

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DAS
FORMULAÇÕES COM TIOSSEMICARBAZONAS E
EXTRATO DAS FOLHAS DE *Talinum triangulare***

MARIANA ALMEIDA DE ALBUQUERQUE

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DAS
FORMULAÇÕES COM TIOSSEMICARBAZONAS E
EXTRATO DAS FOLHAS DE *Talinum triangulare***

MARIANA ALMEIDA DE ALBUQUERQUE

**Sob orientação da Professora
Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima
e Co-Orientação da Professora
Dra. Mácia Cristina Campos de Oliveira**

Dissertação submetida como
requisito parcial para obtenção
do grau de **Mestre em Ciências**,
no curso de Pós-Graduação em
Química, Área de concentração
Produtos Naturais.

Seropédica, RJ

Abril de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

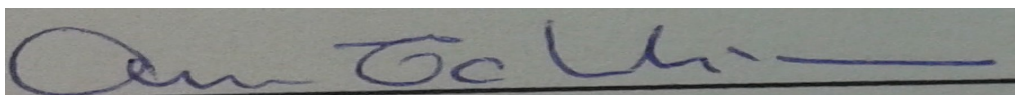
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

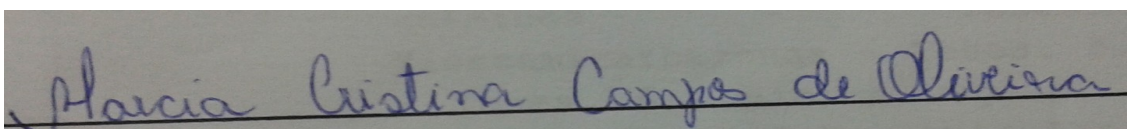
MARIANA ALMEIDA DE ALBUQUERQUE

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Produtos Naturais.

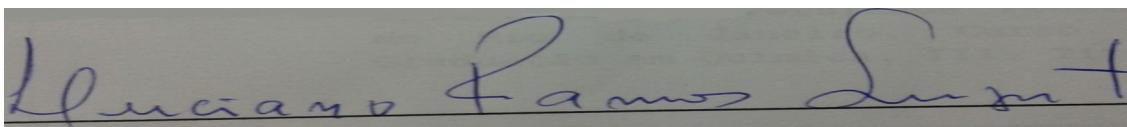
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 11 / 04 / 2013



Dr^a Aurea Echevarria Aznar Neves Lima (UFRRJ) – Orientadora



Dr^a Marcia Cristina Campos de Oliveira (UFRRJ) – Co-Orientadora



Dr Luciano Suzart (Departamento de Química – UFRRJ)



Dr Heloísa de Mello (Departamento de Química – UFS)

540

A345a

Albuquerque, Mariana Almeida de, 1986-

T

Avaliação da atividade anticorrosiva das formulações com tiossemicarbazonas e extrato das folhas de *Talinum triangulare* / Mariana Almeida de Albuquerque. - 2013.

90 f.: il.

Orientador: Aurea Echevarria Aznar Neves Lima.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química, 2013.

Bibliografia: f. 65-69.

1. Química - Teses. 2. Corrosão e anticorrosivos - Teses. 3. Inibidores químicos - Teses. 4. Tiossemicarbazonas - Teses. 5. *Talinum* - Teses. 6. Química vegetal - Teses. I. Lima, Aurea Echevarria Aznar Neves, 1950-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.

**À minha família: meus
pais, José Carlos e
Marilia, a minha irmã,
Fabrícia, ao meu avô,
Sady e a minha afilhada
Izabella, por todo apoio
e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por fazer com que esse projeto se tornasse realidade, pois sempre me guiou em toda minha caminhada.

À professora Aurea Echavarría que sempre me ajudou, ensinou, e com todo o seu carinho e paciência me conduziu durante esse projeto, a qual eu carinhosamente costumo chamar de “mãe Aurea”, pois sempre esteve presente em todos os momentos que precisei por mais ocupada que ela estivesse.

À professora Márcia C. C. de Oliveira, que sempre foi mais que uma professora, na verdade sempre foi e é minha amiga, a qual carinhosamente eu chamo de “co-mãe Márcia”. Muito obrigada tanto pelos seus ensinamentos acadêmicos, como também os eu levarei para a vida.

À todo corpo docente do programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

À todos os meus amigos dos laboratórios 29 e 55, André Vinicius, Danilo, Cris, Nayde, e principalmente, a Carla, que me ajudou bastante com esse projeto.

À todos os meus amigos da Rural que apesar de não estarem presentes no laboratório sempre estavam bebezando comigo pelos corredores.

Aos meus amigos, Marianinha, Thiago e Nandão, sempre estiveram comigo, tanto nos momentos de descontração como nos de desespero, me dando bastante força e apoio.

À Sabrina, que mais do que ninguém viveu essa experiência comigo. Obrigada por me aguentar, o que não é muito fácil, por me apoiar, me dar força sempre que precisei, e fazer esse nosso “casamento” continuar dando certo mesmo depois de 7 anos.

À Camila e a Naza, que me ajudaram bastante, pois sabem bem o que estou vivendo, pois passaram por isso à pouco tempo. Obrigada pelas conversas que sempre me acalmaram, todas as dicas, e experiências que vocês me passaram. Não posso esquecer também dos momentos de descontração, os quais foram muito importantes.

À todos os meus amigos, primos e tios que cada um na sua forma sempre me apoiaram.

À minha avó, Dulcinéia, que mesmo *in memorian*, tenho certeza que sempre esteve perto de mim me guiando, incentivando e iluminando o meu caminho.

Ao meu avô, Sady, que sempre esteve presente em minha vida, participando ativamente, e mesmo sem entender sobre o que é o meu trabalho, sempre se interessou e perguntou por ele.

À minha irmã, Fabrícia muito obrigada por fazer parte desse projeto e estar sempre presente, mesmo morando longe, por toda ajuda, paciência e atenção a mim dispensada e, principalmente, por me dar o melhor presente da minha vida, a Izabella.

Aos meus pais, José Carlos e Marília, que são a base de tudo e que se não fosse a ajuda, a presença e o esforço de vocês nada disso teria acontecido e muito menos teria sentido, é por isso que eu agradeço todas as noites a Deus por vocês existirem. Muito obrigado por sempre terem me proporcionado a melhor educação e que eu desfrutasse de todo o conforto em que vivo.

À UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

À CAPES, pelo auxílio nesta Dissertação .

À banca examinadora, por aceitar o convite.

À todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice de Tabelas

Tabela 1: Taxonomia da espécie <i>Talinum triangulare</i>	13
Tabela 2: Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas.....	33
Tabela 3: Valores (%) do efeito quelante das tiossemicarbazonas e suas formulações com TA ($15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, respectivamente).....	42
Tabela 4: Valores das variáveis utilizadas no cálculo da estequiometria do complexo L-M pela técnica de Mollard.....	44
Tabela 5: Valores de Absorbância máxima utilizados no cálculo da estequiometria do complexo L-M pela técnica de razão molar.....	44
Tabela 6: Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl para as tiossemicarbazonas, o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).....	47
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl frente as tiossemicarbazonas (TIO 1-4), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).....	51
Tabela 8: Valores utilizados no cálculo de ΔG_{ads} para as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal.....	53
Tabela 9: Valores utilizados no cálculo da interação lateral (g) para as tiossemicarbazonas e extrato vegetal de <i>T. triangulare</i>	54
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para as tiossemicarbazonas (TIO 1-4), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).....	58
Tabela 11: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para as tiossemicarbazonas (Tios), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (Tio-TA).....	59
Tabela 12: Valores de θ (fração da superfície metálica coberta pelas moléculas adsorvidas) e parâmetros utilizados para o cálculo.....	61
Tabela 13: Valores de eficiência de inibição obtidos pelos ensaios de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as TIO 1-4, TA e TIO + TA.....	62
Tabela 14: Assinalamento dos dados de RMN ^1H de TIO-1.....	70
Tabela 15: Assinalamento dos dados de RMN ^1H de TIO-2.....	71
Tabela 16: Assinalamento do espectro de RMN ^1H de TIO-3.....	73

Tabela 17: Assinalamento dados de RMN ^1H de TIO-4.....	75
--	----

Figura 1: Exemplo de um mecanismo de corrosão química (GOULART, 2010).....	2
Figura 2: Mecanismo eletroquímico de corrosão (GOULART, 2010).....	3
Figura 3: Derivados da tiossemicarbazida com ação anti-corrosiva (BADR, 2009).....	7
Figura 4: Processo de formação do complexo lausona-Fe ²⁺ (OSTOVARI et al., 2009)..	9
Figura 5: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (GOULART, 2010).....	10
Figura 6: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização, onde ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).....	18
Figura 7: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (GOULART, 2010).	19
Figura 8: Sistema experimental clássico para representação das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).....	22
Figura 9: Esquema da interação dos tautômeros, malonato de 1,3-dicetona, com a superfície metálica (CRUZ, 2012).....	24
Figura 10: Reação para a obtenção das tiossemicarbazonas.....	27
Figura 11: Reação para a obtenção das tiossemicarbazonas.....	32
Figura 12: Mecanismo proposto para síntese das tiossemicarbazonas (TENÓRIO et al., 2005).....	34
Figura 13: Espectro de UV/Vis de EDTA (1,6 µM) com Fe ²⁺ (1,6 µM).....	35
Figura 14: Estruturas químicas de feoftinas isoladas do extrato de T. triangulare (CARVALHO, 2011).....	36
Figura 15: Espectro de UV/Vis obtido para o extrato em acetato de etila de T. triangulare na concentração de 0,4 mg.mL ⁻¹	37
Figura 16: Espectro de UV/Vis obtidos para o extrato aquoso de T. triangulare (TM) (0,1 mg.mL ⁻¹) e TM + Fe ²⁺ (3,75 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹).....	38
Figura 17: Espectros de UV/Vis obtidos para as formulações de: TIO-1 + TM, TIO-2 + TM, TIO-3 + TM e TIO-4 + TM (15 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ para as tiossemicarbazonas e 0,1 mg.mL ⁻¹ para TM), na presença e ausência dos íons Fe ²⁺ (3,75 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹).....	38
Figura 18: Espectros de UV/Vis obtidos para o extrato em acetato de etila de T. triangulare em acetato de etila (TA) (0,1 mg.mL ⁻¹) e TA + Fe ⁺² (3,75 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹)...	39
Figura 19: Sobreposição dos espectros de UV/Vis obtidos para TIO-1, TIO-2, TIO-3 e TIO-4 (15 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹), na presença e ausência dos íons de Fe ⁺² (3,75 x 10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹)	40

Figura 20: Sobreposição dos espectros de UV/Vis obtidos para as formulações de: TIO-1 + TA, TIO-2 + TA, TIO-3 + TA e TIO-4 + TA ($15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para as tiossemicarbazonas e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ para TA), na presença e ausência dos íons de Fe^{2+} ($3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).....	41
Figura 21: Determinação da estequiometria metal-ligante pelo método razão molar..	45
Figura 22: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-1, de TA e TIO-1 + TA.....	48
Figura 23: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-2, de TA e TIO-2 + TA.....	49
Figura 24: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-3, de TA e TIO-3 + TA.....	49
Figura 25: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-4, de TA e TIO-4 + TA.....	50
Figura 26: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-1, de TA e TIO-1 + TA.....	55
Figura 27: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-2, de TA e TIO-2 + TA.....	56
Figura 28: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-3, de TA e TIO-3 + TA.....	56
Figura 29: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-4, de TA e TIO-4 + TA.....	57
Figura 30: espectro de RMN ^1H da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-1) em DMSO-d ₆	70
Figura 31: espectro de RMN ^1H da 4-hidroxi,3-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-2) em DMSO-d ₆	71
Figura 32: espectro de RMN ^1H da 4-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-3) em DMSO-d ₆	72
Figura 33: espectro de RMN ^1H da 4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-4)..	74

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
--------------------	---

1.1	A Corrosão.....	1
1.2	Os Agentes Inibidores da Corrosão.....	4
1.2.1.	Espécies Vegetais como Agentes Inibidores de Corrosão.....	7
1.3.	As Tiossemicarbazonas.....	10
1.4.	A espécie vegetal Talinum triangulare.....	11
1.5.	Química Verde.....	13
1.6	Técnicas de Avaliação da Atividade Anti-corrosiva.....	16
1.6.1	Perda de Massa.....	16
1.6.2.	Polarização Potenciodinamica.....	17
1.6.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	21
1.7.	Mecanismos de Adsorção.....	23
1.7.1	Adsorção Física.....	23
1.7.2.	Adsorção Química.....	23
2.	OBJETIVO.....	25
2.1.	Objetivo Geral.....	25
2.2.	Objetivos Específicos.....	25
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1	Equipamentos.....	26
3.2	Reagentes e Solventes.....	26
3.3.	Metodologia.....	27
3.3.1	Síntese das Tiossemicarbazonas.....	27
3.3.2	Obtenção dos Extratos Vegetais.....	29
3.3.3	Determinação da Atividade Quelante.....	29
3.3.4.	Determinação da Atividade Anti-corrosão.....	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1	Síntese das Tiossemicarbazonas.....	32
4.2	Determinação da atividade quelante.....	35

4.3	Determinação da atividade anticorrosiva.....	46
4.3.1.	Perda de Massa.....	46
4.3.2.	Polarização Potenciodinâmica.....	48
4.3.3.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
4.4	Análise de dados.....	62
5.	CONCLUSÕES.....	63
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
7.	ANEXOS.....	70
7.1	Espectros de RMN ¹ H.....	70

RESUMO

Nesta Dissertação foram sintetizados 4 compostos pertencentes à classe das tiossemicarbazonas, preparados dois extratos da espécie vegetal

Talinum triangulare, sendo um sob maceração em acetato de etila e outro em água, com o objetivo de avaliar a eficiência das formulações preparadas com as tiossemicarbazonas e os extratos vegetais como inibidores de corrosão. Todos os compostos foram obtidos com bom grau de pureza e rendimentos satisfatórios. As tiossemicarbazonas foram caracterizadas por RMN de ^1H .

Todos os compostos e as formulações foram previamente analisados por Espectroscopia de Ultra-Violeta Visível, obtendo-se informações a respeito da capacidades das moléculas em formarem complexos com íons de Fe^{+2} . Com base nestes resultados algumas formulações foram selecionadas para avaliação de sua atividade anti-corrosão.

As tiossemicarbazonas, o extrato de *T.triangulare* em acetato de etila e as suas formulações foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl. Para tal avaliação foi utilizada a técnica gravimétrica de Perda de Massa e as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados mostraram que as formulações apresentam melhores percentuais de inibição da corrosão que as tiossemicarbazonas e o extrato de *T.triangulare* em acetato de etila isoladamente.

As diversas metodologias de avaliação utilizadas (Espectroscopia de Ultra-Violeta Visível, Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) indicaram que as formulações são inibidores de corrosão mais potentes, em comparação com as tiossemicarbazonas e o extrato de *T.triangulare* em acetato de etila.

Palavras-chave: inibidores orgânicos de corrosão, tiossemicarbazonas, *Talinum triangulare*, atividade anti-corrosão, Espectroscopia de Ultra Violeta Visível, Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

For this dissertation, 4 compounds from the thiosemicarbazone family have been synthesized. Two extracts from the vegetable species *Talinum triangulare* were prepared in order to evaluate the effectiveness of the formulations

containing thiosemicarbazone and the plant extracts as corrosion inhibitors, one in ethyl acetate, and the other in water. All the compounds were obtained at satisfactory purity and good yields. Thiosemicarbazones were characterized by ^1H NMR.

Previously, analyses of all the compounds and formulations were performed by UV-Vis spectroscopy, which gave information about the molecules capability of forming complex ions with Fe^{2+} . Based on these results, some formulations were selected for the evaluation of their anticorrosive activity.

Thiosemicarbazones, *T. triangulare* extract in ethyl acetate, and their formulations were tested against AISI 1020 carbon steel corrosion in a HCl 1M solution. For this evaluation, gravimetric methods of mass loss and electrochemical techniques of Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy were utilized. Results have shown that the formulations had better percentages of corrosion inhibition than the thiosemicarbazones and the *T. triangulare* extract in ethyl acetate individually.

The various methodologies used for evaluating, UV-Vis spectroscopy, mass loss, Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy, found correlated results; they indicate the formulation containing **TIO-3** as the most efficient, showing that the extract in ethyl acetate potentialized the anticorrosive effect.

Key words: organic inhibitors of corrosion, thiosemicarbazones, *Talinum triangulare*, anticorrosive activity, Ultraviolet-Visible spectroscopy, mass loss, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 2007).

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (GENTIL, 2007).

Frequentemente ocorrem problemas iniciados pela corrosão, tais problemas ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de próteses), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2007).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, porém a corrosão em meio aquoso é a mais comum, a qual é conhecida como corrosão eletroquímica. Isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, na qual a água é o principal solvente. (WOLYNEC, 2003).

Dependendo do tipo de ação e do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão: Corrosão Eletroquímica e Corrosão Química.

No mecanismo de corrosão química não se tem a transferência de cargas ou elétrons, não havendo a formação, portanto, de uma corrente elétrica, na verdade este mecanismo de corrosão decorre do ataque de um

agente químico diretamente sobre o material. Este processo consiste na reação química entre o meio corrosivo e o material exposto à ele, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do material. Esse mecanismo de corrosão, normalmente, ocorre em altas temperaturas, pois a baixas temperaturas ou a temperatura ambiente o sistema não tem energia suficiente para que ocorra a reação entre o material e o meio corrosivo, portanto fornos, caldeiras e unidades de processo são exemplos onde ocorre tal mecanismo de corrosão.

A Figura 1 mostra um exemplo de corrosão química, onde o meio corrosivo é o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o metal a ser agredido é o ferro. Este exemplo mostra uma placa de ferro reagindo com sulfeto de hidrogênio (H_2S), na ausência de umidade. Primeiramente, ocorre a adsorção do gás H_2S na superfície do ferro e, em seguida, o H_2S reage com o ferro formando uma película de sulfeto ferroso (FeS), o qual é produto de corrosão. Esse mecanismo de corrosão é bastante comum na indústria petrolífera tanto na produção de petróleo quanto na sua extração (GOULART, 2010).

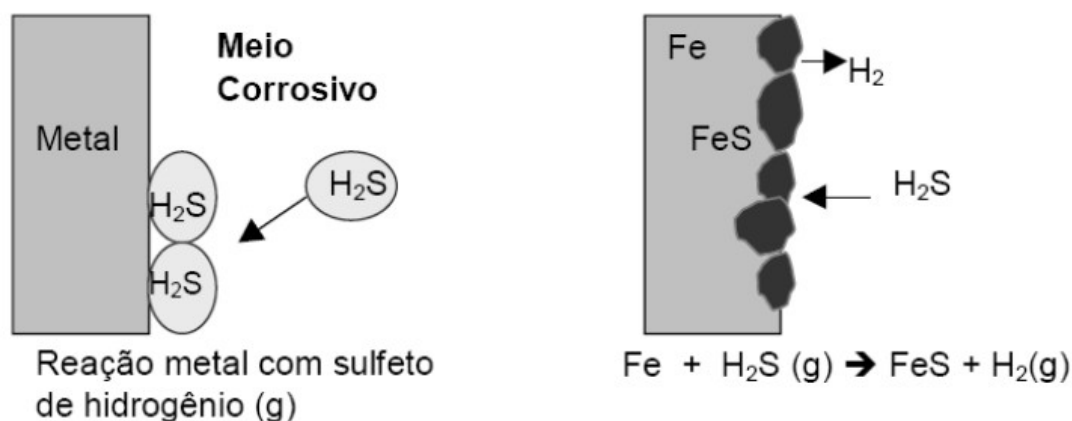


Figura 1: Exemplo de um mecanismo de corrosão química (GOULART, 2010).

A característica fundamental do mecanismo eletroquímico é que ele só se verifica em presença de eletrólito, ou seja, este processo causa a deterioração do metal devido à ação dos eletrólitos sobre o metal. Para que a reação de corrosão ocorra, é necessário que aconteçam, simultaneamente, a reação anódica e a reação catódica, as quais são iniciadas devido ao contato do eletrólito com o metal. A reação anódica, ou seja, reação de oxidação libera

elétrons, os quais se deslocam para outros pontos do metal onde ocorre a reação catódica, reação de redução, a qual consome elétrons, causando assim a deterioração do metal. A Figura 2 mostra um exemplo do mecanismo de corrosão eletroquímica em diferentes meios.

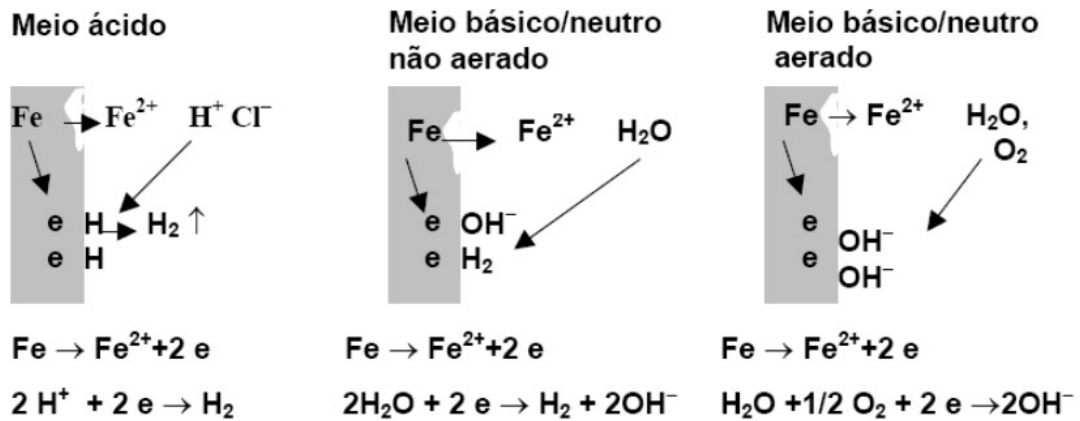


Figura 2: Mecanismo eletroquímico de corrosão (GOULART, 2010).

A importância de um determinado fenômeno, normalmente, é medida a partir do custo imposto à sociedade devido a sua ocorrência. Sob este aspecto a corrosão ocupa uma posição de destaque, tal o montante de recursos anualmente, despendidos no seu combate e implementação dos sistemas de proteção (SERRA, 2001).

Além dos custos diretos imputados à corrosão, também devem ser considerados os chamados custos indiretos, os quais são maiores ou pelo menos iguais aos custos diretos. Dentre os custos indiretos está incluso o custo energético da produção dos metais e ligas a partir dos minérios, a perda de produtos valiosos, a contaminação do meio ambiente, os lucros cessantes e os acidentes com perdas materiais. Porém, quando os acidentes envolvem perda de vidas, não há como mensurá-los ou contabilizá-los, devido a isso cabe aos responsáveis pelas instalações ou equipamentos evitá-los (SERRA, 2001).

Como a corrosão causa diversos problemas tanto no âmbito econômico quanto no âmbito ambiental, diversas substâncias, que tenham a capacidade de reduzir ou eliminar a corrosão vêm sendo pesquisadas. Tais substâncias, são chamadas de inibidores de corrosão, e atualmente, são considerados

como uma das melhores formas de proteção contra a corrosão. Assim, a busca por novos compostos ou novas formulações com esse objetivo, têm sido bastante estimulada pela indústria e nas pesquisas acadêmicas.

1.2 Os Agentes Inibidores da Corrosão

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos. Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Além disso, os inibidores de corrosão podem atuar reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos), reprimindo reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (SAFAK, 2012).

Inibidores de corrosão são compostos químicos normalmente utilizados em pequenas concentrações, sempre que um metal se encontra em contacto com um meio agressivo. A presença de tais compostos, retarda o processo de corrosão, e mantém a sua taxa em um mínimo e, assim, evita perdas econômicas devido a corrosão metálica. Os compostos químicos que podem ser utilizados para esta finalidade podem ser orgânicos ou inorgânicos. No entanto, qualquer composto químico não pode ser usado como um inibidor de corrosão, pois existem alguns requisitos que o composto deve cumprir para fazê-lo. No que diz respeito à estrutura química e comportamento químico, um composto inorgânico deve ser capaz de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície. Por outro lado, um composto orgânico deve ter algumas características que lhe dão a capacidade de agir como inibidor de corrosão (EL-ETRE, 2007).

Os inibidores indicados para proteger os materiais metálicos em meios ácidos são os inibidores de adsorção, os quais se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Os inibidores de adsorção são normalmente compostos orgânicos que possuem insaturações e/ou

grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Como por exemplo, pode-se citar aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (HOLLAUER, 2005).

Para selecionar um inibidor de corrosão eficaz é muito importante saber sobre que tipo de metal ou liga ele será aplicado bem como o meio corrosivo. A eficácia dos inibidores orgânicos depende de suas taxas de adsorção e capacidade de cobertura sobre as superfícies metálicas, onde a adsorção depende da estrutura molecular, carga de superfície do metal e do tipo de eletrólito. Uma grande quantidade de compostos orgânicos pode atuar como inibidores de corrosão, principalmente aqueles que contém em sua estrutura heteroátomos tais como fósforo, enxofre, nitrogênio ou oxigênio, pois os heteroátomos permitirão uma adsorção na superfície do metal devido a presença de par de elétrons livres e ou elétrons π presentes nessas moléculas. Os inibidores devem ter propriedades solúveis ou dispersáveis para prevenir a corrosão na presença de água. Caso contrário, eles não tem a capacidade de inibir a corrosão, mesmo se eles possuírem os grupos funcionais mencionados acima, podendo até acelerar o processo de corrosão (YILDIRIM, 2008).

Os inibidores atuam através de um processo de adsorção de superfície, de modo que sua eficiência depende, principalmente, de algumas propriedades físico-químicas e eletrônicas do inibidor orgânico que estão relacionadas com seus grupos funcionais, efeitos estéricos, a densidade eletrônica de átomos doadores e natureza e energia do orbital molecular com capacidade de doar elétrons, e assim por diante. O mecanismo de inibição é geralmente explicado pela formação de um filme fisicamente e/ou quimicamente adsorvido na superfície do metal (GECE, 2008).

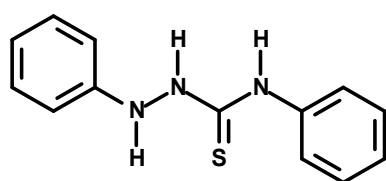
A fim de prever o mecanismo de inibição, a interação entre o composto inibidor e a superfície do metal deve ser conhecida. Muitos inibidores orgânicos de corrosão têm pelo menos uma unidade polar com um heteroátomo, onde esta unidade polar é considerada como o centro de reação durante o processo de adsorção. Além disso, a carga, o tamanho, a orientação, e propriedades eletrônicas da molécula são importantes para determinar o grau de adsorção e, conseqüentemente, a eficácia do inibidor. Por exemplo substâncias que contém

enxofre favorecem a quimissorção sobre a superfície de ferro em meio ácido, ao passo que substâncias que contêm nitrogênio favorecem a fisissorção (interação mais fraca que a quimissorção). O mecanismo de adsorção para os átomos de enxofre (S) e nitrogênio (N) ocorre segundo os mecanismos citados anteriormente devido ao fato do enxofre apresentar maior polarizabilidade e a presença de dois pares de elétrons livres para coordenação, com isso tem-se uma ligação mais forte do inibidor com o metal, quimissorção, devido a essas características tem sido relatado que substâncias que contêm enxofre apresentam melhor eficiência como agentes anticorrosivos quando comparadas com aquelas que contêm nitrogênio (POORNIMA, 2011).

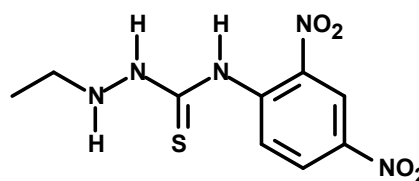
A maioria dos inibidores utilizados na indústria são compostos orgânicos, principalmente compostos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os inibidores contendo ligações múltiplas desempenham um papel importante na facilitação da adsorção destes compostos em superfícies metálicas. Uma ligação pode ser formada entre o par de elétrons e / ou a nuvem eletrônica dos elétrons π dos átomos doadores e a superfície de metal, reduzindo assim o ataque corrosivo em meio ácido (D'ELIA, 2011).

Amin e colaboradores estudaram o ferro e suas ligas e constataram que tanto o ferro quanto as ligas de ferro, são amplamente utilizadas em processos industriais em meio ácido, como por exemplo, a refinação de petróleo bruto. Outros importantes campos de aplicação são a decapagem ácida, limpeza industrial, descalcificação ácida, recuperação de óleo e nos processos petroquímicos.

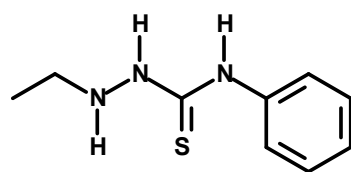
Segundo Badr 2009, a inibição de corrosão do aço carbono em solução de HCl foi investigada na presença e na ausência de diferentes concentrações de alguns derivados da tiossemicarbazida. A Figura 3 exemplifica os derivados da tiossemicarbazida utilizados.



1,4-difeniltiossemicarbazida



1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)tiossemicarbazida



1-etil-4-feniltiosemicarbazida

Figura 3: Derivados da tiossemicarbazida com ação anti-corrosiva (BADR, 2009).

Observando-se a Figura 3, nota-se que o efeito de inibir a corrosão deve ser atribuído a presença dos átomos de nitrogênio (N) e enxofre (S) nos derivados da tiossemicarbazida, pois estes átomos têm elétrons livres, os quais se ligarão a superfície do material formando uma película protetora contra a corrosão.

Por apresentar baixo custo e uma grande disponibilidade, o ferro e o aço são os materiais metálicos mais utilizados em estruturas expostas à atmosfera e a meios ácidos na indústria. A taxa de corrosão para o ferro e o aço em meios agressivos é bastante elevada, por isso a busca e o desenvolvimento de novos inibidores de corrosão é essencial para as aplicações práticas que buscam diminuir ou retardar esses processos (SPINELLI, 2009).

1.2.1. Espécies Vegetais como Agentes Inibidores de Corrosão

A maioria dos inibidores de corrosão apresentam toxicidade e um alto custo, portanto a busca por novos inibidores que diminuam esses efeitos impõe-se como uma necessidade. Para tanto a alternativa encontrada foi a investigação sobre a possível utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão, os quais são chamados de inibidores de corrosão ecologicamente corretos (eco-friendly corrosion inhibitors) (ABIOLA, 2011). Assim, recentemente tem sido relatados na literatura diversos estudos envolvendo extratos de plantas como inibidores de corrosão para o desenvolvimento sustentável, no contexto dos conceitos da Química Verde. As plantas constituem uma rica fonte de compostos químicos sintetizados naturalmente,

de maneira geral, são ambientalmente aceitáveis, prontamente disponíveis e uma fonte renovável de materiais (ABIOLA, 2010).

Embora muitos compostos sintéticos apresentem uma boa atividade anti-corrosiva, a maior parte deles são altamente tóxicos para os seres humanos e o meio ambiente. Estes inibidores podem causar danos temporários ou permanentes. A toxicidade pode manifestar-se, quer durante a síntese do composto, ou durante a sua aplicação, por isso os extratos vegetais tornaram-se importantes, já que em geral, não agredem ao ser humano nem ao meio ambiente. Portanto, encontrar extratos vegetais como inibidores de corrosão é um tema atual e de grande importância (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Pensando no desenvolvimento sustentável, inúmeras espécies vegetais tem sido estudadas para uso como agentes inibidores de corrosão. A literatura relata, por exemplo, o estudo do efeito dos extratos aquosos de cascas de laranja, azeitona e bambu como inibidores de corrosão de aço-carbono em solução ácida. Tais espécies, com destacada ação antioxidante, são ricas em compostos fenólicos que adsorvem na superfície metálica inibindo os processos corrosivos (ROCHA *et al.*, 2010).

Atualmente, diversas pesquisas estão seguindo esta tendência, visando a utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão, onde os resultados obtidos são bastante promissores, como por exemplo, o extrato aquoso de henna (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Segundo estudos realizados por Ostovari e colaboradores, alguns produtos naturais foram isolados do extrato aquoso de henna, dentre eles a lausona cuja estrutura permite a previsão de que ela seria um bom inibidor de corrosão como mostra a Figura 4 (OSTOVARI *et al.*, 2009).

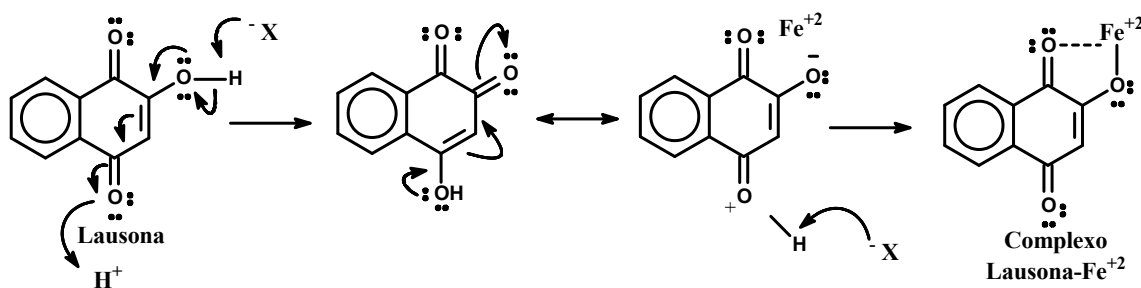


Figura 4: Processo de formação do complexo lausona-Fe²⁺ (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Analisando-se a Figura 4, a partir da estrutura da lausona, pode-se concluir que a carbonila foi protonada, pois o meio é ácido e com isso ocorreu uma deslocalização de cargas, como pode ser observado nas estruturas canônicas, onde o oxigênio permanece com carga negativa, a qual favorecerá a sua ligação com o Fe^{2+} , formando um complexo lausona- Fe^{2+} bastante estável, devido a deslocalização de cargas além da interação eletrostática do oxigênio carbonílico, caracterizando o processo de adsorção química.

O desempenho da inibição dos extratos vegetais é, normalmente, atribuído à sua complexa composição, pois os vegetais contêm diversos compostos que apresentam características estruturais para atuarem como inibidores de corrosão, tais como taninos, flavonóides, ácidos fenólicos, alcalóides, hidratos de carbono, aminoácidos e proteínas, bem como produtos de hidrólise. Esses compostos orgânicos polares apresentam funções as quais contêm átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, bem como ligações duplas conjugadas ou anéis aromáticos nas suas estruturas moleculares, que são os principais centros de adsorção. No entanto, ao confrontar a vasta variedade de espécies vegetais com os dados relativos ao uso de extratos vegetais como inibidores de corrosão observa-se que ainda é limitado (LI, 2012).

1.3. As Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas e seus derivados são objeto de extensa investigação devido a suas diversificadas atividades biológicas e, também como agentes inibidores de corrosão.

Estes compostos apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal e, particularmente, na Química Medicinal Inorgânica, em razão de sua capacidade quelante e do papel da coordenação no seu mecanismo bioquímico da ação biológica. As

tiossemicarbazonas apresentam, entre outras, atividades como agentes antitumorais, antivirais, antifúngicos, antibacterianos e antimaláricos, onde a atividade antitumoral tem sido, sem dúvida, a mais estudada (BERALDO, 2004).

As tiossemicarbazonas pertencem a uma classe especial de compostos contendo átomos de nitrogênio e enxofre, ricos em elétrons não ligantes e, por isso são potencialmente inibidores de corrosão (EKPE, 1994).

As tiossemicarbazonas apresentam extensa deslocalização eletrônica, principalmente quando há grupos aromáticos ligados ao carbono do grupo azometínico. Por causa desta grande deslocalização, compostos desta classe podem coexistir nas formas tiona ou tiol, em equilíbrio tautomérico como exemplificado na Figura 5 (GOULART, 2010).

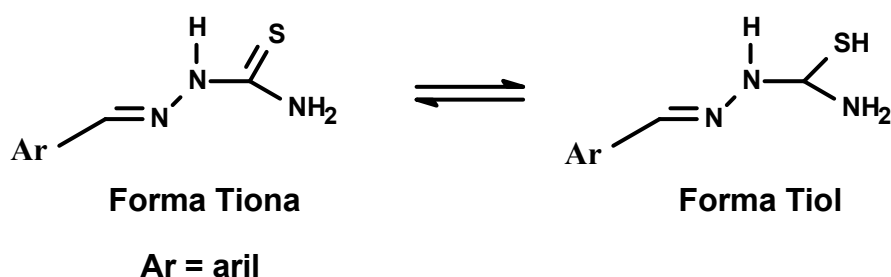


Figura 5: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (GOULART, 2010).

A literatura relata que fenil-tiossemicarbazonas têm uma ampla gama de aplicações na medicina e na agricultura. Devido à sua capacidade de formar complexos intensamente coloridos com diversos íons metálicos, por isso são amplamente empregadas em análises espectrofotométricas, como por exemplo, espectrometria de absorção atômica e separação sólido-líquido (REDDY, 2008).

Estudos anteriores relataram, também, que as tiossemicarbazonas podem coordenar com o metal tanto na forma de tiona quanto na forma de tiolato aniônico, devido a tal fato sua complexação com o metal ocorre de forma variada (JAYABALAKRISHNAN, 2012).

Goulart e colaboradores (2013) relataram recentemente em seus estudos, utilizando ensaios eletroquímicos, que as tiossemicarbazonas são

uma alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida.

Estes compostos são geralmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas, e recebem a denominação da classe tiossemicarbazona após o nome do respectivo aldeído ou cetona condensado. São conhecidos, também, pelas suas excelentes propriedades para formarem complexos organometálicos, comportando-se como agentes quelantes (TENÓRIO *et al.*, 2005).

Do ponto de vista sintético, apresentam como característica principal sua versatilidade de obtenção, assim como sua vasta aplicação. Em geral, essas moléculas apresentam baixo custo de síntese, além de grande economia de átomos, uma vez que, com exceção da água que é liberada em sua síntese, todos os outros átomos que estão presente nos reagentes também estão presentes na molécula final (TENÓRIO *et al.*, 2005).

1.4. A espécie vegetal *Talinum triangulare*

A família Portulacaceae, é constituída de trinta gêneros e quinhentas espécies, predominando em regiões tropicais e subtropicais. O gênero *Talinum* inclui cerca de cinquenta espécies e está distribuído nos trópicos, subtrópicos e regiões temperadas do mundo, podendo destacar-se a espécie *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd, conhecida popularmente no Brasil como João Gomes e caruru do Pará (AMORIM, 2007).

É um vegetal bastante apreciado na culinária dos estados do Amazonas e Pará. Em sua composição química são encontrados fenóis, flavonóides e catequinas, que são classes de compostos com elevada capacidade de formação de complexos com metais. A capacidade de complexação desta espécie vegetal com íons ferro já foi relatada, sendo o indício de uma possível capacidade de inibição da corrosão (AMORIM, 2007).

A espécie vegetal *Talinum triangulare* é original da África tropical, mas atualmente ela é amplamente cultivada no oeste da África, na Ásia e na América do Sul. Ela tem sido utilizada na prevenção de doenças hepáticas e

câncer e em especial, os extratos aquosos tem notável atividade antioxidante (LIANG, 2011).

A *T. triangulare* é uma planta perene normalmente encontrada em ambientes tropicais, adapta-se bem ao tempo quente e úmido local, bem como à baixa fertilidade do solo (Figura 6). Devido ao fato desse vegetal não necessitar de alto custo para sua produção, ele torna-se bastante atraente, no âmbito econômico, para os pequenos produtores (AMORIM, 2007).



Foto: *Talinum triangulare*.

As vantagens econômicas e nutricionais desse vegetal são ainda mais acentuadas pela sua superioridade agrônômica ao longo de muitas outras fontes de proteína vegetal. Por exemplo, a colheita é feita 20-30 dias após o plantio. Depois disso, os brotos podem ser colhidos em intervalos de 1-4 semanas por um período de dois meses. Em média, os agricultores podem colher quatro vezes a partir de uma planta antes de seu crescimento começar a diminuir. Outra vantagem nutricional é a sua composição química, pois a ingestão das folhas constitui uma rica fonte de proteína vegetal, além de ser, também, uma boa fonte de vitaminas e minerais (FASUYI, 2007).

Estudos realizados por Amorim e colaboradores, mostraram que, o extrato hidroalcoólico do caule de *T. triangulare* tem a presença de fenóis, por isso tem a habilidade de formar complexos com íons Fe^{2+} , além de

apresentarem atividade antioxidante frente ao DPPH e de inibição da enzima tirosinase (AMORIM *et al.*, 2006). A Tabela 1 mostra a taxonomia da espécie vegetal *T. triangulare* (AMORIM, 2007).

Tabela 1: Taxonomia da espécie *Talinum triangulare*.

Reino: Plantae	Família: Portulacaceae
Filo: Magnoliophyta	Gênero: <i>Talinum</i>
Classe: Magnoliopsida	Espécie: <i>Talinum</i>
Ordem: Caryophyllales	<i>triangulare</i> (Jacq.) Willd

1.5. Química Verde

A partir da década de 70 com o aumento da preocupação da sustentabilidade do planeta por todos os setores da economia e da indústria surgiu o conceito da Química Verde, que consiste em “reinventar” os processos químicos, tornando-os menos agressivos ao meio ambiente. Desta forma, a química passa a ser uma aliada do meio ambiente e não uma inimiga, como foi vista por muitos, durante anos.

A Química Verde, também chamada de Química Limpa, é a concepção, desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso e geração de substâncias perigosas para a saúde humana e o ambiente. Ela é bastante inovadora, impulsionada economicamente pela abordagem da sustentabilidade, e principalmente, desafiadora, pois desafia os cientistas a projetar e utilizar a matéria e a energia de uma forma que aumente o seu desempenho e seu valor sem oferecer riscos a saúde humana e o ambiente (GHERNAOUT, 2011).

Devido ao fato de grande parte da indústria química ser de capital intensivo, com base em economias de escala, as grandes empresas tem dificuldade e apresentam relativa lentidão para implantar as novas tecnologias adequadas a Química Verde. Tal inovação nos processos do setor químico é

muitas vezes arriscado, caro, difícil e requer uma ampla combinação de habilidades além de levar um longo tempo (WARNER, 2004).

A Química Verde se baseia em 12 princípios, os quais são chamados de “Os 12 Princípios da Química Verde”, que visam à melhoria nos processos químicos realizados pelas indústrias. Os 12 Princípios da Química Verde são (LENARDAO, 2003):

1. Prevenção: Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.

2. Economia de Átomos: Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.

3. Síntese de Produtos Menos Perigosos: Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. Desenho de Produtos Seguros: Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.

5. Solventes e Auxiliares mais Seguros: O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.

6. Busca pela Eficiência de Energia: A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.

7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima: Sempre que técnica e economicamente viável, a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.

8. Evitar a Formação de Derivados: A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. Catálise: Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.

10. Desenho para a Degradação: Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.

11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição: Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.

12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes: As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

Como se adequar à Química Verde é dispendioso e lento, muitas indústrias não cumprem todos esses 12 princípios, porém tudo caminha para que no futuro, todas as indústrias químicas estejam trabalhando de acordo com os 12 Princípios da Química Verde.

1.6 Técnicas de Avaliação da Atividade Anti-corrosiva

Diversas técnicas são utilizadas para determinar a atividade anticorrosiva de um composto, como por exemplo: Perda de Massa, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ensaio de determinação do Potencial de Corrosão, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia Impedância Eletroquímica. Algumas técnicas teóricas, como a Modelagem Molecular também são bastante utilizadas, especialmente para previsão, porém esta técnica não tem utilidade quando se trata de extratos vegetais. Este trabalho tem como foco as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e a técnica gravimétrica de Perda de Massa.

1.6.1 Perda de Massa

A Perda de Massa é uma técnica bastante utilizada para determinar a degradabilidade de um material frente a um meio corrosivo. Esta é uma técnica gravimétrica em que se determina a velocidade de corrosão de um material a fim de avaliar a sua resistência frente ao meio corrosivo.

O monitoramento da corrosão por perda de massa é uma técnica amplamente utilizada na avaliação dos processos de deterioração dos sistemas de produção de petróleo. Essa técnica consiste basicamente na avaliação da taxa de corrosão determinada através de perda de massa sofrida por corpos de prova de corrosão, após sua imersão na solução agressiva (OSTOVARI, 2009; EL-ETRE, 2007).

Os corpos de prova de corrosão são pequenas chapas em aço carbono que são pesadas em balança de precisão analítica e medidas com o auxílio de um paquímetro a fim de determinar a área exposta a corrosão, e posteriormente são introduzidos em soluções corrosivas, normalmente ácidas, por um determinado tempo. Após esta introdução os corpos de prova são pesados novamente. Com a obtenção da massa inicial do corpo de prova e a sua massa final (após imersão) pode-se calcular o quanto de massa o corpo perdeu por diferença (GOULART, 2010).

A velocidade de corrosão está relacionada com a vida útil do material e isso confere a capacidade de relacioná-la com os custos de capital e de operação dos sistemas tais como: reparos, substituições, perda de produção e danos ambientais, portanto é essencial determinar a velocidade de corrosão. Para tanto o corpo de prova é introduzido na solução corrosiva tanto na presença quanto na ausência do inibidor, assim, tem-se a massa perdida nas duas condições. Tal parâmetro é determinado pela Equação 1:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{área} \cdot \text{tempo}} \quad \text{Equação 1}$$

Com o intuito de calcular o grau de cobertura do inibidor (θ) e a sua eficiência (η) por perda de massa utiliza-se a Equação 2 e a Equação 3, respectivamente.

$$\theta = \frac{V_{\text{corr sem inibidor}} - V_{\text{corr com inibidor}}}{V_{\text{corr sem inibidor}}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta = \theta \cdot 100$$

Equação 3

1.6.2. Polarização Potenciodinâmica

Há algum tempo a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica vêm sendo utilizada para caracterizar materiais metálicos sólidos quanto ao problema de corrosão. Essa técnica é amplamente aceita no meio científico devido à relativa simplicidade com que pode ser conduzida e por utilizar conceitos e metodologias amplamente conhecidas e bem consolidadas.

A Polarização Potenciodinâmica avalia a variação de corrente que circula no sistema eletroquímico na presença e na ausência de inibidores, ou seja, uma vez que um inibidor é adicionado a um meio corrosivo, um eletrólito, a densidade de corrente que circula no sistema tende a diminuir, visto que o inibidor fará uma interação com a superfície metálica diminuindo a formação das regiões anódicas e catódicas. Assim, quando um eletrodo de metal / liga é imerso num líquido eletroliticamente condutor com uma superfície com poder oxidante, irá ocorrer um mecanismo eletroquímico (SERRAS, 2001).

O conhecimento do valor do potencial de corrosão, E_{corr} , pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial, portanto é necessário utilizar um potenciostato. Através desse potenciostato é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização, que apresentam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003). A Figura 6, mostra o arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.

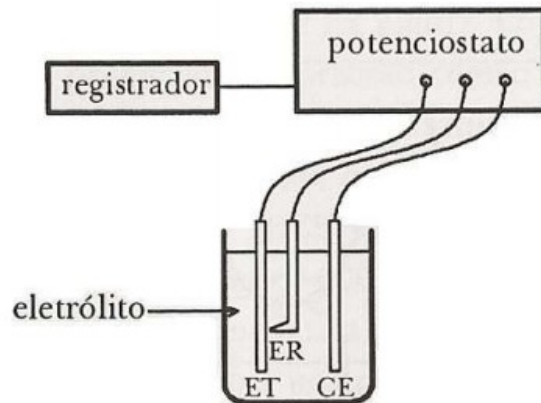


Figura 6: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização, onde ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização fornecem informações valiosas a respeito do mecanismo do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel e as densidades de corrente de corrosão, i_{corr} , onde i_a é a densidade de corrente anódica e i_c é a densidade de corrente catódica. Devido ao fato da equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico E vs. $\log |i|$, com a finalidade de facilitar a obtenção do i_{corr} , o qual deve ser determinado a partir da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} , como pode ser observado na Figura 7.

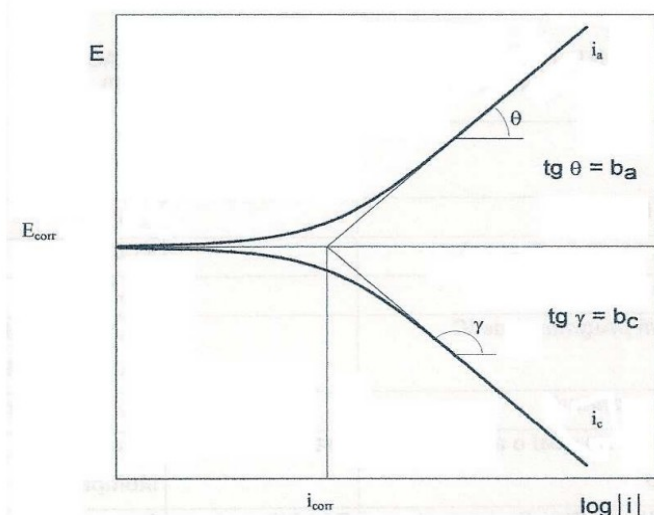


Figura 7: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (GOULART, 2010).

Para obter o valor da resistência a polarização, R_p , utiliza-se a equação dada pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação da corrente (ΔI), conforme a Equação 4.

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad \text{Equação 4}$$

onde:

ΔE é o variação de potencial;

ΔI é a variação da corrente.

Já para obter a densidade de corrente, i_{corr} , utiliza-se a Equação 5.

$$i_{corr} = b_a b_c / 2,303 R_p \quad \text{Equação 5}$$

onde:

R_p é resistência a polarização;

b_a é constante de Tafel anódica;

b_c é constante de Tafel catódica.

A partir da realização do ensaio de Polarização Potenciodinâmica pode-se obter diversos parâmetros termodinâmicos como ΔG_{ads} (energia livre de adsorção), θ (grau de cobertura da superfície do metal), entre outros.

Com a obtenção do valor do ΔG_{ads} pode-se determinar o mecanismo de adsorção do inibidor de corrosão com o metal, pois:

$\Delta G_{ads} > 25$ KJ caracteriza a adsorção química e

$\Delta G_{ads} \leq 25$ KJ caracteriza a adsorção física.

O valor de ΔG_{ads} é calculado a partir de seguinte Equação 6:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{ads} \quad \text{Equação 6}$$

onde:

K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

T é a temperatura;

R é a constante dos gases.

A Equação 7 mostra uma isoterma de Langmir, e com base nesta isoterma pode-se calcular o valor de K_{ads} .

$$K_{ads}C_{ads} = \theta / 1 - \theta \quad (\text{Isoterma de Langmir}) \quad \text{Equação 7}$$

onde:

K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

C_{ads} é concentração do inibidor;

θ é o grau de cobertura da superfície do metal.

Com a obtenção dos valores da velocidade de corrosão, a partir da realização do ensaio de polarização potenciodinâmica, o valor de θ é calculado. Este parâmetro tem o intuito de informar o quanto a superfície está protegida pelo inibidor de corrosão, uma vez que o θ é o grau de cobertura da superfície do metal. Esses cálculos podem ser feitos com base na Equação 8.

$$\theta = \frac{i_{corr0} - i_{corri}}{i_{corr0}} \quad \text{Equação 8}$$

onde:

i_{corr0} é a densidade de corrente da corrosão sem o inibidor;

i_{corri} é a densidade de corrente da corrosão com o inibidor.

Para determinar a eficiência de um inibidor de corrosão é necessário utilizar a Equação 9.

$$\eta = \theta \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

onde:

η é o grau de cobertura, o qual determina a eficiência do inibidor;

θ é o grau de cobertura da superfície do metal.

A isoterma de Frumkin, fornece o valor da interação lateral (g). A partir da interação lateral tem-se como determinar se a interação entre o inibidor e o metal ocorre por atração ou por repulsão. O interessante é que o valor de (g) seja o maior possível, pois quanto maior for a interação lateral, maior será a cobertura do inibidor, e assim, mais forte será a sua adsorção e melhor será a sua eficiência. A Equação 10 mostra a isoterma de Frumkin.

$$\text{Log} [\theta / (1 - \theta) \cdot C] = \text{log} K + g\theta \quad (\text{Isoterma de Frumkin}) \quad \text{Equação 10}$$

onde:

g é a interação lateral, ou seja, é a interação das moléculas do inibidor na superfície do metal;

K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

θ é o grau de cobertura da superfície do metal.

$g \geq 0$ caracteriza atração;

$g < 0$ caracteriza repulsão e

$g = 0$ Langmir.

1.6.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de Impedância Eletroquímica, é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, ela consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao material de análise e medir a resposta de corrente ao potencial aplicado (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica apresenta algumas vantagens quando comparada as técnicas de corrente contínua, como por exemplo a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. Porém, uma de suas limitações é que ela determina somente a resistência a polarização, as tangentes de Tafel (b_a e b_c) têm que ser determinados por outro método (WOLYNEC, 2003).

A Figura 8 ilustra um sistema experimental das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.

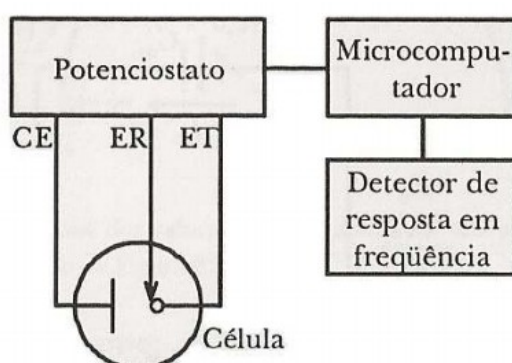


Figura 8: Sistema experimental clássico para representação das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).

No sistema representado na Figura 8, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é realizada através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, o qual encaminha os dados para microcomputador onde serão processados (WOLYNEC, 2003).

Para determinar a eficiência a resistência a polarização, utiliza-se a Equação 11.

$$\eta_{\text{eis}} = R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0 / R_{\text{ct}} \quad \text{Equação 11}$$

onde:

R_{ct}^0 é a resistência a polarização sem o inibidor

R_{ct} é a resistência a polarização com o inibidor.

1.7. Mecanismos de Adsorção

O fenômeno da adsorção é influenciado pela natureza do metal e estrutura química do inibidor. Os valores dos parâmetros termodinâmicos para a adsorção do inibidor pode fornecer informações valiosas sobre o mecanismo de inibição da corrosão.

As isotermas de adsorção: são obtidas de processos em que se verifica um acúmulo de espécies adsorvidas sobre toda ou parte da superfície, processo que é conhecido pelo nome de adsorção.

A isoterma é uma maneira conveniente para determinar o equilíbrio de adsorção e o tratamento teórico. Assim, é necessário o uso de isotermas para estudar e interpretar a cinética das reações.

1.7.1 Adsorção Física

Ocorre uma interação eletrostática entre o centro da molécula, carregado positivamente, e a superfície metálica, a qual está carregada

negativamente, fazendo com que uma a molécula seja adsorvida na superfície do metal.

1.7.2. Adsorção Química

Envolve a doação de elétrons livres do composto inibidor com o orbital *d* desocupado do metal, formando uma ligação entre o metal e o inibidor, promovendo então a adsorção na superfície metálica. Como esse mecanismo de adsorção envolve troca de elétrons esta ligação é mais forte do que a “ligação” formada pela interação eletrostática das moléculas, como ocorre na adsorção física.

A Figura 9 representa a estrutura da malonato de 1,3-dicetona em equilíbrio tautomérico, ou seja, nas formas diceto e ceto-enólica, se adsorvendo sobre a superfície do metal, tanto por adsorção física como por adsorção química (CRUZ, 2012).

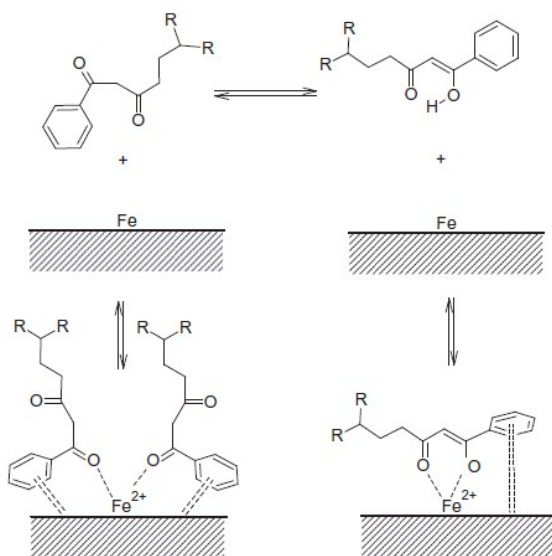


Figura 9: Esquema da interação dos tautômeros, malonato de 1,3-dicetona, com a superfície metálica (CRUZ, 2012).

Na Figura 9, na forma diceto do malonato de 1,3-dicetona, pode-se observar um exemplo de adsorção física, pois ocorre uma interação eletrostática entre os elétrons livres do oxigênio da carbonila e os elétrons π do anel aromático com o Fe^{2+} . Já na forma ceto-enólica, o hidrogênio da hidroxila

é abstraído, com isso o oxigênio fica com uma carga negativa, a qual vai se ligar ao Fe^{2+} , fazendo uma ligação forte entre o oxigênio e o Fe^{2+} , o que é característico de adsorção química, além de ter interação entre o par de elétrons livres do oxigênio da carbonila com o Fe^{2+} intensificando a força da ligação (CRUZ, 2012).

2.OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho de Dissertação foi avaliar novas formulações contendo agentes anticorrosivos visando suas aplicações na indústria de produção de petróleo e gás natural.

2.2. Objetivos Específicos

Os principais objetivos específicos deste trabalho foram:

- A. Sintetizar uma série de tiossemicarbazonas com ação anticorrosiva previamente conhecida;
- B. Caracterizar por métodos espectroscópicos de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) as tiossemicarbazonas obtidas;
- C. Obter o extrato das folhas de *Tallinum triangulare* em acetato de etila;

- D. Avaliar as tiossemicarbazonas, o extrato em acetato de etila de *T. triangulare* e diversas formulações contendo misturas das tiossemicarbazonas sintetizadas e do extrato de *T. triangulare* quanto a ação quelante frente a íons Fe^{2+} , por espectroscopia na região do UV/Vis;
- E. Avaliar a atividade anticorrosiva das tiossemicarbazonas, extrato em acetato de etila de *T. triangulare* e suas formulações pelas técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.
- F. Avaliar a atividade anticorrosiva das tiossemicarbazonas, extrato em acetato de etila de *T. triangulare* e suas formulações pela técnica gravimétrica de Perda de Massa;
- G. Correlacionar os resultados obtidos pelas diversas técnicas para a ação anticorrosiva das formulações.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

- ❖ Placas de aquecimento com agitação magnética da marca Corning;
- ❖ Aparelho tipo Kofler para determinação dos pontos de fusão;
- ❖ Espectrômetro da Bruker, modelo ULTRASHIELD 400 MHz para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de 1H);
- ❖ Rotaevaporador da marca Büchii para concentração dos extratos vegetais;
- ❖ Liofilizador L101 da marca LIOTOP para liofilização do extrato aquoso;
- ❖ Espectrofotômetro UV/Vis da SHIMADZU, modelo UV mini 1240 para obtenção dos espectros de ultravioleta;
- ❖ Potenciostato Autolab modelo PGSTAT 302N para realização dos ensaios eletroquímicos;

❖ Balança analítica marca BIOVERA.

3.2 Reagentes e Solventes

- ❖ Os reagentes utilizados na síntese das tiossemicarbazonas foram da marca Sigma-Aldrich Co.: tiossemicarbazida, 4-hidroxibenzaldeído, 3-metoxi,4-hidroxibenzaldeído (vanilina), 4-etoxibenzaldeído e 4-metoxibenzaldeído.
- ❖ O reagente utilizado no ensaio espectrofotométrico foi o cloreto ferroso.
- ❖ Os solventes utilizados foram: DMSO, metanol, etanol, água destilada, água Mili-Q, acetato de etila e hexano todos da marca VETEC e grau P.A.

3.3. Metodologia

3.3.1 Síntese das Tiossemicarbazonas

Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados o aldeído selecionado (4 mmol), tiossemicarbazida (4 mmol), etanol (20 mL) e três gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi agitada, em placa de agitação magnética, a temperatura ambiente por aproximadamente seis horas. O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada fina, com os solventes para a eluição acetato de etila/hexano na proporção 7:3 (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

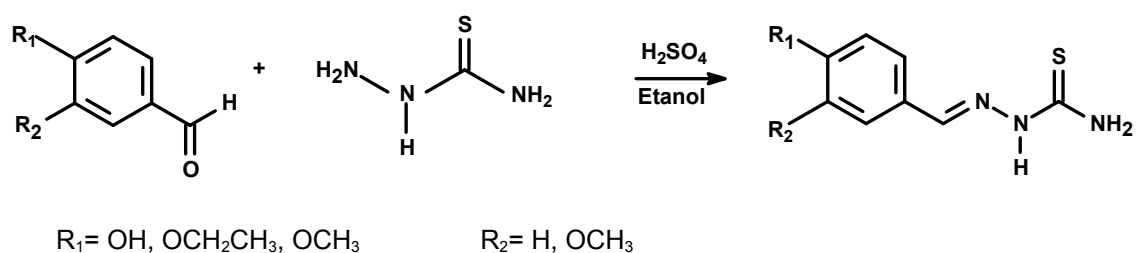
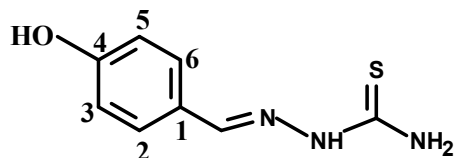


Figura 10: Reação para a obtenção das tiossemicarbazonas.

Caracterização das tiossemicarbazonas

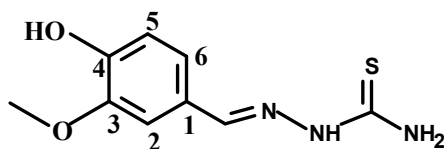
4-Hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**)



Ponto de fusão: 225-227 °C, rendimento: 45 %

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,26 (NH), 9,88 (OH), 7,97 (CH=N), 6,79 (H-3 e H-5), 7,62 (H-2 e H-6).

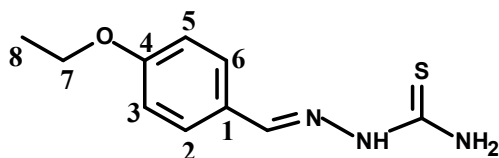
3-Etoxi,4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-2**)



Ponto de fusão: 193-195 °C, rendimento: 50 %

RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,27 (NH), 9,46 (OH), 7,95 (CH=N), 7,49 (H-6), 7,04 (H-2), 6,80 (H-5), 3,85 (OCH₃).

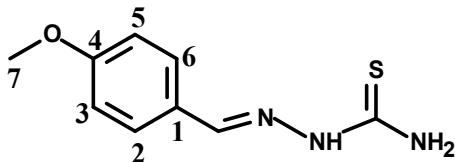
4-Etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-3**)



Ponto de fusão: 155-157°C, rendimento: 40 %

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 11,33 (NH), 8,13 (CH=N), 7,74 (H-2 e H-6), 6,96 (H-3 e H-5), 4,07 (H-7), 1,34 (H-8).

4-Metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-4**)



Ponto de fusão: 177-179 °C, rendimento: 28 %

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ): 11,34 (NH), 8,01 (CH=N), 7,76 (H-2 e H-6), 6,99 (H-3 e H-5), 3,81 (H-7).

3.3.2 Obtenção dos Extratos Vegetais

3.3.2.1 Extrato das folhas de *Talinum triangulare* em acetato de etila (TA)

O material vegetal foi coletado no município de Seropédica-RJ sendo separados as folhas, o caule e a raiz. As folhas foram secas, trituradas em liquidificador caseiro (1497 g) e submetidas à maceração em acetato de etila por 10 dias, fazendo a troca do solvente a cada 48 horas, obtendo-se 31 g (2 % de rendimento). A solução extrativa foi preparada à temperatura ambiente e concentrada em rotaevaporador fornecendo o respectivo extrato.

3.3.2.2 Extrato integral de *Talinum triangulare* por maceração em água (TM)

O material vegetal foi colhido no município de Duque de Caxias, o material fresco (70 g) caule e folhas, foi submetido à maceração em água por 6 dias. A solução extrativa foi preparada à temperatura ambiente e concentrada no liofilizador fornecendo o respectivo extrato (3% de rendimento).

3.3.3 Determinação da Atividade Quelante

A determinação da atividade quelante foi realizada por espectrofotometria na região do UV/Vis. Para obtenção dos espectros de UV/Vis foram utilizadas soluções estoque das tiossemicarbazonas em metanol ($10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), e para os extratos de *T. triangulare* solução estoque em água (10 mg. L^{-1}) e solução de sulfato ferroso em água ($1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Os espectros foram obtidos em cubeta de quartzo (1,5 mL) e, as melhores curvas nas seguintes concentrações: $15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para as tiossemicarbazonas e, $0,1 \text{ mg. mL}^{-1}$ para o extrato de *T. triangulare*.

A determinação da interação entre o extrato vegetal, as tiossemicarbazonas e as formulações (tiossemicarbazonas + extrato vegetal) e

os íons Fe^{2+} foi realizada com uma solução de sulfato ferroso com concentração de $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

A sobreposição dos espectros de UV/Vis obtidos foi realizada utilizando-se o programa Origin 8.0.

3.3.4. Determinação da Atividade Anti-corrosão

3.3.4.1. Perda de Massa

Este ensaio foi realizado utilizando-se coupons de prova de aço carbono AISI 1020. As dimensões dos coupons utilizados foram de $2,4 \times 2,4 \times 0,1 \text{ cm}$ com área de $0,576 \text{ cm}^2$. Inicialmente, os coupons foram polidos com lixa fina para metal, desengordurados com acetona e secos ao ar. Após o tratamento dos coupons, eles foram pesados e imergidos em uma solução de 1M HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo as tiossemicarbazonas (**TIO 1-4**), extrato vegetal (**TA**) e as formulações (**TIO + TA**) por quatro horas em temperatura ambiente. Após as quatro horas, os coupons foram pesados novamente para obter-se a taxa de corrosão e calcular a eficiência de inibição.

3.3.4.2. Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de $0,64 \text{ cm}^2$, densidade $7,86 \text{ g/cm}^3$ e massa equivalente igual a 0,5 g. Inicialmente foi testada a solução 1M HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções das tiossemicarbazonas **TIO 1-4**, extrato vegetal (**TA**) e formulações (**TIO + TA**). As concentrações das amostras foram: $15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para as tiossemicarbazonas e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ para o extrato vegetal. Foram realizadas varreduras de potencial entre $\pm 200 \text{ mV}$, na velocidade de 1 mV/s .

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados

foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

3.3.4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,64 cm², densidade 7,86 g/cm³ e massa equivalente igual a 0,5 g. Inicialmente foi testada a solução 1M HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo as tiossemicarbazonas **TIO 1-4**, o extrato vegetal (**TA**) e as formulações (**TIO + TA**). As concentrações das amostras foram: 15 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ para as tiossemicarbazonas e 0,1 mg.mL⁻¹ para o extrato vegetal. As medições foram realizadas em circuito de potencial aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 MHz a 100 MHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA.

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese das Tiossemicarbazonas

Foram sintetizadas 4 (quatro) tiossemicarbazonas (**TIO 1-4**) selecionadas a partir dos resultados obtidos anteriormente por nosso Grupo de Pesquisa, pois dentro de uma série estudada anteriormente foram as que apresentaram melhores resultados na atividade anticorrosiva avaliada por método teórico de Modelagem Molecular e pelo método eletroquímico de Potenciometria Eletrodinâmica (GOULART, 2010). A preparação das tiossemicarbazonas foi realizada utilizando os seguintes benzaldeídos: 4-hidroxi-benzaldeído, 3-metoxi,4-hidroxi-benzaldeído (vanilina), 4-etoxi-benzaldeído e 4-metoxi-benzaldeído.

A síntese das tiossemicarbazonas foi realizada através da reação de condensação entre quantidades equimolares do aldeído selecionado e a tiossemicarbazida em presença de etanol como solvente e quantidade catalítica de ácido sulfúrico concentrado, a temperatura ambiente sob agitação magnética por seis horas (Figura 11). Todos os compostos obtidos foram analisados por cromatografia em camada delgada analítica para verificar a pureza dos mesmos, e caracterizados através de ponto de fusão em comparação com a literatura e análise dos espectros de RMN de ^1H . Apenas a 4-hidroxi-benzaldeído-tiossemicarbazona e a 3-metoxi,4-hidroxi-benzaldeído-tiossemicarbazona precisaram ser recristalizadas, e, o solvente utilizado para recristalização foi água destilada. A Tabela 2 mostra os rendimentos e pontos de fusão obtidos para as tiossemicarbazonas sintetizadas.

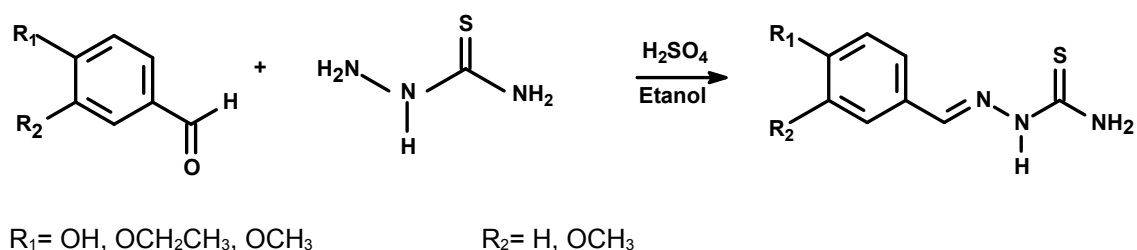


Figura 11: Reação para a obtenção das tiossemicarbazonas.

Tabela 2: Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Composto	X	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão Literatura (°C)
1	4-OH	45	225-227	227-229
2	3-OCH ₃ ,4-OH	50	193-195	195
3	4-OCH ₂ CH ₃	40	155-157	152
4	4-OCH ₃	28	177-179	175

A proposta de mecanismo de reação para a obtenção das tiossemicarbazonas envolve duas etapas e, é semelhante ao de formação de iminas. Inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila do aldeído para formar o íon oxônio como intermediário seguida de ataque nucleofílico do nitrogênio da tiossemicarbazida para formar um hemiaminal protonado como intermediário, o qual perde uma molécula de água, originando a tiossemicarbazona (TENÓRIO *et al.*, 2005). A Figura 13 apresenta o mecanismo proposto.

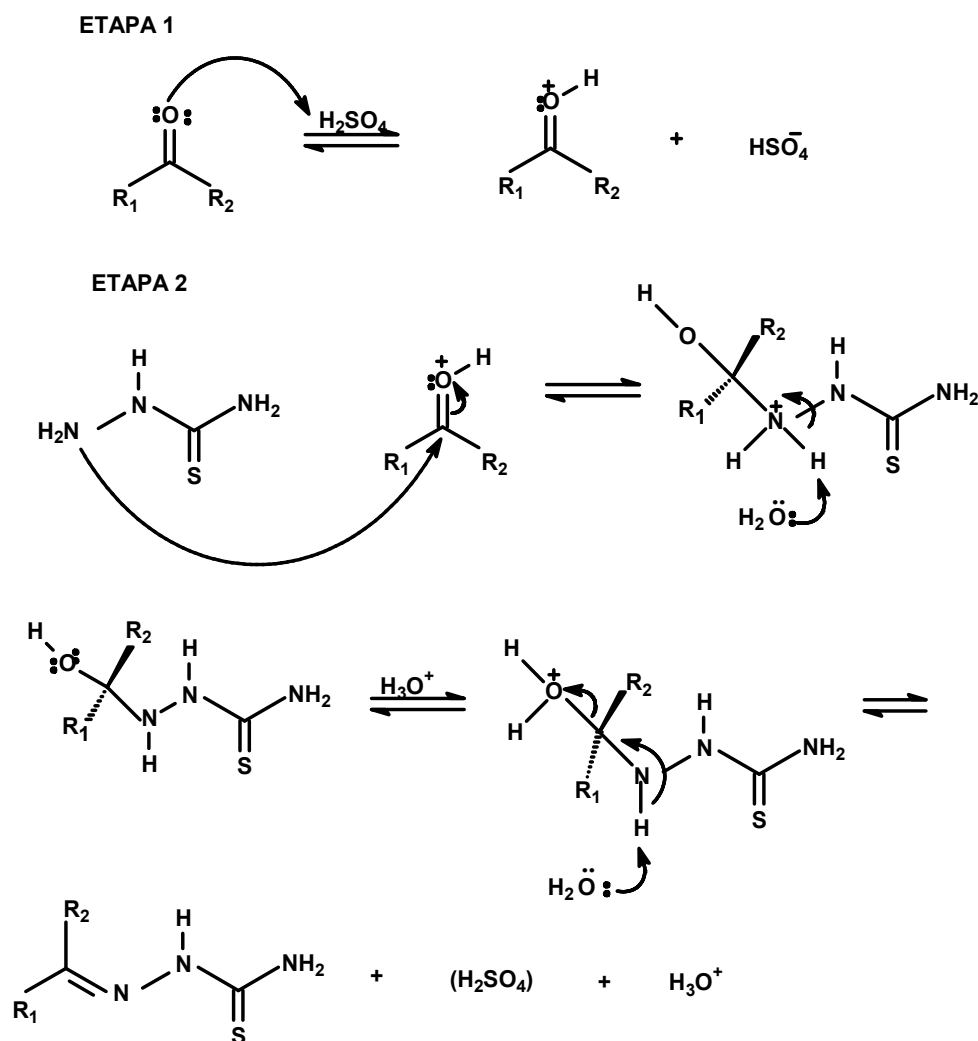


Figura 12: Mecanismo proposto para síntese das tiossemicarbazonas (TENÓRIO et al., 2005).

Apesar da reação ser favorável à formação das tiossemicarbazonas, é fácil notar o caráter reversível de todas as etapas de sua síntese, daí a importância da utilização da catálise ácida em pH controlado. Em geral, a formação da tiossemicarbazona é mais rápida em pH entre 4 e 5. Em valores de pH menores que 4, há possibilidade de ocorrer protonação do nitrogênio N-1 da tiossemicarbazida e, conseqüentemente, a velocidade de condensação será mais lenta. Por outro lado, em pH > 5, a velocidade de reação também diminui, visto que a carbonila se encontrará progressivamente menos protonada (TENÓRIO et al., 2005).

4.2 Determinação da atividade quelante

A eficiência de um composto orgânico como inibidor da corrosão pode depender da sua capacidade em formar complexos com o metal presente na superfície a ser protegida. Portanto, o estudo da capacidade de complexação (inibidor-superfície metálica) é uma forma de avaliar, previamente, se um determinado composto pode atuar como inibidor dos processos corrosivos. Assim, inicialmente foram realizados experimentos para avaliar a atividade quelante frente a íons de Fe^{2+} com as tiossemicarbazonas (**TIO 1-4**) preparadas neste trabalho e com o extrato da espécie *T. triangulare* e suas formulações. Para tanto foi necessário obter os espectros de UV/Vis frente à soluções contendo íons de Fe^{2+} , da seguinte forma: somente com as tiossemicarbazonas, apenas com o extrato, e com as formulações contendo a tiossemicarbazona e o extrato.

Com o intuito de obter-se um padrão para o perfil apresentado nos espectros de UV/Vis do efeito de complexação com os íons Fe^{2+} foi realizado o experimento com EDTA, pois de acordo com a literatura este complexa equimolarmente com o Fe^{2+} . A figura 13 apresenta o espectro de UV/Vis de EDTA com o Fe^{2+} , onde pode ser observado o aparecimento de nova absorção em aproximadamente 275 nm com deslocamento hiperacrômico da curva original do EDTA indicando tal complexação.

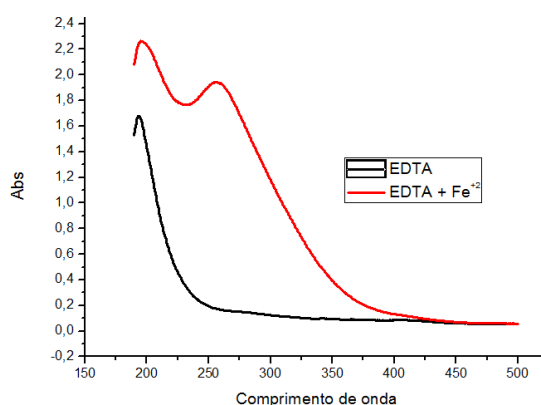


Figura 13: Espectro de UV/Vis de EDTA (1,6 μM) com Fe^{2+} (1,6 μM).

Estudos realizados, anteriormente, pelo grupo de pesquisa em produtos naturais da UFRRJ revelaram que o extrato em diclorometano das folhas de *T.*

triangulare é rico em compostos da família das feoftinas (CARVALHO, 2011). Estas espécies químicas podem formar complexos com íons metálicos, também presentes nas espécies vegetais, por coordenação através dos quatro átomos de nitrogênio pirrólicos, no entanto, muitas existem naturalmente sem estarem complexadas com metais. A figura 14 apresenta a estrutura de duas feoftinas isoladas desse extrato vegetal.

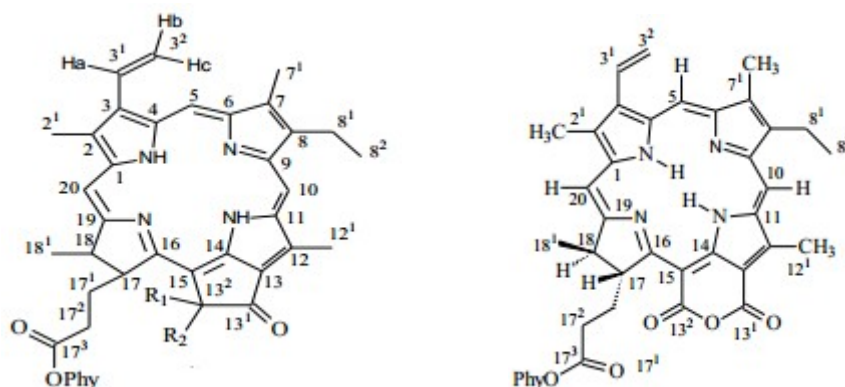


Figura 14: Estruturas químicas de feoftinas isoladas do extrato de *T. triangulare* (CARVALHO, 2011).

Esta informação foi determinante para a escolha do extrato para compor a formulação com as tiossemicarbazonas, já que o acetato de etila tem melhor poder extrator para a classe das feoftinas em comparação ao diclorometano. A Figura 15 apresenta a curva de UV/Vis do extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare*. A curva de UV com máximo de absorção em 407 nm é característico para a classe das feoftinas, as quais absorvem luz numa faixa do espectro visível, especialmente entre 400 e 700 nm.

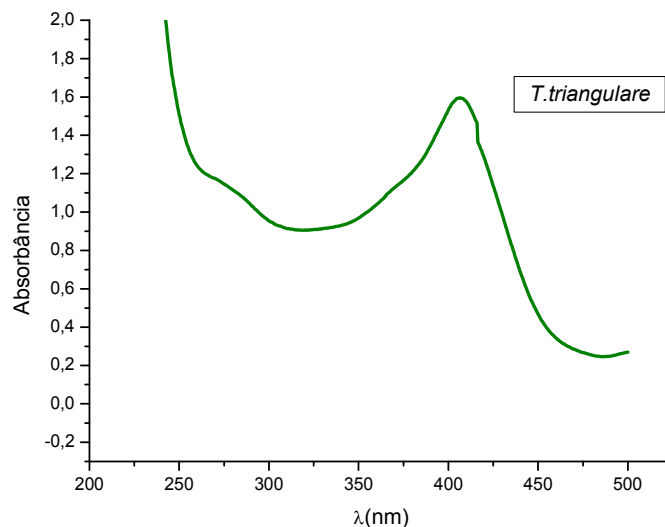


Figura 15: Espectro de UV/Vis obtido para o extrato em acetato de etila de *T. triangulare* na concentração de $0,4 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Além do extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare*, o extrato aquoso obtido por maceração, também, foi utilizado na preparação das formulações com as tiossemicarbazonas para posteriores investigações.

A avaliação da capacidade de complexação das tiossemicarbazonas, do extrato aquoso de *T. triangulare* com íons de Fe^{2+} foi realizada através da espectrofotometria de UV/Vis (JUNIOR, 1988; FARIAS, 2009). Os espectros foram obtidos para soluções contendo tiossemicarbazonas, tiossemicarbazonas + Fe^{2+} , extrato vegetal, extrato vegetal + Fe^{2+} , formulações e formulações + Fe^{2+} em diferentes concentrações. Após a avaliação das curvas obtidas pode-se observar que as concentrações mais adequadas para avaliação da formação de complexo eram de $15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para as tiossemicarbazonas, $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ para o extrato vegetal e $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para o Fe^{2+} .

A sobreposição dos espectros de UV/Vis para o extrato aquoso de *T. triangulare* (TM) e de TM + Fe^{2+} , está apresentada na Figura 16 onde pode ser observado que não houve formação de complexo.

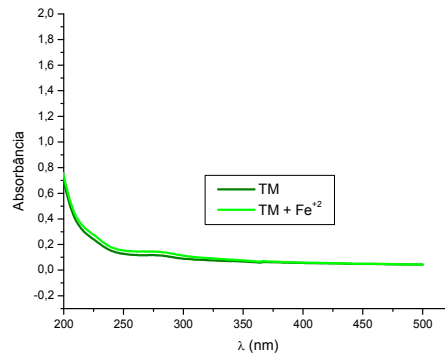


Figura 16: Espectro de UV/Vis obtidos para o extrato aquoso de *T. triangulare* (TM) (0,1 mg.mL⁻¹) e TM + Fe²⁺ (3,75 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹).

A Figura 17 apresenta a sobreposição dos espectros para as formulações de TIO-1 + TM, TIO-2 + TM, TIO-3 + TM e TIO-4 + TM frente aos íons Fe²⁺.

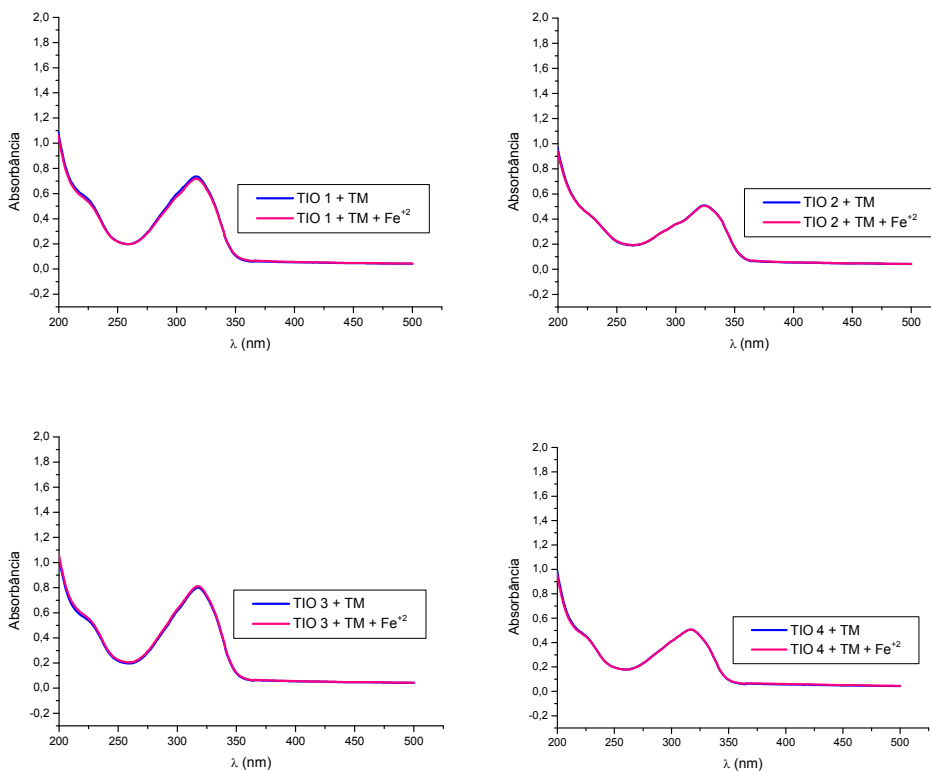


Figura 17: Espectros de UV/Vis obtidos para as formulações de: TIO-1 + TM, TIO-2 + TM, TIO-3 + TM e TIO-4 + TM (15 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ para as tiossemicarbazonas e 0,1 mg.mL⁻¹ para TM), na presença e ausência dos íons Fe²⁺ (3,75 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹).

Observando-se os gráficos obtidos por espectroscopia de UV/Vis, foi possível notar que as formulações das tiossemicarbazonas com o extrato aquoso de *T. triangulare* não apresentaram atividade complexante com os íons Fe^{2+} . Devido a isso, essas formulações não foram analisadas pelas técnicas de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, pois essa dissertação tem o intuito de utilizar a espectroscopia de UV/Vis como uma técnica de avaliação prévia na escolha das amostras.

Assim, a obtenção dos espectros de UV/Vis do extrato em acetato de etila de *T. triangulare* (TA) e, de TA + Fe^{2+} mostrou à partir de sua sobreposição que ocorre um efeito de complexação discreto, conforme pode ser observado na Figura 18.

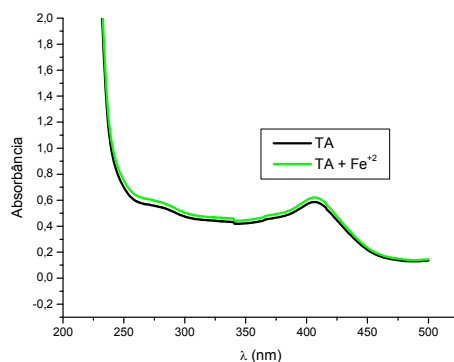


Figura 18: Espectros de UV/Vis obtidos para o extrato em acetato de etila de *T. triangulare* em acetato de etila (TA) ($0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$) e TA + Fe^{2+} ($3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

Posteriormente, foram obtidos os espectros de UV/Vis com as **TIO 1-4**, na ausência e presença dos íons Fe^{2+} , a Figura 19 apresenta a sobreposição dos espectros de UV/Vis, onde pode ser observado que apenas a **TIO-1** mostrou um discreto efeito de complexação nas condições do ensaio.

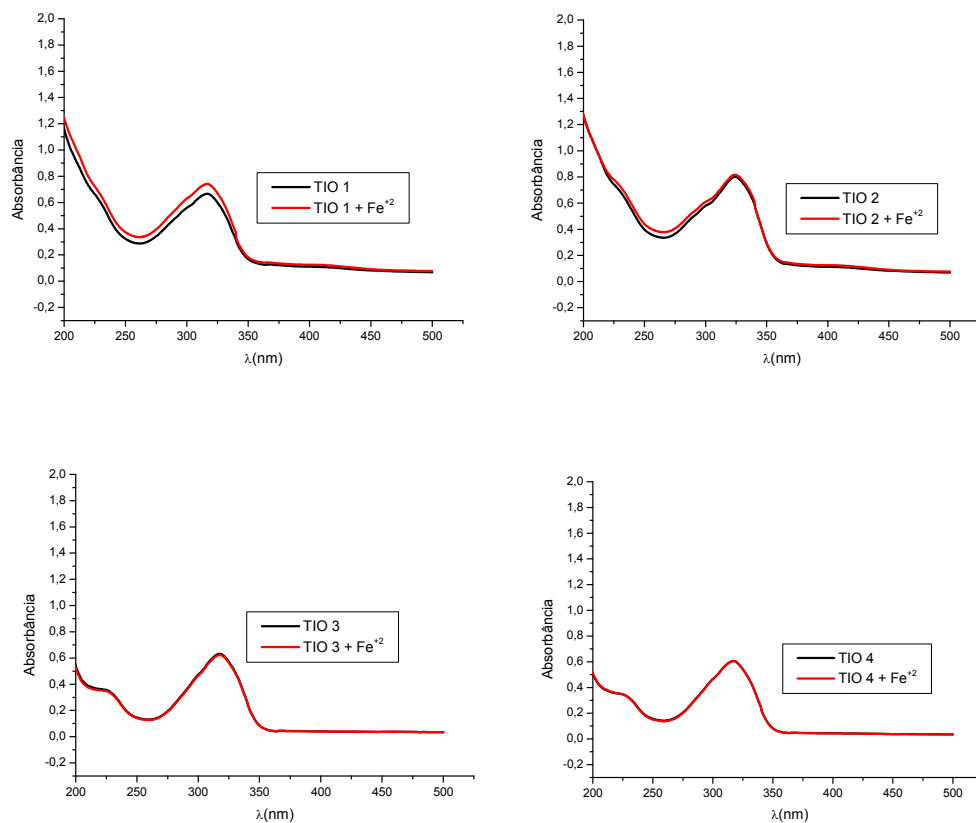


Figura 19: Sobreposição dos espectros de UV/Vis obtidos para TIO-1, TIO-2, TIO-3 e TIO-4 ($15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), na presença e ausência dos íons de Fe^{+2} ($3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

A Figura 20 apresenta a sobreposição dos espectros de UV/Vis para as formulações contendo **TIO-1 + TA**, **TIO-2 + TA**, **TIO-3 + TA** e **TIO-4 + TA** frente aos íons Fe^{2+} .

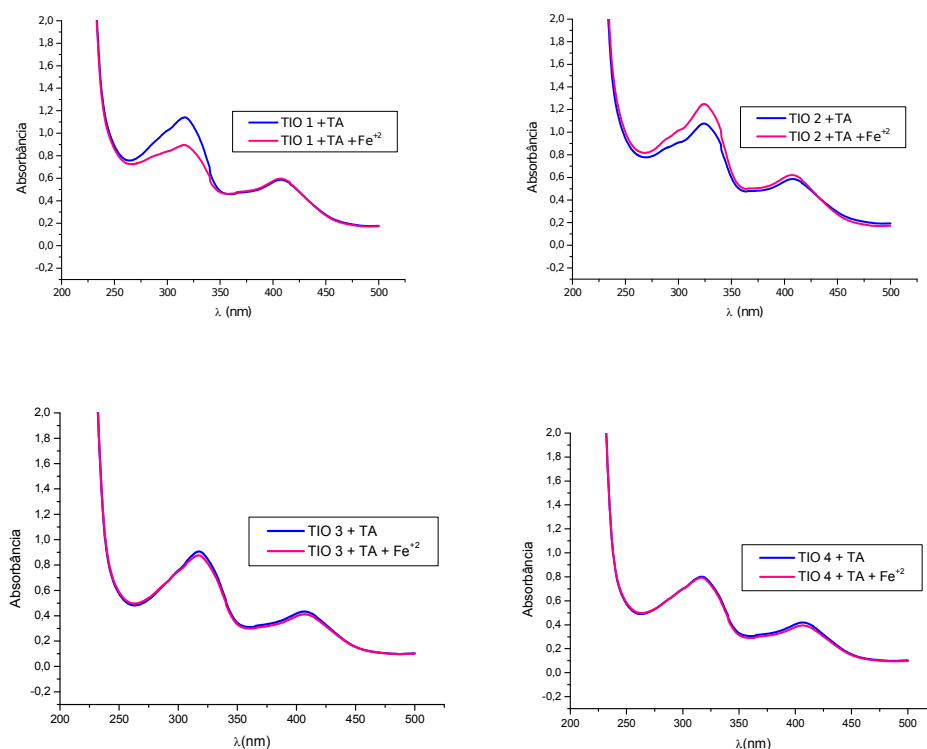


Figura 20: Sobreposição dos espectros de UV/Vis obtidos para as formulações de: TIO-1 + TA, TIO-2 + TA, TIO-3 + TA e TIO-4 + TA ($15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ para as tiossemicarbazonas e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ para TA), na presença e ausência dos íons de Fe^{2+} ($3,75 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

A análise da sobreposição dos espectros nas Figuras 19 e 20 possibilitou verificar que as tiossemicarbazonas estudadas apresentaram efeito quelante discreto frente aos íons Fe^{2+} apenas para a **TIO-1**, já as suas formulações apresentaram efeito quelante mais efetivo. A formulação **TIO-1 + TA** mostrou um deslocamento hipocrômico e a formulação **TIO-2 + TA** um deslocamento hiperacrômico, sendo que tais deslocamentos mostram que ocorreu uma mudança nos níveis de energias das substâncias envolvidas, o que sugere a ocorrência de complexação dos componentes das formulações com os íons Fe^{2+} . No entanto, a sobreposição dos espectros envolvendo as formulações contendo **TIO-3 + TA** e **TIO-4 + TA** mostra apenas um pequeno deslocamento hipocrômico para ambas as formulações.

A partir dos espectros obtidos e de suas sobreposições foram quantificados os efeitos quelantes frente os íons Fe^{2+} através da equação 12 (LIM, 2009).

$$\text{Efeito quelante (\%)} = -[1 - (A_{\text{amostra}}/A_{\text{controle}})] \times 100\%$$

Equação 12

Os valores obtidos em porcentagem do efeito quelante das tiossemicarbazonas e das formulações contendo o extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare* na presença de íons Fe^{2+} estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Valores (%) do efeito quelante das tiossemicarbazonas e suas formulações com TA ($15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, respectivamente).

Amostras	Efeito Quelante (%)	Formulações	Efeito Quelante (%)
TIO-1	12	TIO-1 + TA	22
TIO-2	2	TIO-2 + TA	16
TIO-3	1,42	TIO-3 + TA	3,46
TIO-4	0,06	TIO-4 + TA	1,12
TA	6	-	-

Com a análise dos dados obtidos para o efeito quelante, pode-se quantificar e confirmar os efeitos que foram observados nos espectros de UV/Vis. Estes valores mostraram que as formulações apresentaram maior efeito quelante quando comparado com as tiossemicarbazonas, devido a isso pode-se afirmar que o extrato vegetal **TA** potencializou o efeito quelante das tiossemicarbazonas, pois somente o extrato não apresentou tal efeito.

Com base nos dados obtidos por UV/Vis, observou-se que as amostras complexaram com o íon Fe^{2+} , portanto as tiossemicarbazonas se coordenaram com os íons Fe^{2+} . Devido a tal fato, calculou-se o número de coordenação para as tiossemicarbazonas. Um composto de coordenação é um composto que contém um átomo ou íon central, ao qual estão ligados moléculas neutras ou íons, cujo número geralmente excede o número de oxidação ou valência do átomo ou íon central. Nesses compostos, o átomo central, é usualmente, um metal de transição (FARIAS, 2009). O número de coordenação pode ser definido como o número de grupos, moléculas, átomos ou íons que rodeiam um determinado átomo ou íon em um complexo ou cristal, ou seja, é o número de ligantes ligados ao metal.

A estequiometria dos complexos das tiossemicarbazonas e os íons Fe^{2+} foram investigadas através de duas metodologias distintas, visando confirmar o efeito quelante desses ligantes orgânicos. Para tanto utilizou-se os métodos da razão molar, onde se mantém constante a concentração do metal variando a concentração do ligante, e o de Mollard (JUNIOR, 1988) onde se aplica a equação 13 (Experimental).

$$l/m = C_l \times A_m / C_m \times A_l \quad \text{equação 13}$$

onde,

l/m = razão entre ligante e metal

C_l = concentração do ligante

C_m = concentração do metal

A_l = absorvância do ligante

A_m = absorvância do metal

A Tabela 4 mostra os valores das variáveis utilizadas no cálculo da estequiometria do complexo L-M pela técnica de Mollard, sendo que os valores de C_l e C_m foram de $225 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 4: Valores das variáveis utilizadas no cálculo da estequiometria do complexo L-M pela técnica de Mollard.

Tiossemicarbazona	A_l	A_m	l/m
S			
TIO-1	0,845	2,956	3
TIO-2	0,965	3,167	3
TIO-3	1,087	2,922	3
TIO-4	1,029	2,801	3

O cálculo do número de coordenação utilizando-se o método da razão molar foi realizado a partir dos valores das absorvâncias contra a razão da

concentração do metal, constante e igual a $25 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, variando-se a concentração do ligante (tiossemicarbazona de 50 a $250 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). A Tabela 5 mostra os valores de absorvância máxima obtidos em comprimento de onda fixo e a Figura 21 mostra os gráficos obtidos das absorvâncias x razão molar, onde os pontos de intersecção das duas tangentes às curvas obtidas indicam o número de coordenação do complexo.

Tabela 5: Valores de Absorvância máxima utilizados no cálculo da estequiometria do complexo L-M pela técnica de razão molar.

Absorvância			
TIO-1	TIO-2	TIO-3	TIO-4
1,640	1,719	1,939	1,785
2,277	2,514	2,535	2,430
2,600	2,972	2,859	2,855
2,765	3,115	2,910	2,854
2,799	3,110	2,967	2,807
2,878	3,111	2,907	2,807
2,877	3,106	2,856	2,903
2,878	3,107	2,965	2,903
2,974	3,105	2,905	2,903

A maioria dos complexos formados pelos íons Fe^{2+} apresenta geometria octaédrica, distorções tetragonais e possuem número de coordenação 6. Entretanto, outros complexos estáveis de Fe^{2+} são formados com ligantes bidentados apresentando número de coordenação 3 (LEE, 2001; FRENCH, 1966). A estequiometria determinada, nesta dissertação, para as tiossemicarbazonas com Fe^{2+} foi igual a 3 em ambos os métodos utilizados, portanto os complexos formados apresentam geometria piramidal planar. Esse número de coordenação não ocorre em compostos mononucleares, eles ocorrem em espécies dinucleares, em que dois ligantes são compartilhados. A Figura 21 mostra os gráficos obtidos entre a absorvância e a razão molar entre o ligante e o metal, confirmando o número de coordenação 3 para os complexos de Fe^{2+} com as tiossemicarbazonas.

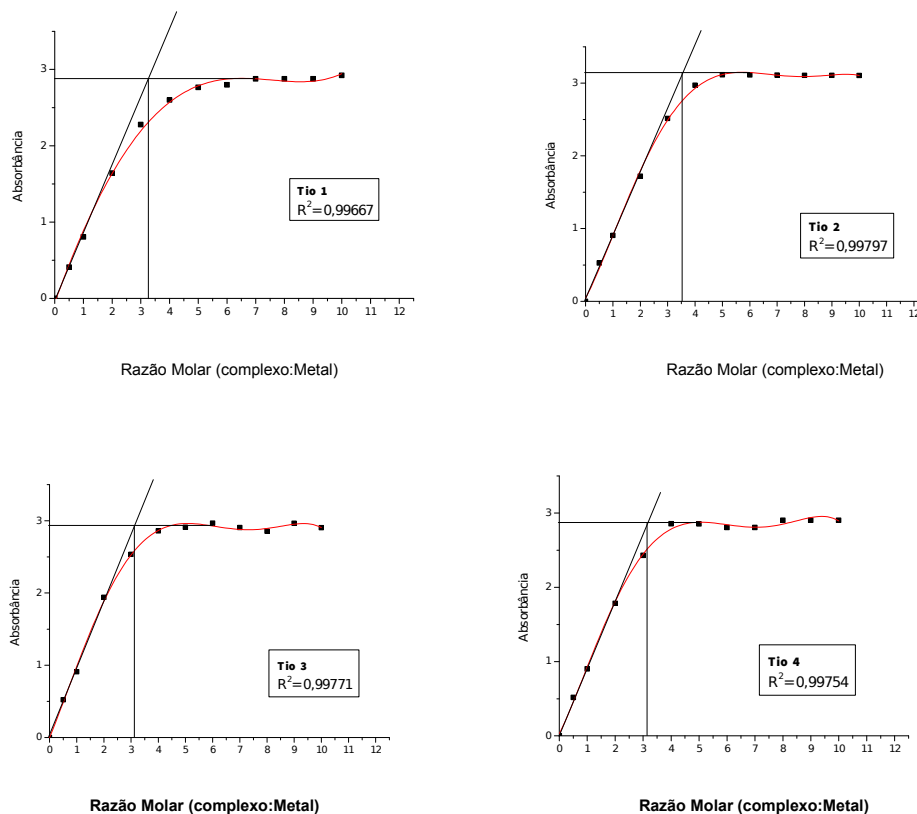


Figura 21: Determinação da estequiometria metal-ligante pelo método razão molar.

4.3 Determinação da atividade anticorrosiva

A análise por espectroscopia de UV/Vis foi utilizada apenas como um ensaio preliminar, possibilitando verificar se as tiossemicarbazonas apresentavam características estruturais adequadas para atuarem como inibidores de corrosão.

A avaliação e determinação quantitativa do comportamento de um composto como inibidor frente à corrosão de um determinado metal devem ser realizadas através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas, de maneira geral, pois consideram a interação inibidor-metal mais adequadamente. Portanto, com a finalidade de determinar a eficiência das tiossemicarbazonas, do extrato vegetal bem como das formulações como inibidores de corrosão,

foram utilizadas as técnicas de Perda de Massas, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.3.1. Perda de Massa

A Perda de Massa é uma técnica gravimétrica de avaliação anticorrosiva bastante interessante, pois avalia a taxa de corrosão e a eficiência do inibidor de forma mais realista, pois é a que mais se aproxima das condições reais de aplicação (SPINELLI, 2009).

Para calcular a atividade anticorrosiva das amostras por Perda de Massa, foi necessário utilizar as equações 1, 2 e 3.

$$V_{\text{corr}} = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}}{\text{área} \cdot \text{tempo}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\theta = \frac{V_{\text{corr sem inibidor}} - V_{\text{corr com inibidor}}}{V_{\text{corr sem inibido}}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta = \theta \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

A realização dos ensaios utilizando-se a técnica da Perda de Massa, com corpos de prova em aço carbono AISI 1210 em meio ácido (HCl 1 M), possibilitou observar que as taxas de corrosão são menores para todas as formulações quando comparadas com as tiossemicarbazonas isoladas, conforme valores de eficiência de inibição (η). Já quando se compara o grau de cobertura do inibidor (θ) para as formulações com as tiossemicarbazonas apenas, nota-se que ocorreu um aumento nesse parâmetro. Tais constatações indicam que ocorreu uma potencialização na atividade anticorrosiva com o uso das formulações, pois a adsorção e cobertura do inibidor sobre a superfície do metal aumentou com o uso da formulação, conforme indicado na Tabela 6. As formulações apresentaram eficiência de inibição na faixa de 86 a 88% e, todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 6: Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl para as tiossemicarbazonas, o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).

Amostra	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	V _{corr} (g/cm ² h)	θ	η(%)
Branco	7,002	6,8901	47,78x10 ⁻³	-	-
TA	6,5473	6,5246	9,852x10 ⁻³	0,793	79
TIO-1	6,8335	6,7437	38,97x10 ⁻³	0,184	18
TIO-1 + TA	6,8611	6,8475	5,90x10 ⁻³	0,876	87
TIO-2	6,3436	6,2722	30,98x10 ⁻³	0,351	35
TIO-2 + TA	6,2361	6,2233	5,555x10 ⁻³	0,883	88
TIO-3	6,7191	6,6305	38,45x10 ⁻³	0,195	19
TIO-3 + TA	6,5844	6,5717	5,512x10 ⁻³	0,884	88
TIO-4	6,4626	6,3636	55,98x10 ⁻³	0,171	17
TIO-4 + TA	6,5166	6,5017	6,727x10 ⁻³	0,86	86

*Concentração das tiossemicarbazonas C= 15 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ e concentração do extrato vegetal C = 0,1 mg.mL⁻¹.

4.3.2. Polarização Potenciodinâmica

O ensaio utilizando a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica foi realizado frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1210 em meio ácido com as tiossemicarbazonas, extrato em acetato de etila de *T. triangulare* e com as formulações. A partir do tratamento dos dados obtidos com esses ensaios foram confeccionadas as curvas de polarização potenciodinâmica para as **TIO 1-4**, o extrato vegetal (**TA**) e as formulações (tiossemicarbazona + extrato vegetal).

As curvas obtidas foram sobrepostas com o intuito de comparar os efeitos produzidos pelas tiossemicarbazonas, o extrato vegetal e suas formulações, e assim avaliar se a eficiência na inibição da corrosão foi potencializada quando na formulação. As Figuras 22, 23, 24 e 25 apresentam as curvas de polarização das tiossemicarbazonas (**TIO 1-4**), do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações (**TIO + TA**).

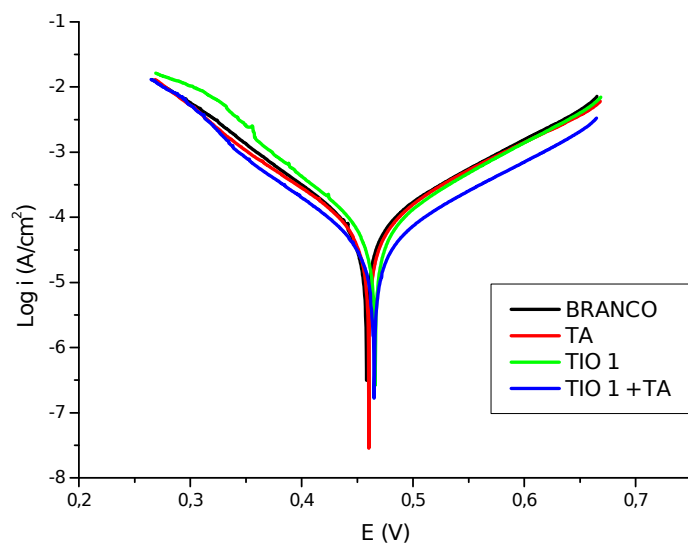


Figura 22: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-1, de TA e TIO-1 + TA.

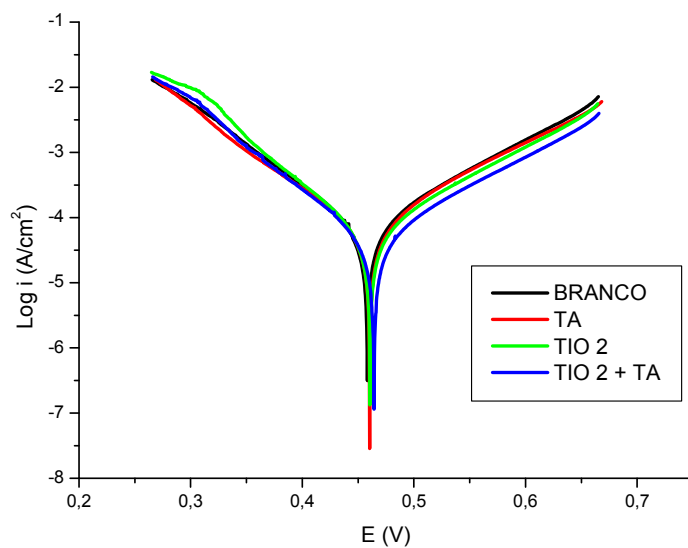


Figura 23: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-2, de TA e TIO-2 + TA.

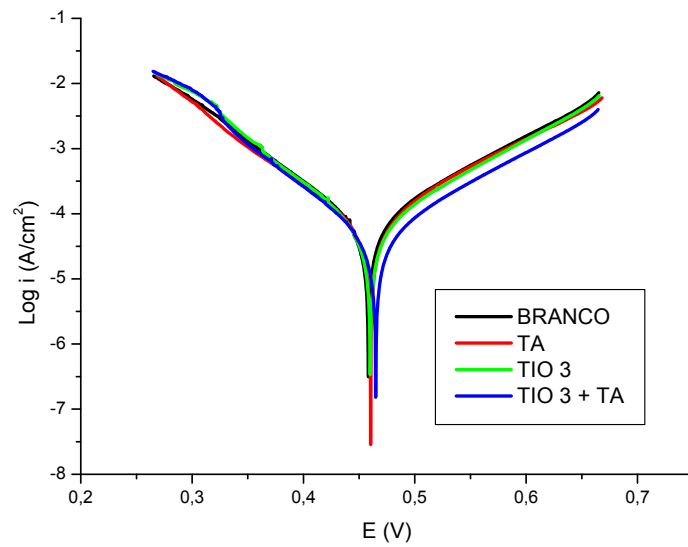


Figura 24: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-3, de TA e TIO-3 + TA.

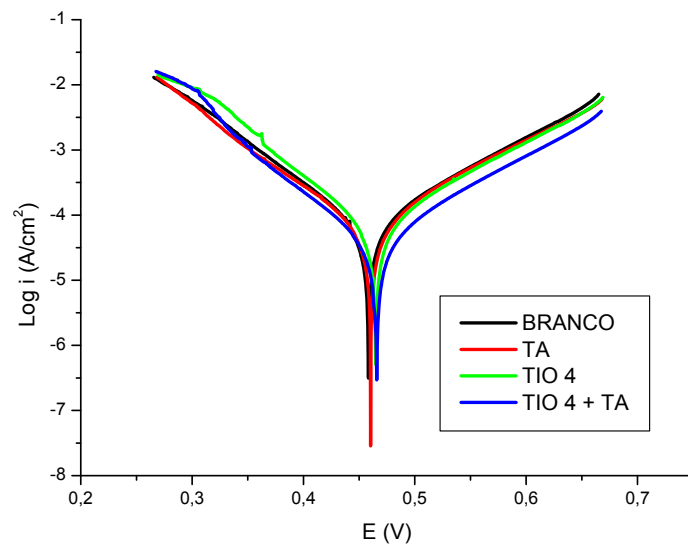


Figura 25: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da TIO-4, de TA e TIO-4 + TA.

A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para os ensaios realizados.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl frente as tiossemicarbazonas (TIO 1-4), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω)	Velocidade de corrosão (mm/ano)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	$7,61 \times 10^{-5}$	430,26	0,88422	-
TA	$7,02 \times 10^{-5}$	469,37	0,81590	8
TIO-1	$6,59 \times 10^{-5}$	446,09	0,76545	13
TIO-1 + TA	$4,02 \times 10^{-5}$	815,76	0,46679	47
TIO-2	$5,81 \times 10^{-5}$	511,25	0,67506	24
TIO-2 + Ta	$4,90 \times 10^{-5}$	644,35	0,56985	36
TIO-3	$6,42 \times 10^{-5}$	493,38	0,74542	16
TIO-3 + TA	$4,21 \times 10^{-5}$	706,88	0,48869	47
TIO-4	$7,12 \times 10^{-5}$	439,06	0,82721	6,4
TIO-4 + TA	$3,89 \times 10^{-5}$	779,30	0,45236	48

* Concentração das tiossemicarbazonas $C = 15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Analisando-se todos os gráficos das Figuras 22 a 25 e os dados obtidos neste ensaio (Tabela 7), é possível observar que, em todos os casos, ocorreu a potencialização da atividade anticorrosiva quando as tiossemicarbazonas foram utilizadas em formulações com o extrato vegetal.

A potencialização da atividade anticorrosiva, pode ser observada claramente, pois nas Figuras 22, 23, 24 e 25, nota-se um decréscimo nas curvas anódicas (curvas à direita do gráfico). Esse decréscimo indica que a corrente que passa no sistema estava sendo menor do que a corrente que

passa no sistema quando se tem somente a tiossemicarbazona ou somente o extrato vegetal como inibidor. Este comportamento indica que as formulações atuaram como inibidores anódicos.

Apesar dos resultados obtidos nesses ensaios terem apresentado percentuais de inibição discretos, pois a eficiência de inibição ficou na faixa de 36 a 48%, o intuito da pesquisa foi observar se ocorreria uma potencialização da atividade anticorrosiva das formulações em comparação às tiossemicarbazonas e ao extrato vegetal.

A fim de determinar o mecanismo de adsorção inibidor-metal, foi preciso determinar o valor de ΔG_{ads} (energia livre de Gibbs). Este parâmetro termodinâmico possibilita determinar, de acordo com a grandeza em módulo encontrada, se o mecanismo de adsorção é por fisissorção ou por quimissorção.

A determinação desse parâmetro permite investigar se o mecanismo da anticorrosão está ocorrendo via formação de ligação através da doação de elétrons do inibidor para a superfície do metal, ou se está ocorrendo uma interação eletrostática entre os elétrons do inibidor e da superfície metálica. A via mais interessante consiste na formação de ligação (quimissorção), para garantir que inibidor esteja efetivamente adsorvido sobre a superfície do metal, e assim, não permitir ou retardar a formação do produto de corrosão, devido a força da ligação formada entre o inibidor e o metal.

Os valores de ΔG_{ads} foram obtidos a partir da equação 6

$$\Delta G_{ads} = -RT(\ln K_{ads} - \ln A) \quad \text{equação 6}$$

A isoterma de Langmir foi utilizada para determinar o valor de K_{ads} , como mostra a equação 7

$$K_{ads}C_{ads} = \theta / 1 - \theta \quad \text{(Isoterma de Langmir) equação 7}$$

A Tabela 8 apresenta os valores utilizados para calcular os os parâmetros termodinâmicos ΔG_{ads} envolvendo as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal.

Tabela 8: Valores utilizados no cálculo de ΔG_{ads} para as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal.

Amostra	K_{ads} (M^{-1})	θ	ΔG_{ads} ($KJ.mol^{-1}$)
TA	0,83	0,077	-9,5
TIO-1	10×10^3	0,134	-32,8
TIO-2	$20,6 \times 10^3$	0,236	-34,5
TIO-3	$12,32 \times 10^3$	0,136	-33,2
TIO-4	$4,588 \times 10^3$	0,064	-30,8

*Constante dos gases nobres $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, temperatura $T = 298\text{K}$, $A = 1/55,5$ concentração das tiossemicarbazonas $C = 15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

O valor negativo de ΔG_{ads} significa que o processo de adsorção é espontâneo. Já a ordem do valor na faixa de 30 a 34 KJ.mol^{-1} indica que as tiossemicarbazonas foram quimicamente adsorvidas sobre a estrutura do aço, porém, a ordem do valor obtido para o extrato vegetal foi de 9,5 KJ.mol^{-1} , o que indica que este está sendo fisicamente adsorvido sobre a superfície metálica (SPINELLI, 2009; OSTOVARI, 2009).

Assim, pode ser sugerido que a inibição da corrosão envolvendo as tiossemicarbazonas ocorre por mecanismo de adsorção química, pois o enxofre (S) é um átomo mole, com grande polarizabilidade. Devido as características do enxofre citadas anteriormente, ele consegue doar seus elétrons livres presentes no orbital d , para o orbital d do metal (Fe^{+2}), com mais facilidade, formando uma ligação forte entre inibidor-metal e assim, formar um filme de proteção aderido sobre a superfície metálica.

Para determinar a interação lateral (g), ou seja, a eficiência com que o inibidor se adsorve sobre a superfície do metal, foi preciso utilizar a isoterma de Frumkin, determinada através da equação 10. Essa isoterma foi utilizada por apresentar melhor correlação com o sistema experimental. A Tabela 9 mostra os parâmetros utilizados para o cálculo dos valores de g .

$$\text{Log} [\theta/(1-\theta).C] = \text{log}K + g\theta \text{ (Isoterma de Frumkin) (Equação 10)}$$

Tabela 9: Valores utilizados no cálculo da interação lateral (g) para as tiossemicarbazonas e extrato vegetal de *T. triangulare*.

Amostra	K_{ads} (mol ⁻¹)	θ	Interação lateral (g)
TA	0,83	0,077	-26
TIO-1	10x10 ³	0,134	-29,22
TIO-2	20,6x10 ³	0,236	-40,9
TIO-3	12,32x10 ³	0,136	-61,8
TIO-4	4,588x10 ³	0,064	-150,7

*Concentração das tiossemicarbazonas $C = 15 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ e concentração do extrato vegetal $C = 0,1$ mg/mL.

Os valores obtidos com os cálculos da interação lateral (g) apresentam valores negativos, portanto indicam que existe uma interação lateral por repulsão na camada de adsorção (SPINELLI, 2009).

Esses valores negativos encontrados para interação lateral (g) mostram que as tiossemicarbazonas não apresentam boa eficiência ao se adsorverem sobre a superfície metálica, pois sua cadeia hidrocarbônica apresenta um tamanho relativamente pequeno, o que não favorece a interação por adsorção inibidor-metal.

Analisando-se os valores de ΔG_{ads} e g podemos concluir que todos os inibidores de corrosão testados, se adsorvem com mais força sobre a superfície metálica, devido aos valores negativos de ΔG_{ads} , porém, com menos eficiência, devido aos valores negativos de g .

4.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de Impedância foram realizados com as tiossemicarbazonas, extrato vegetal e suas formulações nas mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica. A partir do tratamento dos dados obtidos com os ensaios de impedância eletroquímica, obtiveram-se os gráficos de Nyquist para as tiossemicarbazonas, o extrato vegetal e as formulações (tiossemicarbazona + extrato vegetal). O gráfico de Nyquist é uma alternativa para representar a

resposta em frequência característica de Nyquist usando a própria função de transferência, variando a frequência de zero ao infinito.

Os gráficos foram sobrepostos com o objetivo de comparar as tiossemicarbonas, o extrato vegetal e suas formulações, e assim avaliar se a eficiência na inibição da corrosão foi potencializada quando utilizada a formulação. Portanto, as Figuras 26 a 29 apresentam os gráficos de Nyquist das tiossemicarbonas (**TIO**), do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações (**TIO + TA**).

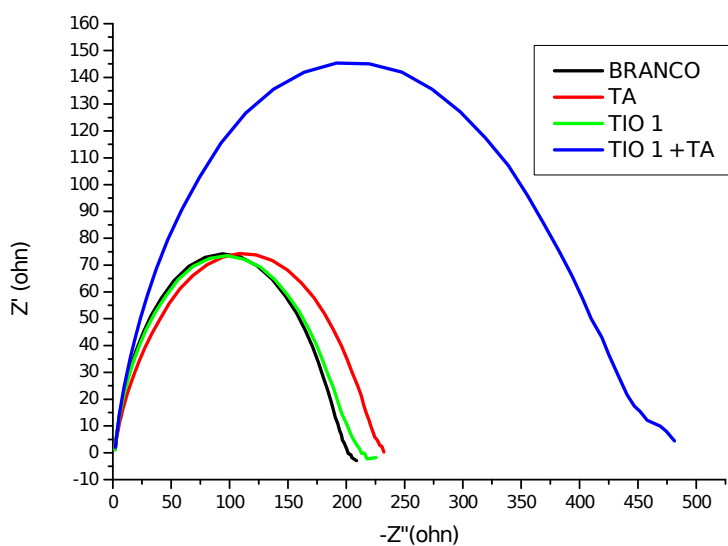


Figura 26: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-1, de TA e TIO-1 + TA.

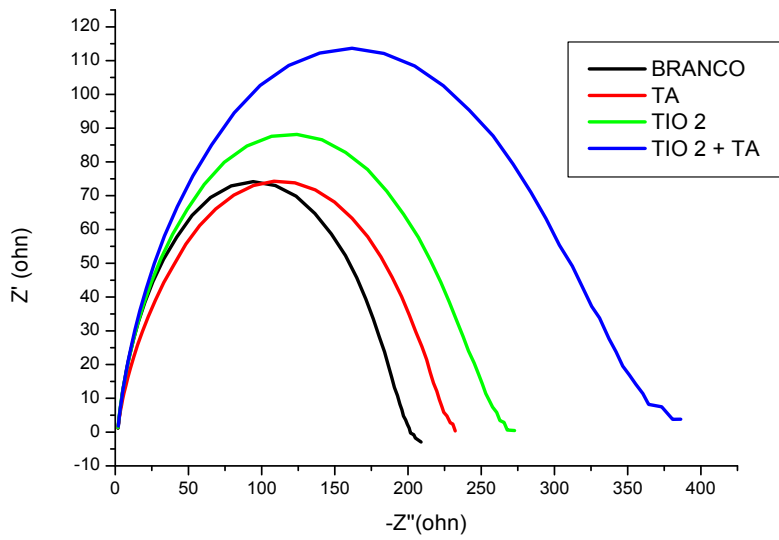


Figura 27: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-2, de TA e TIO-2 + TA.

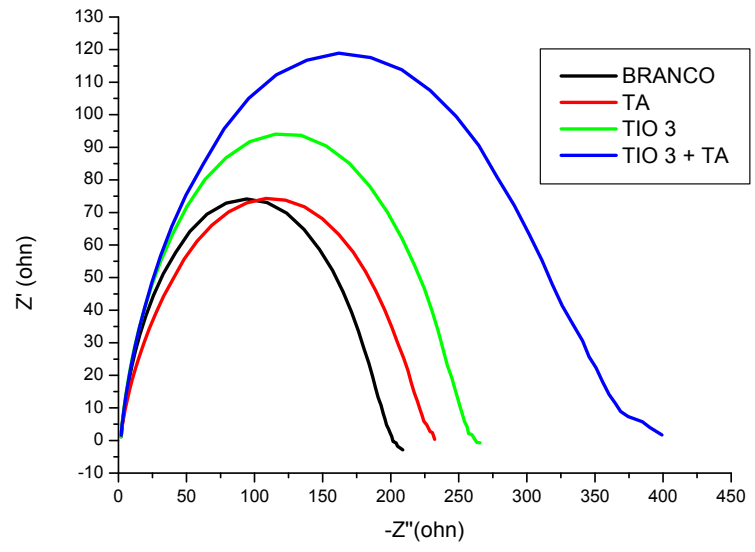


Figura 28: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-3, de TA e TIO-3 + TA.

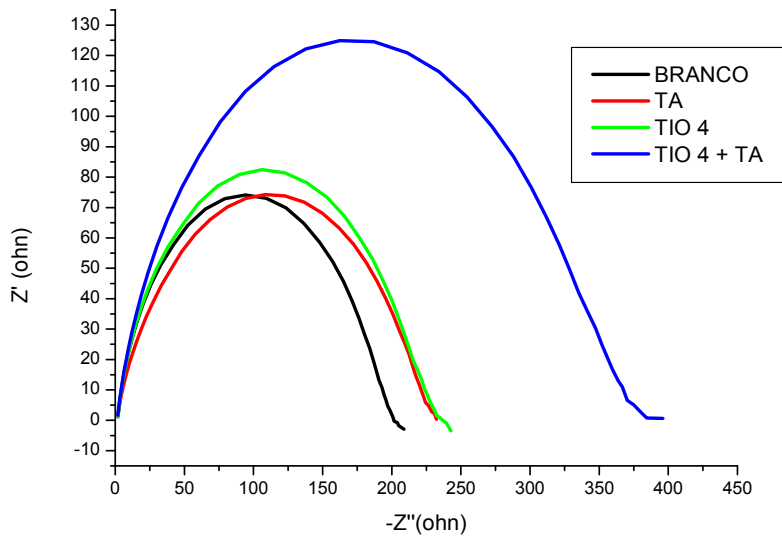


Figura 29: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para TIO-4, de TA e TIO-4 + TA.

A Tabela 10 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl.

Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para as tiossemicarbazonas (TIO 1-4), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (TIO + TA).

Amostra	$R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$	θ	Eficiência de Inibição (%)
Branco	200,0	-	-
TA	230,4	0,131	13
TIO-1	212,0	0,056	5
TIO-1 + TA	443,0	0,548	55
TIO-2	270,5	0,260	26
TIO-2 + TA	350,9	0,430	43
TIO-3	258,1	0,225	22
TIO-3 + TA	355,6	0,437	44
TIO-4	233,5	0,143	14
TIO-4 + TA	362,6	0,448	45

*Concentração das tiossemicarbazonas $C = 15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Analisando-se todos os gráficos de Nyquist e os parâmetros eletroquímicos obtidos nestes ensaios, foi possível afirmar que, em todos os casos, as formulações apresentaram maior atividade anticorrosiva do que as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal isoladamente.

A potencialização da atividade anticorrosiva, pode ser observada facilmente, pois nas Figuras 26 a 29 nota-se uma diminuição da frequência e um aumento do diâmetro do semicírculo das formulações quando elas são comparadas com as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal isoladamente. Esses efeitos mostraram que ocorreu uma diminuição na transferência de cargas, com isso tem-se um aumento na resistência a polarização (R_{ct}). A frequência diminuiu por que a quantidade de corrente que passa no sistema, ou seja, a transferência de cargas, também diminuiu, pois os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

A capacitância de dupla camada (C_{dl}) fornece informações sobre o filme de proteção que está sendo formado sobre a superfície do metal, portanto, a fim de calcular esse parâmetro utilizou-se a equação 14 (D'ELIA-2011). A Tabela 11 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{m\acute{a}x} R_{ct}$$

equação 14

Tabela 11: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para as tiossemicarbazonas (Tios), o extrato vegetal (TA) e as suas formulações (Tio-TA).

Amostra	$R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$	$f_{m\acute{a}x}(\text{Hz})$	$C_{dl}(\text{mF cm}^{-2})$
Branco	200,0	-	-
TA	230,4	15,849	435,8
TIO-1	212,0	25,119	298,8
TIO-1 + TA	443,0	19,953	180,0
TIO-2	270,5	19,953	294,8
TIO-2 + Ta	350,9	19,953	227,3
TIO-3	258,1	19,953	309,0
TIO-3 + TA	355,6	19,953	224,3
TIO-4	233,5	10	681,6
TIO-4 + TA	362,6	19,953	219,9

*Concentração das tiossemicarbazonas $C = 15 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e concentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Com base nos dados apresentados na Tabela 11, foi possível observar que ocorreu uma diminuição na capacitância de dupla camada (C_{dl}) para as formulações, com isso tem-se um aumento na resistência a transferência de cargas. Esse efeito pode ser explicado porque as formulações formam um filme protetor melhor que as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal isoladamente. Os inibidores podem ser classificados como capacitores elétricos, onde podem favorecer ou desfavorecer a passagem dos íons ou moléculas da solução para a superfície do metal. O interessante é que os inibidores funcionem como capacitores elétricos que diminuam a passagem destas espécies químicas, porque assim eles formarão um filme de proteção na interface metal-solução. Desta forma, os inibidores se adsorvem sobre o metal “expulsando” as moléculas de água e outros íons que possam originalmente estar adsorvidos no metal, formando um filme bastante espesso sobre sua superfície diminuindo a transferência de cargas, ou seja, inibindo a corrosão.

No caso das formulações, os resultados indicam que ocorreu a diminuição na capacitância de dupla camada (C_{dl}) provavelmente porque neste

extrato vegetal de *T. triangulare* estão presentes as feoftinas (CARVALHO, 2011). Elas são compostos capazes de “expulsar” as moléculas da água e outros íons devido ao seu tamanho assim como favorecer a inibição da corrosão devido a presença dos heteroátomos oxigênio (O) e nitrogênio (N).

Sabendo-se que a capacitância de dupla camada (C_{dl}) é proporcional a superfície não coberta pelo inibidor, pode-se calcular a superfície coberta pelas moléculas adsorvidas do inibidor, utilizando-se a equação 15 (SPINELLI, 2009).

$$\theta = 1 - (C_{dl}/C_{dl}^0) \quad \text{equação 15}$$

onde:

θ é fração da superfície metálica coberta pelas moléculas adsorvidas;

C_{dl} é a capacitância de dupla camada na presença do inibidor;

C_{dl}^0 é a capacitância de dupla camada na ausência do inibidor.

A Tabela 12 mostra os valores de θ (fração da superfície metálica coberta pelas moléculas adsorvidas) e os parâmetros utilizados para seus cálculos.

Tabela 12: Valores de θ (fração da superfície metálica coberta pelas moléculas adsorvidas) e parâmetros utilizados para o cálculo.

Amostra	C_{dl} (mF cm ⁻²)	θ
Branco	316,8	-
TA	435,8	-0,37
TIO-1	298,8	0,05
TIO-1 + TA	180,0	0,43
TIO-2	294,8	0,07
TIO-2 + Ta	227,3	0,28

TIO-3	309,0	0,02
TIO-3 + TA	224,3	0,29
TIO-4	681,6	-1,15
TIO-4 + TA	219,9	0,30

Observando-se os valores obtidos para θ na Tabela 12, pode-se notar que estes são maiores para as formulações em relação as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal isoladamente. As formulações contem um número de moléculas maior que apenas as tiossemicarbazonas devido a presença do extrato vegetal, logo há o aumento da capacidade de adsorção sobre a superfície do metal. Esta capacidade favorece a formação de um filme protetor mais eficiente e mais espesso, diminuindo o desgaste do metal.

4.4 Análise de dados

Com a finalidade de relacionar os diferentes ensaios de atividade anticorrosiva realizados com as diferentes técnicas nesta dissertação estes foram resumidos e apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de eficiência de inibição obtidos pelos ensaios de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para as TIO 1-4, TA e TIO + TA.

Eficiência de Inibição η (%)			
Amostra	Perda de Massa	Polarização Potenciodinâmica	Impedância Eletroquímica
TA	79	8	13
TIO-1	18	13	5
TIO-1 + TA	87	47	55
TIO-2	35	24	26
TIO-2 + TA	88	36	43
TIO-3	19	16	22
TIO-3 + TA	88	47	44

TIO-4	17	6,4	14
TIO-4 + TA	86	48	43

Apesar dos ensaios para avaliação da atividade anticorrosiva terem sido realizados por metodologias diferentes, na Tabela 13, foi possível observar que os resultados obtidos são coerentes, pois os valores da eficiência de inibição guardam entre si a mesma tendência, ou seja, os maiores valores no ensaio de Perda de Massa correspondem aos maiores valores das técnicas eletroquímicas para as formulações estudadas.

5. CONCLUSÕES

Nesta dissertação foi avaliado o efeito quelante frente ao Fe^{2+} por espectroscopia de UV/Vis das tiossemicarbazonas, extratos da *T. triangulare* e suas formulações, e os resultados obtidos mostraram que esta técnica pode ser utilizada na escolha prévia das amostras para os ensaios eletroquímicos de avaliação da atividade anticorrosiva.

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, permitiu de forma eficaz, a análise do comportamento das tiossemicarbazonas, do extrato vegetal e das formulações frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida, mostrar que as formulações são inibidores mais potentes que as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal isoladamente.

A partir dos dados obtidos pelos ensaios de atividade anticorrosiva, é possível afirmar que as formulações de tiossemicarbazonas associadas ao extrato vegetal são uma alternativa promissora na inibição da corrosão no aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Todas as formulações atuaram como inibidores anódicos, visto que as curvas anódicas apresentaram um

decréscimo em relação as obtidas para as tiossemicarbazonas e o extrato isoladamente.

Com os valores de ΔG_{ads} apresentados pelas amostras, pode-se concluir que as tiossemicarbazonas inibem a corrosão por mecanismo de adsorção química, enquanto o extrato inibe a corrosão por adsorção física.

Os valores obtidos para interação lateral (g) mostram que as amostras se adsorvem com pouca eficiência sobre a superfície metálica, ou seja, ocorre uma interação por repulsão entre inibidor-metal.

Por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi possível obter os valores da capacitância de dupla camada, com esses valores pode-se afirmar que as formulações formam um filme mais espesso e conseqüentemente melhor que as tiossemicarbazonas e o extrato vegetal, esse efeito é observado efetivamente nos valores de eficiência de inibição, os quais são maiores para as formulações.

As perspectivas para futuras pesquisas envolvem, a variação na concentração das amostras, pois a eficiência apresentada pelas formulações foi muito discreta. Além disso, a utilização de extratos aquosos deste vegetal e de outros vegetais por diferentes meios de extração, buscando a obtenção de novas formulações como inibidores de corrosão mais potentes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOLA, O.K; JAMES, A.O.; The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 661-664 (2011).

AMIN, M. A.; AHMED, M.A.; ARIDA, H.A.; KANDEMERLI, F.; SCARACAGLER, M.; ARSLAN, T.; BASARAM, M. A. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies. *Corrosion Science*, 53, 1895-1909 (2011).

AMORIM, A. P. O. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

AMORIM, A.P.O.; MENEGATTE, A. C. S.; ECHEVARRIA, A.; OLIVEIRA, M. C. C. Constituintes Químicos Isolados do Caule de *Talinum triangulare* (Portulacaceae), 30ª RASBQ (2006).

BADR, G. E. The role of some thiosemicarbazide derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. *Corrosion Science*, 51, 2529-2537 (2009).

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. *Química Nova*, 27, (3), 461-471 (2004).

CARVALHO, M. G.; Oliveira, M. C. C.; Amorim, A. P. O.; Junior, A. R. C.; *Resumos da 3ª Brazilian Conference on Natural Products*, Ouro Preto, Brasil, 2011. (fala das fioftinas)

CRUZ, F.J.; MAR, L.F.; XOMETL, O.O.; AGUILAR, M.A.; FLORES, E.A.; LOZADA, P.A. Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 61, 171-184 (2012).

D'ELIA, E.; TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SA, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRE, A. G. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 53, 2385-2392 (2011).

EL-ETRE, A. Y.; Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 578-583 (2007).

EKPE, U.J.; IBOK, U.J.; ITA, B.I. Inhibitory action of methyl and phenyl thiosemicarbazone derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 87-93, 1994.

FARIAS, R. F. Em *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Farias, R. F., ed.; Ed. Átomo: Campinas, 2009, cap. 8.

FASUYI, A.O. Bio-nutritional evaluations of three tropical leaf vegetables (*Telfairia occidentalis*, *Amaranthus cruentus* and *Talinum triangulare*) as sole dietary protein sources in rat assay. *Food Chemistry*, 103, 757-765 (2007).

FRENCH, F. A.; BLANZ Jr., E. J.; *Cancer Research*, 1965, 25, 1454;

FRENCH, F. A.; BLANZ, Jr. E.J.; *Journal of Medicinal Chemistry*, 9, 585, 1966.

GECE, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50, 2981-2992, 2008.

GENTIL, V. *Corrosão*; LTC: Rio de Janeiro, 2007, 5ª Ed.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B.; NACEUR, M.W. Embodying the chemical water treatment in green chemistry – A review. *Desalination*, 271, 1-10 (2011).

WANER, J.C.; CANNON, A.S.; DYE, K.M. Environmental impact assessment – A review. 24, 775-799 (2009).

GOULART, C. M. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

GOULART, C. M. ESTEVES-SOUZA, A. MARTINEZ-HUITLE, C. A. RODRIGUES, C. J. F. MACIEL, M. A. M. ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281-291 (2013).

HOLLAUER, E.; CARDOSO, S. P.; REIS, F. A.; MASSAPUST, C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A. S.; OLIVEIRA, T. S.; GOMES, J. A. C. P. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Química Nova*, 28, (5), 756-760 (2005).

JAYABALAKRISHNAN, C.; MANIMARAM, A. DNA-binding, catalytic oxidation, C-C coupling reactions and antibacterial activities of binuclear Ru(II) thiosemicarbazone complexes: Synthesis and spectral characterization. *Journal of Advanced Research*, 3, 233-243 (2012).

JUNIOR, J. D. I.; Crouch, S. R.; *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall, Inc, New Jersey, cap. 13, 1988.

LEE, J. D. Em *Química Inorgânica Não Tão Concisa*; Lee, J. D., ed.; Edgard Blucher Ltda: São Paulo, cap. 24, 2001.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, ANTÔNIO, C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, 26, (1), 123-129 (2003).

LI, X.; DENG, S.; FU, H.; Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175 (2012).

LIANG, D.; ZHOU, Q.; GONG, Y.; KUI, Z.; HUIHE, N.; LI, J.; WIE, J.; WIE, C.; ZHANG, J. Studies on the antioxidant and hepatoprotective activities of polysaccharides from *Talinum triangulare*. *Journal of Ethnopharmacology*, 136, 316-321, 2011.

LIM, T. Y.; Lim, Y. Y.; Yule, C. M. *Food Chemistry*, 114, 594, 2009.

OLIVEIRA, R. B.; SOUZA-FAGUNDES, E. M. ; SOARES, R. P. P.; ANDRADE, A. A.; KRETTLI, A. U.; ZANI, C. L. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 1983-1988, 2008.

OSTOVARI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S. R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of inhibition by henna and its constituents (Lawson, Galic acid, α -D-Glucose and Taninic acid. *Corrosion Science*, 51, 1935-1949 (2009).

POORNIMA, T.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. Effect of 4-(N,N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. *Corrosion Science*, 53 (11), 3688-3696 (2011).

REDDY, A.V.; RAMACHANDRAIAH, C.; KUMAR, J.R.; REDDY, J.; NARAYONNA, S. Devepopment of a highly sensitive extractive spectrophotometric method for the determination of nickel (II) from enviromental matrices using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone. *Journal of Enviromental Managemente*, 88, 729-736 (2008).

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science*, 52, 2341-2348, 2010.

SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT. A. TÜRKÖGLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 54, 251-259, 2012.

SERRAS, E. T.; FRAGATA, F.L. O impacto e as consequências da corrosão para sociedade. XXI CONBRASCORR, São Paulo – Brasil (2001).

SPINELLI, A.; SOUZA, F.S. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51, 642-649 (2009).

TENÓRIO, R. P.; GÓES, A. J. S.; LIMA, J. G.; FARIA, A. R.; ALVES, A. J.; AQUINO, T. M. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Química Nova*, 28 (6), 1030-1037 (2005).

YILDIRIM, A.; ÇETIN, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamida, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 50 (1), 155-165 (2008).

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Edusp: São Paulo, (2003).

7. ANEXOS

7.1 Espectros de RMN ¹H

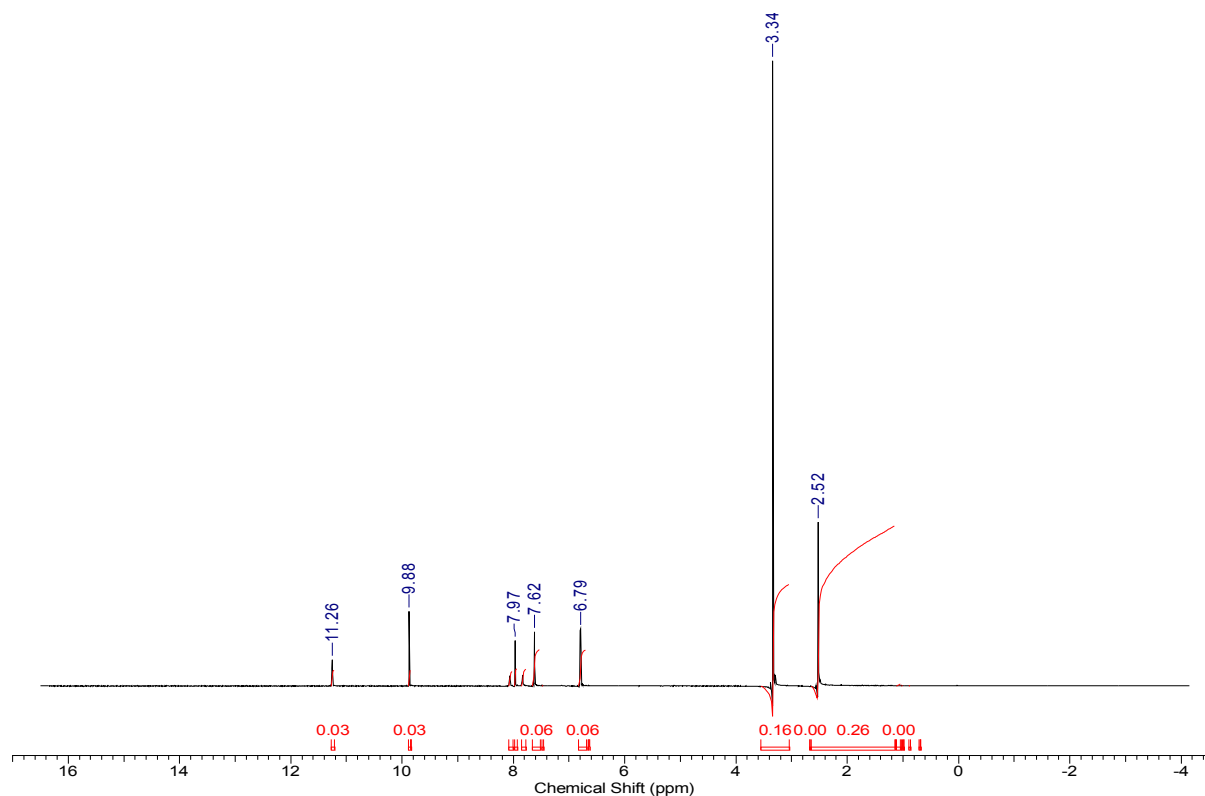
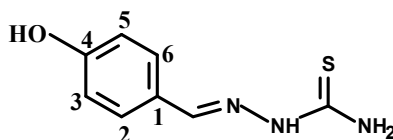


Figura 30: espectro de RMN ¹H da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-1) em DMSO-d₆.



4-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-1)

Tabela 14: Assinalamento dos dados de RMN ¹H de TIO-1.

	δ (ppm)	multiplicidade	Número de hidrogênios
NH	11,26	s	1
OH	9,88	s	1
CH=N	7,97	s	1
H-3 e H-5	6,79	d	2
H-2 e H-6	7,62	d	2

Obs.: Os sinais em 2,52 ppm e 3,34 ppm são referentes ao DMSO e a água, respectivamente.

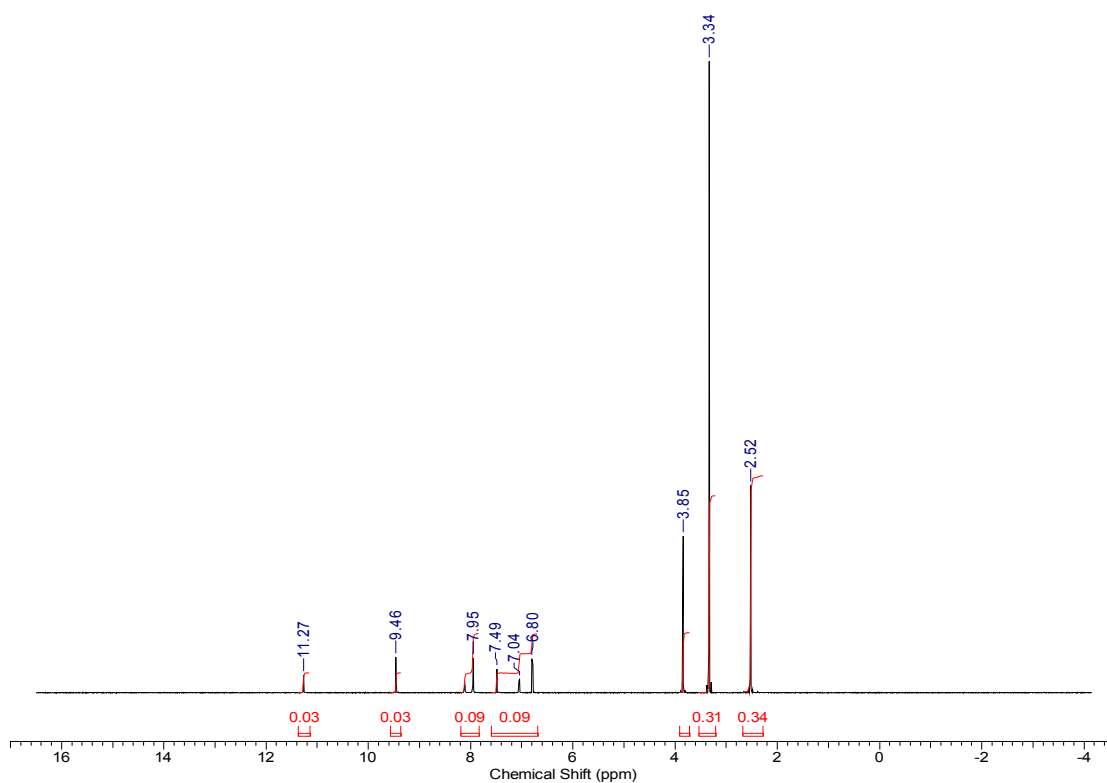
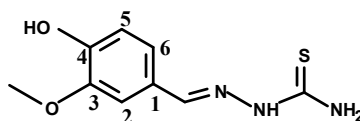


Figura 31: espectro de RMN ^1H da 4-hidroxi,3-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-2**) em DMSO-d6.



4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-2**).

Tabela 15: Assinalamento dos dados de RMN ^1H de TIO-2.

	δ (ppm)	multiplicidade	Número de hidrogênios
NH	11,27	s	1
OH	9,46	s	1
CH=N	7,95	s	1
H-6	7,49	d	1
H-2	7,04	s	1
H-5	6,80	d	1
OCH ₃	3,85	s	3

Obs.: Os sinais em 2,52 ppm e 3,34 ppm são referentes ao DMSO e a água, respectivamente.

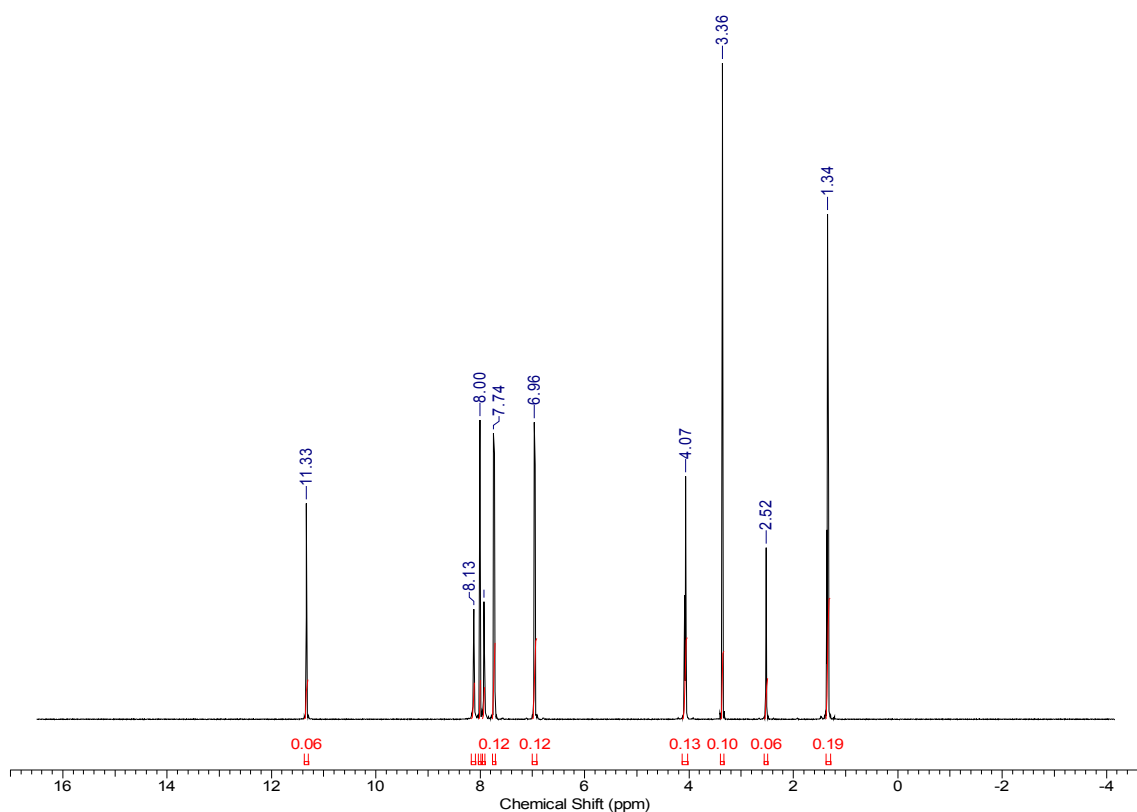
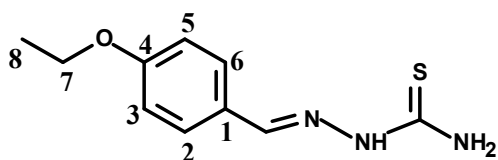
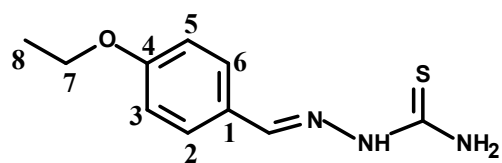


Figura 32: espectro de RMN ^1H da 4-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-3**) em DMSO- d_6 .



4-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-3**)

A partir da análise do espectro de RMN ^1H pode-se observar que no produto final tem mistura dos isômeros *cis* e *trans*, devido a presença dos sinais em 7,74 ppm e 8,00 ppm os quais são referentes ao H-2 e H-6. Os deslocamentos em 2,52 ppm e 3,36 ppm são referentes ao DMSO- d_6 e a água, respectivamente.



4-etoxybenzaldeído tiossemicarbazona (TIO-3)

Tabela 16: Assinalamento do espectro de RMN ¹H de TIO-3.

	δ (ppm)	multiplicidade	Número de hidrogênios
NH	11,33	s	1
CH=N	8,13	s	1
H-2 e H-6	7,74	d	1
H-3 e H-5	6,96	d	1
H-7	4,07	t	2
H-8	1,34	q	3

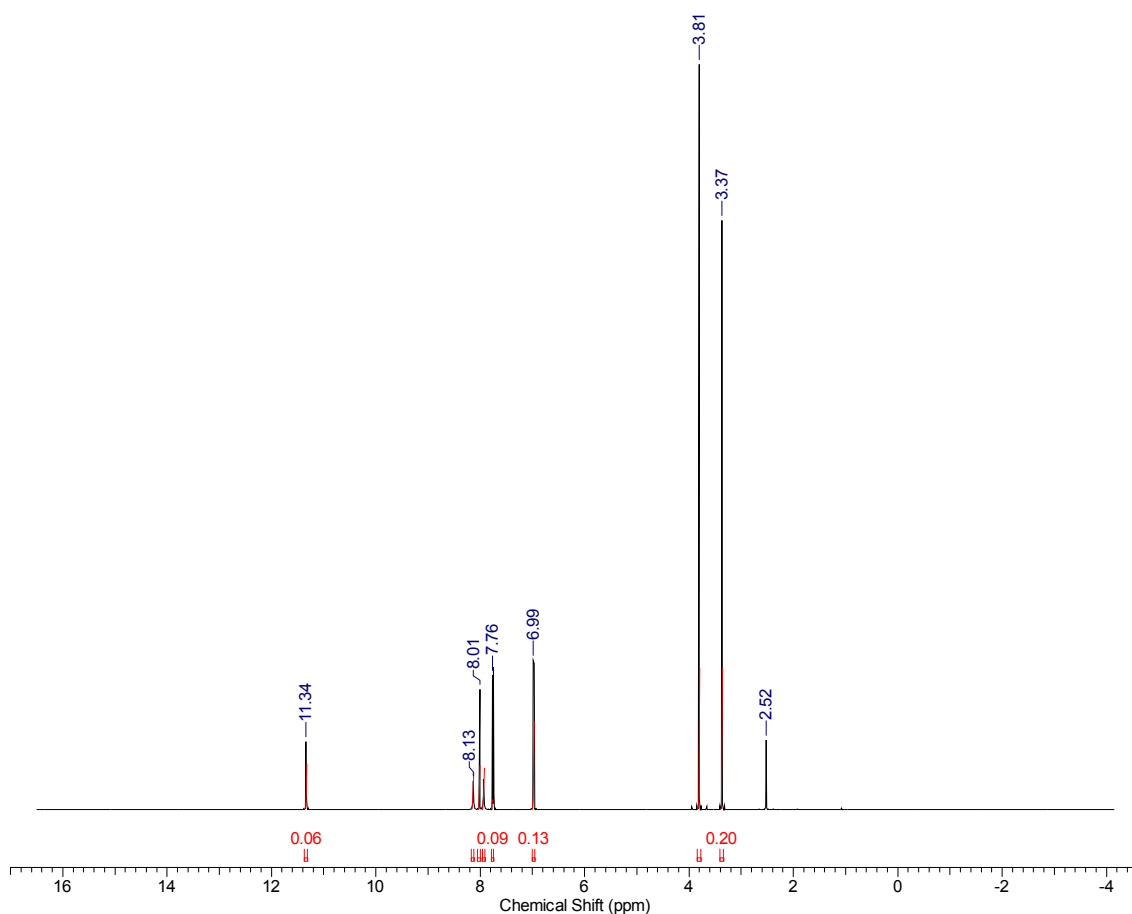
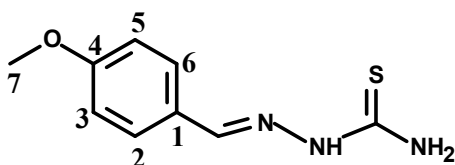
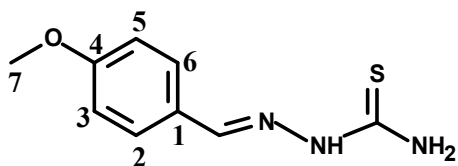


Figura 33: espectro de RMN ^1H da 4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-4**).



4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-4**)

A partir da análise do espectro de RMN ^1H pode-se observar que no produto final tem mistura dos isômeros *cis* e *trans*, devido a presença dos sinais em 7,76 ppm e 8,01 ppm, os quais são referentes aos H-2 e H-6. Os deslocamentos em 2,52 ppm e 3,37 ppm são referentes ao DMSO- d_6 e a água, respectivamente.



4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-4**)

Tabela 17: Assinalamento dados de RMN ^1H de TIO-4.

	δ (ppm)	multiplicidade	Número de hidrogênios
NH	11,34	s	1
CH=N	8,01	s	1
H-2 e H-6	7,76	d	1
H-3 e H-5	6,99	d	1
H-7	3,81	q	3