estufa a vácuo por 30 min a 65°C.

4.12. Análise do tempo reacional

Este procedimento foi utilizado para determinar o tempo no qual a reação atingiu o rendimento máximo.

As reações foram conduzidas de acordo com o procedimento descrito na seção 4.9.

Os produtos foram amostrados a cada 2 h e analisados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.10.

4.13. Formulação de Fluidos de Corte Semissintéticos

Os produtos sintetizados foram utilizados na formulação de fluidos de corte semissintéticos a fim de avaliar seu desempenho como inibidor de corrosão em comparação ao produto Corfree^R M1, que será identificado por inibidor comercial (IC).

As formulações estão apresentadas nas tabelas 16 e 17. Foram preparadas 50,00 g de cada formulação.

Tabela 16 – Formulações de Fluidos Semissintéticos com Etanolaminas

Matérias-primas	Branco A		Formulação 1		Formulação 2		Formulação 3		Formulação 4	
	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)
Água	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25
Corfree ^R M1	5,00	2,50	-	-	-	-	-	-	-	-
RMEA	-	-	5,00	2,50	-	-	-	-	-	-
RMIPA	-	-	-	-	5,00	2,50	-	-	-	-
RDIPA	-	-	-	-	-	-	5,00	2,50	-	-
RAEPD	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	2,50
Trietanolamina	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50
Monoetanolamina	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50
Aristonate ^R H	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00
Liacid ^R 2915	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75
Tergitol TM 15S7	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00
Dowanol TM PnB	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00
Flex Nap 926/1	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50

Tabela 17 – Formulações de Fluidos Semissintéticos com Isopropanolaminas

Matérias-primas	Branco B		Formulação 5		Formulação 6		Formulação 7		Formulação 8	
	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)	%	m (g)
Água	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25	44,50	22,25
Corfree ^R M1	5,00	2,50	-	-	-	-	-	-	-	-
RMEA	-	-	5,00	2,50	-	-	-	-	-	-
RMIPA	-	-	-	-	5,00	2,50	-	-	-	-
RDIPA	-	-	-	-	-	-	5,00	2,50	-	-
RAEPD	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	2,50
Triisopropanolamina	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50
Monoisopropanolamina	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50	5,00	2,50
Aristonate ^R H	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00	8,00	4,00
Liacid ^R 2915	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75	5,50	2,75
Tergitol TM 15S7	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00	10,00	5,00
Dowanol TM PnB	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00
Flex Nap 926/1	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50	15,00	7,50

As formulações foram produzidas em frascos de 100 mL. As matérias-primas foram adicionadas na sequência em que aparecem nas tabelas 16 e 17, sob agitação magnética e temperatura de 25°C.

Estas formulações foram submetidas às análises que serão apresentadas nas seções subsequentes.

4.14. Análise de estabilidade dos fluidos de corte

As formulações produzidas foram submetidas a três avaliações de estabilidade. Os procedimentos apresentados estão descritos em Byers (2006).

4.14.1. Estabilidade térmica a 50°C

Foram pesados 5,00 g de cada um dos fluidos de corte produzidos (seção 4.13) em frascos de 10 mL. Estes frascos foram fechados e deixados por um período de 30 dias em estufa a uma temperatura de 50°C. Após este período, observou-se a aparência das formulações.

4.14.2. Estabilidade térmica a -7°C

Foram pesados 5,00 g de cada um dos fluidos de corte produzidos em frascos de 10 mL. Estes frascos foram fechados e deixados por 16 h a uma temperatura de -7°C. Após este período, os frascos foram deixados a temperatura de 25°C. Este ciclo foi repetido por três vezes. Ao final dos três ciclos, observou-se a aparência das formulações.

4.14.3. Estabilidade durante a diluição

Em frascos graduados de 100 mL foram adicionados 5,0 mL dos fluidos de corte e 95 mL de água contendo 200 ppm de CaCO_3 . Os frascos foram fechados e invertidos repetidamente a 180° até a dissolução total dos fluidos. Os frascos então foram deixados em repouso por 24 h a

25°C. Após este período observou-se a ocorrência de separação da fase oleosa da emulsão formada.

4.15. Análise Qualitativa de Corrosão em Ferro Fundido

Esta análise foi realizada de acordo com Byers (2006). Inicialmente foram adicionados 2,0 g de cavaco de ferro fundido sobre um papel de filtro quantitativo de filtragem ultralenta (90 mm), localizado numa placa de Petri de acordo com a figura 46.

Figura 46 – Preparação para o teste de corrosão em ferro fundido

Em seguida, as formulações foram diluídas a 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0% (massa de fluido de corte semissintético) com água desmineralizada ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$). Foram adicionados 2,0 mL desta solução sobre o cavaco de ferro fundido de forma homogênea (todo o cavaco deve estar em contato com a solução). A placa de Petri foi então coberta por uma tampa e deixada por 2 h a 25°C. Após 2 h, o cavaco de ferro foi removido do papel de filtro com água desmineralizada e este foi seco a temperatura ambiente por 24 h. Após este período, foi realizada uma inspeção visual do manchamento do papel provocado pela corrosão do cavaco de ferro. O desempenho da formulação é avaliado de acordo com o número de manchas presentes no papel de filtro. Quanto maior for este número, maior a taxa de corrosão.

4.16. Corrosão: Análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020

Este método gravimétrico foi realizado de acordo com a norma ASTM G31 (2012). Cupons de aço carbono AISI 1020 (área = 21,33 cm², dimensões: 10,0 cm x 1,27 cm) foram utilizados neste experimento (figura 47).

Figura 47 – Cupom de aço carbono AISI 1020

O procedimento consistiu nas seguintes etapas:

- Pesar 0,06000 - 0,24000 g do inibidor de corrosão em frascos de 100 mL;
- Adicionar 80 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹;
- Homogeneizar a mistura num banho ultrassônico por 5 min;
- Introduzir o cupom de aço carbono (previamente pesado) no frasco;
- Fechar o frasco e introduzi-lo na estufa a 60°C;
- Deixá-lo por um período de 6 h;
- Após este período, remover o cupom do frasco e proceder com as seguintes etapas de limpeza: imersão em água num banho ultrassônico por 2 min, seguido de imersão em acetona por 2 min;
- Após o procedimento de limpeza, deixar o cupom secar em estufa a 60°C por 10 min;
- Transferir o cupom para um dessecador e aguardar por 5 min;
- Pesar o cupom em balança analítica;
- Utilizar as equações (1) e (2) no cálculo da eficiência à corrosão.

4.17. Corrosão: Polarização Potenciodinâmica

Este procedimento eletroquímico foi realizado de acordo com Xometl et al. (2006). O procedimento foi conduzido numa célula eletroquímica padrão contendo três eletrodos (figura 48).

Figura 48 – Célula eletroquímica padrão contendo três eletrodos

Foram utilizados um eletrodo de Platina de alta pureza (99,9%) como contra-eletrodo, um eletrodo de Ag/AgCl como referência e um eletrodo de trabalho feito com o cupom de aço carbono AISI 1020, com área delimitada em $1,27 \text{ cm}^2$ (figura 49).

Figura 49 – Eletrodo de Trabalho de aço carbono AISI 1020

Todos os testes foram realizados em soluções aquosas de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, contendo diferentes concentrações dos inibidores de corrosão (60 – 3000 ppm) e temperatura de 22°C . Foi utilizado um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30 equipado com o software GPES (*General Purpose Electrochemical System*). A condição estacionária do potencial de circuito aberto foi atingida após 4 h, na etapa de pré-tratamento. Os experimentos foram conduzidos a uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ e janela eletroquímica de $\pm 250 \text{ mV}$.

4.18. Microscopia de Força Atômica

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas através de um microscópio PicoSPM – Picoscan 2100 da Agilent operado no modo de contato intermitente (figura 50). O software PicoScan 5.3.2 foi utilizado no tratamento das imagens.

Figura 50 – Microscópio de Força Atômica PicoSPM – Picoscan 2100 (STM scanner range: vertical $0,7 - 7,0 \mu\text{m}$ / horizontal $1,0 - 50 \mu\text{m}$; Pico AFM range: vertical $0,7 - 7 \mu\text{m}$; horizontal $1,0 - 30 \mu\text{m}$)

4.19. Análise de viscosidade

Este procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D445 (2014). As viscosidades cinemáticas dos fluidos de corte produzidos foram determinadas através do equipamento Anton Parr SVM 3000 (figura 51). Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 20°C - 100°C, com incrementos de 5°C.

Figura 51 – Equipamento Anton Parr SVM 3000 utilizado nas medidas de viscosidade e densidade

As viscosidades cinemáticas dos fluidos de corte diluídos a 5%⁵ foram determinadas através de tubos viscosímetros CANNON FENSKE 150 T303 e banho cinemático Marconi, ambos apresentados na figura 52. As medidas foram realizadas a 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C e 50°C.

⁵ Diluído a 5% = 5% (massa) de fluido de corte + 95% (massa) de água deionizada.

Figura 52 – Tubo Capilar e Banho Cinemático

4.20. Análise de formação de espuma

Este procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM D 3519 (2007). Esta metodologia consiste em avaliar a formação de espuma gerada quando os fluidos de corte diluídos a 5% são submetidos a uma velocidade de rotação entre 8000 – 10.000 rpm.

Inicialmente foram preparados 200 mL dos fluídos de corte diluídos a 5% em água desmineralizada. Em seguida, estes fluidos foram armazenados em garrafas âmbar de 250 mL e deixados num banho termostático a 25°C, permanecendo nesta temperatura por 90 min. Após este período, os fluídos foram transferidos para um liquidificador (figura 53) e a temperatura ($25\pm 1^\circ\text{C}$) e altura do fluido (L) foram medidas.

Figura 53 – Liquidificador Oster utilizado no teste de formação de espuma

Na sequência os fluidos foram submetidos a uma velocidade de rotação de 9.000 rpm (velocidade 7) por 30 ± 1 s. Ao final deste período, o liquidificador foi desligado e imediatamente a altura total (M) foi medida. Com estas informações calculou-se a altura inicial da espuma formada (F_m) através da equação (14):

$$F_m = M - L \quad (14)$$

Onde:

F_m = altura inicial da espuma formada (mm)

M = altura total (mm)

L = altura inicial do fluido (mm)

No momento em que o liquidificador é desligado, aciona-se um cronômetro com o objetivo de avaliar o tempo necessário para que a espuma atinja a altura de 10 mm acima do fluido (altura da espuma residual total, R_t). Se o tempo for superior a 5 min, a altura da espuma é então medida ao final deste período e o tempo contabilizado como superior a 5 min (> 5 min). Caso este tempo seja inferior a 5 min, o tempo necessário para que a espuma atinja 10 mm é

registrado e, ao final de 5 min, a altura da espuma residual total é medida. Com estas informações calcula-se a altura da espuma residual (F_r) através da equação (15).

$$F_r = R_t - L \quad (15)$$

Onde:

F_r = altura da espuma residual (mm)

R_t = altura da espuma residual total (mm)

L = altura inicial do fluido (mm)

Os fluidos de corte também foram avaliados, através das etapas descritas acima, na presença de 1,0 mL de água dura (20.000 ppm de CaCO_3) e 0,25% (massa) do antiespumante Foam Master 111.

4.21. Análise de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato dos fluidos de corte a 5% foram obtidas através do tensiômetro automático modelo OCA 15 EC da empresa Dataphysics (figura 54). Foi utilizado o software SCA 202 versão 3.7.4 (1998-2003) na obtenção das imagens e cálculos do ângulo de contato.

Figura 54 – Tensiômetro automático modelo OCA 15 EC da empresa Dataphysics

As seguintes condições foram utilizadas:

- Calibração do ângulo de contato utilizando gotas padronizadas (figura 55);

Figura 55 – Padrão de ângulo de contato ($120,00^\circ \pm 0,04^\circ$)

- Diâmetro da seringa utilizada: 1,65 mm;
- Temperatura: 22°C;
- Substrato: cupom de aço carbono AISI 1020 (área = 21,33 cm², dimensões: 10,0 cm x 1,27 cm).

4.22. Avaliação de desgaste Reichert

Este método Reichert foi realizado de acordo com o procedimento fornecido pelo fabricante do equipamento de avaliação de desgaste (Petrodidática, 2014).

Inicialmente, a cuba foi preenchida com 50 mL do fluido de corte diluído a 5% (figura 56).

Figura 56 – Equipamento Reichert

Em seguida, a alavanca de teste contendo o corpo de prova de aço carbono foi introduzida no equipamento, aplicando-se uma força de 300 N (figura 57).

Figura 57 – Alavanca de teste, corpo de prova e rolete de desgaste

Depois de aplicada a força, a cuba foi fechada e deu-se início ao teste, com duração de 54,5 segundos (simulando um atrito de 100 m). Ao final deste período, a cuba foi aberta e a alavanca de teste retirada. O corpo de prova foi removido da alavanca de teste e o desgaste ocorrido foi medido com o auxílio de um microscópio digital Dino Lite Pro (figura 58). Foi utilizado o software Dino Capture 2.0 versão 1.5.7 na obtenção e cálculo das áreas de desgaste.

Figura 58 – Microscópio Digital Dino Lite Pro e imagem da área de desgaste (escala: 1,0 mm; aumento de 45 vezes)

Após o término da análise, o rolete de desgaste e a cuba foram limpos com hexano. Cada fluido foi avaliado em triplicata.

4.23. Análise de alcalinidade dos fluidos de corte

Esta análise foi realizada de acordo com Byers (2006). Foi utilizado o equipamento 809 Titrand-Metrohm. O procedimento consistiu nas seguintes etapas:

- Pesar $1,25 \pm 0,01$ g do fluido de corte num Erlenmeyer de 100 mL;
- Adicionar 23,75 g de água deionizada;
- Homogeneizar a mistura através de agitação magnética;
- Medir o pH inicial;
- Titular a solução, sob agitação, com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ até pH igual a 7;
- Registrar o volume de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ utilizado;
- Calcular a alcalinidade através da seguinte equação (16):

$$B = \frac{V_{HCl} \times [HCl] \times f \times 56,1}{m_f} \times 100 \quad (16)$$

Onde:

B = alcalinidade (mg KOH/g)

V_{HCl} = volume de ácido clorídrico (mL)

m_f = massa do fluido de corte (g)

[HCl] = concentração molar de ácido clorídrico (mol/L)

f = fator de correção da concentração molar nominal = 0,989

4.24. Avaliação Microbiológica dos Fluidos de Corte

Este procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM E2275 (2014).

Resumidamente, as amostras de fluido de corte diluídas (5%) foram inoculadas semanalmente por um período de oito ciclos (8 semanas). As inoculações por fungos e bactérias ocorreram separadamente. Na tabela 18 estão apresentados os micro-organismos utilizados:

Tabela 18 – Micro-organismos utilizados

Fungos	Bactérias
<i>Rhodotorula muciliginosa</i>	<i>Alcaligenes faecalis</i>
<i>Acremonium strictum</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Fusarium solanii</i>	

Estes micro-organismos foram suspensos em solução salina (9,0 g de NaCl/L) na concentração da ordem de 5×10^8 ufc/mL (bactérias) e 5×10^7 ufc/mL (fungos).

As amostras contendo 30 mL de fluido de corte diluído a 5% foram inoculadas por um volume de 0,3 mL, perfazendo uma concentração final de 5×10^6 – 5×10^7 (bactérias) e

$5 \times 10^4 - 5 \times 10^6$ (fungos). Em seguida, as amostras inoculadas foram incubadas, sem agitação, a 33°C em estufa.

A contagem microbiológica foi realizada através de classificação por escala de crescimento. A escala está apresentada na tabela 19.

Tabela 19 – Escala de crescimento de micro-organismos

ASTM (ufc/mL)	Nota
0	0
10^2	1
10^3	2
10^4	3
10^5	4

As amostras foram estriadas, com auxílio de *Swab*, em placas de Petri contendo os seguintes meios de cultivo: Tripitic Soy Agar (bactérias) e Sabouraud Dextrose Agar (fungos). As placas contendo bactérias foram incubadas por dois dias a $32,5^\circ\text{C}$. As contendo fungos foram incubadas a $22,5^\circ\text{C}$ por 5 dias.

Após incubação, as amostras foram lidas de acordo com o número de colônias crescidas em cada placa (figura 59).

Figura 59 – Contagem de colônias em Placas de Petri

Após o término dos oitos ciclos, foram realizadas análises de corrosão em ferro fundido e pH nas amostras contaminadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

5.1. Determinação da pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese

Os resultados da determinação da pureza dos aminoálcoois estão resumidos e apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Pureza dos aminoálcoois utilizados na síntese das alcanolamidas

Reagentes	Número de amina (mg KOH/g)	Desvio Padrão (%)
MEA	917,0	0,3
MIPA	746,0	0,5
DIPA	420,0	0,7
AEPD	411,0	0,5

Esta determinação foi necessária para garantir que não houve alteração da pureza destes aminoálcoois durante o processo de amostragem, uma vez que estes são produtos industriais e permanecem armazenados em tanques e tambores. Além disso, esta determinação é de extrema importância aos cálculos estequiométricos utilizados nas sínteses das alcanolamidas, uma vez que estes podem ser obtidos através do índice de acidez do ácido ricinoléico (mg KOH/g de ácido graxo) e do número de amina dos aminoálcoois (mg KOH/g de aminoálcool).

O ácido ricinoléico utilizado possui uma pureza de 85% (grau técnico). A opção pela utilização deste ácido foi feita com base em sua maior disponibilidade e menor custo frente ao produto de maior pureza (99%). Em média, o preço do ácido ricinoléico 98% é de US\$ 60.000,00/kg, enquanto o grau técnico custa US\$ 90,00/kg (DOMB, 2010).

O inconveniente em se trabalhar com o ácido de menor pureza nesta síntese está relacionado à dificuldade em isolar a alcanolamida de interesse (utilizada como padrão analítico no planejamento experimental), pois ao final da síntese será obtida uma mistura de alcanolamidas e ésteres derivados dos outros cinco ácidos graxos presentes no ácido ricinoléico (ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoléico, ácido linolênico e ácido araquídico).

A baixa pureza do ácido ricinoléico não traz nenhum inconveniente à sua aplicação final (inibidor de corrosão), visto que os 15% faltantes são compostos por outros ácidos graxos que também serão convertidos nas alcanolamidas correspondentes.

Os produtos existentes atualmente no mercado de anticorrosivos também são compostos por misturas de ácidos. Como exemplo, o produto Corfree^R M1, um dos principais anticorrosivos aplicados aos fluidos de corte semissintéticos, é composto por uma mistura de ácidos (tabela 21).

Tabela 21 – Composição do Produto Corfree^R M1

Composição	Concentração (%)
Ácido Dodecanodióico	30-45
Ácido Undecanodióico	30-45
Ácido Sebácico	5-10
Mistura de diácidos C ₄ – C ₉	<10

A composição do ácido ricinoléico, obtido do fornecedor Bom Brasil, está apresentada na tabela 22:

Tabela 22 – Composição do Ácido Ricinoléico

Composição	Concentração (%)
Ácido Palmítico (C ₁₆)	1,4
Ácido Esteárico (C ₁₈)	1,2
Ácido Oléico (C ₁₈)	3,9
Ácido Linoléico (C ₁₈)	5,8
Ácido Linolênico (C ₁₈)	0,5
Ácido Araquídico (C ₂₀)	0,5
Ácido Ricinoléico (C ₁₈)	85,9
Mistura de ácidos	0,8

A síntese das alcanolamidas foi parametrizada em função do ácido ricinoléico. Os produtos RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD serão compostos por misturas de alcanolamidas derivadas dos ácidos apresentados na tabela 22. A presença de outros ácidos contendo cadeias carbônicas que diferem do ácido ricinoléico em duas unidades, de acordo com o trabalho de Quitmeyer (1992), não interferirá significativamente nas propriedades anticorrosivas, de lubricidade e formação de espuma dos produtos RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD.

5.2. Procedimento de síntese das alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD

Na tabela 23 estão apresentadas as massas calculadas dos reagentes utilizados.

Tabela 23 – Massas calculadas dos reagentes utilizados

Frasco	Massa de Ácido Ricinoléico (g)	Massa de MEA (g)	Massa de MIPA (g)	Massa de DIPA (g)	Massa de AEPD (g)	Massa de Catalisador (g)
1	5,00000	0,97538	-	-	-	0,25153
2	5,00000	-	1,19866	-	-	0,25153
3	5,00000	-	-	2,12896	-	0,25153
4	5,00000	-	-	-	2,17905	0,25153

As massas dos aminoálcoois e de catalisador foram calculadas através das equações (17) e (18):

$$M_A = \left(\frac{m_R \times I_a}{An} \right) \quad (17)$$

Onde:

M_A = massa de aminoálcool (g)

m_R = massa de ácido ricinoléico (g)

I_a = índice de acidez do ácido ricinoléico (mg KOH/g)

An = número de amina (mg KOH/g)

$$M_C = \left(\frac{15 \times m_R}{MM_A} \right) \times 100 \quad (18)$$

Onde:

M_C = massa de catalisador (g)

m_R = massa de ácido ricinoléico (g)

MM_A = massa molar média do ácido ricinoléico (g/mol)

As reações foram acompanhadas por CCD (cromatografia em camada delgada), utilizando uma solução de vanilina como revelador e um sistema de eluição composto por acetato de etila e hexano. Ao final das 24 h, foram obtidas as seguintes placas cromatográficas (figura 60).

1 - Ácido Ricinoléico; 2 - RMEA; 3 - RMIPA; 4 - RDIPA; 5 - RAEPD. Os aminoálcoois ficam retidos na base e não são reveladas com vanilina.

Figura 60 – Placas cromatográficas

Na tabela 24 estão apresentados os R_f (fator de retenção) dos prováveis produtos (alcanolamidas) das reações:

Tabela 24 – R_f dos prováveis produtos

Produto	Acetato de etila (%)	Hexano (%)	R_f
RMEA	100	0	0,28
RMIPA	100	0	0,39
RDIPA	70	30	0,24
RAEPD	50	50	0,15

Pode-se notar a presença de vários *spots* nas placas de CCD, indicando a obtenção de uma mistura de produtos ao final do período reacional. Como apresentado anteriormente, esta mistura é oriunda majoritariamente do ácido ricinoléico utilizado.

Após o período reacional, as misturas foram submetidas ao processo de purificação com o objetivo de isolar os compostos de R_f apresentados na tabela 24.

5.3. Purificação das alcanolamidas produzidas

As misturas obtidas foram eluídas no equipamento Sepacore C-620 (seção 4.4). Devido as diferentes afinidades entre os compostos constituintes das misturas com a fase móvel e estacionária, foi possível isolar os produtos de R_f descritos na tabela 24.

Os produtos obtidos ao final do processo de purificação foram aplicados em placas de CCD a fim de confirmar a efetividade deste processo. Apenas os compostos RMEA e RMIPA foram passíveis de total purificação através desta metodologia. Os compostos RDIPA e RAEPD precisaram passar por uma etapa adicional de purificação (placa preparativa), pois estes apresentaram compostos de R_f muito próximos (alcanolamidas e ésteres), impossibilitando a total

separação através do equipamento Sepacore C-620. Entretanto, a utilização de placas preparativas como metodologia complementar à purificação destes compostos foi eficaz.

5.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H

Os espectros de ^{13}C e ^1H das alcanolamidas sintetizadas (purificadas) estão apresentados nos apêndices A, B, C e D. A caracterização dos espectros está apresentada abaixo:

RMEA-(S,Z)-12-hidroxi-N-(2-hidroxietil)-octadec-9-enamida ($\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NO}_3$): sólido levemente amarelado com ponto de fusão igual a $44,5^\circ\text{C}$. ^1H RMN (CDCl_3) δ / ppm: 0,87 (3H, t, $J = 6,5$ Hz), 1,30 (16H, s), 1,45 (2H), 1,63 (2H, q, $J = 7,1$ Hz), 2,04 (2H, q, $J = 6,4$ Hz), 2,20 (4H, m), 2,32 (1H, s), 3,38 (2H, q, $J = 5,3$ Hz), 3,65 (3H, m), 3,93 (1H, t, 5,1 Hz) 5,47 (2H, m), 6,58 (1H, t, $J = 5,5$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ / ppm: 14,01, 22,54, 25,60, 25,64, 27,22, 28,93, 29,03, 29,06, 29,28, 29,41, 31,76, 35,24, 36,49, 36,72, 42,22, 61,83, 71,45, 125,28, 132,96 e 174,51.

RMIPA-(S,Z)-12-hidroxi-N-(2-hidroxipropil)-octadec-9-enamida ($\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{NO}_3$): líquido levemente amarelado. ^1H RMN (CDCl_3) δ / ppm: 0,93 (3H, t, $J = 6,4$ Hz), 1,22 (3H, d, $J = 6,3$ Hz), 1,34 (16H, s), 1,50 (2H), 1,67 (2H, q, $J = 6,6$ Hz), 2,16 (6H, m), 3,15 (1H, m), 3,53 (2H, m), 3,94 (1H, m), 5,51 (2H, m, 5,29 Hz), 6,05 (1H, s). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ / ppm: 13,99, 16,93, 20,68, 22,52, 25,62, 27,21, 28,93, 29,03, 29,07, 29,26, 29,40, 31,74, 35,20, 36,47, 36,68, 46,86, 67,01, 71,44, 125,29, 132,83, 174,50.

RDIPA-(S,Z)-12-hidroxi-N,N-bis(2-hidroxiopropil)octadec-9-enamida (C₂₄H₄₇NO₄):

líquido levemente amarelado. ¹H RMN (CDCl₃) δ / ppm: 0,93 (3H, t, J = 6,4 Hz), 1,23 (6H, d, J = 4,8 Hz), 1,34 (16H, s), 1,49 (2H, s), 1,65 (2H, q, J = 6,1 Hz), 2,08 (2H, q, J = 6,3 Hz), 2,24 (2H, t, J = 6,6 Hz), 2,41 (2H, m), 3,33 (4H, m), 3,64 (1H, q, J = 5,3 Hz), 4,13 (2H, m) e 5,52 (2H, m). ¹³C RMN (CDCl₃) δ / ppm: 14,02, 20,39, 20,69, 22,54, 25,19, 25,63, 27,25, 28,97, 29,16, 29,21, 29,27, 29,44, 31,76, 33,52, 35,23, 36,69, 57,09, 58,35, 66,02, 66,73, 71,46, 125,23, 133,01 e 176,02. Não foram observados os sinais dos prótons referentes às hidroxilas devido à troca com o deutério do CDCl₃.

RAEPD-(S,Z)-12-hidroxi-N-(2-etil-1,3-propanodiol)-octadec-9-enamida (C₂₃H₄₅NO₄):

líquido levemente amarelado. ¹H RMN (CDCl₃) δ / ppm: 0,93 (6H, m), 1,35 (16H, s), 1,52 (2H, s), 1,68 (4H, m), 2,08 (2H, q, J = 6,3 Hz), 2,27 (4H, m), 3,61 – 3,86 (1H), 3,61 (2H, d, J = 11,6 Hz), 3,86 (2H, d, J = 11,6 Hz), 5,49 (2H, m) e 5,92 (1H, s). ¹³C RMN (CDCl₃) δ / ppm: 7,54, 14,04, 22,56, 25,60, 25,78, 27,13, 27,24, 28,93, 28,99, 29,08, 29,29, 29,42, 29,64, 31,77, 35,25, 36,72, 37,24, 61,23, 65,29, 71,52, 125,2, 133,23 e 175,13. Não foram observados os sinais dos prótons referentes às hidroxilas devido à troca com o deutério do CDCl₃.

Nos espectros de ¹H dos compostos RMEA, RMIPA e RAEPD foram observados sinais característicos de prótons amídicos. Entretanto, no espectro do composto RDIPA não foi observado este sinal, pois este composto é uma amida terciária e não possui próton ligado ao nitrogênio amídico.

Os resultados da interpretação dos espectros de ^{13}C dos compostos sintetizados complementam a informação dos espectros de ^1H , confirmando que os compostos sintetizados condizem com as estruturas propostas.

As interpretações completas dos espectros de ^1H e ^{13}C encontram-se nos apêndices A, B, C e D.

5.5. Espectrometria de Massas por Infusão Direta

Os resultados obtidos da análise de espectrometria de massas das alcanolamidas purificadas estão referenciados na tabela 25. Os espectros estão apresentados nos apêndices E, F, G e H.

Tabela 25 – Resultados da determinação da massa molecular dos compostos sintetizados

Produto	Massa Molecular Analisada	Massa Molecular Calculada	Diferença (%)
RMEA	341,2926	341,2920	-0,0002
RMIPA	355,3072	355,3076	0,0001
RDIPA	413,3503	413,3493	-0,0002
RAEPD	399,3313	399,3337	0,0006

Os resultados obtidos a partir dos espectros de massa das alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD ratificam as análises de ressonância de ^1H e ^{13}C , onde observou-se que os compostos obtidos são as alcanolamidas objetos deste projeto de pesquisa. Nota-se uma pequena diferença entre as massas analisadas em relação às calculadas, o que pode ser atribuído ao desvio experimental.

5.6. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

Os espectros de infravermelho das alcanolamidas sintetizadas estão referenciados nos apêndices I, J, K e L.

Foi possível observar, em todos os compostos sintetizados, uma banda de estiramento C=O localizada entre 1630-1680 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Estiramentos C=O presentes nesta região do espectro são característicos de amidas, confirmando a efetividade do processo de síntese das alcanolamidas. O estiramento C=O de ésteres localiza-se na região do espectro compreendida entre 1750 – 1730 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012).

Não foi possível identificar, com exceção à RMEA, a banda de estiramento N-H, pois esta coincide com as bandas de estiramento O-H provenientes dos reagentes de partida (aminoálcoois e ácido ricinoléico). Além disso, foi possível identificar outros sinais característicos de amidas: dobramento N-H, que em amidas secundárias geram bandas de dobramento relativamente fortes em aproximadamente 1550 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012); estiramento C-N, que em amidas ocorre próximo de 1400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012).

5.7. Derivatização com dicarbonato de di-terc-butila (t-BOC)

A derivatização com dicarbonato de di-terc-butila foi utilizada como um mecanismo exploratório de comprovação de que o produto isolado no processo de purificação e caracterizado por RMN é a alcanolamida e não o éster correspondente.

Este procedimento foi realizado apenas com o composto RMEA, pois o objetivo principal desta análise foi a comprovação de que os sinais dos prótons observados em regiões de deslocamento químico superiores a 5,0 ppm são referentes aos prótons amídicos.

Através da análise do espectro de ^1H (figura 61) da amostra derivatizada, observa-se que houve a supressão do sinal (triplete) que aparece em 6,58 ppm. Além desta supressão, nota-se o aparecimento de um sinal intenso em 1,49 ppm referente aos hidrogênios do grupo terc-butila, comprovando que houve a derivatização no nitrogênio amídico (figura 62).

Figura 61 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, TMS) da amida RMEA derivatizada em CDCl_3

Figura 62 – RMEA derivatizada (C₂₅H₄₇O₅N)

No espectro de ¹³C (figura 63) é possível identificar os carbonos referentes ao carbonato de terc-butila nos seguintes deslocamentos: 153,35 ppm (C21), 82,60 ppm (C22), e 27,71 ppm (C₂₃₋₂₅).

Figura 63 – Espectro de RMN de ¹³C (500 MHz, TMS) da amida RMEA derivatizada em CDCl₃

Com este experimento foi possível concluir que os compostos isolados e caracterizados são as alcanolamidas derivadas do ácido ricinoléico.

5.8. Planejamento Experimental

O rendimento das reações propostas no planejamento experimental foi determinado através do procedimento descrito na seção 4.10.

Inicialmente o equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi calibrado com as amostras de RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD obtidas (purificadas e caracterizadas). Nas figuras 64 e 65 estão apresentadas as curvas de calibração.

Figura 64 – Curvas de calibração para os compostos RMEA e RMIPA

Figura 65 – Curvas de calibração para os compostos RDIPA e RAEPD

Os cromatogramas dos compostos RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD estão apresentados nas figuras 66, 67, 68 e 69. Os tempos de retenção destes compostos foram respectivamente 2,73, 2,90, 3,27 e 3,31 min. O ácido ricinoléico apresentou um tempo de retenção superior às alcanolamidas, no valor de 3,96 min (figura 70).

Figura 66 – Cromatograma do composto RMEA

Figura 67 – Cromatograma do composto RMIPA

Figura 68 – Cromatograma do composto RDIPA

Figura 69 – Cromatograma do composto RAEPD

Figura 70 – Cromatograma do Ácido Ricinoléico

As alcanolamidas possuem tempos de retenção menores que o ácido ricinoléico devido a sua maior polaridade e, conseqüentemente, menor interação com a coluna cromatográfica C18 em fase reversa (figura 71).

Figura 71 – Comparação entre a eluição das alcanolamidas e o ácido ricinoléico em coluna cromatográfica C18 em fase reversa

Fonte: Autor “adaptado de” CRQ4, 2012. Disponível em:
http://www.crq4.org.br/sms/files/file/hplc_araraquara_2012_site.pdf. Acesso em 24/12/2014.

Os rendimentos obtidos nas sínteses das alcanolamidas, sob as condições propostas no planejamento experimental, estão resumidos nas tabelas 26, 27, 28 e 29.

Tabela 26 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RMEA

Identificação	Massa de produto RMEA (g)	Massa de Metanol (g)	Concentração (ppm)	Área (mAU.min)	Rendimento (%)
80/15/200	0,01768	19,5892	901,6	11,61	66,11
80/5/200	0,01517	19,6445	771,4	7,85	52,26
80/15/600	0,01596	19,6394	811,9	14,42	91,13
80/5/600	0,01634	19,6266	832,1	12,60	77,73
65/10/400(1)	0,01779	19,6667	903,7	10,20	57,93
65/10/400(2)	0,01683	19,6658	854,9	9,53	57,23
65/10/400(3)	0,01634	19,6000	832,8	9,22	56,86
50/15/200	0,01707	19,6222	869,3	8,42	49,72
50/5/200	0,01746	19,7188	884,7	3,90	22,66
50/15/600	0,01846	19,5309	944,3	14,00	76,11
50/5/600	0,01772	19,6645	900,3	6,10	34,81

Observação: Os valores apresentados na coluna identificação referem-se respectivamente a temperatura (°C), quantidade de catalisador (g/mol de ácido ricinoléico) e rotação (rpm). Desvio padrão: 0,54%

Tabela 27 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RMIPA

Identificação	Massa de produto RMIPA (g)	Massa de Metanol (g)	Concentração (ppm)	Área (mAU.min)	Rendimento (%)
80/15/200	0,01792	19,6249	912,1	15,09	87,85
80/5/200	0,01642	19,56724	838,4	10,03	63,65
80/15/600	0,01796	19,53578	918,4	15,79	91,29
80/5/600	0,01652	19,47418	847,7	13,16	82,44
65/10/400(1)	0,01743	19,53402	891,6	11,96	71,29
65/10/400(2)	0,01774	19,48804	909,7	12,31	71,91
65/10/400(3)	0,01655	19,52126	847,0	11,12	69,77
50/15/200	0,01727	19,3545	891,4	11,21	66,87
50/5/200	0,01872	19,54546	957,1	6,60	36,79
50/15/600	0,01722	19,52786	881,2	13,02	78,48
50/5/600	0,01809	19,55712	924,2	6,81	39,29

Observação: Os valores apresentados na coluna identificação referem-se respectivamente a temperatura (°C), quantidade de catalisador (g/mol de ácido ricinoléico) e rotação (rpm). Desvio padrão: 1,10%.

Tabela 28 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RDIPA

Identificação	Massa de produto RDIPA (g)	Massa de Metanol (g)	Concentração (ppm)	Área (mAU.min)	Rendimento (%)
80/15/200	0,02151	20,1381	1067	46,21	65,70
80/5/200	0,01976	20,142	980,2	30,91	47,86
80/15/600	0,01922	20,1542	953,0	42,94	68,36
80/5/600	0,01926	20,1732	953,8	34,51	54,90
65/10/400(1)	0,01960	20,1634	971,0	31,41	49,09
65/10/400(2)	0,02314	20,156	1147	37,48	49,59
65/10/400(3)	0,01940	20,1446	962,1	30,98	48,87
50/15/200	0,02249	20,1721	1114	17,49	23,87
50/5/200	0,01969	20,1565	976,1	3,180	5,020
50/15/600	0,02356	20,2074	1165	24,52	31,98
50/5/600	0,02064	20,1387	1024	5,630	8,410

Observação: Os valores apresentados na coluna identificação referem-se respectivamente a temperatura (°C), quantidade de catalisador (g/mol de ácido ricinoléico) e rotação (rpm). Desvio padrão: 0,37%

Tabela 29 – Resumo dos resultados do planejamento experimental da síntese do composto RAEPD

Identificação	Massa de produto RAEPD (g)	Massa de Metanol (g)	Concentração (ppm)	Área (mAU.min)	Rendimento (%)
80/15/200	0,01982	20,3766	971,9	9,960	40,36
80/5/200	0,02257	20,3834	1106	7,200	25,66
80/15/600	0,02211	20,1492	1096	14,81	53,10
80/5/600	0,02215	20,1543	1098	10,16	36,42
65/10/400(1)	0,02400	20,1500	1190	8,610	28,51
65/10/400(2)	0,02383	20,1528	1181	8,290	27,67
65/10/400(3)	0,02301	20,1763	1139	8,070	27,92
50/15/200	0,02276	20,1491	1128	6,270	21,92
50/5/200	0,02440	20,1663	1209	1,780	5,900
50/15/600	0,02108	20,1585	1045	5,190	19,62
50/5/600	0,02152	19,8938	1081	2,250	8,320

Observação: Os valores apresentados na coluna identificação referem-se respectivamente a temperatura (°C), quantidade de catalisador (g/mol de ácido ricinoléico) e rotação (rpm). Desvio padrão: 0,43%

A partir destes dados foi possível criar, com o auxílio da ferramenta estatística JUMP, um modelo que descreve a dependência do rendimento reacional com as variáveis propostas (temperatura, rotação e quantidade de catalisador).

Este software estatístico, através da ferramenta *fit model*, simula o ajuste dos dados provenientes do planejamento experimental a vários modelos matemáticos. Nas figuras 72, 73, 74 e 75 estão apresentados os gráficos dos modelos obtidos para as sínteses de RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD.

Figura 72 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RMEA

Figura 73 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RMIPA

Figura 74 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RDIPA

Figura 75 – Gráfico do modelo proposto (linear) para a síntese da RAEPD

Os modelos obtidos descrevem a influência das variáveis estudadas na variável resposta com boa exatidão, de acordo com os dados estatísticos calculados. Na tabela 30 estão apresentados os valores dos coeficientes de determinação, das médias quadráticas e da distribuição das médias quadráticas da regressão e resíduos.

Tabela 30 – Coeficientes de determinação e Médias Quadráticas

Modelo Linear	R²	MQ_R/MQ_r	F_{1,5}	MQ_R/MQ_r > F_{1,5}
RMEA	0,991	747,34	116,30	+
RMIPA	0,991	612,57	111,65	+
RDIPA	0,998	904,53	545,77	+
RAEPD	0,991	362,38	112,66	+

+: significa que MQ_R/MQ_r é maior que F_{1,5}.

Observa-se que em todos os modelos o coeficiente de determinação está próximo de 1 e que MQ_R/MQ_r > F_{1,5}. Com isso, pode-se afirmar que o ajuste dos dados experimentais ao modelo linear foi adequado para descrever a influência das variáveis estudadas na variável resposta (rendimento).

Nas tabelas 31, 32, 33 e 34 está apresentada a comparação entre os rendimentos experimentais e os rendimentos obtidos através dos modelos propostos.

Tabela 31 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RMEA

RMEA	Rendimento (%)	Rendimento Previsto (%)	Desvio⁶ (%)
80/15/200	66,11	65,58	0,53
80/5/200	52,26	54,82	-2,56
80/15/600	91,13	91,22	-0,09
80/5/600	77,73	74,87	2,86
65/10/400(1)	57,93	58,02	-0,09
65/10/400(2)	57,23	57,90	-0,67
65/10/400(3)	56,86	58,04	-1,18
50/15/200	49,72	49,77	-0,05
50/5/200	22,66	19,61	3,05
50/15/600	76,11	75,54	0,57
50/5/600	34,81	37,18	-2,37

⁶ Desvio (%) = Rendimento (%) – Rendimento Previsto (%)

Tabela 32 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RMIPA

RMIPA	Rendimento (%)	Rendimento Previsto (%)	Desvio (%)
80/15/200	87,85	87,83	0,02
80/5/200	63,65	66,05	-2,40
80/15/600	91,29	92,98	-1,69
80/5/600	82,44	81,83	0,61
65/10/400(1)	71,29	69,27	2,02
65/10/400(2)	71,91	69,39	2,52
65/10/400(3)	69,77	69,22	0,55
50/15/200	66,87	68,49	-1,62
50/5/200	36,79	35,64	1,15
50/15/600	78,48	78,09	0,39
50/5/600	39,29	41,16	-1,87

Tabela 33 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RDIPA

RDIPA	Rendimento (%)	Rendimento Previsto (%)	Desvio (%)
80/15/200	65,70	64,17	1,53
80/5/200	47,86	47,91	-0,05
80/15/600	68,36	69,55	-1,19
80/5/600	54,90	54,52	0,38
65/10/400(1)	49,09	49,45	-0,36
65/10/400(2)	49,59	49,48	0,11
65/10/400(3)	48,87	49,50	-0,63
50/15/200	23,87	25,18	-1,31
50/5/200	5,02	4,75	0,27
50/15/600	31,98	30,56	1,42
50/5/600	8,41	8,57	-0,16

Tabela 34 – Comparação entre os rendimentos obtidos e propostos para o composto RAEPD

RAEPD	Rendimento (%)	Rendimento Previsto (%)	Desvio (%)
80/15/200	40,36	42,49	-2,13
80/5/200	25,66	24,90	0,76
80/15/600	53,10	52,12	0,98
80/5/600	36,42	37,36	-0,94
65/10/400(1)	28,51	27,25	1,26
65/10/400(2)	27,67	27,25	0,42
65/10/400(3)	27,92	27,25	0,67
50/15/200	21,92	20,37	1,55
50/5/200	5,90	7,26	-1,36
50/15/600	19,62	21,20	-1,58
50/5/600	8,32	7,97	0,35

Como pode ser observado há uma grande concordância entre os resultados experimentais e teóricos.

Os rendimentos teóricos foram calculados através de equações obtidas dos modelos experimentais. Estas equações são compostas pelas variáveis propostas no delineamento experimental (temperatura, quantidade de catalisador e rotação), além da interação entre estas variáveis. A interação entre a temperatura e rotação foi excluída do modelo, pois estas variáveis não exercem influência entre si.

As equações (19), (20), (21) e (22) referem-se, respectivamente, aos modelos propostos para a síntese da RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD:

$$R_S = 58,84 + 13,38 \times \left(\frac{T-65}{15}\right) + 11,65 \times \left(\frac{Q-10}{5}\right) + 10,77 \times \left(\frac{w-400}{200}\right) + \left(\frac{T-65}{15}\right) * \left\{\left(\frac{Q-10}{5}\right) \times (-5,50)\right\} + \left(\frac{Q-10}{5}\right) * \left\{\left(\frac{w-400}{200}\right) \times (2,04)\right\} \quad (19)$$

$$R_S = 69,27 + 14,05 \times \left(\frac{T-65}{15}\right) + 11,88 \times \left(\frac{Q-10}{5}\right) + 4,68 \times \left(\frac{w-400}{200}\right) + \left(\frac{T-65}{15}\right) * \left\{\left(\frac{Q-10}{5}\right) \times (-5,01)\right\} + \left(\frac{Q-10}{5}\right) * \left\{\left(\frac{w-400}{200}\right) \times (-1,92)\right\} \quad (20)$$

$$R_s = 41,03 + 25,47 \times \left(\frac{T-65}{15}\right) + 8,67 \times \left(\frac{Q-10}{5}\right) + 2,31 \times \left(\frac{w-400}{200}\right) + \left(\frac{T-65}{15}\right) * \left\{\left(\frac{Q-10}{5}\right) \times (-2,10)\right\} + \left(\frac{Q-10}{5}\right) * \left\{\left(\frac{w-400}{200}\right) \times (0,38)\right\} \quad (21)$$

$$R_s = 27,24 + 19,27 \times \left(\frac{T-65}{15}\right) + 7,89 \times \left(\frac{Q-10}{5}\right) + 2,41 \times \left(\frac{w-400}{200}\right) + \left(\frac{T-65}{15}\right) * \left\{\left(\frac{Q-10}{5}\right) \times (-2,74)\right\} + \left(\frac{Q-10}{5}\right) * \left\{\left(\frac{w-400}{200}\right) \times (-0,88)\right\} \quad (22)$$

Onde:

R_s = rendimento (%)

T = temperatura (°C)

Q = quantidade de catalisador (g/mol de ácido ricinoléico)

w = rotação (rpm)

Os termos destacados em vermelho nas equações referem-se às interações consideradas não significativas à variável resposta num intervalo de confiança de 95% (valor-p > 0,05). Neste caso, a influência direta da rotação na atividade catalítica não é significativa. Isto quer dizer que a rotação não foi responsável por qualquer mudança direta nas propriedades do catalisador, seja ela positiva através da diminuição do tamanho de partícula e aumento de sua área superficial, ou negativa, através da lixiviação da lipase da superfície da resina acrílica, aumentando sua solubilidade no meio reacional e consequente diminuição de sua atividade catalítica.

As significâncias das outras variáveis e interações estão apresentadas nas tabelas 35, 36, 37 e 38.

Tabela 35 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RMEA

Componentes da equação	Estimativa	Desvio Padrão	Valor-p (intervalo de confiança 95%)
Intercepto	58,84	0,76	<0,0001
Temperatura	13,38	0,91	<0,0001
Catalisador	11,65	0,90	<0,0001
Rotação	10,77	0,90	<0,0001
Temperatura*Catalisador	-5,50	0,91	0,0018
Catalisador*Rotação	2,04	0,91	0,0716

Tabela 36 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RMIPA

Componentes da equação	Estimativa	Desvio Padrão	Valor-p (intervalo de confiança 95%)
Intercepto	69,27	0,71	<0,0001
Temperatura	14,05	0,87	<0,0001
Catalisador	11,88	0,82	<0,0001
Rotação	4,68	0,83	0,0024
Temperatura*Catalisador	-5,02	0,86	0,0021
Catalisador*Rotação	-1,92	0,82	0,0659

Tabela 37 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RDIPA

Componentes da equação	Estimativa	Desvio Padrão	Valor-p (intervalo de confiança 95%)
Intercepto	41,03	0,39	<0,0001
Temperatura	25,47	0,53	<0,0001
Catalisador	8,67	0,46	<0,0001
Rotação	2,31	0,46	0,0038
Temperatura*Catalisador	-2,10	0,56	0,0128
Catalisador*Rotação	0,38	0,46	0,4445

Tabela 38 – Significância dos componentes das equações propostas para o composto RAEPD

Componentes da equação	Estimativa	Desvio Padrão	Valor-p (intervalo de confiança 95%)
Intercepto	27,24	0,54	<0,0001
Temperatura	19,27	0,99	<0,0001
Catalisador	7,89	0,64	<0,0001
Rotação	2,41	0,64	0,0126
Temperatura*Catalisador	-2,73	0,99	0,0393
Catalisador*Rotação	-0,88	0,64	0,2259

Através desta análise comprova-se que as variáveis definidas no planejamento experimental influenciam significativamente no rendimento reacional. Também é possível observar que há interdependência entre as variáveis T e Q, pois a temperatura influencia na estrutura conformacional do catalisador (GOMES et al., 2007). Além desta interdependência, nota-se que as variáveis contribuem de maneira distinta ao rendimento reacional de cada alcanolamida.

A variável rotação deveria impactar o rendimento reacional de maneira semelhante, pois não há diferenças significativas entre as viscosidades das misturas aminoálcool/ácido ricinoléico no intervalo de temperatura proposto no planejamento experimental (figura 76).

Figura 76 – Viscosidade Cinemática das misturas compostas por aminoálcoois e ácido ricinoléico

Porém, nota-se uma maior dependência desta variável na síntese da alcanolamina RMEA. Esta dependência pode ser relacionada ao estado físico deste composto, que é um sólido com ponto de fusão de 44,5°C (figura 77). Quanto maior a taxa de conversão dos reagentes na RMEA, maior será o incremento da viscosidade e maior será a dependência do sistema reacional à rotação para que seja mantida sua homogeneidade.

Figura 77 – Alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD (respectivamente)

A temperatura também exerce uma influência significativa no rendimento reacional, tendo maior impacto nas sínteses das alcanolamidas RDIPA e RAEPD. Embora os trabalhos de

Joubioux et al. (2013) e Otero et al. (2001) tenham demonstrado que a migração do grupo acila $O \rightarrow N$ ocorre de maneira espontânea, desde que a distância entre o oxigênio e o nitrogênio não seja superior a três carbonos, não dever-se-ia esperar uma diferença de reatividade entre os aminoálcoois utilizados neste trabalho de pesquisa, pois todos possuem a mesma distância entre N e O (2 carbonos). Com isso, a razão pela qual há uma maior dependência da temperatura na síntese destes dois compostos está relacionada ao maior impedimento estérico que os aminoálcoois DIPA e AEPD possuem em relação aos aminoálcoois MEA e MIPA. O aminoálcool AEPD possui um grupo etila ligado ao mesmo carbono do grupo amino, enquanto a DIPA é um aminoálcool secundário contendo dois grupos volumosos (isopropanol). Portanto, a energia necessária à migração acila (figura 78) nestes compostos é maior.

Figura 78 – Migração do grupo acila na conversão do éster em amida

Além de influenciar positivamente no rendimento reacional, a temperatura possui uma interdependência negativa com o catalisador, como pôde ser observado nas tabelas 35-38.

Isto porque a lipase sofre o processo de desnaturação quando submetida ao aquecimento. Este aquecimento provoca uma mudança conformacional na enzima, tornando o sítio ativo inacessível e, assim, diminui a atividade do catalisador (figura 79).

Figura 79 – Desnaturação da enzima promovida pelo aquecimento
Fonte: Autor “adaptado de” POOJARI et al., 2013.

De acordo com o trabalho de Shnyrov et al. (1999), o processo de desnaturação da lipase B provocado pelo aquecimento é irreversível e ocorre num mecanismo de duas etapas com cinética de primeira ordem. Atualmente existem trabalhos, como o de Park et al. (2014), sobre o aperfeiçoamento da estrutura molecular das lipases para torná-las mais termoestáveis. Estes trabalhos baseiam-se na avaliação de aminoácidos residuais na compreensão dos pontos de ruptura da estrutura conformacional da enzima. No caso da lipase B, segundo Park et al. (2014), os aminoácidos identificados foram 15 (Val), 62 (Thr), 146 (Ala), 158 (Thr), 212 (Ala), 251 (Ala), 271 (Lys), e 281 (Ala).

A quantidade de catalisador também apresenta um impacto significativo no rendimento das sínteses das alcanolamidas. Em média, as reações possuem um fator de dependência ao catalisador de $10,02 \pm 2,04 * [(Q-10)/5]$. Segundo Otero et al. (2001 e 2003), a quantidade de catalisador influencia positivamente no rendimento até o momento no qual esta quantidade excede a capacidade do sistema de agitação em manter a homogeneidade do meio reacional, pois

este aumento impacta diretamente no aumento da viscosidade. Como pôde ser observado, este limite não foi atingindo no planejamento experimental proposto.

Através das equações oriundas do modelo experimental foi possível estimar as condições nas quais o rendimento das reações é maximizado. Na tabela 39 estão apresentados estes rendimentos.

Tabela 39 – Maximização dos rendimentos reacionais

Composto	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Quantidade de Catalisador (g/mol de ácido ricinoléico)	Rendimento (%)
RMEA	80	600	15,0	91,17
RMIPA	80	600	15,0	92,94
RDIPA	80	600	15,0	75,76
RAEPD	80	600	15,0	53,21

Observa-se que os rendimentos foram maximizados nas condições de limite superior propostas no planejamento experimental, ratificando a influência positiva das variáveis estudadas na variável resposta.

5.9. Análise de perda da atividade catalítica da Novozym 435

A perda da atividade catalítica do catalisador Novozym 435 está apresentada nas figuras 80, 81, 82 e 83.

Figura 80 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RMEA

Figura 81 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RMIPA

Figura 82 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RDIPA

Figura 83 – Atividade residual do catalisador Novozym 435 na síntese da alcanolamida RAEPD

Observa-se através da análise dos gráficos apresentados acima que o rendimento das reações apresenta um decréscimo menos acentuado quando as reações são submetidas a um sistema de vácuo. Este comportamento pode ser explicado inicialmente pelo efeito positivo que a remoção de água traz ao sistema, deslocando o equilíbrio na direção de formação do éster e, consequentemente, aumentando a conversão deste composto na alcanolamida. Além disso, a

remoção de água do sistema auxilia no processo de catálise, pois mantém a homogeneidade do sistema reacional. Isto porque as alcanolamidas formadas possuem baixa solubilidade em água, fazendo com que ocorra uma separação de fases e a perda da homogeneidade do sistema reacional. Esta perda faz com que o processo catalítico seja prejudicado segundo os trabalhos de Otero et al. (2001 e 2003).

Além do deslocamento do equilíbrio, a aplicação de vácuo ao sistema reacional faz com que ocorra uma diminuição na perda da atividade catalítica da Novozym 435. De acordo com Palomo et al. (2003) e Otero et al. (2001 e 2003), a presença de água no meio reacional, mesmo que em pequenas quantidades (0,3-3,0% v/v), faz com que o acesso ao sítio ativo seja dificultado devido a mudança conformacional da enzima para sua forma fechada. Com isso, o decréscimo da atividade catalítica nas reações submetidas à vácuo é promovido majoritariamente pelo efeito da temperatura, enquanto que nas outras reações este decréscimo é devido ao efeito combinado da temperatura e da presença de água.

A síntese da alcanolamida RAEPD é a mais impactada pelo efeito da presença de água. Isto porque o aminoálcool AEPD apresenta 15% (massa) de água em sua composição. Esta quantidade representa 4,46% (massa) do meio reacional. Aparentemente esta porcentagem de água inicial impacta significativamente na atividade do catalisador, fazendo com que os rendimentos desta síntese não ultrapassem 67%. Este inconveniente pode ser facilmente resolvido com a aplicação do produto base seca, porém isto não foi possível pois a DOW não dispõe deste aminoálcool neste grau de pureza.

5.10. Análise do tempo reacional

O rendimento das reações foi medido em função do tempo a fim de determinar o momento no qual o valor máximo é atingido. Esta informação é de extrema importância à produção industrial, pois através dela é possível mensurar o gasto energético necessário à síntese destes compostos. Na figura 84 estão apresentados os resultados desta avaliação.

Figura 84 – Acompanhamento do rendimento reacional no tempo

Observa-se que os compostos RMEA e RMIPA possuem um acréscimo acentuado em seu rendimento até o período de 4 h. Após este período, estabelece-se um equilíbrio que diminui a taxa de crescimento do rendimento reacional. O valor máximo para estes compostos é atingido em 8 h de reação (respectivamente 95,72% e 98,04%). Já os compostos RDIPA e RAEPD possuem um acréscimo acentuado até o período de 6 h, onde se estabelece o equilíbrio e, conseqüentemente, há uma diminuição na taxa de crescimento do rendimento reacional. O valor máximo para estes compostos é atingido em 8 h (respectivamente 79,12% e 66,01%).

Face ao exposto nas seções anteriores, é possível afirmar que do ponto de vista técnico a síntese enzimática constitui num método eficiente à produção de alcanolamidas, pois é possível atingir bons rendimentos, alta seletividade e uma qualidade superior nas propriedades dos produtos sintetizados em termos de cor e presença de contaminantes (residuais de solventes, catalisador, etc.). Entretanto, o custo do catalisador inviabilizaria sua utilização, pois há uma disparidade muito grande de preço em relação ao metilato de sódio, catalisador muito utilizado na síntese de alcanolamidas. Na tabela 40 estão apresentados os valores destes catalisadores (referência: outubro de 2014).

Tabela 40 – Preço dos catalisadores

Empresa	Produto	Preço (R\$)	Quantidade utilizada (kg/MT)
Atlanta Química	Metilato de sódio (30% em metanol)	6,20	8,50
Novozymes	Novozym 435	2.460,00 ⁷	16,7

Considerando a síntese de 1,0 MT de RMEA nas mesmas condições de temperatura, pressão e tempo de reação (80°C, 200 mmHg e 4 h), seriam necessários 8,50 kg de metilato de sódio para obter um rendimento de 80%, enquanto seriam necessários 16,7 kg de Novozym 435 para se chegar ao mesmo rendimento. Mesmo com a possibilidade de reutilização do produto Novozym 435 por diversas bateladas (15 vezes), a disparidade no preço não justificaria sua aplicação.

Atualmente o preço de alguns catalisadores, como a Novozym 435, constitui-se no maior desafio à aplicação da catálise enzimática em processos que demandam a produção de grandes volumes. De acordo com Tufvesson et al. (2011), o alto valor atribuído aos catalisadores enzimáticos deve-se a falta de escala produtiva, como pode ser observado na figura 85.

⁷ Preço convertido em reais utilizando a cotação de outubro de 2014 (1US\$ = R\$ 2,46).

Figura 85 – Custo de produção dos catalisadores a base de lipases imobilizadas em função da escala produtiva
 Fonte: TUFVESSON et al., 2011.

Com isso, a aplicação industrial desta tecnologia dependerá da mudança na escala produtiva do catalisador, pois tecnicamente a catálise enzimática promovida pela lipase B representa uma vantagem técnica à síntese de alcanolamidas.

5.11. Formulação dos Fluidos de Corte Semissintéticos

Na figura 86 estão apresentadas as formulações dos fluidos de corte semissintéticos produzidos.

Figura 86 – Fluidos de corte semissintéticos produzidos

As formulações produzidas apresentaram excelente estabilidade à temperatura ambiente. Como pode ser observado na figura 86, não há sinais de separação de fases. Entretanto, para estabelecer o período no qual o fluido permanecerá estável é preciso observá-lo ao longo do tempo. Em média, o prazo de validade destes fluidos é de 1 ano (BYERS, 2006), sendo este o período mínimo de observação.

Para diminuir este período foram desenvolvidos métodos que aceleram a determinação da estabilidade de um fluido de corte. Nestes métodos, descritos na seção 4.14, os fluidos são submetidos a altas e baixas temperaturas, e também a diluições em água dura. Os resultados destas avaliações serão apresentados a seguir.

5.12. Análise de estabilidade dos fluidos de corte

Nas figuras 87, 88, 89 e 90 estão apresentados os resultados das análises térmicas e de diluição dos fluidos de corte produzidos.

Figura 87 – Formulações submetidas a 50°C por 60 dias

O aquecimento dos fluidos de corte acelera possíveis reações de hidrólise, em meio alcalino, dos emulsificantes utilizados nas formulações. Além disso, o aquecimento provoca a diminuição da viscosidade e, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de coalescência da emulsão durante o movimento Browniano (BYERS, 2006).

Os fluidos formulados não sofreram qualquer mudança em sua estabilidade durante o período em que foram submetidos à temperatura de 50°C, pois não foi observada nenhuma separação de fases e formação de precipitados. Houve apenas uma leve mudança de coloração nas formulações. Esta mudança é característica da oxidação parcial dos aminoálcoois pelo oxigênio dissolvido e é comum a todas as formulações avaliadas.

Além do aquecimento, as formulações foram submetidas a condições de baixa temperatura (figura 88).

Figura 88 – Formulações submetidas a -7°C por três ciclos de 16h

Como pode ser observado na figura 88, não houve qualquer mudança na estabilidade das formulações.

Após os três ciclos de resfriamento, as formulações foram deixadas a temperatura ambiente (figura 89). Não foi observada nenhuma separação de fases, indicando que todos os fluidos formulados são estáveis.

Figura 89 – Formulações a 25°C após os três ciclos de 16h

Outro fator de extrema importância à estabilidade do fluido de corte é a sua diluição em água. Esta estabilidade dependerá não somente da qualidade do fluido concentrado, mas também da qualidade da água utilizada. Esta água pode apresentar diferentes níveis de cálcio e magnésio, sendo estes expressos em ppm de CaCO_3 e conhecidos como dureza da água. É difícil prever a dureza da água que será utilizada durante a diluição do fluido de corte semissintético no momento

de sua aplicação industrial. Com isso, estabeleceu-se um valor médio de 200 ppm de CaCO_3 (BYERS, 2006) com base no procedimento utilizado nesta avaliação e nos valores médios encontrados de dureza. A água utilizada neste teste de diluição foi preparada através da adição de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água desmineralizada ($\sigma = 18\mu\text{S/cm}$).

Os íons Ca^{2+} e Mg^{+2} afetam principalmente os surfactantes aniônicos (Alquilaril sulfonato de sódio – Aristonate H), pois interagem com o grupo aniônico (sulfonato) formando sais insolúveis e, assim, desestabilizam a emulsão, causando a separação do lubrificante (Flex Nap 926/1) da fase aquosa.

Como pode ser observado na figura 90, não houve separação do óleo lubrificante em nenhuma formulação após o período de 24 h. Observou-se certa turbidez em alguns frascos em comparação à referência⁸, turbidez esta decorrente da diminuição da solubilidade do surfactante aniônico Aristonate H, porém esta diminuição não foi suficiente para causar instabilidade na emulsão.

Figura 90 – Formulações submetidas à diluição com 95% de água dura após 24 h

⁸ Formulação Branco A diluída com água deionizada ($\sigma = 18\mu\text{S/cm}$)

Com isso, pode se afirmar que os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD apresentaram estabilidade compatível às formulações referências (branco A e branco B). Entretanto, é preciso avaliar se as propriedades anticorrosivas destas alcanolamidas são equivalentes ou superiores ao inibidor de corrosão comercial.

A seguir serão apresentados os resultados das avaliações destes compostos como inibidores de corrosão.

5.13. Análise Qualitativa de Corrosão em Ferro Fundido

Nas figuras 91 e 92 estão apresentados os resultados de corrosão em ferro fundido realizado de acordo com o procedimento descrito na seção 4.15⁹.

Figura 91 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: diluição 2%

⁹ As formulações diluídas a 4,0 e 5,0% não apresentaram corrosão.

Figura 92 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: diluição 1%

Através da análise dos resultados apresentados nas figuras 91 e 92, nota-se que os fluidos de corte formulados com os aminoálcoois MEA/TEA (Branco A e formulações F1-F4) apresentaram uma área de manchamento menor que as formulações contendo os aminoálcoois MIPA/TIPA (Branco B e formulações F5-F8). Esta diferença no grau de corrosão pode ser explicada com base na maior alcalinidade das formulações contendo os aminoálcoois MEA/TEA, conforme o mecanismo de corrosão em ferro fundido apresentado na seção 3.2 (figura 6).

As formulações contendo as alcanolamidas (F1-F4; F5-F8) apresentaram melhor desempenho à inibição da corrosão do ferro fundido em comparação às formulações referências (branco A e B). Nota-se que esta inibição é proporcional à quantidade do fluido de corte, pois as formulações diluídas a 2% apresentaram menor área de manchamento.

Dentre as alcanolamidas utilizadas, a RDIPA e RAEPD proporcionaram a menor taxa de corrosão às formulações nas quais foram aplicadas, independente da diluição e dos aminoálcoois utilizados. Já as formulações contendo as alcanolamidas RMEA e RMIPA apresentaram desempenho semelhante às formulações referência. Entretanto, não é possível mensurar, através deste ensaio, a diferença existente entre o desempenho dos inibidores de corrosão RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD frente ao inibidor comercial. Além disso, através desta metodologia não há como identificar o mecanismo pelo qual os inibidores atuam e qual a parcela da inibição

é atribuída a sua função, pois não é possível precisar se o mecanismo de inibição é exclusivo da ação dos inibidores ou devido ao sinergismo destes compostos com os outros componentes da formulação (aminoálcoois). No entanto, os resultados apresentados indicam o grande potencial das alcanolamidas como inibidores de corrosão. Porém, para que isto seja confirmado, faz-se necessário a utilização de outras técnicas analíticas na avaliação do desempenho destes inibidores. Os resultados destas avaliações serão apresentados nas seções subsequentes (5.14, 5.15 e 5.16).

5.14. Corrosão: Análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020

O estudo da corrosão do aço-carbono em meio ácido (clorídrico e sulfúrico) é objeto de pesquisa de muitos cientistas na avaliação e elucidação do mecanismo de inibição à corrosão de diversos compostos (ácidos graxos, aminas, aminas graxas, alcanolamidas, imidazolinás, quaternários de amônio etc.), de acordo com Amin et al. (2011). Estas avaliações são realizadas através de metodologias gravimétricas e potencioestáticas (XOMETL et al., 2006 ; DESIMONE et al., 2011).

O método gravimétrico mais utilizado por pesquisadores é o que está descrito na norma ASTM G31 (2012) e resumido na seção 4.16 deste trabalho de pesquisa. Nesta metodologia é possível avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão em função da concentração e temperatura.

Há diversos trabalhos que descrevem a importante influência que a temperatura exerce na taxa de corrosão do aço-carbono em meio ácido (AMIN et al., 2011), pois ela impacta diretamente no mecanismo de ação do inibidor de corrosão na superfície metálica. Entretanto, a influência desta variável não foi estudada neste trabalho de pesquisa, pois o objetivo da utilização

desta metodologia foi o de corroborar a existência de uma diferença em desempenho dos inibidores de corrosão sintetizados em comparação a uma referência e mensurá-la. A taxa de corrosão desta referência é medida a temperatura de 60°C, temperatura na qual foram avaliadas as alcanolamidas sintetizadas.

Na figura 93 estão apresentados os resultados da taxa de corrosão (milésimo de polegada por ano – mpy) do aço-carbono AISI1020 quando exposto ao ácido clorídrico, a 60°C, pelo período de 6 h. Nota-se que a dissolução do aço-carbono possui uma forte dependência da quantidade de inibidor aplicada.

Figura 93 – Perda de massa em aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor de corrosão

A aplicação dos inibidores de corrosão diminui significativamente a taxa de corrosão, que na ausência destes compostos assume o valor de 4.000 mpy, e pode chegar a uma redução de quatro vezes dependendo do inibidor aplicado.

A diferença de desempenho dos inibidores observada na figura 93 pode ser traduzida nos resultados de perda de massa e eficiência da inibição à corrosão, resumidos na tabela 41.

Tabela 41 – Resultados da análise de perda de massa em aço carbono AISI 1020

Produto	Concentração (ppm)	Concentração molar (mmol.L ⁻¹)	Massa inicial do cupom (g)	Densidade do cupom (g/cm ³)	Massa final do cupom (g)	Perda de Massa (%)	Taxa de corrosão 10 ⁻³ (mpy)	Eficiência - EI (%)	Desvio Padrão (%)
Inibidor de corrosão comercial	750	3,908	10,01884	7,56	9,38986	6,26	2,24	41,0	0,4
	1500	7,316	9,85198	7,43	9,31902	5,40	1,93	50,0	0,7
	2250	10,88	9,99907	7,54	9,51062	4,88	1,75	54,2	1,0
	3000	14,11	9,77735	7,37	9,31571	4,71	1,68	56,7	0,6
RMEA	750	2,607	9,82064	7,41	9,19037	6,41	2,29	40,7	1,4
	1500	4,642	9,79843	7,39	9,27255	5,36	1,91	50,5	1,2
	2250	7,068	9,83527	7,42	9,34418	4,98	1,78	53,9	0,1
	3000	9,195	9,80874	7,40	9,35312	4,63	1,66	57,3	0,8
RMIPA	750	2,435	9,81208	7,40	9,21403	6,08	2,17	43,9	0,8
	1500	4,323	9,82653	7,41	9,33933	4,95	1,77	54,1	1,4
	2250	6,600	9,85953	7,44	9,41117	4,54	1,62	57,8	0,8
	3000	8,880	9,87017	7,44	9,47974	3,95	1,41	63,4	0,7
RDIPA	750	1,950	10,67869	7,64	10,22921	4,21	1,55	61,1	0,9
	1500	3,803	10,65789	7,62	10,26812	3,66	1,34	66,3	0,9
	2250	5,636	10,68093	7,64	10,34475	3,15	1,16	70,9	1,0
	3000	7,438	10,66444	7,62	10,33502	3,09	1,14	71,5	1,0
RAEPD	750	1,941	10,66777	7,63	10,22620	4,14	1,52	61,8	0,9
	1500	3,959	10,64864	7,61	10,22179	4,01	1,47	63,0	1,0
	2250	5,884	10,67809	7,63	10,27589	3,77	1,38	65,2	0,3
	3000	7,732	10,67454	7,63	10,31007	3,41	1,26	68,4	1,3
Branco	0	0,00	9,56982	7,22	8,50531	11,1	3,98	-	-

Observa-se que os inibidores de corrosão que apresentaram maior eficiência foram respectivamente: RDIPA, RAEPD e RMIPA em todas as concentrações avaliadas. O composto RMEA apresentou desempenho similar ao inibidor comercial (figura 94).

Figura 94 – Variação da eficiência dos inibidores de corrosão após expor os cupons de aço carbono AISI 1020 à solução de HCl 1,0 mol/L por 6 h a 60°C

As diferenças na eficiência dos inibidores de corrosão podem ser atribuídas à habilidade de cada inibidor em adsorver na superfície metálica, o que depende da disposição e posicionamento dos grupos funcionais e da densidade eletrônica dos átomos doadores de elétrons (N e O). Estes fatores, segundo Xometl et al. (2006), influenciam diretamente na adsorção dos inibidores à superfície metálica.

Para determinar se a diferença observada no desempenho das alcanolamidas frente ao inibidor comercial é significativa, aplicou-se a análise da diferença honestamente significativa das médias, chamada de Tukey's HSD. Nesta avaliação, as médias dos resultados são comparadas considerando o desvio padrão de cada medida. O resultado desta avaliação pode ser observado na figura 95.

Figura 95 – Primeira avaliação das eficiências médias pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Desta avaliação pode-se concluir que existem dois grupos com diferenças significativas: RMEA/RMIPA/IC (IC = inibidor de corrosão comercial) e RDIPA/RAEPD. As alcanolamidas RMEA e RMIPA apresentaram desempenho semelhante ao inibidor de corrosão comercial, salvo uma pequena diferença em desempenho da RMIPA quando utilizada na concentração de 3000 ppm. Entretanto, quando estas diferenças são comparadas em termos molares, observa-se que as alcanolamidas RMEA e RMIPA proveem a mesma resistência à corrosão que o inibidor comercial utilizando uma quantidade inferior de moléculas. Já a RDIPA e RAEPD apresentaram eficiências superiores, corroborando os resultados observados na avaliação de corrosão em ferro fundido.

Como isso, pode-se afirmar que as alcanolamidas sintetizadas possuem propriedades anticorrosivas e podem substituir o inibidor comercial com desempenhos similares (RMEA e RMIPA) e superiores (RDIPA e RAEPD) em fluidos de corte semissintéticos.

Para ratificar esta afirmação e compreender o mecanismo pelo qual estes compostos inibem a corrosão, foi realizado um experimento de polarização potenciodinâmica. Os resultados desta avaliação serão apresentados a seguir.

5.15. Corrosão: Polarização Potenciodinâmica

Na tabela 42 estão resumidos os resultados obtidos da avaliação eletroquímica dos inibidores de corrosão.

Tabela 42 – Resultados da Polarização Potenciodinâmica de aço-carbono AISI 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹ sob diferentes concentrações de inibidores de corrosão (continua)

Produto	Concentração (ppm)	Concentração molar (mmol/L)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA/cm ²)	E _{Ieq} (%)	Desvio Padrão (%)
Inibidor Comercial	60	0,2848	-423	1,47	13,1	0,1
	180	0,7877	-417	1,11	34,2	0,8
	300	1,389	-423	9,68 x 10 ⁻¹	42,8	0,3
	420	1,887	-423	7,61 x 10 ⁻¹	55,0	0,5
	540	2,485	-424	5,79 x 10 ⁻¹	65,8	0,3
	660	3,049	-422	4,74 x 10 ⁻¹	72,0	0,3
	750	3,899	-393	3,23 x 10 ⁻¹	81,0	0,6
	1500	7,342	-396	1,65 x 10 ⁻¹	90,2	0,7
	2250	10,80	-414	1,25 x 10 ⁻¹	92,6	0,3
	3000	14,72	-426	8,44 x 10 ⁻²	95,0	0,1
RMEA	60	0,1615	-414	1,43	15,3	0,7
	180	0,5350	-413	1,07	37,0	0,2
	300	0,8899	-416	9,26 x 10 ⁻¹	45,3	0,7
	420	1,239	-413	7,33 x 10 ⁻¹	56,7	0,3
	540	1,648	-410	5,51 x 10 ⁻¹	67,5	0,6
	660	1,958	-418	4,28 x 10 ⁻¹	74,7	0,3
	750	2,553	-386	2,45 x 10 ⁻¹	85,4	1,0
	1500	4,799	-406	1,41 x 10 ⁻¹	91,7	0,4
	2250	7,019	-402	1,10 x 10 ⁻¹	93,5	0,7
	3000	9,126	-406	7,56 x 10 ⁻²	95,6	0,7
RMIPA	60	0,1874	-419	1,41	16,7	0,3
	180	0,5620	-411	1,02	39,7	0,0
	300	0,8510	-416	8,90 x 10 ⁻¹	47,4	0,4
	420	1,2327	-414	6,85 x 10 ⁻¹	59,5	0,3
	540	1,568	-408	4,91 x 10 ⁻¹	71,0	0,8
	660	1,870	-407	3,67 x 10 ⁻¹	78,3	0,4
	750	2,373	-415	1,67 x 10 ⁻¹	90,1	0,6
	1500	4,445	-401	1,02 x 10 ⁻¹	94,0	0,9
	2250	6,513	-404	6,56 x 10 ⁻²	96,1	0,3

Tabela 42 – Resultados da Polarização Potenciodinâmica de aço-carbono AISI 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹ sob diferentes concentrações de inibidores de corrosão (conclusão)

Produto	Concentração (ppm)	Concentração molar (mmol/L)	Ecorr (mV)	j_{corr} (mA/cm ²)	E _{Ieq} (%)	Desvio Padrão (%)
RMIPA	3000	8,625	-427	$4,33 \times 10^{-2}$	97,4	0,4
RDIPA	60	0,1624	-403	1,34	21,1	0,8
	180	0,4366	-411	$9,80 \times 10^{-1}$	42,1	0,6
	300	0,7293	-406	$8,42 \times 10^{-1}$	50,3	0,3
	420	1,062	-415	$5,88 \times 10^{-1}$	65,2	0,7
	540	1,353	-411	$3,77 \times 10^{-1}$	77,7	0,5
	660	1,619	-411	$2,64 \times 10^{-1}$	85,4	0,5
	750	1,887	-400	$5,61 \times 10^{-2}$	96,7	0,4
	1500	3,801	-407	$4,73 \times 10^{-2}$	97,2	0,1
	2250	5,572	-397	$3,97 \times 10^{-2}$	97,6	0,2
	3000	7,475	-398	$3,53 \times 10^{-2}$	97,9	0,2
RAEPD	60	0,1634	-409	1,39	17,6	0,1
	180	0,4459	-413	1,01	40,6	0,4
	300	0,7411	-415	$8,71 \times 10^{-1}$	48,5	0,4
	420	1,120	-413	$6,30 \times 10^{-1}$	62,8	0,7
	540	1,363	-412	$4,29 \times 10^{-1}$	75,7	0,8
	660	1,706	-409	$2,69 \times 10^{-1}$	82,7	0,6
	750	2,052	-414	$5,76 \times 10^{-2}$	96,6	0,7
	1500	4,003	-414	$5,00 \times 10^{-2}$	97,0	0,3
	2250	5,780	-402	$4,55 \times 10^{-2}$	97,3	0,3
	3000	7,716	-401	$4,13 \times 10^{-2}$	97,5	0,4
Branco	0	0	-441	1,69	-	-

Estes resultados foram obtidos através da extrapolação de Tafel (regressão linear) das curvas de oxirredução obtidas do experimento de polarização potenciodinâmica, após a estabilização do potencial de circuito aberto (figura 96).

Figura 96 – Esquerda: curva de polarização de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ sem inibidor de corrosão; Direita: curva de estabilização do potencial de circuito aberto em função do tempo

Nota-se que a estabilização do potencial de circuito aberto foi atingida após um período de 4 h, momento no qual foi estabelecida uma condição estacionária entre a superfície do eletrodo de trabalho (placa de aço-carbono com área definida) e a solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹.

Dos resultados apresentados na tabela 42 é possível observar que a adição dos inibidores de corrosão à solução de ácido clorídrico promove uma mudança do potencial de corrosão (E_{corr}) no sentido positivo da curva de polarização e uma diminuição na densidade de corrente de corrosão (j_{corr}). Além disso, adição destes inibidores influenciou ambas as polarizações catódicas e anódicas (figura 97), indicando que o mecanismo de atuação destes compostos interfere nas reações de oxidação e redução.

Figura 97 - Curvas de polarização de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na presença dos inibidores de corrosão a 660 ppm

Através da análise do gráfico apresentado na figura 97, sugere-se que os inibidores de corrosão estudados exercem um controle misto das reações que ocorrem no ânodo e cátodo, pois afetam a ionização da superfície metálica (reação de oxidação) e formação de gás hidrogênio a partir dos prótons (H⁺) presentes na solução (reação de redução). Este controle ocorre através da adsorção destes compostos à superfície metálica, protegendo-a da exposição direta ao ácido clorídrico (ABDALLAH, 2003).

Os compostos estudados apresentaram diferentes eficiências à inibição da corrosão (E_{leq}), como pode ser observado na figura 98. Nota-se que a partir de 750 ppm o aumento da eficiência não é mais proporcional ao aumento da concentração do inibidor de corrosão, sugerindo que após esta concentração há uma saturação da superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 98 - Variação da eficiência dos inibidores de corrosão após expor os cupons de aço carbono AISI 1020 à polarização potenciodinâmica em solução de HCl 1,0 mol/L

Através da análise do gráfico apresentado na figura 98 é possível observar que os inibidores de corrosão apresentam uma eficiência à inibição da corrosão superior a 50% quando aplicados em concentrações iguais ou superiores a 420 ppm. Comparando as eficiências apresentadas por estes compostos dentro da faixa de concentração de 420 – 3000 ppm, torna-se difícil avaliar diferenças significativas de desempenho entre os inibidores apenas através da análise do gráfico apresentado na figura 98. Com isso, aplicou-se novamente a análise da diferença honestamente significativa das médias. O resultado desta avaliação pode ser observado na figura 99.

Figura 99 – Segunda avaliação das eficiências médias pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Desta avaliação pode-se concluir que os inibidores RDIPA e RAEPD apresentaram o melhor desempenho de inibição à corrosão na faixa de concentração estudada, não havendo uma diferença significativa entre estes inibidores acima de 750 ppm. Este desempenho superior pode ser explicado com base na diferença existente entre o número de grupos polares presentes na

estrutura molecular destes compostos, uma vez que a RDIPA e RAEPD possuem uma hidroxila (OH) adicional em comparação as outras alcanolamidas (RMEA e RMIPA). Segundo Zhang et al. (2011), os grupos polares são os responsáveis pela interação dos inibidores com a superfície metálica, e quanto maior a presença destes grupos melhor será esta interação. Entretanto, o posicionamento destes grupos nos compostos RDIPA e RAEPD parece não interferir significativamente no mecanismo de interação destes inibidores com a superfície metálica, uma vez que a RDIPA é composta por hidroxilas secundárias e a RAEPD por primárias.

O desempenho do inibidor de corrosão comercial apresentou-se inferior aos demais em toda faixa de concentração estudada, exceto em concentrações acima de 750 ppm, onde não há uma diferença significativa deste inibidor em comparação ao composto RMEA.

O composto RMIPA apresentou um desempenho intermediário entre os inibidores RDIPA/RAEPD e RMEA/IC. Acima de 2250 ppm, não há uma diferença significativa de eficiência à inibição da corrosão entre este inibidor e os compostos RDIPA e RAEPD.

Em resumo, as alcanolamidas estudadas apresentaram resultados superiores ao inibidor de corrosão comercial. Quando estas diferenças de desempenho à inibição da corrosão são comparadas em termos molares, as alcanolamidas se diferenciam ainda mais do inibidor de corrosão comercial, pois necessitam de um menor número de moléculas para proteger a mesma área superficial.

Comparando os resultados obtidos no método gravimétrico (seção 5.14) e na polarização potenciodinâmica, observa-se que a temperatura possui uma influência negativa no desempenho dos inibidores de corrosão, principalmente na RMEA e RMIPA, por serem mais susceptíveis à degradação térmica (ISLAM et al., 2010). Sabe-se que a temperatura aumenta significativamente a taxa de corrosão em meio ácido através da diminuição do sobrepotencial de redução dos íons

H^+ em gás hidrogênio (AMIN et al., 2011). Além disso, quando a eficiência dos inibidores é afetada significativamente pela temperatura, há indícios de que o mecanismo de proteção à corrosão ocorra por fisissorção - atração eletrostática entre o inibidor de corrosão e a superfície metálica (AMIN et al., 2011). Para comprovar este indício é preciso avaliar se os inibidores de corrosão estudados atuam por este mecanismo. Nesta avaliação, partiu-se da hipótese de que os inibidores adsorvem na superfície metálica formando uma monocamada de acordo com a isoterma de Langmuir. Para construir as isotermas foi preciso calcular a taxa de recobrimento (θ) e a razão entre a concentração molar dos inibidores (C) e θ . Os resultados destes cálculos estão apresentados na tabela 43.

Tabela 43 – Concentração molar dos inibidores (C) e fator de recobrimento (θ) – continua

Produto	Concentração molar (mmol/L)	θ	C/ θ
Inibidor Comercial	0,2848	0,13	2,2
	0,7877	0,34	2,3
	1,389	0,43	3,2
	1,887	0,55	3,4
	2,485	0,66	3,8
	3,049	0,72	4,2
	3,899	0,81	4,8
	7,342	0,90	8,1
	10,80	0,93	12
	14,72	0,95	16
RMEA	0,1615	0,15	1,1
	0,5350	0,37	1,4
	0,8899	0,45	2,0
	1,239	0,57	2,2
	1,648	0,67	2,4
	1,958	0,75	2,6
	2,553	0,85	3,0
	4,799	0,92	5,2
	7,019	0,94	7,5
	9,126	0,96	9,5

Tabela 43 – Concentração molar dos inibidores (C) e fator de recobrimento (θ) – conclusão

Produto	Concentração molar (mmol/L)	θ	C/θ
RMIPA	0,1874	0,17	1,1
	0,5620	0,40	1,4
	0,8510	0,47	1,8
	1,2327	0,60	2,1
	1,5682	0,71	2,2
	1,8697	0,78	2,4
	2,3734	0,90	2,6
	4,4454	0,94	4,7
	6,5129	0,96	6,8
	8,6251	0,97	8,9
RDIPA	0,1624	0,21	0,8
	0,4366	0,42	1,0
	0,7293	0,50	1,5
	1,0616	0,65	1,6
	1,3529	0,78	1,7
	1,6194	0,85	1,9
	1,8869	0,97	2,0
	3,8005	0,97	3,9
	5,5722	0,98	5,7
RAEPD	0,1634	0,18	0,9
	0,4459	0,41	1,1
	0,7411	0,49	1,5
	1,1203	0,63	1,8
	1,3630	0,76	1,8
	1,7059	0,83	2,1
	2,0516	0,97	2,1
	4,0031	0,97	4,1
	5,7803	0,97	5,9
	7,7161	0,98	7,9

Os gráficos entre C/ θ versus o fator de recobrimento estão apresentados na figura 100.

Figura 100 – Isotermas de Langmuir de aço carbono AISI 1020 em solução aquosa de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na presença de diferentes concentrações de inibidores de corrosão

Como pode ser visto nos gráficos apresentados acima, a linearidade entre C/θ e C é observada em todos os inibidores de corrosão, ou seja, o mecanismo de inibição ocorre por adsorção. Para determinar se a adsorção é física (fisissorção) ou química (quimissorção), é preciso calcular a energia livre envolvida neste processo (MUSA et al., 2010).

Das isotermas de Langmuir é possível obter a constante de equilíbrio do processo de adsorção do inibidor à superfície metálica (K_{ads}) através da equação (6) apresentada na seção 3.4.1.1. A partir destes valores é possível obter a energia livre envolvida no processo de adsorção

(ΔG_{ads}) através da equação (7) apresentada na mesma seção. Os resultados desta determinação estão resumidos na tabela 44.

Tabela 44 – Constante de equilíbrio (K_{ads}) e Energia livre (ΔG_{ads}^0) envolvidas no processo de adsorção

Produto	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (kJ.mol ⁻¹)
Inibidor comercial	1,077	-10,0
RMEA	1,069	-10,0
RMIPA	1,096	-10,1
RDIPA	1,077	-10,1
RAEPD	1,087	-10,0

De acordo com os resultados obtidos, os inibidores de corrosão estudados neste projeto de pesquisa adsorvem na superfície metálica através de um processo espontâneo de fisissorção ($\Delta G_{\text{ads}} > -20$ kJ.mol⁻¹), segundo Musa et al. (2010). Esta informação corrobora o efeito negativo que a temperatura apresentou sobre o processo de inibição à corrosão apresentado pelos compostos estudados no ensaio gravimétrico.

5.16. Microscopia de Força Atômica

Esta técnica foi utilizada como complemento à investigação sobre o mecanismo de inibição à corrosão dos compostos estudados. Segundo Xometl et al. (2006), a rugosidade média (R_a) da superfície metálica pode ser utilizada como parâmetro da eficiência do filme formado pela adsorção dos inibidores de corrosão à superfície metálica.

Na figura 101 está apresentada a imagem 3D da superfície do eletrodo de aço-carbono anterior ao teste de polarização potenciodinâmica. Sua rugosidade média (R_a) é de 13,69 nm.

Figura 101 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono antes da polarização potenciodinâmica (amplitude = 3,0 V; velocidade = 2,9 linhas/s; ganho integral = 2,5%; ganho proporcional = 2,4%)

Observa-se que a superfície do eletrodo, antes da polarização potenciodinâmica, apresenta poucas imperfeições. Após submetê-lo à polarização em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, observa-se um aumento significativo no número de imperfeições na superfície metálica (figura 102).

Figura 102 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica (amplitude = 3,0 V; velocidade = 2,9 linhas/s; ganho integral = 2,5%; ganho proporcional = 2,4%)

A rugosidade média da superfície metálica após a polarização aumentou para 119,74 nm (aumento de nove vezes). Este aumento é devido à dissolução da superfície metálica provocada pelo ácido clorídrico (XOMETL et al., 2006).

Quando o eletrodo de aço-carbono é submetido à polarização na presença dos inibidores RDIPA e RAEPD ($7,48$ e $7,72 \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivamente), observa-se uma diminuição no valor da rugosidade média ($54,30$ e $65,42 \text{ nm}$, respectivamente) em decorrência da adsorção destes compostos na superfície do eletrodo, formando uma barreira contra o ataque do ácido clorídrico (figuras 103 e 104).

Figura 103 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica na presença de RDIPA
(amplitude = $2,0 \text{ V}$; velocidade = $2,1 \text{ linhas/s}$; ganho integral = $1,0\%$; ganho proporcional = $0,9\%$)

Figura 104 – Imagem 3D de microscopia atômica do eletrodo de aço-carbono após a polarização potenciodinâmica na presença de RAEPD
(amplitude = $2,0 \text{ V}$; velocidade = $1,9 \text{ linhas/s}$; ganho integral = $1,0\%$; ganho proporcional = $0,9\%$)

Com isso, conclui-se que as alcanolamidas estudadas possuem propriedades anticorrosivas com eficiências semelhantes (RMEA e RMIPA) e superiores (RDIPA e RAEPD) ao inibidor de corrosão comercial, podendo ser utilizadas em fluidos de corte semissintéticos com a função de inibidores de corrosão.

Agora é preciso avaliar o impacto destes compostos em outras propriedades dos fluidos de corte semissintéticos avaliados.

5.17. Análise de viscosidade

A viscosidade cinemática de um fluido de corte semissintético é uma propriedade extremamente importante, pois é a medida direta da resistência do fluido ao escoamento. Esta resistência afeta principalmente o bombeamento do fluido do tanque de armazenamento ao equipamento de usinagem.

Na figura 105 estão apresentados os resultados de viscosidade cinemática dos fluidos de corte semissintéticos produzidos.

Figura 105 – Viscosidade cinemática dos fluidos de corte semissintéticos produzidos

Observa-se uma mudança significativa nas viscosidades dos fluidos de corte formulados com os compostos RMEA, RMIPA, RDIPA e RAEPD (F1-F8) em relação às referências (brancos A e B), a temperatura de 25°C. Este aumento é proporcionado pela presença das alcanolamidas, que são conhecidas por aumentar a viscosidade e formação de espuma de emulsões quando combinadas aos surfactantes aniônicos, como o alquilaryl sulfonato de sódio (GUTSCHE et al., 2008). Entretanto, as formulações (F1-F8) apresentaram viscosidades superiores às referências em temperaturas inferiores a 60°C. A partir desta temperatura não há diferença significativa entre as viscosidades.

Este aumento de viscosidade representaria uma desvantagem das formulações nas quais foram utilizadas as alcanolamidas sintetizadas frente às referências, caso as formulações fossem utilizadas diretamente no equipamento de usinagem. Entretanto, como estes fluidos são diluídos em água a 5% (em média), esta diferença é compensada pela diluição, como pode ser observado na figura 106.

Figura 106 – Viscosidade dos fluidos de corte diluídos em água desmineralizada a 5%

As viscosidades das formulações diluídas não apresentaram diferença significativa, sendo estas muito próximas do valor da água (1 cSt). Ou seja, o aumento da viscosidade das formulações F1-F8 representaria uma desvantagem no momento da retirada do produto da embalagem (caso este seja feito por bombeamento), porém não representa qualquer inconveniente à aplicação final.

5.18. Análise de formação de espuma

A formação de espuma durante o processo de usinagem é algo indesejável, pois aumenta o custo operacional e reduz a troca térmica e lubricidade do fluido de corte semissintético (BYERS, 2006). Por esta razão, o controle do nível de espuma inicial e residual dos fluidos formulados faz-se importante.

Nas tabelas 45, 46 e 47 estão apresentados os resultados de formação de espuma realizados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.20.

Através da análise dos resultados descritos na tabela 45 e da avaliação da diferença significativa apresentada na figura 107, nota-se que os fluidos semissintéticos formulados com as alcanolamidas apresentaram uma altura inicial de espuma (F_m) superior às formulações referência, fato este já esperado com base nas propriedades destes compostos (GUTSCHE et al., 2008).

Tabela 45 – Formação de espuma em fluidos de corte semissintéticos diluídos a 5%

Formulação	L (mm)	M (mm)	F_m (mm)	Desvio Padrão (mm)	Tempo para 10 mm (min)	R_t (mm)	F_r (mm)	Desvio Padrão (mm)
Branco A	45	109	64	0	> 5	103	58	3
Formulação 1	45	118	73	1	> 5	112	67	3
Formulação 2	45	117	72	1	> 5	110	65	0
Formulação 3	46	120	75	1	> 5	111	65	0
Formulação 4	47	120	73	1	> 5	110	64	1
Branco B	45	108	63	0	> 5	102	57	2
Formulação 5	45	116	71	1	> 5	106	61	1
Formulação 6	45	117	72	0	> 5	112	67	2
Formulação 7	46	117	71	1	> 5	110	64	0
Formulação 8	47	115	69	1	> 5	110	64	1

As formulações referência possuem uma altura inicial de espuma (F_m), no mínimo, 10% inferior quando comparada às formulações F1-F8.

Figura 107 – Avaliação dos valores médios de F_m pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Entretanto, a espuma residual (F_r) apresentada pela referência B não apresenta diferença significativa da formulação 5 e a referência A das formulações 4, 5, 7 e 8, como pode ser observado na figura 108.

Figura 108 – Avaliação dos valores médios de F_r pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Quando as formulações foram submetidas à diluição com água dura (200 ppm), a diferença observada entre o F_m das referências e das formulações diminuiu, como pode ser observado nos resultados descritos na tabela 46 e na avaliação da diferença significativa apresentada na figura 109.

Tabela 46 – Formação de espuma em fluidos de corte diluídos a 5% em água dura

Formulação	L (mm)	M (mm)	F_m (mm)	Desvio Padrão (mm)	Tempo para 10 mm (min)	R_t (mm)	F_r (mm)	Desvio Padrão (mm)
Branco A	43	90	47	0	> 5	69	27	1
Formulação 1	43	95	53	2	> 5	74	31	1
Formulação 2	45	85	41	1	> 5	65	20	3
Formulação 3	43	98	55	0	> 5	69	27	1
Formulação 4	43	100	57	0	> 5	71	28	0
Branco B	43	92	49	2	> 5	80	37	0
Formulação 5	42	92	50	3	> 5	81	39	2
Formulação 6	43	94	51	3	> 5	69	27	2
Formulação 7	43	98	55	1	> 5	76	33	0
Formulação 8	44	98	55	1	> 5	79	36	2

Figura 110 – Avaliação dos valores médios de F_r (água dura) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Ao aplicar 0,25% do antiespumante Foam Master 111, houve uma drástica redução nos valores de F_m e F_r das formulações, como pode ser observado na tabela 47.

Tabela 47 – Formação de espuma em fluidos de corte diluídos a 5% + 0,25% de Foam Master 111

Formulação	L (mm)	M (mm)	F_m (mm)	Desvio Padrão (mm)	Tempo para 10 mm (min)	R_t (mm)	F_r (mm)	Desvio Padrão (mm)
Branco A	45	65	20	1	> 5	57	12	1
Formulação 1	45	69	24	1	> 5	59	14	1
Formulação 2	47	61	15	1	3	54	8	1
Formulação 3	47	70	23	1	> 5	60	13	0
Formulação 4	47	75	28	0	> 5	64	17	0
Branco B	46	70	25	1	> 5	64	19	1
Formulação 5	46	73	27	1	> 5	66	20	1
Formulação 6	45	71	26	1	> 5	61	16	1
Formulação 7	48	70	23	1	> 5	62	15	1
Formulação 8	47	71	24	1	> 5	66	19	1

Estima-se que antiespumante Foam Master 111 utilizado seja composto por óleos hidrofóbicos (não há como precisar esta informação, pois sua composição não é conhecida e é protegida por segredo industrial). Este tipo de antiespumante atua na redução da formação da espuma através do mecanismo de *bridging* (RAN, 2011) demonstrado na figura 111.

Figura 111 – Mecanismo de ação do antiespumante Foam Master 111

Fonte: RAN, 2011.

O antiespumante atua na dispersão da superfície formada entre o ar e a água, formando um filme duplo e reduzindo a altura da espuma formada através do colapso das bolhas (RAN, 2011).

A presença do antiespumante, além de reduzir drasticamente a formação de espuma nas formulações, fez com que a formulação 2 apresentasse um melhor desempenho frente às referências, como pode ser observado na análise de diferença significativa das variáveis F_m e F_r (figuras 112 e 113).

Figura 112 – Avaliação dos valores médios de F_m (antiespumante) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Figura 113 – Avaliação dos valores médios de F_r (antiespumante) pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Frente ao exposto, nota-se que os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas sintetizadas possuem uma maior tendência à formação de espuma que as formulações referência quando estas são diluídas com água desmineralizada na ausência de antiespumante. Entretanto, em condições reais de processo, onde há presença de dureza, nos níveis ensaiados (200 ppm), e de antiespumante, notou-se a ausência de diferença significativa entre algumas das formulações em relação às referências. Com isso, acredita-se que este

parâmetro não traz impedimento à aplicação das alcanolamidas sintetizadas em fluidos de corte semissintéticos.

5.19. Análise do ângulo de contato

Os fluidos de corte semissintéticos possuem dupla função no processo de usinagem: atuam como lubrificantes e dissipadores de calor. A fase oleosa é responsável por lubrificar as superfícies em atrito (peça usinada e ferramenta de corte) e a fase aquosa por dissipar o calor decorrente deste processo (CAMBIELLA et al., 2007). Para que estes fenômenos ocorram de maneira eficiente, é necessário que haja o maior contato possível entre o fluido de corte e a superfície metálica. Com isso, faz-se importante a avaliação das propriedades que influenciam nesta interação.

O ângulo de contato é uma propriedade muito utilizada para realizar tal avaliação, pois permite determinar a maneira como as gotas do fluido de corte interagem com a superfície metálica. Na figura 114 estão apresentados três perfis de gotas com ângulos de contato distintos.

Figura 114 – Ilustração do ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície sólida homogênea
Fonte: YUAN et al., 2013.

Nota-se que quanto menor for o ângulo de contato maior será a interação entre o líquido e a superfície. Com isso, a maior lubricidade de um fluido de corte semissintético, contendo o

mesmo óleo lubrificante, pode ser atribuída à capacidade dos surfactantes utilizados em diminuir o ângulo de contato da formulação.

Com base nesta informação, os ângulos de contato dos fluidos de corte semissintéticos formulados foram medidos numa superfície de aço-carbono AISI 1020. Os resultados desta avaliação estão dispostos na tabela 48.

Tabela 48 – Ângulo de Contato dos fluidos de corte diluídos a 5%

Formulações	Ângulo de Contato (θ)	Desvio Padrão
Branco A	67,0	1,0
Formulação 1	46,9	0,4
Formulação 2	54,6	1,6
Formulação 3	37,2	0,5
Formulação 4	36,3	0,6
Branco B	69,6	1,3
Formulação 5	51,6	0,4
Formulação 6	47,2	0,0
Formulação 7	37,1	0,6
Formulação 8	34,3	0,3

Observa-se, através destes resultados, que as formulações contendo as alcanolamidas possuem um ângulo de contato inferior às referências. Para verificar a significância destes resultados foi realizada a análise de Tukey, apresentada na figura 115.

Figura 115 – Avaliação dos valores médios do ângulo de contato pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Nota-se que há uma diferença significativa entre os resultados apresentados pelas formulações contendo as alcanolamidas em relação às referências. Este fato pode ser explicado com base no processo de adsorção das moléculas constituintes da formulação na superfície metálica. De acordo com Cambiella et al. (2007), quando maior o número de moléculas surfactantes adsorvidas na superfície metálica menor será o ângulo de contato. Esta informação corrobora os resultados apresentados da análise de Tukey, pois as formulações que tiveram menor ângulo de contato foram aquelas contendo as alcanolamidas RDIPA e RAEPD (formulações 3, 4, 7 e 8), moléculas que apresentaram melhor inibição à corrosão e, consequentemente, melhor adsorção à superfície metálica.

Com isso, pode-se concluir que os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas sintetizadas neste trabalho de pesquisa provêm melhor lubricidade em comparação às referências. Para ratificar esta maior lubricidade das formulações F1-F8, foram realizados ensaios de desgaste Reichert a fim de avaliar a existência de redução do atrito quando estas formulações são aplicadas. Os resultados desta avaliação serão apresentados na seção seguinte.

5.20. Avaliação de desgaste Reichert

Segundo Rudnick (2013), a avaliação de desgaste Reichert pode ser utilizada como metodologia para comparar a lubricidade inerente de lubrificantes à base de óleos sintéticos, minerais e vegetais. Neste caso, a lubricidade do mesmo lubrificante (Flex Nap 926/1) foi avaliada segundo diferentes formulações de fluidos de corte semissintéticos. Na tabela 49 estão resumidos os resultados desta avaliação.

Tabela 49 – Áreas de desgaste obtidas no teste Reichert

Produto	Área 1 (mm²)	Área 2 (mm²)	Área 3 (mm²)	Média (mm²)	Desvio Padrão (mm²)	Desvio Padrão (%)
Branco A	24,4757	23,7556	22,9529	23,7281	0,7618	3,2104
Formulação 1	23,0621	23,1179	22,6913	22,9571	0,2319	1,0101
Formulação 2	23,6209	23,5310	23,4750	23,5423	0,0736	0,3127
Formulação 3	20,7035	20,4040	20,7480	20,6185	0,1871	0,9076
Formulação 4	20,9297	20,7174	20,9759	20,8743	0,1378	0,6602
Branco B	24,0971	24,5093	24,7780	24,4615	0,3430	1,4021
Formulação 5	23,0304	22,6768	22,8406	22,8493	0,1770	0,7745
Formulação 6	22,1589	22,4703	22,0900	22,2397	0,2026	0,9111
Formulação 7	21,6375	21,8366	20,4703	21,3148	0,7381	3,4630
Formulação 8	20,8695	20,8097	20,4529	20,7107	0,2252	1,0875

Através da análise dos resultados é possível observar que as formulações que apresentaram menor área de desgaste foram aquelas com o menor ângulo de contato. Não há uma diferença tão acentuada entre estas áreas, pois o mesmo lubrificante foi utilizado em todas as formulações analisadas. Entretanto, os compostos constituintes das formulações influenciam no mecanismo de ação deste lubrificante. O ângulo de contato pode ser utilizado como resultado desta influência, pois quanto menor seu valor, maior será a molhabilidade do fluido e interação do lubrificante com a superfície, resultando numa menor área de desgaste.

Contudo, é preciso avaliar a significância destes resultados através da análise de Tukey. Na figura 116 encontra-se o resultado desta análise.

Figura 116 – Avaliação dos valores médios da área de desgaste pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Observa-se que há diferença significativa entre as áreas de desgaste apresentadas pelas formulações contendo as alcanolamidas em comparação às referências, com exceção a formulação 2. Os resultados apresentados pelas formulações 3, 4, 7 e 8 possuem diferença significativa das demais formulações, porém não apresentam diferença entre si. Ou seja, em termos de área de desgaste estas formulações se equivalem.

Estes resultados reforçam a conclusão de que os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas sintetizadas neste trabalho de pesquisa provêm melhor lubricidade em comparação às referências.

5.21. Análise de alcalinidade dos fluidos de corte

Alcalinidade ou reserva alcalina, segundo Byers (2006), é a concentração de compostos com características alcalinas presentes no fluido de corte. Esta propriedade é expressa em mg KOH/g de fluido de corte.

Na tabela 50 estão apresentados os resultados de alcalinidade obtidos através da avaliação realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 4.23.

Tabela 50 – Alcalinidade dos fluidos de corte diluídos a 5%

Formulações	Alcalinidade (mg KOH/g)	Desvio Padrão (mg KOH/g)
Branco A	1,889	0,018
Formulação 1	3,010	0,027
Formulação 2	3,009	0,029
Formulação 3	3,008	0,018
Formulação 4	3,009	0,011
Branco B	1,438	0,012
Formulação 5	2,418	0,008
Formulação 6	2,410	0,011
Formulação 7	2,413	0,013
Formulação 8	2,414	0,021

Observa-se que os fluidos de corte semissintéticos formulados com as alcanolamidas apresentaram uma maior reserva alcalina em relação às formulações referência. Este valor é dependente, principalmente, do tipo e quantidade do aminoálcool utilizado no controle do pH das formulações, como pode ser visto na figura 117.

Figura 117 – Avaliação dos valores médios das alcalinidades dos fluidos de corte diluídos em água a 5% pelo método de Tukey num intervalo de confiança de 95%

Não há diferença significativa entre as formulações F1-F4, pois foram utilizados os mesmos aminoálcoois (MEA/TEA) em quantidades equivalentes, assim como não há diferença entre as formulações F5-F8, onde foram utilizados os aminoálcoois MIPA/TIPA. Há diferença quando se comparam as formulações F1-F4 com as F5-F8. Esta diferença é oriunda do menor número de amina apresentado pelos aminoálcoois MIPA/TIPA quando comparados aos aminoálcoois MEA/TEA.

As formulações referência apresentaram menor reserva alcalina, pois o inibidor utilizado nestas formulações possui características ácidas. Com isso, parte dos aminoálcoois é consumida na solubilização deste inibidor no fluido de corte semissintético. O aumento da reserva alcalina destas formulações através do incremento da concentração dos aminoálcoois causa instabilidade na formulação, como pode ser observado na figura 118. Esta instabilidade não foi observada nas formulações F1-F8.

Figura 118 - Formulações Referência B com reservas alcalinas distintas. O aumento da proporção de MIPA/TIPA > 10% causa instabilidade na formulação (referência B*)

Com isso, as formulações contendo as alcanolamidas sintetizadas neste trabalho possuem a vantagem de conter uma reserva alcalina superior às formulações referência. Isto aumenta a capacidade destas formulações em manter suas propriedades durante a aplicação (usinagem), pois durante este processo os óleos lubrificantes sofrem degradação térmica e microbiológica. Como

consequência desta degradação, há formação de ácidos orgânicos que diminuem o pH do fluido de corte, fazendo com que a taxa de corrosão aumente e a propensão ao desenvolvimento de micro-organismos (fungos e bactérias) também. Estes micro-organismos produzirão compostos ácidos, como resíduos de seu metabolismo, que aumentarão significativamente a taxa de corrosão das peças usinadas/ferramenta de corte e a degradação acelerada do fluido de corte.

Frente ao exposto, decidiu-se avaliar o impacto desta maior reserva alcalina no processo de biodegradação dos fluidos de corte semissintéticos, através de contaminações sucessivas por fungos e bactérias, num período de 60 dias. O resultado desta avaliação será apresentado na seção seguinte.

5.22. Avaliação Microbiológica dos Fluidos de Corte

Segundo Koch et al. (2015), a composição dos fluidos de corte semissintéticos, aliada a quantidade de água utilizada durante sua aplicação (1-10% em massa), constitui um ambiente propício ao crescimento de micro-organismos, particularmente bactérias e fungos. Estes micro-organismos utilizam os compostos presentes nestes fluidos como fonte nutriente, transformando-os em biomassa, dióxido de carbono e energia. A decomposição destes compostos pode ser facilmente identificada através dos seguintes sintomas: mau odor provocado pela formação de compostos orgânicos voláteis, diminuição do pH, aumento da taxa de corrosão, além de causar o desgaste prematuro da ferramenta de corte.

O controle do crescimento de micro-organismos em fluidos de corte pode ser feito, segundo Byers (2006), através de planejamento, tratamentos físicos e químicos.

O tratamento químico, embora possua alguns efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente devido à toxicidade inerente aos compostos utilizados - biocidas (WICHMANN et al., 2013), é a metodologia mais aplicada ao controle do crescimento de fungos e bactérias em processos de usinagem.

Os fluidos estudados neste trabalho foram formulados na ausência de biocidas com o objetivo de avaliar se as formulações contendo as alcanolamidas possuem maior resistência à ação dos micro-organismos. Isto porque, segundo Byers (2006), quanto maior a complexidade das moléculas utilizadas nas formulações, menor será o grau de biodegradação. Por exemplo, óleos naftênicos são menos biodegradáveis que os óleos parafínicos devido sua maior complexidade. Uma menor taxa de biodegradação representaria uma vantagem durante a aplicação do fluido, pois possibilitaria a redução no teor de biocida aplicado à formulação. Entretanto, seria uma desvantagem ao tratamento do resíduo gerado no processo de usinagem no momento de seu descarte.

Segundo Byers (2006) e Wichmann (2013), a redução no pH do fluido de corte pode ser utilizada como indicio de contaminação por fungos e bactérias, uma vez que os produtos da decomposição proporcionada por estes são, em sua maioria, ácidos orgânicos. Estes ácidos gerados reagem com os aminoálcoois presentes nas formulações e, como consequência desta reação, há uma diminuição no pH.

Na tabela 51 estão apresentados os pH das formulações antes e após o final do oitavo ciclo de contaminação.

Tabela 51 – Alcalinidade dos fluidos de corte diluídos em água a 5% em massa

Formulações	Fungos		Decréscimo no pH (%)	Bactérias		Decréscimo no pH (%)
	pH			pH		
	antes	depois		antes	depois	
Branco A	9,39	8,38	10,77	9,39	9,22	1,81
Formulação 1	10,37	9,82	5,30	10,37	9,53	8,10
Formulação 2	10,30	9,69	5,92	10,30	9,42	8,52
Formulação 3	10,35	10,01	3,29	10,35	9,73	5,99
Formulação 4	10,31	9,98	3,20	10,31	9,85	4,46
Branco B	9,00	8,07	10,33	9,00	8,78	2,44
Formulação 5	10,17	9,63	5,31	10,17	9,27	8,85
Formulação 6	10,15	9,55	5,91	10,15	9,31	8,31
Formulação 7	10,18	9,79	3,83	10,18	9,65	5,21
Formulação 8	10,17	9,85	3,15	10,17	9,74	4,23

Nota-se que em todos os casos houve uma diminuição no pH, indicando que todas as formulações sofreram algum grau de biodegradação. Além do pH, a contagem de colônias em Placa de Petri revelou que estes micro-organismos apresentaram comportamentos distintos dependendo da composição do fluido contaminado, como pode ser observado nas tabelas 52 e 53.

Tabela 52 – Contagem de colônias de fungos após o período de 8 ciclos de contaminação

Formulações	Contaminação por fungo (ufc/mL)							
	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana	4ª Semana	5ª Semana	6ª Semana	7ª Semana	8ª Semana
Branco A	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
Formulação 1	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 2	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 3	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 4	0	0	0	0	0	0	0	0
Branco B	0	0	10 ²	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁵
Formulação 5	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 6	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 7	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 8	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 53 – Contagem de colônias de bactérias após o período de 8 ciclos de contaminação

Formulações	Contaminação por bactéria (ufc/mL)							
	1ª Semana	2ª Semana	3ª Semana	4ª Semana	5ª Semana	6ª Semana	7ª Semana	8ª Semana
Branco A	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 1	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 2	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 3	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 4	0	0	0	0	0	0	0	0
Branco B	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 5	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 6	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 7	0	0	0	0	0	0	0	0
Formulação 8	0	0	0	0	0	0	0	0

Observa-se, através da análise dos dados apresentados nas tabelas 52 e 53, que apenas as formulações referência apresentaram contagem de micro-organismos em Placa de Petri (figura 119).

Figura 119 – Contaminação das formulações Branco A e Branco B por fungos

Isto significa que os fungos sobreviveram apenas nestes ambientes após o período de incubação de 1 semana. Entretanto, nenhum crescimento foi observado, pois a quantidade de fungos introduzida inicialmente nas amostras (10^7 ufc/mL) sofreu um decréscimo após o período de incubação.

Estes resultados indicam que o maior pH dos fluidos de corte formulados com as alcanolamidas (F1-F8) foi fundamental à não sobrevivência e proliferação de bactérias e fungos nestas formulações. Isto porque, em pH extremos, os micro-organismos despendem de maior energia para manter o pH interno em condições ótimas (bactérias: pH = 6,5 – 7,0; fungos: pH = 5,5) aos processos metabólicos, evitando assim a desnaturação das enzimas (VOET et al., 2002). Este gasto energético impacta na diminuição da taxa de crescimento e pode causar a morte dos micro-organismos.

Como foi observado na tabela 51, todos os fluidos formulados apresentaram uma redução no pH e, conseqüentemente, algum grau de biodegradação. Com isso, faz-se importante avaliar a corrosão causada por estes fluidos submetidos à contaminação quando aplicados em cavacos de ferro fundido, conforme o procedimento descrito na seção 4.15. Nas figuras 120 e 121 estão apresentados os resultados desta avaliação.

Figura 120 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: formulações contaminadas por fungos

Figura 121 – Resultados do teste de corrosão em ferro fundido: formulações contaminadas por bactérias

Observa-se que as formulações F1-F8 apresentaram corrosão após os oito ciclos de contaminação por fungos e bactérias. De acordo com os resultados apresentados na seção 5.13, as formulações diluídas a 5% não demonstraram qualquer sinal de corrosão. Ou seja, este fenômeno observado após os ciclos de contaminação deve-se a decomposição dos compostos responsáveis pelo controle da corrosão que são, basicamente, os aminoálcoois e os inibidores de corrosão.

Segundo Brakstad et al. (2012), a taxa de biodegradação de aminoálcoois por micro-organismos ocorre em menor proporção quanto maior for a complexidade molecular destes compostos. Na figura 122, está apresentada a tabela de biodegradabilidade de diversos aminoálcoois.

Alkanolamine group	Compound	Abbr.	CAS no.	k ^a	Half-life (d)
Primary	Ethanolamine	MEA	141-43-5	0.0839	8.3
	3-Aminopropanol	AP	156-87-6	<0.0010	>700
	4-Amino-1-butanol	AB	13325-10-5	0.0358	19.4
	1-Amino-2-propanol	MIPA	78-96-6	0.0301	23.0
	Diglycolamine	DGA	929-06-6	<0.0010	>700
	Median values			0.0330	21.2
Secondary	Diethanolamine	DEA	111-42-2	0.0287	24.1
	2-Methylaminoethanol	MMEA	109-83-1	0.0390	17.8
	Diisopropanolamine	DIPA	110-97-4	<0.0010	>700
	N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine	AEAA	111-41-1	0.0010	690
	2-ethylaminoethanol	EAE	110-73-6	0.0445	15.6
	N,N'-bis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine	BHE	4439-20-7	0.0094	74.0
	Median values			0.0191	49.1
Tertiary	Triethanolamine	TEA	102-71-6	0.0052	133
	N-methyldiethanolamine	MDEA	105-59-9	<0.0010	>700
	N,N-dimethylethanolamine	DMMEA	108-01-0	0.0574	12.0
	Diethylaminoethanol	DEEA	100-37-8	<0.0010	>700
	Dimethylpropanolamin	DMPA	3179-63-3	0.0046	152
	Median values			0.0046	152
Sterically hindered	2-Amino-2-methylpropanol	AMP	124-68-5	<0.0010	>700
	2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol	AMPD	115-69-5	0.0010	678
	2-Amino-2-ethyl-1,3-propanediol	AEPD	115-70-8	<0.0010	>700
	N-tertbutylethanolamine	TBEA	4620-70-6	0.0018	393
	Median values			0.0010	678

^a For k < 0.0010 and half-life > 700 days: k = 0.0010 and half-life = 700 days used for calculations of median values.

Figura 122 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k) e tempo de meia vida (dias) de aminoálcoois determinados por experimentos de demanda bioquímica de oxigênio (BOD)

Fonte: BRAKSTAD et al., 2012.

Os aminoálcoois primários (2-hidroxietilamina – MEA; 1-amino-2-propanol – MIPA) e terciários (Tris(2-hidroxietil)amina – TEA; Tris(2-hidroxipropil)amina – TIPA) utilizados nas formulações apresentam diferenças acentuadas no tempo de biodegradação. Observa-se, através dos dados apresentados na figura 122, que os aminoálcoois MIPA e TIPA¹⁰ possuem maior tempo de meia vida devido a sua maior complexidade molecular em comparação aos aminoálcoois MEA e TEA. Entretanto, esta diferença não pôde ser notada através da observação dos resultados de manchamento (figuras 120 e 121), pois esta análise foi realizada após 60 dias (final do oitavo ciclo de contaminação), não havendo uma avaliação contínua desta taxa de corrosão.

¹⁰ Utilizou-se como parâmetro o composto DIPA.

Em relação ao desempenho apresentado pelas alcanolamidas, observa-se que todas as formulações, com exceção às F3 e F4 contaminadas por fungos, apresentaram algum grau de corrosão, enquanto as referências apresentaram uma taxa de corrosão bem inferior.

Este desempenho pode ser explicado com base na maior biodegradabilidade das alcanolamidas em relação ao inibidor de corrosão comercial.

Fungos e bactérias possuem enzimas da família das aminas oxidases (BYERS, 2006). Estas enzimas catalisam a decomposição de alcanolamidas e aminoálcoois, segundo a reação apresentada na figura 123.

Figura 123 – Reação de degradação de alcanolamidas e aminoálcoois catalisadas por enzimas existentes em fungos e bactérias

Fonte: Autor “adaptado de” Byers, 2006.

As alcanolamidas são primeiramente degradadas ao ácido graxo (ácido ricinoléico) e ao aminoálcool de partida, conforme figura 123. O ácido ricinoléico é então degradado a dióxido de carbono. Entretanto, como este ácido é comum a todas as alcanolamidas estudadas neste trabalho, pode-se afirmar que a diferença observada na taxa de corrosão é inerente ao processo de decomposição do aminoálcool correspondente e não ao ácido graxo. Esta afirmação condiz com as informações apresentadas sobre a biodegradabilidade de aminoálcoois (figura 122) e com as observações feitas na análise de corrosão. As formulações que apresentaram menor taxa de corrosão foram aquelas onde os inibidores de corrosão RDIPA e RAEPD foram utilizados. Estes

inibidores possuem maior resistência à biodegradação quando comparados aos inibidores RMEA e RMIPA, pois são derivados de aminoálcoois com estrutura molecular de maior complexidade (BRAKSTAD et al., 2012). Quando decompostos, dão origem, respectivamente, aos aminoálcoois DIPA e AEPD que, segundo Brakstad et al. (2012), possuem um tempo de meia vida maior que 700 dias. Por esta razão, estas formulações tiveram um menor decréscimo no pH, pois a decomposição do inibidor gera um aminoálcool que auxiliará na manutenção do pH da formulação.

Em relação ao desempenho apresentado pelo inibidor de corrosão comercial, observa-se que mesmo após os oitos ciclos de contaminação, o decréscimo acentuado no pH e o desenvolvimento de fungos em ambas as formulações de referência, não houve corrosão aparente no teste realizado em ferro fundido. Isto mostra que este inibidor possui maior resistência a biodegradação quando comparado às alcanolamidas, porém não há como precisar o porquê desta maior resistência, pois sua composição não é exatamente conhecida. Entretanto, acredita-se que sua menor biodegradabilidade seja decorrente de sua característica aniônica, pois este inibidor interage com os aminoálcoois presentes na formulação, formando espécies desprotonadas. Cserháti et al. (2002), em seu trabalho sobre a atividade biológica de surfactantes aniônicos e seu impacto ambiental, demonstrou que ânions derivados de ácidos graxos interferem positivamente e negativamente em alguns processos enzimáticos, através da associação do ânion à enzima. Com base nesta informação, pode-se intuir que a maior resistência do inibidor comercial à degradação esteja atrelada a algum efeito desta molécula ao processo enzimático responsável por sua decomposição. Isto causaria a degradação preferencial dos aminoálcoois, causando uma maior diminuição do pH e, conseqüentemente, aumentaria a possibilidade de sobrevivência destes micro-organismos no fluido de corte, fato este observado nas formulações A e B.

Em resumo, os fluidos de corte formulados com as alcanolamidas apresentaram maior degradação quando expostos à contaminação por fungos e bactérias, fato este devido a sua maior biodegradabilidade em relação ao inibidor de corrosão comercial. Com isso, o uso destes compostos não traz qualquer benefício à redução da concentração dos biocidas utilizados em fluidos de corte semissintéticos, porém proporcionará uma melhoria no processo de descarte destes fluidos (maior biodegradabilidade), que é um dos temas mais estudados atualmente na área de fluidos para usinagem (DEBNATH et al., 2014 ; WICHMANN et al., 2013).

6. CONCLUSÃO

Através das etapas desenvolvidas neste trabalho de pesquisa foi possível comprovar a possibilidade de obtenção das alcanolamidas propostas segundo o processo de catálise enzimática na ausência de solventes. Este método sintético mostrou-se uma alternativa bastante interessante em comparação aos processos industriais de obtenção de alcanolamidas apresentados, pois dispensa o uso de solventes orgânicos, diminuindo o impacto ambiental e o custo inerente à recuperação e descarte destes solventes, e simplifica e reduz o custo operacional de produção, uma vez que os produtos podem ser obtidos, com bons rendimentos, em condições reacionais (temperatura e pressão) mais brandas que as utilizadas nos processos convencionais. Além disso, o planejamento experimental realizado permitiu identificar a influência das variáveis estudadas no rendimento reacional de modo a compreender o impacto de cada uma delas na síntese das alcanolamidas. Com isso foram estabelecidos modelos matemáticos que permitiram identificar as condições nas quais é possível obter o maior rendimento reacional para cada um dos compostos propostos neste trabalho.

A única desvantagem identificada neste processo foi o custo inerente ao catalisador utilizado Novozym 435, sendo este o único impedimento observado à utilização da síntese enzimática. Porém, de acordo com o que foi apresentado, esta situação pode ser revertida dependendo do aumento da escala produtiva atual deste catalisador, o que permitiria uma redução significativa em seu custo e, consequentemente, a viabilização de sua aplicação industrial à síntese de alcanolamidas.

Em relação às propriedades anticorrosivas destes compostos, foi demonstrado que as alcanolamidas podem exercer o papel de inibidor de corrosão em aço carbono (1020) quando expostos aos fluidos de corte semissintéticos.

O mecanismo de inibição destes compostos foi determinado através de técnicas gravimétricas e potenciostáticas. As alcanolamidas inibem a corrosão através de um processo de fisissorção, onde há adsorção das moléculas na superfície metálica por intermédio da interação entre os átomos que a compõe e os átomos de oxigênio e nitrogênio presentes nas moléculas (alcanolamidas). O processo de adsorção ocorre de maneira espontânea ($\Delta G_{\text{ads}} < 0$), onde há formação de um filme em monocamada, de acordo com a isoterma de Langmuir.

Através dos estudos realizados foi possível comprovar que as alcanolamidas, especificamente a RDIPA e RAEPD, possuem desempenhos superiores à inibição da corrosão em comparação ao inibidor comercial avaliado, demonstrando o potencial de sua aplicação em fluidos de corte semissintéticos.

A introdução destes compostos nos fluidos de corte semissintéticos produzidos e estudados neste trabalho impactou as propriedades finais destes fluidos. Observou-se um aparente impacto negativo devido ao aumento da viscosidade do fluido concentrado e o aumento na formação de espuma do fluido diluído. Estes impactos eram esperados segundo as propriedades físico-químicas das alcanolamidas produzidas. Entretanto, não há um impacto significativo destas propriedades durante a aplicação, uma vez que as viscosidades dos fluidos não apresentaram diferença significativa quando estes foram diluídos a 5% (diluição mínima) e a aplicação de antiespumantes, comumente utilizados em processos de usinagem, aliada a dureza média encontrada na água de diluição, reduzem o nível de espuma formada ao nível dos fluidos de referência.

A aplicação das alcanolamidas impactou positivamente no aumento da lubricidade dos fluidos (demonstrado através da avaliação de desgaste Reichert e determinação do ângulo de contato), aumento da reserva alcalina, diminuição da taxa de corrosão e menor susceptibilidade ao desenvolvimento de micro-organismos (fungos e bactérias), porém estes compostos apresentaram maior taxa de biodegradação em comparação ao inibidor de corrosão comercial.

A análise de corrosão realizada após os ciclos de contaminação microbiológica demonstrou que, mesmo que as formulações desenvolvidas com as alcanolamidas não apresentaram contagem de colônias após o período de incubação, houve um consumo dos inibidores de corrosão pelos micro-organismos, pois a aplicação destes fluidos contaminados em ferro fundido provocou uma corrosão acentuada neste material, corrosão esta não observada na aplicação dos fluidos não contaminados. Com isso, a aplicação destes compostos não contribui à diminuição do teor de biocidas ao fluido de corte, porém facilita o tratamento do resíduo gerado no processo de usinagem devido a maior biodegradabilidade das alcanolamidas.

Em resumo, o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa permitiu atingir não somente os objetivos da investigação proposta. Além da utilização dos resultados obtidos em futuros projetos da empresa DOW, este trabalho foi de fundamental importância ao desenvolvimento profissional do responsável por este projeto, pois através deste foi possível realizar uma profunda imersão em diversos conceitos técnico-científicos e utilização de diversos recursos analíticos.

REFERÊNCIAS

ABDALLAH, M. Ethoxylated fatty alcohols as corrosion inhibitors for dissolution of zinc in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 45, p.2705-2716, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 2523-13**: Standard Terminology for Metalworking Fluids and Operations. Disponível em: < <http://pt.astm.org/>>. Acesso em: 07/12/2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3519-88**: Standard Test Method for Foam in Aqueous Media (Blender Test). West Conshohocken, PA, USA, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D445**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. West Conshohocken, PA, USA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E2275-14**: Standard Practice for Evaluating Water-Miscible Metalworking Fluid Bioresistance and Antimicrobial Pesticide Performance. West Conshohocken, PA, USA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31**: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken, PA, USA, 2012.

AMIN, M. A.; AHMED, M. A.; ARIDA, H. A.; ARSLAN, T.; SARACOGLU, M.; KANDEMIRLI, F. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non ionic surfactants of the TRITON-X series – Part II. Temperature effect, activation energies and thermodynamics of adsorption. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 53, p.540-548, 2011.

ANGUS CHEMICAL COMPANY. **AEPD™ VOX 1000 Neutralizing Amine**. Illinois, USA, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. Inibidores de Corrosão. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/site/>>. Acesso em: 01/12/2014.

ATKINS, P.; JONES, P. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BRAKSTAD, O. G.; BOOTH, A.; EIDE-HAUGMO, I.; SKJÆRAN, J. A.; SØRHEIM, K. R.; BONAUNET, K.; VANG, S. H.; SILVA, E. F. Seawater biodegradation of alkanolamines used for CO₂-capture from natural gas. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Netherlands, v. 10, p. 271-277, 2012.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Como fazer Experimentos**. Campinas, Editora da Unicamp, 2003.

BYERS, J. P. **Metalworking Fluids**. New York: CRC Press, 2006.

CAMBIELLA, A.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Interfacial properties of oil-in-water emulsions designed to be used as metalworking fluids. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, Netherlands, v.305, p.112-119, 2007.

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; COSTA, J. A. V. Aplicações e produção de lipases microbianas. **Revista CIATEC**, Paraná, v. 4, p. 1-14, 2012.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO (SP). **Princípios e Aplicações da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)**. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/hplc_araraquara_2012_site.pdf>. Acesso em: 24/12/2014.

COUTURIER, L.; TAUPIN, D.; YVERGNAUX, F. Lipase-catalyzed chemoselective aminolysis of various amino alcohols with fatty acids. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, New York, v. 56, p. 29-33, 2009.

CSERHÁTI T.; FORGÁCS, E.; OROS, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. **Environmental International**, Netherlands, v. 28, p. 337-348, 2002.

DEBNATH, S.; REDDY, M. M.; YI, Q. S. Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: a review. **Journal of Cleaner Production**, Netherlands, v.83, p.37-43, 2014.

DESIMONE, M. P.; GORDILLO, G.; SIMISON, S. N. The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 53, p.4033-4043, 2011.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51360-2**: Chip/filter paper corrosion test. Frankfurt, Germany, 1981.

DOW CHEMICAL COMPANY. **DOWM 100253**: Apparent Equivalent Weight of Alkanolamines. Texas, USA, 2007.

DOW CHEMICAL COMPANY. **DOW AMINES**: Quality Management. Texas, USA, 2010.

DUCK, H. K.; HO, S. R.; JAE, W. Y.; JONG, C. L. Chemoselective N-acylation of amino alcohols promoted by magnesium oxide in aqueous organic solution. **Tetrahedron Lett.**, v. 43, p. 277-279, 2002.

EDWARDS, L. **Applied Analysis of Variance in Behavioral Science**. New York: CRC Press, 1993.

EFRAT BIOPOLYMERS LTD. Efrat Abraham J. Domb. **Polymeric Formulations for Drug Delivery**. 7,749,539 B2, 7 Jul. 2010.

EVONIK. **Corrosion inhibitors**. Disponível em: <<http://www.metal-working-fluids.com/>>. Acesso em: 01/12/2014.

FINSGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 86, p. 17-41, 2014.

GERVAJIO, G. C. Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil. **Kirk-Othmer: Chemical Technology of Cosmetics**. New York: John Wiley & Sons, 2012.

GOMES, E.; GUEZ, M. A. U.; MARTIN, N.; SILVA, R. Enzimas termoestáveis: fontes, produção e aplicação industrial. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, 2007.

GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Dodigen 213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10% HCl. **Journal of applied electrochemistry**, USA, v. 39, p. 1199-1205, 2009.

GUTSCHE, B.; BEHLER, A. **Handbook of Detergents, Part F**. New York: CRC Press, 2008.

HASAN, F.; SHAH, A. A.; HAMMED, A. Industrial application of microbial lipases. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 2, p. 235-251, 2006.

HILTERHAUS, L.; THUM, O.; LIESE, A. Reactor Concept for Lipase-Catalyzed Solvent-Free Conversion of Highly Viscous Reactants Forming Two-Phase Systems. **Organic Process Research & Development**, New York, v. 12, p. 618-625, 2008.

IDRIS, A.; BUKHARI, A. Immobilized Candida Antarctica lipase B: Hydration, stripping off and application in ring opening polyester synthesis. **Biotechnology Advances**, Netherlands, v. 30, p. 550-563, 2012.

IDRIS, A.; BUKHARI, A. Immobilized Candida Antarctica lipase B: Hydration, stripping off and application in ring opening polyester synthesis. **Biotechnology Advances**, Netherlands, v. 30, p. 550-563, 2012.

ISLAM, M. S.; YUSOFF, R.; ALI, B. S. Degradation studies of amines and alkanolamines during CO₂ absorption and stripping system. **Engineering Transaction**, Poland, vol. 5, p. 97-109, 2010.

INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROQUÍMICA. Lipases: conformações abertas e fechadas. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/>>. Acesso em: 01/12/2014.

JEVREMOVIC, I.; SINGER, M.; NESIC, S.; STANKOVIC, V. M. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor tall oil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 77, p. 265-272, 2013.

JMP. Statistical Discovery: Compare Means. Disponível em: http://www.jmp.com/support/help/Compare_Means.shtml#81061>. Acesso 15/12/2014.

JOUBIOUX, F. L.; HENDA, Y. B.; BRIDIAU, N.; ACHOUR, O.; GRABER, M.; MAUGARD, T. The effect of substrate structure on the chemoselectivity of *Candida Antarctica* lipase B-catalyzed acylation of amino-alcohols. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, Netherlands, v. 85-86, p.193-199, 2013.

KAPOOR, M.; GUPTA, M. N. Lipase promiscuity and its biochemical applications. **Process Biochemistry**, USA, v. 47, p. 555-569, 2012.

KEAR, G.; WALSH, F. C. The characteristics of a true Tafel slope. **Corrosion & Materials**, USA, v. 30, 2005.

KIDWAI, M.; PODDAR, R.; MOTHSRA, P. N-acylation of ethanolamine using lipase: a chemoselective catalyst. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, Delhi, v. 5, 2009.

KOCH, T.; PASSMAN, F.; RABENSTEIN, A. Comparative study of microbiological monitoring of water-miscible metalworking fluids. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Netherlands, v.98, p.19-25, 2015.

KOCIENSKI, P. J. **Protecting Groups**. UK: Thieme, 2005.

KULSCHEWSKI, T.; SASSO, F.; SECUNDO, F.; LOTTI, M.; PLEISS, J. Molecular mechanism of deactivation of *C. Antarctica* lipase B by methanol. **Journal of Biotechnology**, Netherlands, v. 168, p.462-469, 2013.

LANKRO CHEM. LTD. Edwin Marshall Meade. Process for the amidation esters. US2464094 A, 10 Ago.1944, 8 Mar. 1949.

LUNDBERG, H.; TINNIS, F.; SELANDER, N.; ADOLFSSON, H. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines. **Chem. Soc. Rev.**, London, v. 43, p. 2714, 2014.

MAHADIK, N. D. et al. Production of acidic lipase by *Aspergillus niger* in solid state fermentation. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 715-721, 2002.

MAGNE, K.; BILKOVA, K.; GULBRANDSEN, E.; CARLSEN, P.; SJOBLUM, J. Langmuir-Blogett films of dococyltriethylammonium bromide and octadecanol on iron. Deposition and corrosion inhibitor performance in CO₂ containing brine. **Corrosion Science**, Netherlands, v. 48, p. 2592-2613, 2006.

MAGNUSSON, A. **Rational redesign of *Candida antarctica* lipase B**. Doctoral dissertation from the School of Biotechnology, Department of Biochemistry, Royal Institute of Technology, KTH, AlbaNova University Center, Stockholm, Sweden, 2005. Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:7850/FULLTEXT01.pdf>>. Acesso em: 11/12/2014.

MESSIAS, J. M.; COSTA, B. Z.; LIMA, V. M. G.; GIESE, E. C.; DEKKERS, R. F. H.; BARBOSA, A. M. Lipases microbianas: Produção, propriedades e aplicações biotecnológicas. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 32, p. 213-234, 2011.

METALWORKING FLUIDS. Disponível em: <http://www.metalworkingfluids.com>. Acesso em: 01/12/2014.

METALWORKING FLUIDS PRODUCT STEWARDSHIP. **Boric Acid and Disodium Tetraborates**: Raw materials used in Metalworking Fluids. UK, 2010.

MUSA, A. Y.; KADHUM, A. H.; MOHAMAD, A. B.; TAKRIFF, M. S.; DAUD, A. R.; KAMARUDIN, S. K. Adsorption isotherm mechanism of amino organic compounds as mild steel corrosion inhibitors by electrochemical measurement method. **J. Cent. South Univ. Technol**, Malaysia, v. 17, p. 34-39, 2010.

OTERO, C.; PEREZ, M. F. Enzymatic synthesis of amide surfactants from ethanolamine. **Enzyme and Microbial Technology**, Netherlands, v. 28, p. 527-536, 2001.

PALOMO, J. M.; FUENTES, M.; FERNANDEZ, G. L.; MATEO, C.; GUISÁN, J.M.; FERNÁNDEZ, R. L. General Trend of Lipase to Self-Assemble Giving Bimolecular Aggregates Greatly Modifies the Enzyme Functionality. **Biomacromolecules**, Washington, v. 4, p. 1-6, 2003.

PARK, J.; PARK, K.; KIM, Y. H.; YOO, Y. J. Computational approach for designing thermostable *Candida antarctica* lipase B by molecular dynamics simulation. **Journal of Biotechnology**, Netherlands, v. 192, p.66-70, 2014.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PÉREZ, M. F.; OTERO, C. Selective enzymatic synthesis of amide surfactants from diethanolamine. **Enzyme and Microbial Technology**, Netherlands, v. 33, p. 650-660, 2003.

PÉREZ, M. F.; OTERO, C. Selective enzymatic production of amide emulsifiers from ethanolamine and fatty acids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, New York, v. 130, p. 3399-3404, 2000.

PETRODIDÁTICA. **Teste de atrito e desgaste pelo método Reichert**. Disponível em: <http://www.petrodidatica.com.br/noticias/Novo-Lancamento-Petrodidatica-Teste-de-Atrito-e-Desgaste-pelo-Metodo-Reichert>>. Acesso em: 25/12/2014.

PONTES, Alexandre. **Market Assessment of Brazilian Lubricants**. 2014. Trabalho de Trainee - Dow Brasil Sudeste Ltda Indl., São Paulo.

POOJARI, Y.; CLARSON, S. J. Thermal stability of *Candida antarctica* lipase B immobilized on macroporous acrylic resin particles in organic media. **Journal of Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, New York, v. 2, p. 7-11, 2013.

QUITMEYER, J. A. Amine carboxilates: Additives in Metalworking Fluids. **Journal of the Society of Tribologists and Lubricants Engineers**, USA, v. 52, p. 835-839, 1992.

RAN, L. **Foaming of anionic surfactants solutions in the presence of calcium ions and triglyceride-based antifoams**. Doctoral dissertation from the Faculty of Engineering and Physical Science, University of Manchester, Manchester, 2011. Disponível em: <<https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:123367>>. Acesso em: 02/01/2015.

RHO, H. S.; BAEK, H. S.; KIM, D. H.; CHANG, I. S. A Convenient Method for the Preparation of Alkanolamides. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 27, No, 2006.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, Mineral, and Bio-Based Lubricants**. New York: CRC Press, 2013.

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, Y. C. Production, purification, characterization and applications of lipases. **Biotechnology Advances**, v. 19, n. 8, p. 627-662, 2005.

SHNYROV, V. L.; MARTOANEZ, L. D.; ROIG, M. G.; LYUBAREV, A. E. Irreversible thermal denaturation of lipase B from *Candida rugosa*. **Thermochimica Acta**, Netherlands, v. 325, p.143-149, 1999.

STOODLEY, P.; SAUER, K.; DAVIES, D. G.; COSTERTON, J. W. Biofilms as complex differentiated communities. **Annual Review of Microbiology**, USA, v. 56, p. 187-209, 2002.

TUFVESSON, P.; ANNERLING, A. KAUL, R. H.; ADLERCREUTZ, D. Solvent-free Enzymatic Synthesis of Fatty Alkanolamides. **Biotechnology and Bioengineering**, USA, v. 97, p. 447-453, 2006.

TUFVESSON, P.; TORNVALL, U.; CARVALHO, J.; KARLSSON, A. J.; KAUL, R. H. Towards a cost-effective immobilized lipase for the synthesis of specialty chemicals. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, New York, v. 68, p. 200-205, 2011.

TUKEY, J. W. The Problem of Multiple Comparisons. **Unpublished Manuscript**, Princeton University, 1953.

UL-HAQ, I.; IDREES, S.; RAJOKA, M. Production of lipases by *Rhizopus oligosporus* by solid state fermentation. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 637-341, 2002.

UNION OF EUROPEAN LUBRICANTS INDUSTRY. **Boric Acid and Disodium Tetraborates**. Disponível em: <<http://www.ueil.org/en/>>. Acesso em: 07/12/2014.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de Bioquímica**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

WICHMANN, H.; STACHE, H.; SCHMIDT, C.; WINTER, M.; BOCK, R.; HERMANN, C.; BAHADIR, M. Ecological and economic evaluation of a novel glycerol based biocide-free metalworking fluid. **Journal of Cleaner Production**, Netherlands, v.43, p.12-19, 2013.

WOLF KRITCHEVSKY. Wolf Kritchevsky. Hydrotopic material and method of making the same. US2094609 A, 8 Jun.1936, 5 Out. 1937.

XOMETL, O.; LIKHANOVA, M. A.; AGUILAR, D.; HALLEN, J. M.; ZAMUDIO, E. A. Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment. **Applied Surface Science**, USA, v. 252, p. 2139-2152, 2006.

YANG, L. **Techniques for Corrosion Monitoring**. New York: CRC Press, 2008.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. **Springer Series in Surface Sciences**, Netherlands, v.51, p.3-34, 2013.

ZHANG, J.; QIAO, G.; HU, S.; YAN, Y.; REN, Z.; YU, L. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups. **Corrosion Science**, Netherlands, v.53, p. 147-152, 2011.

APÊNDICE A – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RMEA

Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (Bruker – 200 MHz)

Na tabela 54 estão apresentados os resultados da caracterização do composto RMEA por RMN.

Tabela 54 – Dados de RMN de ^1H (200 MHz) e de ^{13}C (200 MHz) do composto RMEA

C	$\delta (^{13}\text{C})^a$ / ppm	$\delta (^1\text{H})^a$ / ppm
1	61,83 (CH_2) ^b	3,65 (2H, m)
2	36,72 (CH_2) ^b	3,38 (2H, q, J = 5,3 Hz)
3	174,51 (C) ^b	---
4	35,24 (CH_2) ^b	2,20 (2H, m)
5	25,64 (CH_2) ^b	1,63 (2H, q, J = 7,1 Hz)
6	27,22 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
7	28,93 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
8	29,06 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
9	29,28 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
10	31,76 (CH_2) ^b	2,04 (2H, q, J = 6,4 Hz)
11	132,96 (CH) ^b	5,47 (1H, m)
12	125,28 (CH) ^b	5,47 (1H, m)
13	42,22 (CH_2) ^b	2,20 (2H, m)
14	71,45 (CH) ^b	3,65 (1H, m)
15	36,49 (CH_2) ^b	1,45 (2H, s)
16	25,6 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
17	29,03 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
18	29,41 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
19	22,54 (CH_2) ^b	1,30 (2H, s)
20	14,01 (CH_3) ^b	0,87 (3H, t, J = 6,5 Hz)

^a Deslocamentos químicos relativos ao TMS como referência interna. ^b Multiplicidades atribuídas através de uma sequência de pulsos DEPT 135.

Fórmula estrutural do composto RMEA

Explicação dos espectros de ^1H

C1 e C14: Prótons no carbono α são desblindados pelo átomo de oxigênio eletronegativo e deslocados para baixo no espectro - 3,2 a 3,8 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 1 e 14 encontram-se na região de 3,65 ppm (multiplete).

C2: Hidrogênios no carbono próximo ao nitrogênio de uma amida são levemente desblindados pela eletronegatividade do nitrogênio - 2,2 a 2,9 ppm (PAVIA et al., 2012). Nesta molécula estes prótons aparecem um pouco mais desblindados devido à presença do grupo OH (3,38 ppm).

C4: Os hidrogênios α das amidas absorvem na mesma faixa que outros hidrogênios acila (próximos a $\text{C}=\text{O}$). Eles são levemente desblindados pelo grupo carbonila - 2,1 a 2,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 4 encontram-se na região de 2,20 ppm.

C5: hidrogênios próximos a $\text{C}=\text{O}$ são levemente desblindados. Com isso, possuem um deslocamento superior aos hidrogênios ligados aos carbonos C6-C9;C15-C19. Os prótons referentes ao carbono 5 encontram-se na região de 1,63 ppm.

C11 e C12: Hidrogênios ligados a uma ligação dupla são desblindados pela anisotropia da ligação dupla adjacente - 4,5 a 6,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 11 e 12 encontram-se na região de 5,47 ppm.

C10 e C13: Hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênio alílicos) são também desblindados pela anisotropia da ligação dupla. No entanto, como a ligação é mais distante, o efeito é menor - 1,6-2,6 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 10 e 13 encontram-se respectivamente na região de 2,04 e 2,20 ppm.

C6-C9; C15-C19: Em cadeias longas, todas as absorções de metileno (CH_2) podem se sobrepor em um único pico sem resolução - 1,2 a 1,4 ppm (PAVIA et al., 2012).

C20: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou tripleto, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 20 encontram-se na região de 0,87 ppm.

O tripleto de integral 0,94 que aparece em 6,58 ppm ($J = 5,5$ Hz) refere-se ao próton ligado ao nitrogênio da amida - 5,0 a 9,0 ppm (PAVIA et al., 2012). Já o tripleto de integral 0,92 que aparece em 3,93 ppm ($J = 5,1$ Hz) refere-se ao próton ligado à hidroxila do álcool em C1 - 0,5 a 5,0 ppm (PAVIA et al., 2012). O singleto de integral 1,00 que aparece em 2,32 ppm pode ser referenciado ao próton do OH localizado no carbono 14. Por causa da rápida troca química do próton com o solvente deuterado (CDCl_3), normalmente não se observa acoplamento entre o próton e os hidrogênios ligados ao carbono (singleto).

Na figura 124 está apresentado o espectro de ^1H do composto RMEA.

Figura 124 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RMEA em CDCl_3

Explicação dos espectros de ^{13}C

A eletronegatividade, a hibridização e a anisotropia afetam os deslocamentos químicos de ^{13}C praticamente da mesma maneira que afetam os deslocamentos químicos de prótons ^1H . Porém, deslocamentos químicos de ^{13}C são aproximadamente 20 vezes maiores. Na figura 125 está apresentada a correlação de deslocamentos químicos de ^{13}C .

Figura 125 – Correlação de deslocamentos químicos (ppm, TMS)

Fonte: PAVIA et al., 2012.

C3: O carbono **C3** é o mais desblindado, pois este está ligado a dois átomos eletronegativos (N e O). Estes átomos atraem os elétrons do carbono **C3**, diminuindo assim o efeito do campo magnético gerado pela circulação desses elétrons no **C3**. De acordo com a figura 125, o deslocamento químico deste carbono deveria estar entre 155-185 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (174,51 ppm). Além da eletronegatividade, este

carbono **C3** é afetado pelo efeito de ressonância, o que contribui para sua maior desblindagem (figura 126).

Figura 126 – Efeito de ressonância no carbono C3

C11 e C12: Os deslocamentos químicos destes carbonos devem-se principalmente aos efeitos de hibridização e anisotropia.

De maneira análoga aos deslocamentos de ^1H , mudanças na hibridização também produzem deslocamentos maiores para o carbono 13. Quanto maior o caráter s da hibridização, maiores serão os deslocamentos químicos, tanto para prótons quanto para carbonos.

Carbonos em alcenos possuem hibridização sp^2 , com isso, possuem maior caráter de orbital s (33% s). Isto faz com que estes carbonos sejam mais desblindados que carbonos sp^3 .

Em relação à anisotropia magnética, todos os grupos de uma molécula que tenham elétrons π , como os carbonos C11 e C12, geram campos anisotrópicos. Com isso, estes carbonos são influenciados por três campos magnéticos: um campo forte aplicado pelos eletroímãs do espectrômetro de RMN e dois campos mais fracos - um por causa da blindagem comum pelos elétrons de valência e outro decorrente da anisotropia gerada pelo sistema de elétrons π . Este sistema de campos magnéticos faz com que estes carbonos sejam mais desblindados.

De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 100-150 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (125,28 e 132,96 ppm).

Os deslocamentos dos carbonos 11 e 12 não são equivalentes, pois eles se encontram em ambientes químicos distintos dentro da molécula.

C1 e C14: Ambos os átomos de carbono estão ligados a elementos eletronegativos. Isto faz com que apresentem deslocamentos químicos superiores aos carbonos sp^3 de um alcano devido ao efeito da eletronegatividade (menor blindagem).

O carbono C14 apresenta um deslocamento químico superior devido ao campo anisotrópico gerado pela dupla ligação entre os carbonos 11 e 12.

De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 40-80 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (61,83 e 71,45 ppm).

C2: Carbonos sp^3 ligados a átomos de nitrogênio possuem deslocamentos químicos na faixa de 30 – 65 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C2 está correta (36,72 ppm).

C4: Carbonos sp^3 ligados a carbonos carbonílicos de amidas possuem deslocamento químico da ordem de 30 – 40 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C4 está correta (35,24 ppm).

C5-C10; C13; C15-C19: Carbonos saturados sp^3 não ligados a elementos eletronegativos possuem deslocamento químico da ordem de 15 – 55 ppm (PAVIA et al., 2012). As atribuições feitas a estes carbonos estão dentro deste intervalo de deslocamento. Observação: pode haver alguma inversão na atribuição dos picos.

C20: Carbonos saturados sp^3 possuem deslocamento químico da ordem de 8 – 30 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C20 está correta (14,01 ppm).

Nas figuras 127 e 128 estão apresentados os espectros de ^{13}C e dept 135 do composto RMEA.

Figura 127 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RMEA em CDCl_3

Figura 128 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RMEA

**APÊNDICE B – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO
RMIPA**

Explicação dos espectros de ^1H

C1: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou tripleto, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 1 encontram-se na região de 1,22 ppm (dubleto).

C2 e C15: Prótons no carbono α são desblindados pelo átomo de oxigênio eletronegativo e deslocados para baixo no espectro - 3,2 a 3,8 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 2 e 15 encontram-se respectivamente nas regiões de 3,94 e 3,15 ppm.

C3: Hidrogênios no carbono próximo ao nitrogênio de uma amida são levemente desblindados pela eletronegatividade do nitrogênio - 2,2 a 2,9 ppm (PAVIA et al., 2012). Nesta molécula estes prótons aparecem um pouco mais desblindados devido à presença do grupo OH (3,53 ppm).

C5: Os hidrogênios α nas amidas absorvem na mesma faixa que outros hidrogênios acila (próximos a C=O). Eles são levemente desblindados pelo grupo carbonila - 2,1 a 2,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 5 encontram-se na região de 2,16 ppm.

C6: hidrogênios próximos a C=O são levemente desblindados. Com isso, possuem um deslocamento superior aos hidrogênios ligados aos carbonos C7-C10;C16-C20. Os prótons referentes ao carbono 6 encontram-se na região de 1,67 ppm.

C12 e C13: Hidrogênios ligados a uma ligação dupla são desblindados pela anisotropia da ligação dupla adjacente - 4,5 a 6,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 12 e 13 encontram-se na região de 5,51 ppm.

C11 e C14: Hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênio alílicos) são também desblindados pela anisotropia da ligação dupla. No entanto, como a ligação

é mais distante, o efeito é menor - 1,6 a 2,6 ppm. Os prótons referentes aos carbonos 11 e 14 encontram-se na região de 2,16 ppm.

C7-C10;C16-C20: Em cadeias longas, todas as absorções de metileno (CH_2) podem se sobrepor em um único pico sem resolução - 1,2 a 1,4 ppm (PAVIA et al., 2012).

C21: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou tripleto, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 21 encontram-se na região de 0,93 ppm.

O singlete de integral 0,81 que aparece em 6,05 ppm refere-se ao próton ligado ao nitrogênio da amida (5,0 – 9,0 ppm). O próton de amida pode aparecer no espectro como um singlete alargado devido ao alargamento quadrupolar.

As integrais dos picos referentes aos prótons dos carbonos 11, 14 e 15 (6H) estão um pouco acima do valor esperado, pois houve um desvio na linha base.

Na figura 129 está apresentado o espectro de ^1H do composto RMIPA.

Figura 129 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RMIPA em CDCl_3

Explicação dos espectros de ^{13}C

C4: O carbono **C4** é o mais desblindado, pois este está ligado a dois átomos eletronegativos (N e O). Estes átomos atraem os elétrons do carbono **C4**, diminuindo assim o efeito do campo magnético gerado pela circulação desses elétrons no **C4**. De acordo com a tabela 4, o deslocamento químico deste carbono deveria estar entre 155-185 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (174,50 ppm).

C12 e C13: De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 100-150 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (132,83 e 125,29 ppm).

Os deslocamentos dos carbonos 12 e 13 não são equivalentes, pois eles se encontram em ambientes químicos distintos dentro da molécula.

C2 e C15: Ambos os átomos de carbonos estão ligados a elementos eletronegativos. Isto faz com que apresentem deslocamentos químicos superiores aos carbonos sp^3 de um alcano devido ao efeito da eletronegatividade (menor blindagem).

De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 40-80 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (67,01 e 71,44 ppm).

C3: Carbonos sp^3 ligados a átomos de nitrogênio possuem deslocamentos químicos na faixa de 30 – 65 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C3 está correta (46,86 ppm).

C5: Carbonos sp^3 ligados a carbonos carbonílicos de amidas possuem deslocamento químico da ordem de 30 – 40 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C5 está correta (35,2 ppm).

C6-C11;C14;C16-C20: Carbonos saturados sp^3 não ligados a elementos eletronegativos possuem deslocamento químico da ordem de 15 – 55 ppm (PAVIA et al., 2012). As atribuições feitas a estes carbonos estão dentro deste intervalo de deslocamento. Observação: pode haver alguma inversão na atribuição dos picos.

C1 e C21: Carbonos saturados sp^3 possuem deslocamento químico da ordem de 8 – 30 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, as atribuições feitas aos carbonos C1 e C21 estão corretas (16,93 e 13,99 ppm). O carbono C1 possui maior deslocamento devido à influência do oxigênio presente no carbono adjacente (C2).

Nas figuras 130 e 131 estão apresentados os espectros de ^{13}C e dept 135 do composto RMIPA.

Figura 130 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RMIPA em CDCl_3

Figura 131 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RMIPA

APÊNDICE C – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO RDIPA

Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (Bruker – 200 MHz)

Na tabela 56 estão apresentados os resultados da caracterização do composto RDIPA por RMN.

Tabela 56 – Dados de RMN de ^1H (200 MHz) e de ^{13}C (200 MHz) do composto **RDIPA**

C	$\delta (^{13}\text{C})^a$ / ppm	$\delta (^1\text{H})^a$ / ppm
1	20,69 (CH_3) ^b	1,23 (3H, d, J = 4,8 Hz)
2	66,73 (CH) ^b	4,13 (1H, m)
3	58,35 (CH_2) ^b	3,33 (2H, m)
4	176,02 (C) ^b	---
5	33,52 (CH_2) ^b	2,24 (2H, t, J = 6,6 Hz)
6	29,44 (CH_2) ^b	1,65 (2H, q, J = 6,1 Hz)
7	27,25 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
8	28,97 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
9	29,21 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
10	29,27 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
11	25,63 (CH_2) ^b	2,08 (2H, q, J = 6,3 Hz)
12	133,01 (CH) ^b	5,52 (1H, m)
13	125,23 (CH) ^b	5,52 (1H, m)
14	35,23 (CH_2) ^b	2,41 (2H, m)
15	71,46 (CH) ^b	3,64 (1H, q, J = 5,3 Hz)
16	36,69 (CH_2) ^b	1,49 (2H, s)
17	25,19 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
18	29,16 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
19	31,76 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
20	22,54 (CH_2) ^b	1,34 (2H, s)
21	14,02 (CH_3) ^b	0,93 (3H, t, J = 6,4 Hz)
22	57,09 (CH_2) ^b	3,33 (2H, m)
23	66,02 (CH) ^b	4,13 (1H, m)
24	20,39 (CH_3) ^b	1,23 (3H, d, J = 4,8 Hz)

^a Deslocamentos químicos relativos ao TMS como referência interna. ^b Multiplicidades atribuídas através de uma sequência de pulsos DEPT 135.

Fórmula estrutural do composto RDIPA

Explicação dos espectros de ^1H

C1 e C24: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou tripleto, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 1 e 24 encontram-se na região de 1,23 ppm (dubleto).

C2, C15 e C23: Prótons no carbono α são desblindados pelo átomo de oxigênio eletronegativo e deslocados para baixo no espectro - 3,2 a 3,8 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 2, 15 e 23 encontram-se respectivamente nas regiões de 4,13; 3,64 e 4,13 ppm.

C3 e C22: Hidrogênios no carbono próximo ao nitrogênio de uma amida são levemente desblindados pela eletronegatividade do nitrogênio - 2,2 a 2,9 ppm (PAVIA et al., 2012). Nesta molécula estes prótons aparecem um pouco mais desblindados devido à presença do grupo OH (3,33 ppm).

C5: Os hidrogênios α nas amidas absorvem na mesma faixa que outros hidrogênios acila (próximos a C=O). Eles são levemente desblindados pelo grupo carbonila - 2,1 a 2,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 5 encontram-se na região 2,24 ppm.

C6: hidrogênios próximos a C=O são levemente desblindados. Com isso, possuem um deslocamento superior aos hidrogênios ligados aos carbonos C7-C10;C16-C20. Os prótons referentes ao carbono 6 encontram-se na região de 1,65 ppm.

C12 e C13: Hidrogênios ligados a uma ligação dupla são desblindados pela anisotropia da ligação dupla adjacente - 4,5 a 6,5 (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 12 e 13 encontram-se na região 5,52 ppm.

C11 e C14: Hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênio alílicos) são também desblindados pela anisotropia da ligação dupla. No entanto, como a ligação é mais distante, o efeito é menor - 1,6 a 2,6 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 11 e 14 encontram-se respectivamente nas regiões 2,08 e 2,41 ppm.

C7-C10;C16-C20: Em cadeias longas, todas as absorções de metileno (CH_2) podem se sobrepor em um único pico sem resolução - 1,2 a 1,4 ppm (PAVIA et al., 2012).

C21: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou triplete, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 21 encontram-se na região 0,93 ppm.

Na figura 132 está apresentado o espectro de ^1H do composto RDIPA.

Figura 132 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RDIPA em CDCl_3

Explicação dos espectros de ^{13}C

C4: O carbono **C4** é o mais desblindado, pois este está ligado a dois átomos eletronegativos (N e O). Estes átomos atraem os elétrons do carbono **C4**, diminuindo assim o efeito do campo magnético gerado pela circulação desses elétrons no **C4**. De acordo com a tabela 4, o deslocamento químico deste carbono deveria estar entre 155-185 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (176,02 ppm).

Além da eletronegatividade, este carbono **C4** é afetado pelo efeito de ressonância, o que contribui para sua maior desblindagem (figura 125).

C12 e C13: De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 100-150 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (133,01 e 125,23 ppm).

Os deslocamentos dos carbonos 12 e 13 não são equivalentes, pois eles se encontram em ambientes químicos distintos dentro da molécula.

C2, C15 e C23: Ambos os átomos de carbonos estão ligados a elementos eletronegativos. Isto faz com que apresentem deslocamentos químicos superiores aos carbonos sp^3 de um alcano devido ao efeito da eletronegatividade (menor blindagem).

De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 40-80 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (66,73, 71,46 e 66,02 ppm).

C3 e C22: Carbonos sp^3 ligados a átomos de nitrogênio possuem deslocamentos químicos na faixa de 30 – 65 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, as atribuições feitas aos carbonos C3 e C22 estão corretas (58,35 e 57,09 ppm).

C5: Carbonos sp^3 ligados a carbonos carbonílicos de amidas possuem deslocamento químico da ordem de 30 – 40 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C5 está correta (33,52 ppm).

C6-C11; C14; C16-C20: Carbonos saturados sp^3 não ligados a elementos eletronegativos possuem deslocamento químico da ordem de 15 – 55 ppm (PAVIA et al., 2012). As atribuições feitas a estes carbonos estão dentro deste intervalo de deslocamento. Observação: pode haver alguma inversão na atribuição dos picos.

C1 e C21: Carbonos saturados sp^3 possuem deslocamento químico da ordem de 8 – 30 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, as atribuições feitas aos carbonos C1 e C21 estão corretas (20,69 e 14,02 ppm). O carbono C1 possui maior deslocamento devido à influência do oxigênio presente no carbono adjacente (C2).

Nas figuras 133 e 134 estão apresentados os espectros de ^{13}C e dept 135 do composto RDIPA.

Figura 133 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RDIPA em CDCl_3

Figura 134 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RDIPA

**APÊNDICE D – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA DE ^1H E ^{13}C DO COMPOSTO
RAEPD**

Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (Bruker – 200 MHz)

Na tabela 57 estão apresentados os resultados da caracterização do composto RAEPD por RMN.

Tabela 57 – Dados de RMN de ^1H (200 MHz) e de ^{13}C (200 MHz) do composto **RAEPD**

C	$\delta (^{13}\text{C})^a$ / ppm	$\delta (^1\text{H})^a$ / ppm
1	65,29 (CH_2) ^b	3,86 (2H, d, J = 11,6 Hz)
2	37,24 (C) ^b	---
3	175,13 (C) ^b	---
4	35,25 (CH_2) ^b	2,27 (2H, m)
5	27,13 (CH_2) ^b	1,68 (2H, m)
6	28,93 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
7	28,99 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
8	29,29 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
9	29,42 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
10	27,24 (CH_2) ^b	2,08 (2H, q, J = 6,3 Hz)
11	133,23 (CH) ^b	5,49 (1H, m)
12	125,2 (CH) ^b	5,49 (1H, m)
13	31,77 (CH_2) ^b	2,27 (2H, m)
14	71,52 (CH) ^b	3,61 – 3,86 (1H)
15	36,72 (CH_2) ^b	1,52 (2H, s)
16	25,78 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
17	29,08 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
18	29,64 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
19	25,6 (CH_2) ^b	1,35 (2H, s)
20	14,04 (CH_2) ^b	0,93 (3H, m)
21	7,54 (CH_3) ^b	0,93 (3H, m)
22	22,56 (CH_2) ^b	1,68 (2H, m)
23	61,23 (CH_2) ^b	3,61 (2H, d, J = 11,6 Hz)

^a Deslocamentos químicos relativos ao TMS como referência interna. ^b Multiplicidades atribuídas através de uma sequência de pulsos DEPT 135.

Fórmula estrutural do composto RAEPD

Explicação dos espectros de ^1H

C1, C14 e C23: Prótons no carbono α são desblindados pelo átomo de oxigênio eletronegativo e deslocados para baixo no espectro - 3,2 a 3,8 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 1 e 23 encontram-se respectivamente nas regiões de 3,86 e 3,61 ppm (dois dubletos). O sinal do C14 foi sobreposto pelos dubletos do C1 e C23. A integral destes sinais é igual a 5 H (4 H referentes ao C1 e C23; 1H referente ao C14).

C4: Os hidrogênios α das amidas absorvem na mesma faixa que outros hidrogênios acila (próximos a $\text{C}=\text{O}$). Eles são levemente desblindados pelo grupo carbonila - 2,1 a 2,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes ao carbono 4 encontram-se na região de 2,27 ppm.

C5: hidrogênios próximos a $\text{C}=\text{O}$ são levemente desblindados. Com isso, possuem um deslocamento superior aos hidrogênios ligados aos carbonos C6-C9;C15-C19;C22. Os prótons referentes ao carbono 5 encontram-se na região de 1,68 ppm.

C11 e C12: Hidrogênios ligados a uma ligação dupla são desblindados pela anisotropia da ligação dupla adjacente - 4,5 a 6,5 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 11 e 12 encontram-se na região de 5,49 ppm.

C10 e C13: Hidrogênios ligados a um carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênio alílicos) são também desblindados pela anisotropia da ligação dupla. No entanto, como a ligação é mais distante, o efeito é menor - 1,6-2,6 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 10 e 13 encontram-se respectivamente na região de 2,08 e 2,27 ppm.

C6-C9; C15-C19; C22: Em cadeias longas, todas as absorções de metileno (CH_2) podem se sobrepor em um único pico sem resolução - 1,2 a 1,4 ppm (PAVIA et al., 2012).

C20 e C21: Grupos metila frequentemente são reconhecidos como um pico isolado e agudo, um dubleto ou triplete, mesmo quando sobrepõem outras absorções de CH - 0,7 a 1,3 ppm (PAVIA et al., 2012). Os prótons referentes aos carbonos 20 e 21 encontram-se na região de 0,93 ppm.

O singleto de integral 0,38 que aparece em 5,92 ppm refere-se ao próton ligado ao nitrogênio da amida - 5,0 a 9,0 ppm (PAVIA et al., 2012).

Na figura 135 está apresentado o espectro de ^1H do composto RAEPD.

Figura 135 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, TMS) do composto RAEPD em CDCl_3

Explicação dos espectros de ^{13}C

C3: O carbono **C3** é o mais desblindado, pois este está ligado a dois átomos eletronegativos (N e O). Estes átomos atraem os elétrons do carbono **C3**, diminuindo assim o efeito do campo magnético gerado pela circulação desses elétrons no **C3**. De acordo com a figura 123, o deslocamento químico deste carbono deveria estar entre 155-185 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (175,13 ppm).

Além da eletronegatividade, este carbono **C3** é afetado pelo efeito de ressonância, o que contribui para sua maior desblindagem (figura 124).

C11 e C12: De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 100-150 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (125,20 e 133,23 ppm).

Os deslocamentos dos carbonos 11 e 12 não são equivalentes, pois eles se encontram em ambientes químicos distintos dentro da molécula.

C1, C14 e C23: Ambos os átomos de carbonos estão ligados a elementos eletronegativos. Isto faz com que apresentem deslocamentos químicos superiores aos carbonos sp^3 de um alcano devido ao efeito da eletronegatividade (menor blindagem).

De acordo com a figura 125, o deslocamento químico destes carbonos deveria estar entre 40-80 ppm (PAVIA et al., 2012), o que confere com a atribuição feita (65,29, 71,52 e 61,63 ppm).

C2: Carbonos sp^3 ligados a átomos de nitrogênio possuem deslocamentos químicos na faixa de 30 – 65 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C2 está correta (37,24 ppm).

C4: Carbonos sp^3 ligados a carbonos carbonílicos de amidas possuem deslocamento químico da ordem de 30 – 40 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, a atribuição feita ao carbono C4 está correta (35,25 ppm).

C5-C10; C13; C15-C19; C22: Carbonos saturados sp^3 não ligados a elementos eletronegativos possuem deslocamento químico da ordem de 15 – 55 ppm (PAVIA et al., 2012). As atribuições feitas a estes carbonos estão dentro deste intervalo de deslocamento. Observação: pode haver alguma inversão na atribuição dos picos.

C20 e C21: Carbonos saturados sp^3 possuem deslocamento químico da ordem de 8 – 30 ppm (PAVIA et al., 2012). De acordo com esta informação, as atribuições feitas aos carbonos C20 e C21 estão corretas (14,04 e 7,54 ppm).

Nas figuras 136 e 137 estão apresentados os espectros de ^{13}C e dept 135 do composto RAEPD.

Figura 136 – Espectro de RMN de ^{13}C (200 MHz, TMS) do composto RAEPD em $CDCl_3$

Figura 137 – Espectro de DEPT 135 (200 MHz, CDCl_3) do composto RAEPD

APÊNDICE E – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RMEA

Nome: (S,Z)-12-hidroxi-N-(2-hidroxi-etil)-octadec-9-enamida (**RMEA**)

Fórmula Molecular: C₂₀H₃₉NO₃

Fórmula Estrutural

Massa Molecular Exata: 341,2920

Massa Molecular Analisada por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Aduto de sódio: [M+Na]⁺ calculado = 364,2824 – (22,9898) = 341,2926

Equipamento: Espectrômetro de Massa Bruker MicroTOF com Ionização por Electrospray

Figura 138 – Espectro de massa do composto RMEA

APÊNDICE F – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RMIPA

Nome: (S,Z)-12-hidroxi-N-(2-hidroxipropil)-octadec-9-enamida (**RMIPA**)

Fórmula Molecular: C₂₁H₄₁NO₃

Fórmula Estrutural

Massa Molecular Exata: 355,3076

Massa Molecular Analisada por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Molécula Protonada: [M+H]⁺ calculado = 356,3150 – (1,0078) = 355,3072

Equipamento: Espectrômetro de Massa Bruker MicroTOF com Ionização por Electrospray

Figura 139 – Espectro de massa do composto RMIPA

APÊNDICE G – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RDIPA

Nome: (S,Z)-12-hidroxi-N,N-bis(2-hidroxipropil)octadec-9-enamida (**RDIPA**)

Fórmula Molecular: C₂₄H₄₇NO₄

Fórmula Estrutural

Massa Molecular Exata: 413,3493

Massa Molecular Analisada por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Aduto de sódio: $[M+Na]^+$ calculado = 436,3401 – (22,9898) = 413,3503

Equipamento: Espectrômetro de Massa Bruker MicroTOF com Ionização por Electrospray

Figura 140 – Espectro de massa do composto RDIPA

APÊNDICE H – ESPECTRO DE MASSA DO COMPOSTO RAEPD

Nome: (S,Z)-12-hidroxi-N-(2-etil-1,3-propanodiol)-octadec-9-enamida (**RAEPD**)

Fórmula Molecular: C₂₃H₄₅NO₄

Fórmula Estrutural

Massa Molecular Exata: 399,3337

Massa Molecular Analisada por Espectrometria de Massa de Alta Resolução

Molécula Protonada: [M+H]⁺ calculado = 400,3391 – (1,0078) = 399,3313

Equipamento: Espectrômetro de Massa Bruker MicroTOF com Ionização por Electrospray

Figura 141 – Espectro de massa do composto RAEPD

APÊNDICE I – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RMEA

Na figura 142 está apresentado o espectro no infravermelho do composto RMEA.

Figura 142 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RMEA

As bandas apresentadas no espectro representam os seguintes modos vibracionais:

Estiramento N-H: No estado sólido, amidas secundárias mostram uma banda de aproximadamente $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda correspondente ao estiramento N-H em 3295 cm^{-1} . Não há sinais de estiramentos simétricos e assimétricos N-H correspondente ao grupo NH_2 (figura 143), demonstrando que o produto formado e analisado é a alcanolamida e não o éster correspondente ao aminoálcool monoetanolamina.

Figura 143 – Espectro no infravermelho do aminoálcool monoetanolamina (MEA)

Os sinais referentes ao estiramento dos grupos OH do ácido graxo e do aminoálcool, que geralmente aparecem na região de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012), não aparecem no espectro no infravermelho da alcanolamida, pois o sinal de estiramento N-H se sobrepõe a estes sinais.

Estiramento C-H sp^3 : A absorção de C-H sp^3 sempre ocorre em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há duas bandas correspondentes ao estiramento C-H em 2849 cm^{-1} e 2917 cm^{-1} .

Estiramento C-O (C=O): Amidas secundárias têm absorções C=O entre 1680 e 1630 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda correspondente ao estiramento C-O em 1644 cm^{-1} . Estiramentos C-O correspondentes a ésteres possuem absorções entre $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Dobramento N-H: No estado sólido, amidas secundárias geram bandas de dobramento relativamente fortes em aproximadamente 1550 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda correspondente ao dobramento N-H em 1563 cm^{-1} .

Estiramento C-N: Estiramento C-N em amidas ocorre próximo de 1400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda correspondente ao estiramento C-N em 1466 cm^{-1} .

Dobramento fora do plano (=C-H): Dobramento fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda correspondente ao estiramento =C-H em 1036 cm^{-1} .

Banda de cadeia longa: O movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMEA, há uma banda de cadeia longa em 724 cm^{-1} .

APÊNDICE J – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RMIPA

Na figura 144 está apresentado o espectro no infravermelho do composto RMIPA.

Figura 144 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RMIPA

As bandas apresentadas no espectro representam os seguintes modos vibracionais:

Estiramento N-H: Amidas secundárias mostram uma banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, a banda apresentada em 3305 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento N-H. Não há sinais de estiramentos simétricos e assimétricos N-H correspondente ao grupo NH_2 (figura 145), demonstrando que o produto formado e analisado é a alcanolamida e não o éster correspondente ao aminoálcool monoisopropanolamina.

Figura 145 – Espectro no infravermelho do aminoálcool monoisopropanolamina (MIPA)

Os sinais referentes ao estiramento dos grupos OH do ácido graxo e do aminoálcool, que geralmente aparecem na região de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012), podem ser referenciados pelo sinal em 3305 cm^{-1} .

Estiramento C-H sp^3 : A absorção de C-H sp^3 sempre ocorre em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há duas bandas correspondentes ao estiramento C-H em 2855 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} .

Estiramento C-O (C=O): Amidas secundárias têm absorções C=O entre 1680 e 1630 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há uma banda correspondente ao estiramento C-O em 1647 cm^{-1} . Estiramentos C-O correspondentes a ésteres possuem absorções entre $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Dobramento N-H: Amidas secundárias geram bandas de dobramento relativamente fortes em aproximadamente 1550 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há uma banda correspondente ao dobramento N-H em 1549 cm^{-1} .

Estiramento C-N: Estiramento C-N em amidas ocorre próximo de 1400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há uma banda correspondente ao estiramento C-N em 1457 cm^{-1} .

Dobramento fora do plano (=C-H): Dobramento fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há uma banda correspondente ao estiramento =C-H em 1083 cm^{-1} .

Banda de cadeia longa: O movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RMIPA, há uma banda de cadeia longa em 722 cm^{-1} .

APÊNDICE K – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RDIPA

Na figura 146 está apresentado o espectro no infravermelho do composto RDIPA.

Figura 146 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RDIPA

As bandas apresentadas no espectro representam os seguintes modos vibracionais:

Estiramento N-H: Amidas terciárias não possuem modos vibracionais N-H. Aminas secundárias apresentam sinais de estiramento N-H entre $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Na figura 147, a banda apresentada em 3310 cm^{-1} pode referir-se ao estiramento N-H ou O-H.

Figura 147 – Espectro no infravermelho do aminoálcool diisopropanolamina (DIPA)

Os sinais referentes ao estiramento dos grupos OH do ácido graxo e do aminoálcool, que geralmente aparecem na região de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012), podem ser referenciados pelo sinal em 3355 cm^{-1} .

Estiramento C-H sp^3 : A absorção de C-H sp^3 sempre ocorre em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RDIPA, há duas bandas correspondentes ao estiramento C-H em 2854 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} .

Estiramento C-O (C=O): Amidas terciárias, que não podem formar ligações de hidrogênio, têm frequências C=O não influenciadas pelo estado físico e absorvem aproximadamente na mesma faixa que amidas primárias e secundárias (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RDIPA, há uma banda correspondente ao estiramento C-O em 1620 cm^{-1} . Estiramentos C-O correspondentes a ésteres possuem absorções entre $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Estiramento C-N: Estiramento C-N em amidas ocorre próximo de 1400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RDIPA, há uma banda correspondente ao estiramento C-N em 1456 cm^{-1} .

Dobramento fora do plano (=C-H): Dobramento fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RDIPA, há uma banda correspondente ao estiramento =C-H em 1066 cm^{-1} .

Banda de cadeia longa: O movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RDIPA, há uma banda de cadeia longa em 723 cm^{-1} .

APÊNDICE L – ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO COMPOSTO RAEPD

Na figura 148 está apresentado o espectro no infravermelho do composto RAEPD.

Figura 148 – Espectro no infravermelho da alcanolamida RAEPD

As bandas apresentadas no espectro representam os seguintes modos vibracionais:

Estiramento N-H: Amidas secundárias mostram uma banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, a banda apresentada em 3309 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento N-H. Não há sinais de estiramentos simétricos e assimétricos N-H correspondente ao grupo NH_2 (figura 149), demonstrando que o produto formado e analisado é a alcanolamida e não o éster correspondente ao aminoálcool 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol.

Figura 149 – Espectro no infravermelho do aminoálcool 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD)

Os sinais referentes ao estiramento dos grupos OH do ácido graxo e do aminoálcool, que geralmente aparecem na região de $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012), podem ser referenciados pelo sinal em 3309 cm^{-1} .

Estiramento C-H sp^3 : A absorção de C-H sp^3 sempre ocorre em frequências mais baixas que 3000 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, há duas bandas correspondentes ao estiramento C-H em 2854 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} .

Estiramento C-O (C=O): Amidas secundárias têm absorções C=O entre 1680 e 1630 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, há uma banda correspondente ao estiramento C-O em 1646 cm^{-1} . Estiramentos C-O correspondentes a ésteres possuem absorções entre $1750\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Dobramento N-H: Amidas secundárias geram bandas de dobramento relativamente fortes em aproximadamente 1550 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no

espectro da alcanolamida RAEPD, há uma banda correspondente ao dobramento N-H em 1535 cm^{-1} .

Estiramento C-N: Estiramento C-N em amidas ocorre próximo de 1400 cm^{-1} (PAVIA et al., 2012). Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, há uma banda correspondente ao estiramento C-N em 1460 cm^{-1} .

Dobramento fora do plano (=C-H): Dobramento fora do plano ocorre na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, há uma banda correspondente ao estiramento =C-H em 1046 cm^{-1} .

Banda de cadeia longa: O movimento de rocking associado com quatro ou mais grupos CH_2 em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} . Como pode ser observado no espectro da alcanolamida RAEPD, há uma banda de cadeia longa em 723 cm^{-1} .