

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

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE DE (TIO)SEMICARBAZONAS E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E  
TEÓRICA DA ATIVIDADE ANTI-CORROSÃO**

**CARLA MARINS GOULART**

**2010**



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

**SÍNTESE DE (TIO)SEMICARBAZONAS E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E  
TEÓRICA DA ATIVIDADE ANTI-CORROSÃO**

**CARLA MARINS GOULART**

*Sob orientação da Professora*

Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

*e Co-Orientação da Professora*

Dra. Andressa Esteves-Souza

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

Seropédica, RJ

Outubro de 2010

540  
G694s  
T

Goulart, Carla Marins, 1985-  
Síntese de (Tio)semicarbazonas e  
avaliação experimental e teórica da  
atividade anti-corrosão / Carla Marins  
Goulart - 2010.  
125 f. : il.

Orientador: Áurea Echevarria Aznar  
Neves Lima.

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

Bibliografia: f. 78-82.

1. Química - Teses. 2. Inibidores  
químicos - Teses. 3. Corrosão e  
anticorrosivos - Teses. I. Lima, Áurea  
Echevarria Aznar Neves, 1950-. II.  
Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em  
Química. III. Título.

**Bibliotecário:** \_\_\_\_\_

**Data:** \_\_/\_\_/\_\_\_\_

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

**CARLA MARINS GOULART**

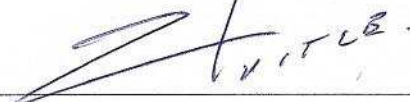
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para a obtenção de grau de **Mestre em Ciências**, Área de Concentração Química Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15/10/2010



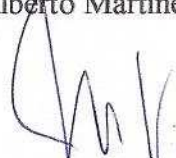
---

Prof. Dra. Aurea Echevarria (ICE-DEQUIM-UFRRJ)  
Orientadora e Presidente




---

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle (CCET-DQ-UFRN)



---

Prof. Dr. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes (COPPE-UFRJ)



---

Prof. Dr. Carlos Mauricio Rabello de Sant'Anna (ICE-DEQUIM-UFRRJ)

**À minha querida família:  
meus pais, Divaldo e Simone,  
e meus irmãos, Jhonatan e  
Luã, pelo incentivo e apoio.**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar em todos os momentos, me mostrando o caminho certo a ser percorrido. Sua presença é fundamental em minha vida.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado, me dando atenção e incentivo.

À Professora Aurea Echevarria, pela orientação, paciência, amizade e confiança dedicadas.

À Professora Andressa Esteves-Souza, pelos ensinamentos e pela paciência.

À Professora Rosane Nora, pelas excelentes aulas, pela atenção e amizade.

Aos professores da UFRN, Maria Aparecida Medeiros Maciel, Carlos Alberto Martinez Huitle, Tereza Neuma de Castro Dantas e Nedja Suely Fernandes, pela disponibilização dos laboratórios, e pelo auxílio durante os ensaios de Polarização Potenciodinâmica.

À todos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN, em especial ao Ciro, pela hospitalidade e pelo auxílio.

Ao meu querido namorado Luiz Felipe, pelo carinho, dedicação, amizade e paciência. Também por estar ao meu lado em todos os momentos, me ajudando a superar as dificuldades e comemorando comigo as minhas vitórias.

Aos meus sogros, Laura e José Carlos, pelo apoio e incentivo.

Aos meus amigos da UENF, Léo e Josi, cuja amizade e apoio permanecem até hoje.

Aos meus amigos da UFRRJ, Luíza e Wellington, pela amizade, carinho, paciência e pelas aventuras depois da aula.

À todos os colegas do Laboratório 29, pelo auxílio e pela paciência.

À coordenação do curso de Pós-Graduação e a todos os funcionários pelas inúmeras colaborações.

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: Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas. ....	29
Tabela 2: Rendimentos e pontos de fusão das semicarbazonas sintetizadas. ....	30
Tabela 3: Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído. ....	48
Tabela 4: Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do cinamaldeído. ....	49
Tabela 5: Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas de aldeídos heterocíclicos. ....	50
Tabela 6: Principais deslocamentos químicos de RMN de <sup>1</sup> H (DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) das tiossemicarbazonas e semicarbazonas. ....	51
Tabela 7: Deslocamentos químicos de RMN de <sup>13</sup> C (DMSO-d <sub>6</sub> , ppm) das tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído. ....	54
Tabela 8: Energia do HOMO e do LUMO dos compostos estudados e da di- <i>orto</i> -toliltiouréia. ....	58
Tabela 9: Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas. ....	60
Tabela 10: Polarizabilidade ( $\alpha$ ) e momento de dipolo ( $\mu$ ) calculados para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas e para a di- <i>orto</i> -toliltiouréia. ....	62
Tabela 11: Eficiência de inibição da formação do complexo Fe <sup>2+</sup> - <i>ferrozine</i> . ....	64
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença das tiossemicarbazonas <b>35</b> , <b>37</b> e <b>39</b> . ....	66
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença dos compostos <b>54</b> e <b>59</b> . ....	70
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença das semicarbazonas <b>58</b> , <b>60</b> e <b>61</b> . ....	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de um processo de corrosão química (MOURA, 2009). ....	3
Figura 2: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MOURA, 2009). ...	3
Figura 3: Tipos de interação entre o inibidor e a superfície metálica: (A) adsorção física e (B) adsorção química (NOOR, 2005).....	6
Figura 4: Arranjos estruturais de semicarbazonas e tiossemicarbazonas: (I) e (III) conformação sin e (II) conformação anti.....	9
Figura 5: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	9
Figura 6: Comprimentos de ligação (em Angstrom) de semicarbazonas e tiossemicarbazonas (CASAS <i>et al.</i> , 2000).....	10
Figura 7: Análise retrossintética para a obtenção das tiossemicarbazonas (TENÓRIO <i>et al.</i> , 2005).....	11
Figura 8: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003). ....	15
Figura 9: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo (WOLYNEC, 2003).....	16
Figura 10: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).....	16
Figura 11: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003). ....	18
Figura 12: Imagens do material metálico obtidas por MEV: (I) antes da imersão, (II) após imersão em solução 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 60 minutos, (III) após imersão na solução 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 60 minutos na presença de 20 e (IV) após imersão na solução 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> por 60 minutos na presença de 21 (HASANOV <i>et al.</i> , 2007).....	20
Figura 13: Estrutura do complexo Fe <sup>2+</sup> - ferrozine (adaptado de <a href="http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feFerr.html">www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feFerr.html</a> ).....	24
Figura 14: Mecanismo sugerido para a síntese das tiossemicarbazonas. ....	46
Figura 15: Mecanismo sugerido para a síntese das semicarbazonas. ....	47
Figura 16: Distribuição de densidade do HOMO da tiossemicarbazona <b>33</b> .....	61
Figura 17: Distribuição de densidade do HOMO da semicarbazona <b>41</b> . ....	61
Figura 18: Espectros de UV/ VIS na presença e na ausência da tiossemicarbazona <b>33</b> .....	64
Figura 19: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>35</b> .....	67



Figura 20: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>37</b> .....	67
Figura 21: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>39</b> .....	68
Figura 22: Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para as tiossemicarbazonas <b>35, 37 e 39</b> .....	69
Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>54</b> .....	71
Figura 24: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>59</b> .....	71
Figura 25: Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para a tiossemicarbazona <b>54</b> e para a semicarbazona <b>59</b> . .....	72
Figura 26: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>58</b> .....	74
Figura 27: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>60</b> .....	74
Figura 28: Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona <b>61</b> .....	75
Figura 29: Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para as semicarbazona <b>58, 60 e 61</b> .....	75
Figura 30: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras .....	76

## ÍNDICE DE ANEXOS

7.1 Espectro de IV do benzaldeído tiossemicarbazona (33).....	84
7.2 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do benzaldeído tiossemicarbazona (33).....	84
7.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do benzaldeído tiossemicarbazona (33).....	85
7.4 Espectro de IV do <i>p</i> -nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34).....	85
7.5 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34).....	86
7.6 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34).....	86
7.7 Espectro de IV do <i>p</i> -etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (35) .....	87
7.8 Espectro de IV do <i>p</i> -clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36) .....	87
7.9 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36) .....	88
7.10 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36) .....	88
7.11 Espectro de IV do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37).....	89
7.12 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37).....	89
7.13 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37).....	90
7.14 Espectro de IV do <i>p</i> -cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38).....	90
7.15 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38).....	91
7.16 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38).....	91
7.17 Espectro de IV do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39).....	92
7.18 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39).....	92
7.19 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39) .....	93
7.20 Espectro de IV do <i>p</i> -bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40).....	93
7.21 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40).....	94
7.22 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40).....	94
7.23 Espectro de IV do benzaldeído semicarbazona (41) .....	95
7.24 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do benzaldeído semicarbazona (41).....	95
7.25 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do benzaldeído semicarbazona (41) .....	96
7.26 Espectro de IV do <i>p</i> -nitrobenzaldeído semicarbazona (42).....	96
7.27 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -nitrobenzaldeído semicarbazona (42).....	97
7.28 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -nitrobenzaldeído semicarbazona (42).....	97
7.29 Espectro de IV do <i>p</i> -etoxibenzaldeído semicarbazona (43) .....	98
7.30 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -etoxibenzaldeído semicarbazona (43) .....	98

7.31 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -etoxibenzaldeído semicarbazona (43) .....	99
7.32 Espectro de IV do <i>p</i> -clorobenzaldeído semicarbazona (44) .....	99
7.33 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -clorobenzaldeído semicarbazona (44) .....	100
7.34 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -clorobenzaldeído semicarbazona (44) .....	100
7.35 Espectro de IV do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído semicarbazona (45) .....	101
7.36 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído semicarbazona (45) .....	101
7.37 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -hidroxibenzaldeído semicarbazona (45) .....	102
7.38 Espectro de IV do <i>p</i> -cianobenzaldeído semicarbazona (46) .....	102
7.39 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -cianobenzaldeído semicarbazona (46) .....	103
7.40 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -cianobenzaldeído semicarbazona (46) .....	103
7.41 Espectro de IV do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído semicarbazona (47) .....	104
7.42 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído semicarbazona (47) ...	104
7.43 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído semicarbazona (47) ..	105
7.44 Espectro de IV do <i>p</i> -bromobenzaldeído semicarbazona (48) .....	105
7.45 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>p</i> -bromobenzaldeído semicarbazona (48) .....	106
7.46 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>p</i> -bromobenzaldeído semicarbazona (48) .....	106
7.47 Espectro de IV do cinamaldeído tiossemicarbazona (49) .....	107
7.48 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do cinamaldeído tiossemicarbazona (49) .....	107
7.49 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do cinamaldeído tiossemicarbazona (49) .....	108
7.50 Espectro de IV do <i>o</i> -metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50) .....	108
7.51 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>o</i> -metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50) .....	109
7.52 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do <i>o</i> -metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50) .....	109
7.53 Espectro de IV do cinamaldeído semicarbazona (51) .....	110
7.54 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do cinamaldeído semicarbazona (51) .....	110
7.55 Espectro de IV do <i>o</i> -metoxicinamaldeído semicarbazona (52) .....	111
7.56 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do <i>o</i> -metoxicinamaldeído semicarbazona (52) .....	111
7.57 Espectro de IV do indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53) .....	112
7.58 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53) .....	112
7.59 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53) .....	113
7.60 Espectro de IV do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54) .....	113
7.61 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54) .....	114
7.62 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54) .....	114
7.63 Espectro de IV do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55) .....	115

7.64	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55).....	115
7.65	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55).....	116
7.66	Espectro de IV do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56) .....	116
7.67	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56).....	117
7.68	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56) .....	117
7.69	Espectro de IV do tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57) .....	118
7.70	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57) .....	118
7.71	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57) .....	119
7.72	Espectro de IV do indol-2-carboxaldeído semicarbazona (58) .....	119
7.73	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do indol-2-carboxaldeído semicarbazona (58) .....	120
7.74	Espectro de IV do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59).....	120
7.75	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59).....	121
7.76	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59).....	121
7.77	Espectro de IV do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60).....	122
7.78	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60).....	122
7.79	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60).....	123
7.80	Espectro de IV do furfural-2-carboxaldeído semicarbazona (61) .....	123
7.81	Espectro de IV do tiofeno-2-carboxaldeído semicarbazona (62) .....	124
7.82	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do tiofeno-2-carboxaldeído semicarbazona (62) .....	124
7.83	Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do tiofeno-2-carboxaldeído semicarbazona (62) .....	125

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
AM1	Austin Model 1
$b_a$	coeficiente anódico de Tafel
$b_c$	coeficiente catódico de Tafel
CE	contra-eletrodo
d	duplete
DMSO	Dimetilsulfóxido
$E$	potencial de eletrodo
$E_{\text{corr}}$	potencial de corrosão
$EI$	Eficiência de inibição
ER	eletrodo de referência
ET	eletrodo de trabalho
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia
$I$	corrente
$i$	densidade de corrente
$i_a$	densidade de corrente anódica
$i_c$	densidade de corrente catódica
$i_{\text{corr}}$	densidade de corrente de corrosão
IV	Infravermelho
LUMO	orbital molecular desocupado de mais baixa energia
m	multipleto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$mmpy$	milímetros de penetração por ano
mV/década	milivoltz por década
nm	nanômetro
OMs	orbitais moleculares
PIB	Produto interno bruto
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
$R_p$	resistência a polarização
s	simpleto
t	tripleto

TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
v/v	porcentagem volume por volume
$\alpha$	polarizabilidade
$\mu$	momento de dipolo
$\delta$	deslocamento químico
$\nu$	estiramento

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>1.1 Corrosão</b> .....	2
<b>1.2 Inibidores orgânicos de corrosão</b> .....	4
1.2.1 Características gerais .....	4
1.2.2 Mecanismos de adsorção .....	5
1.2.3 Relação entre estrutura e atividade anti-corrosão .....	6
<b>1.3 Semicarbazonas e tiossemicarbazonas</b> .....	8
1.3.1 Aspectos estruturais .....	8
1.3.2 Rotas Sintéticas .....	11
1.3.3 Atividade anti-corrosiva .....	11
<b>1.4 Técnicas de Avaliação da Atividade Anti-corrosiva</b> .....	13
1.4.1 Perda de Massa .....	13
1.4.2 Determinação do Potencial de Corrosão .....	14
1.4.3 Polarização Potenciodinâmica .....	15
1.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	17
1.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	18
1.4.6 Modelagem Molecular .....	21
1.4.7 Atividade Quelante .....	23
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	25
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	27
<b>3.1 Materiais</b> .....	27
3.1.1 Equipamentos .....	27
3.1.2 Reagentes e solventes .....	27
<b>3.2 Metodologia</b> .....	28
3.2.1 Síntese .....	28
3.2.2 Modelagem Molecular .....	30
3.2.3 Determinação da atividade quelante .....	31
3.2.4 Polarização Potenciodinâmica .....	31
<b>3.3 Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados</b> .....	33
3.3.1 Tiossemicarbazonas <b>33-40</b> e semicarbazonas <b>41-48</b> .....	33

3.3.2 Tiossemicarbazonas <b>49-50</b> e semicarbazonas <b>51-52</b> .....	39
3.3.3 Tiossemicarbazonas <b>53-58</b> e semicarbazonas <b>59-64</b> .....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1 Síntese</b> .....	<b>45</b>
4.1.1 Tiossemicarbazonas .....	45
4.1.2 Semicarbazonas .....	46
<b>4.2 Análise Espectroscópica</b> .....	<b>47</b>
4.2.1. Infravermelho.....	47
4.2.2. RMN de <sup>1</sup> H .....	50
4.2.3 RMN de <sup>13</sup> C .....	53
<b>4.3 Modelagem Molecular</b> .....	<b>56</b>
4.3.1 Correlação entre os níveis de energia dos OMs e a eficiência de inibição .....	57
4.3.2 Correlação entre densidade eletrônica e eficiência de inibição .....	59
4.3.3 Influência do momento de dipolo e da polarizabilidade.....	62
<b>4.4 Atividade Quelante</b> .....	<b>63</b>
<b>4.5 Polarização Potenciodinâmica</b> .....	<b>65</b>
4.5.1. Parte 1: avaliação dos compostos <b>35, 37 e 39</b> .....	66
4.5.2. Parte 2: avaliação dos compostos <b>54 e 59</b> .....	69
4.5.3. Parte 3: avaliação dos compostos <b>58, 60 e 61</b> .....	72
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>77</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>78</b>
<b>7 ANEXOS</b> .....	<b>83</b>



## RESUMO

Nesta Dissertação foram sintetizados 30 compostos, sendo 15 pertencentes à classe das semicarbazonas e os outros 15 pertencentes à classe das tiossemicarbazonas, com o objetivo de avaliar a eficiência dos mesmos como inibidores de corrosão. Os compostos foram previamente analisados por Modelagem Molecular, obtendo-se informações a respeito de propriedades estruturais que afetam a eficiência de inibição. Todos os compostos foram obtidos com grau de pureza satisfatório e com bons rendimentos, variando entre 44 e 96% (semicarbazonas) e 53 e 95% (tiossemicarbazonas). Todos os compostos foram caracterizados por Infravermelho e, a maioria foi caracterizada também por RMN de  $^1\text{H}$  e/ou  $^{13}\text{C}$ .

Dezessete compostos, sendo 10 tiossemicarbazonas e 7 semicarbazonas, foram testados através do ensaio espectrofotométrico com *ferrozine*, para avaliação do potencial quelante. Os resultados obtidos mostraram que todos os compostos podem atuar como inibidores de corrosão, visto que todos competiram com o *ferrozine* pela complexação do íon  $\text{Fe}^{2+}$ .

Oito compostos foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 0,5% HCl. Para tal avaliação foi utilizada a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica. Os resultados mostraram excelentes percentuais de inibição da corrosão, alcançando o índice de 96,4 % de eficiência na maior concentração, obtida para o composto *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona.

Todas as metodologias de avaliação utilizadas (Modelagem Molecular, potencial quelante e Polarização Potenciodinâmica) indicaram as tiossemicarbazonas como inibidores de corrosão mais potentes, em comparação com as semicarbazonas de estrutura análoga. Os resultados experimentais, em todos os casos, confirmaram os resultados teóricos previamente obtidos.

**Palavras-chave:** inibidores orgânicos de corrosão, tiossemicarbazonas, semicarbazonas, atividade anti-corrosão, Modelagem Molecular, Polarização Potenciodinâmica.

## ABSTRACT

In this dissertation 30 compounds were synthesized, 15 of them belonging to the class of semicarbazones and 15 others belonging to the class of thiosemicarbazones, in order to assess their efficiency as corrosion inhibitors. Previously, the compounds were analyzed by Molecular Modeling, yielding information about structural properties that affect the efficiency of inhibition. All compounds were obtained with satisfactory purity and good yields, ranging between 44 and 96% (semicarbazones) and 53 and 95% (thiosemicarbazones). All compounds were characterized by IR, and most were also characterized by  $^1\text{H}$  and/or  $^{13}\text{C}$  NMR.

Seventeen compounds, 10 thiosemicarbazones and 7 semicarbazones, were tested by spectrophotometric assay with *ferrozine* to assess their potential chelation. The results showed that all compounds can act as corrosion inhibitors, since all competed with *ferrozine* for complexation of  $\text{Fe}^{2+}$  ion.

Eight compounds were tested against the corrosion of carbon steel AISI 1020 in 0.5% HCl solution. For this assessment the electrochemical technique Potentiodynamic Polarization was used. The results showed excellent percentages of corrosion inhibition, reaching a rate of 96.4% efficiency at the highest concentration, obtained for the compound *p*-hydroxy-*m*-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone.

All assessment methodologies used (Molecular Modeling, potential chelating and Potentiodynamic Polarization) indicated the thiosemicarbazones as corrosion inhibitors more potent in comparison with the similar structure of semicarbazones. The experimental results, in all cases, confirmed the theoretical results previously obtained.

**Key words:** organic corrosion inhibitors, thiosemicarbazones, semicarbazones, anti-corrosion activity, Molecular Modeling, Potentiodynamic Polarization.

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos o setor industrial vem contabilizando grandes prejuízos causados pela corrosão. O custo gerado pelos processos corrosivos atinge, mesmo que indiretamente, grande parcela da população. Estima-se em 3,5% do PIB (produto interno bruto) o custo anual gerado pela corrosão nos países industrializados (GENTIL, 2007). Além dos prejuízos financeiros, a corrosão pode gerar acidentes, por falta de segurança nos equipamentos.

Estruturas metálicas de aplicação industrial geralmente são expostas a meios que facilitam os processos corrosivos, como por exemplo, a água do mar e o solo. Desta forma, a corrosão destes materiais é uma preocupação para a indústria, sendo de fundamental importância o desenvolvimento de métodos que proporcionem a proteção contra a corrosão.

Corrosão é uma palavra derivada do termo em latim, *corrodere*. Foi traduzida para o inglês como *corrosion*, e depois trazida para a língua portuguesa como corrosão.

Define-se corrosão como “a deterioração espontânea de um material, metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos” (ROSSI *et al.*, 2007). Os materiais metálicos têm suas propriedades físicas e químicas modificadas pelos processos reacionais que geram a corrosão, afetando, conseqüentemente, sua estrutura, durabilidade e desempenho. Uma das conseqüências é o aumento da rugosidade na superfície do casco das embarcações, aumentando o consumo de combustíveis utilizados para o deslocamento destas (ROSSI *et al.*, 2007).

O conhecimento e a caracterização dos diferentes meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas que provocam a deterioração dos materiais são de fundamental importância para que se possam desenvolver métodos cada vez mais eficazes de combate à corrosão. A escolha do método mais adequado depende essencialmente da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). O custo e o tempo necessários para o emprego do método também devem ser considerados. Atualmente, diversas técnicas de proteção têm sido utilizadas, como os revestimentos, a proteção catódica e anódica e os inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo assim a possibilidade de haver corrosão.

Uma alternativa que tem se mostrado promissora para prevenir a corrosão é o uso de inibidores orgânicos. Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons do composto orgânico inibidor para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada durante o processo de adsorção química. Deste modo, o metal atua como um eletrófilo, enquanto os centros nucleofílicos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons disponíveis para serem compartilhados (FANG & LI, 2002).

A eficiência dos inibidores orgânicos de corrosão é relacionada à presença de funções polares, com átomos de enxofre, oxigênio ou nitrogênio na molécula, compostos heterocíclicos e elétrons  $\pi$ . A função polar é normalmente considerada o centro de quelação no processo de adsorção química (SOUZA & SPINELLI, 2009).

Diversas técnicas de avaliação da atividade anti-corrosiva têm sido utilizadas para estudo destes inibidores. Os resultados das técnicas, em geral, apontam o uso de inibidores como um método eficaz de combate à corrosão.

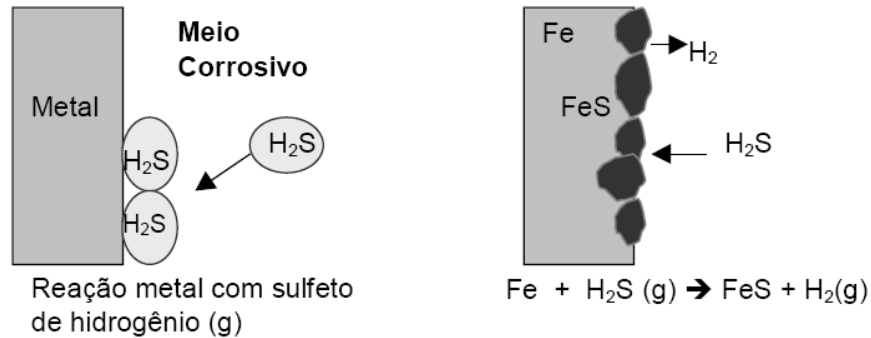
## 1.1 Corrosão

A corrosão é um processo resultante da ação química do meio ambiente sobre um determinado material, causando sua deterioração. Pode ocorrer em metais, no concreto, em polímeros orgânicos, entre outros materiais. Não há um único metal que não esteja sujeito a corrosão. Até mesmo os metais nobres são danificados por este fenômeno. Basta haver, simplesmente, um meio corrosivo específico para isso. Um exemplo é o caso do ouro e da platina, que são corroídos na mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (GENTIL, 2007).

Os principais meios corrosivos são a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos. De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ocorrer diferentes mecanismos para os processos corrosivos. O conhecimento destes mecanismos é um pré-requisito para um controle efetivo das reações envolvidas no processo de corrosão. Os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico.

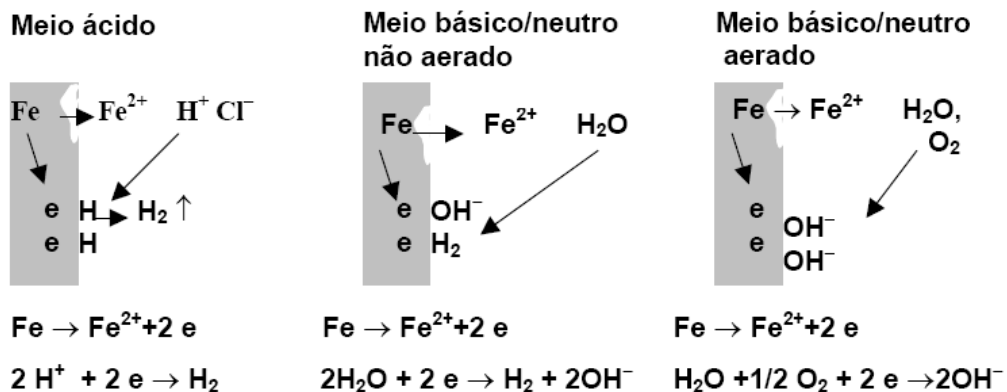
A corrosão química decorre do ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No caso de um metal ou liga, o processo consiste em uma reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica. A **Figura 1** mostra o exemplo de uma placa de ferro reagindo com sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do

gás (H<sub>2</sub>S) na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS) (MOURA, 2009).



**Figura 1:** Exemplo de um processo de corrosão química (MOURA, 2009).

A corrosão eletroquímica está associada a processos de deterioração causados pela ação de eletrólitos sobre o metal. Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo, etc. Estes eletrólitos, em contato com o metal, promovem a ocorrência de reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), simultaneamente, gerando, como resultado final, a deterioração do metal. A **Figura 2** ilustra o mecanismo eletroquímico de corrosão em diferentes meios, bem como mostra as reações anódicas (oxidação do ferro) e catódicas envolvidas em cada processo.



**Figura 2:** Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MOURA, 2009).

A corrosão eletroquímica é a que mais prejudica o setor industrial, sendo a indústria petrolífera uma das mais afetadas. As etapas de extração de óleo e gás, transporte,

operações de refino e estocagem dos produtos finais são diretamente prejudicadas. Na etapa de extração, por exemplo, ocorre o processo de acidificação de matriz, para que os minerais presentes na formação rochosa sejam parcialmente dissolvidos, aumentando ou recuperando a permeabilidade da estrutura. As soluções ácidas utilizadas são geralmente de ácido clorídrico ou uma mistura de ácido clorídrico/fluorídrico (CARDOSO *et al.*, 2005). Tais soluções promovem o desgaste prematuro do revestimento de produção pelo ataque do ácido (SOUZA *et al.*, 2009).

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir 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. Tais inibidores podem atuar reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos), reprimindo reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (GENTIL, 2007).

Os inibidores mais eficazes para proteger materiais metálicos em meios ácidos são os inibidores de adsorção, que se adsorvem nas regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o (CARDOSO *et al.*, 2005). Dentro desta classe, os inibidores orgânicos de corrosão têm ganhado destaque. Estes inibidores, quando adsorvidos na superfície do metal, podem formar um filme fino uniforme, que impede o ataque da corrosão e gera uma barreira ao ambiente corrosivo (AVCI, 2008).

## **1.2 Inibidores orgânicos de corrosão**

### **1.2.1 Características gerais**

A necessidade de reduzir os processos corrosivos de materiais metálicos faz com que muita atenção seja dada ao estudo de compostos orgânicos inibidores de corrosão (HOSSAIN & ALMARSHAD, 2006). Estes inibidores são substâncias capazes de formar películas sobre as regiões catódicas e/ou anódicas da superfície metálica, interferindo no processo eletroquímico. Neste grupo estão incluídas substâncias que apresentam, na estrutura, grupos fortemente polares, contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, além de elétrons  $\pi$  (LEBRINI, 2007).

Na escolha do inibidor de corrosão mais adequado alguns fatores devem ser levados em consideração, como a relação custo-benefício, a toxidez do composto e a eficiência.

A relação custo-benefício tem que ser favorável, ou seja, o inibidor tem que ser de fácil síntese, barato e potente, para que o uso desta técnica se torne economicamente viável. O grande desafio dos pesquisadores tem sido a obtenção de inibidores potentes que não sejam tóxicos aos seres vivos e ao meio ambiente. Tais inibidores são considerados ecologicamente corretos. Alguns exemplos serão citados a seguir.

Rocha e colaboradores, em 2010, estudaram o efeito dos extratos aquosos de cascas de manga, laranja, maracujá e caju como inibidores de corrosão de aço carbono em solução 1M HCl. As cascas destas frutas, que normalmente são desperdiçadas, são ricas em compostos fenólicos. Tais compostos se adsorvem na superfície metálica inibindo os processos corrosivos. Os resultados obtidos mostraram valores elevados de eficiência para todos os extratos analisados.

Também em 2010, Zhao e colaboradores estudaram a eficiência do extrato aquoso de guimbas de cigarro como inibidor da corrosão de aço em soluções de HCl. Guimbas de cigarro, que geralmente contribuem para a poluição de locais públicos, apresentam em sua composição, uma série de compostos contendo átomos de nitrogênio e/ou oxigênio na estrutura, que podem atuar inibindo os processos corrosivos. Os resultados obtidos, em todas as técnicas de avaliação utilizadas, indicaram o extrato aquoso de guimbas de cigarro como um eficiente inibidor da corrosão de aço em soluções de HCl, visto os altos valores de eficiência exibidos.

A eficiência é um dos fatores mais relevantes na escolha do inibidor. Existem alguns aspectos que afetam diretamente a eficiência, como a estrutura do composto orgânico inibidor, a solubilidade, e sua concentração no meio corrosivo. Em geral, quanto maior a solubilidade e a concentração do composto no meio corrosivo, maior a eficiência.

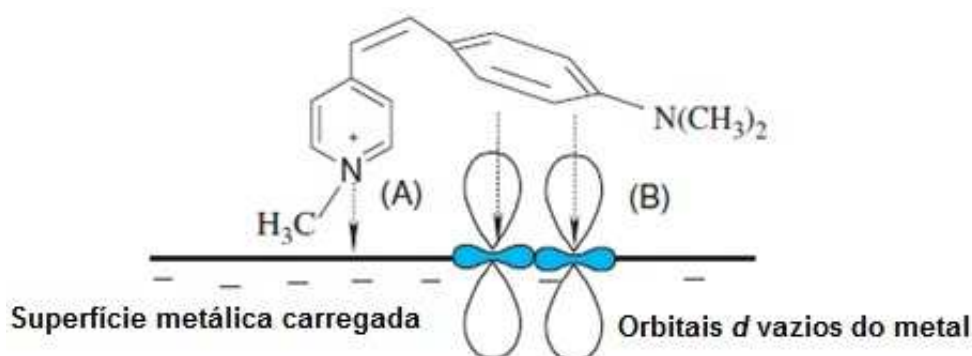
A eficiência de um composto orgânico como inibidor depende essencialmente da sua capacidade de ser adsorvido na superfície metálica (SHUKLA & QURASHI, 2009). O processo de adsorção pode ocorrer através de dois mecanismos distintos. Tais mecanismos são descritos a seguir.

### **1.2.2 Mecanismos de adsorção**

No mecanismo de adsorção física (**Figura 3, A**) ocorre uma interação eletrostática entre o centro positivamente carregado da molécula e a superfície metálica negativamente carregada, fazendo com que a molécula seja adsorvida na superfície. No exemplo mostrado

por Noor (2005), o composto estudado está na forma de sal, sendo possível assim que haja uma interação eletrostática entre o átomo de nitrogênio positivamente carregado e a superfície do metal negativamente carregada.

O mecanismo de adsorção química (**Figura 3, B**) envolve a doação de elétrons livres do composto inibidor a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada entre metal e inibidor, promovendo assim a adsorção na superfície metálica (NOOR, 2005).



**Figura 3:** Tipos de interação entre o inibidor e a superfície metálica: (A) adsorção física e (B) adsorção química (NOOR, 2005).

### 1.2.3 Relação entre estrutura e atividade anti-corrosão

Como já foi relatado, algumas características estruturais influenciam a eficiência de um composto orgânico como inibidor. A densidade eletrônica no centro de quelação é um fator primordial, visto que é esta região que está diretamente envolvida no processo de adsorção química. Quanto maior a densidade eletrônica no centro, mais fortemente ele se adsorverá na superfície metálica.

As energias dos orbitais moleculares de fronteira, HOMO (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) também influenciam no potencial de inibição. Quanto mais alta a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal, promovendo a adsorção química. Assim, em geral, quanto menor for a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior será o potencial de inibição (OBOT & OBI-EGBEDI, 2010).

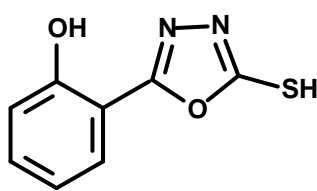


Outra propriedade relevante é o momento de dipolo. Quanto maior o momento de dipolo, maior a eficiência de inibição (STOYANOVA *et al.*, 2002).

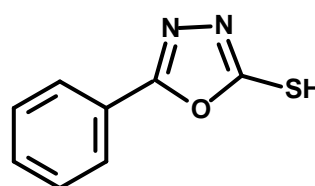
Muitos inibidores de corrosão orgânicos têm sido estudados e avaliados, mostrando as diferenças estruturais que proporcionam uma melhor eficiência na inibição da corrosão.

Fang e Li, em 2002, realizaram estudos químico-quânticos para derivados de amidas e tioamidas, com o objetivo de verificar a relação entre a estrutura molecular e a eficiência na inibição de corrosão. Os resultados obtidos comprovaram que existe uma forte relação entre os níveis de energia do HOMO e LUMO, e a eficiência de inibição. A substituição do grupo carbonila pelo grupo tiocarbamoíla, faz com que o centro de quelação passe do nitrogênio para o enxofre, nas moléculas de tioamida, gerando um aumento do nível do HOMO. Este aumento de energia do HOMO facilita a transferência dos elétrons livres da molécula para o metal, aumentando a atividade anticorrosão.

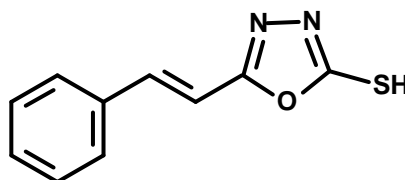
Também em 2002, Quraishi e Sardar sintetizaram os oxadiazóis aromáticos 2-hidroxifenil-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazol (**1**), 2-fenil-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazol (**2**) e 2-cinamoil-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazol (**3**), para verificar a eficiência destes na inibição da corrosão do aço em soluções ácidas. Os autores observaram que dos três compostos sintetizados, o composto **3** obteve os melhores resultados na inibição da corrosão. Tal fato foi explicado pela presença do grupo  $-C=C-$  em conjugação com o anel aromático presente neste composto. A deslocalização dos elétrons  $\pi$  favorece a adsorção da molécula na superfície do metal, facilitando a inibição da corrosão.



1



2



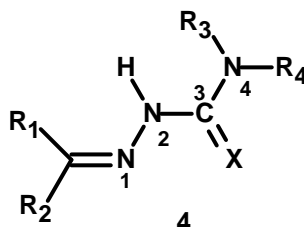
3

Em 2007, Kandemirli e Sagdinc estudaram a relação entre os resultados de cálculos químico-quânticos e a eficiência experimental de derivados de amidas e tioamidas, além de tiosemicarbazonas como inibidores de corrosão. Os autores concluíram que a síntese de excelentes inibidores de corrosão pode ser obtida através do controle de todas as propriedades eletrônicas de um seletivo grupo de moléculas.

### 1.3 Semicarbazonas e tiosemicarbazonas

#### 1.3.1 Aspectos estruturais

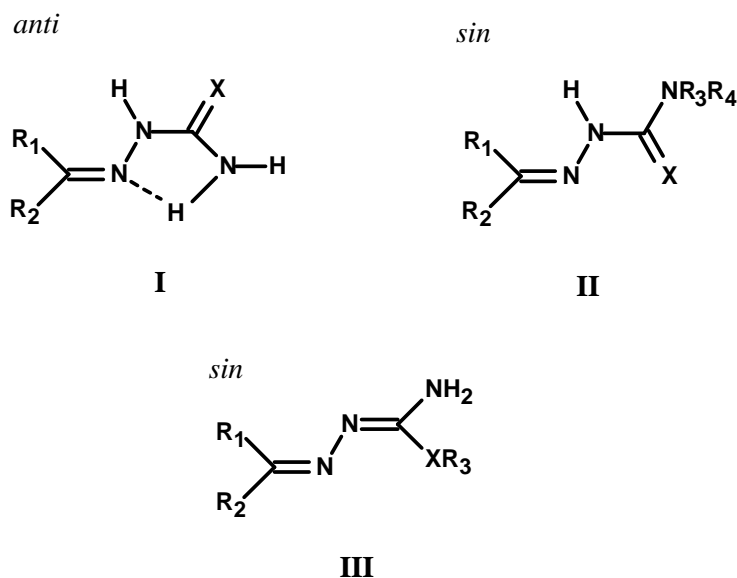
Semicarbazonas e tiosemicarbazonas são classes de compostos que apresentam uma extensa gama de aplicações, destacando-se como agentes antitumorais, antivirais, antifúngicos, antibacterianos e antimaláricos (BERALDO, 2004), além de serem eficientes inibidores da corrosão de metais. A versatilidade destes compostos é atribuída a diversas propriedades estruturais apresentadas pelos mesmos. A numeração dos átomos segundo a IUPAC (TENÓRIO, 2005) é mostrada na estrutura genérica **4**.



X = O (semicarbazonas), X = S (tiosemicarbazonas); R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = H, grupos alquila ou arila

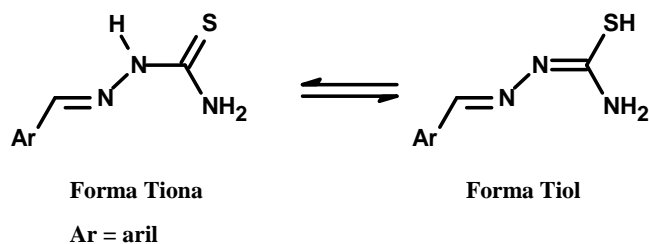
Pesquisas realizadas por Casas e colaboradores (2000) mostraram que semicarbazonas e tiosemicarbazonas não substituídas no N-4 apresentam a estrutura básica, C=N—NH—CX—NH<sub>2</sub>, aproximadamente planar, com o átomo X (O, S) em posição *anti* ao nitrogênio do grupo azometino (C=N). Fatores eletrônicos e estéricos contribuem para este arranjo. Entretanto, possivelmente o fator mais importante é que o átomo X, em posição *anti*, possibilita a ocorrência de ligação de hidrogênio intramolecular entre o nitrogênio do grupo azometino e os hidrogênios da tioamida, como mostra a **Figura 4 (I)**. Este arranjo muda significativamente se forem adicionados grupos substituintes na posição N-4, favorecendo a conformação *sin* entre o átomo de nitrogênio do grupo azometino e o

átomo X (**Figura 4, II**). Tiossemicarbazonas substituídas com grupos alquila no átomo de enxofre, adotam a conformação *sin* (**Figura 4, III**).



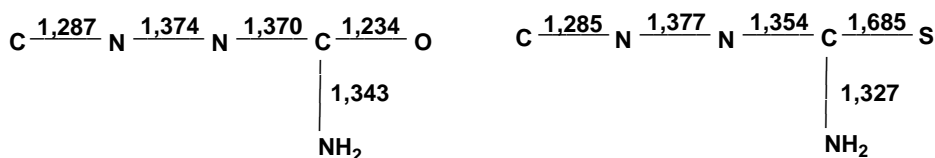
**Figura 4:** Arranjos estruturais de semicarbazonas e tiossemicarbazonas: (I) e (III) conformação *sin* e (II) conformação *anti*.

Tiossemicarbazonas são sistemas com extensa deslocalização eletrônica, principalmente quando há grupos aromáticos ligados ao carbono do grupo azometino (CASAS *et al.*, 2000). Devido a esta grande deslocalização, compostos desta classe podem coexistir nas formas tiona ou tiol, em equilíbrio tautomérico (TENÓRIO *et al.*, 2005), como mostra a **Figura 5**.



**Figura 5:** Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (TENÓRIO *et al.*, 2005).

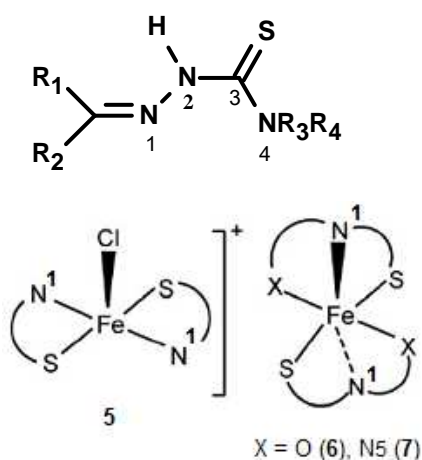
Outro aspecto estrutural que afeta a deslocalização eletrônica é comprimento de ligação. A **Figura 6** mostra os comprimentos de ligação das semicarbazonas e das tiossemicarbazonas.



**Figura 6:** Comprimentos de ligação (em Angstrom) de semicarbazonas e tiossemicarbazonas (CASAS et al., 2000).

O comprimento da ligação C=O é igual à média observada para as amidas e o comprimento da ligação C=S é semelhante ao observado para as tiouréias. A substituição de O por S praticamente não afeta os comprimentos das ligações N–N e C=N, mas altera significativamente os comprimentos das ligações na porção –NH–CX–NH<sub>2</sub> (CASAS, *et al.*, 2000).

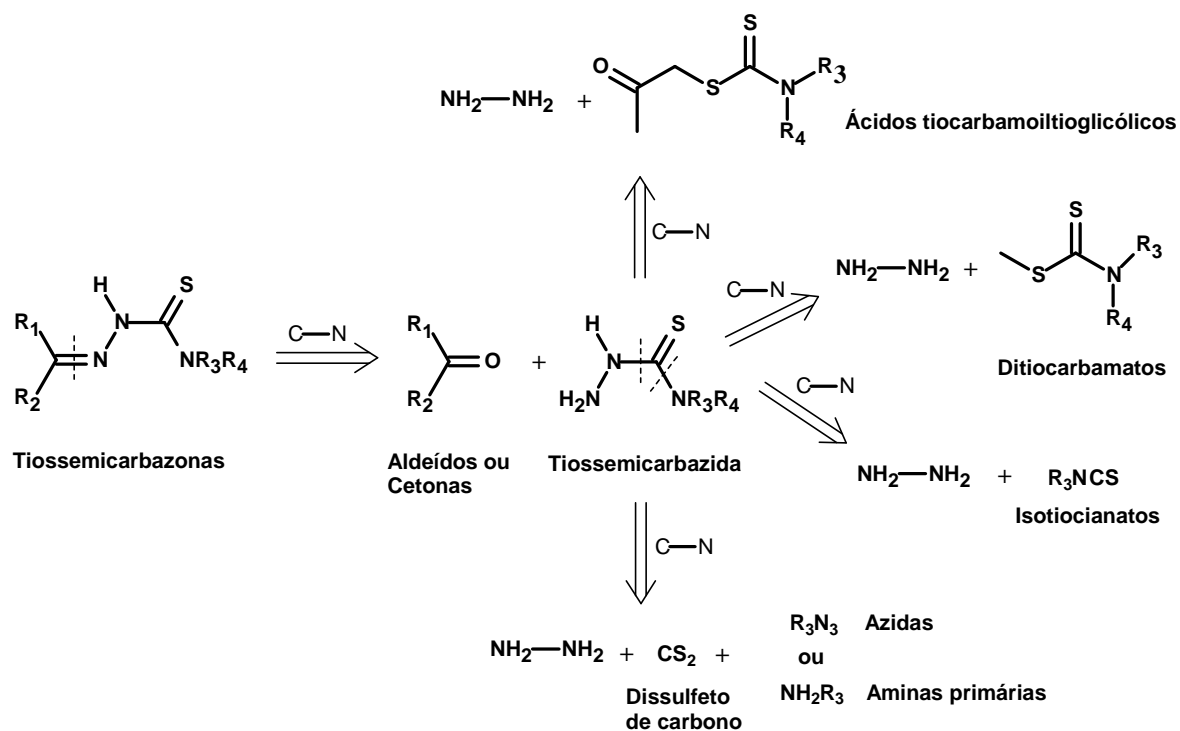
Outra característica das semicarbazonas e das tiossemicarbazonas é a capacidade quelante destas classes de compostos (BERALDO, 2004). Complexos de vários metais com semicarbazonas e tiossemicarbazonas já foram sintetizados e caracterizados. Lobana e colaboradores (2009) estudaram uma série de complexos envolvendo diferentes metais e tiossemicarbazonas. Os complexos contendo Fe(II) apresentaram estruturas de geometria piramidal quadrada (**5**) e octaédrica (**6**, **7**), como é mostrado nas estruturas abaixo.



Composto	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
5	Me	Me	H	H
6		H	H	H
7		H	H	H

### 1.3.2 Rotas Sintéticas

A síntese de semicarbazonas e tiossemicarbazonas tem sido muito explorada e descrita na literatura. Uma das rotas sintéticas mais simples envolve a reação direta entre aldeídos ou cetonas com a semi ou tiossemicarbazida (OLIVEIRA *et al.*, 2008). Outra rota para a obtenção de tiossemicarbazonas envolve inicialmente a preparação das tiossemicarbazidas, utilizando hidrazina ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ ) e diferentes reagentes (ácido tiocarbamoiltioglicólico, ditiocarbamatos, isotiocianatos e dissulfeto de carbono com derivados de amina), seguida da condensação com o derivado carbonilado específico (TENÓRIO *et al.*, 2005). A **Figura 7** mostra a análise retrossintética para a obtenção das tiossemicarbazonas.

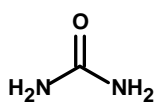


**Figura 7:** Análise retrossintética para a obtenção das tiossemicarbazonas (TENÓRIO *et al.*, 2005).

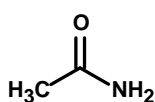
### 1.3.3 Atividade anti-corrosiva

Nas últimas décadas, a eficiência de tio e semicarbazonas como inibidores orgânicos de corrosão tem sido amplamente estudada. A correlação entre eficiência de inibição da corrosão e a estrutura molecular destes compostos tem ganhado destaque.

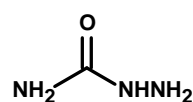
Em 1999, Ebenso e colaboradores estudaram o efeito da estrutura molecular de amidas e tiossemicarbazonas na eficiência de inibição da corrosão de aço em solução ácida (0,05 M HCl). Onze compostos foram sintetizados, testados e comparados, mostrando as diferenças estruturais que proporcionam uma maior atividade anti-corrosiva. Os compostos estudados, cujas estruturas são mostradas abaixo, foram: uréia (8), acetamida (9), semicarbazida (10), tiouréia (11), tioacetamida (12), tiossemicarbazida (13), 4-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (14), 2-acetilpiridin-(4-metil) tiossemicarbazona (15), 2-acetil-(4-fenil) tiossemicarbazona (16), benzoil tiossemicarbazona (17) e benzoin tiossemicarbazona (18). Os resultados obtidos mostraram que todos os compostos são eficientes inibidores de corrosão, destacando-se os que apresentam enxofre na estrutura.



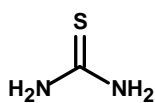
8



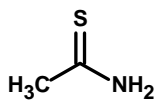
9



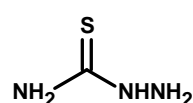
10



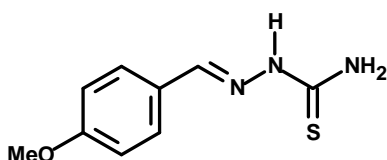
11



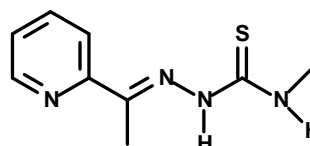
12



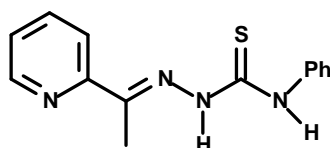
13



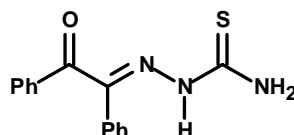
14



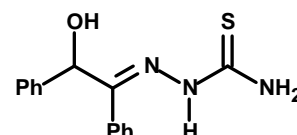
15



16

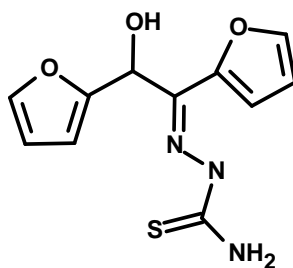


17



18

Em 2010, Jacob e Parameswaram sintetizaram o composto furoil tiossemicarbazona (19), e avaliaram a eficiência de inibição da corrosão de aço em solução 1M HCl. Os resultados obtidos mostraram que mesmo em baixas concentrações a substância apresentou boa eficiência de inibição, e que o aumento da concentração do inibidor na solução ácida aumenta sua eficiência.



19

## 1.4 Técnicas de Avaliação da Atividade Anti-corrosiva

Muitas técnicas têm sido utilizadas para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo, estudar o mecanismo do processo de corrosão e a eficiência de medidas de proteção anti-corrosiva. Dentre estas técnicas destacam-se os ensaios de Perda de Massa, as técnicas eletroquímicas, como o Ensaio de determinação do Potencial de Corrosão, a Polarização Potenciodinâmica e a Impedância Eletroquímica, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a determinação do potencial quelante, além dos métodos teóricos, utilizando a Modelagem Molecular. Neste trabalho foram utilizadas a Modelagem Molecular, a determinação do potencial quelante e a Polarização Potenciodinâmica. Entretanto, conceitos gerais sobre todas as técnicas citadas serão abordados a seguir.

### 1.4.1 Perda de Massa

A determinação da velocidade de corrosão é muito útil para verificar a resistência dos materiais metálicos em determinados ambientes. A escolha do material mais adequado pode ser feita com o auxílio da técnica de Perda de Massa (avaliação gravimétrica), comparando a velocidade de corrosão de vários materiais após imersão em determinado meio corrosivo.

O experimento de Perda de Massa consiste na verificação da quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico em um meio corrosivo (por exemplo, uma solução ácida) por um determinado tempo. Antes da imersão a amostra é pesada em uma balança de precisão analítica e medida com o auxílio de um paquímetro, para cálculo da área exposta. Após a imersão a amostra é novamente pesada. Assim, pode-se determinar a perda de peso do material subtraindo-se do seu peso original o peso após o ensaio. Como a perda de peso é influenciada pelo tempo de imersão e pela área exposta, essas variáveis são

combinadas e expressas em taxa de corrosão (GENTIL, 2007). Uma unidade comumente usada para expressar a taxa de corrosão relacionada à variação de massa é o *mmpy* (milímetros de penetração por ano). Esta taxa é calculada através da **Equação 1**:

$$mmpy = \frac{perdadepeso \times 13,56}{\acute{a}rea \times tempo \times densidadedometal} \quad \text{(Equação 1)}$$

expressando-se a *perda de peso* em miligramas, a *área* em polegadas quadradas da superfície exposta e o *tempo* em horas.

A técnica de Perda de Massa também é útil para determinar a eficiência de inibidores de corrosão. Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo (em geral, solução ácida ou básica) na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições. Para o cálculo da eficiência de inibição é utilizada a **Equação 2**:

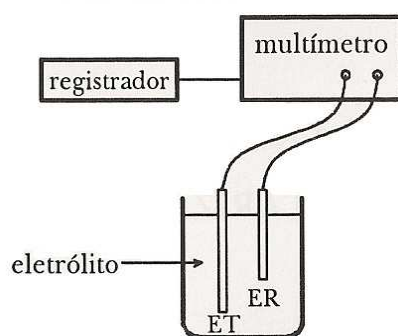
$$EI(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

onde  $m_1$  e  $m_2$  são as massas perdidas por unidade de área na ausência e na presença dos inibidores, respectivamente (YAN *et al.*, 2008). A desvantagem desta técnica é a perda da amostra durante a análise.

#### 1.4.2 Determinação do Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão,  $E_{\text{corr}}$ , é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, e corresponde ao potencial de eletrodo desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica. Para fazer a medida direta deste potencial, com relação a um eletrodo de referência, é necessário utilizar um multímetro de alta impedância acoplado a um registrador, que geralmente é um computador (MENNUCCI, 2006). A **Figura 8** mostra o esquema experimental para obtenção do potencial de corrosão.





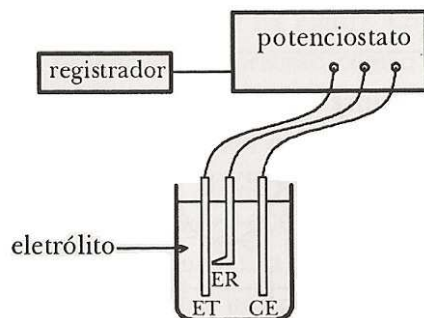
**Figura 8:** Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de trabalho, representado no esquema, é constituído do metal cujo potencial de corrosão será medido. O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003). Uma destas informações é a caracterização do tipo de inibidor quanto à reação predominantemente afetada por sua presença, ou seja, se o inibidor atua reprimindo reações anódicas (inibidor anódico), catódicas (inibidor catódico), ou ambas (inibidor misto), uma vez que os inibidores anódicos causam o aumento do  $E_{\text{corr}}$ , enquanto os inibidores catódicos promovem uma diminuição do  $E_{\text{corr}}$  (MENNUCCI, 2006).

### 1.4.3 Polarização Potenciodinâmica

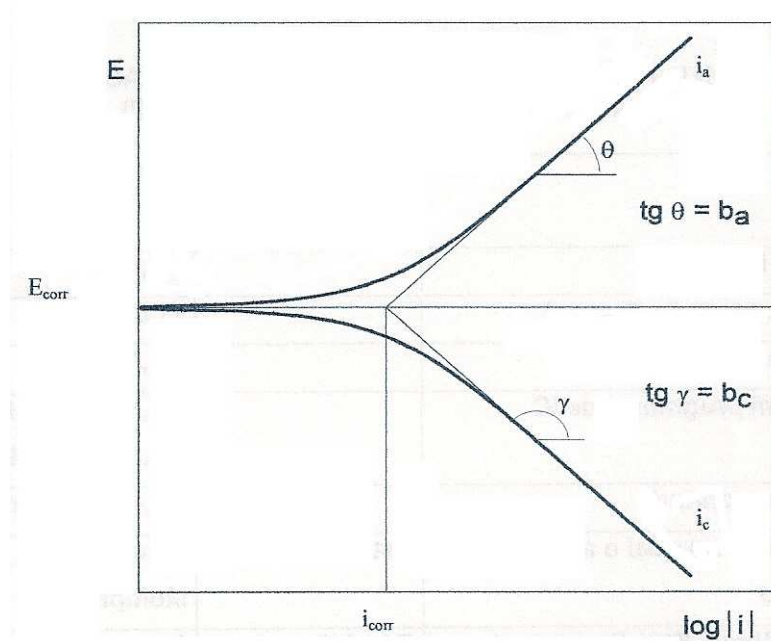
O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é de interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é necessário fazer uso de um equipamento eletrônico denominado potenciostato, através do qual é possível medir a corrente ( $I$ ) resultante da polarização e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador. Assim, podem-se obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente correspondente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003).

A técnica de polarização consiste na aplicação de sobretensões em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , exercendo-se assim uma polarização nesse metal. Na polarização potenciodinâmica varia-se continuamente o potencial de eletrodo  $E$ , e registra-se a variação de  $\Delta I$  (WOLYNEC, 2003). A **Figura 9** mostra o arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização.



**Figura 9:** Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eleto-rodo (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização fornecem informações importantes 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,  $i_{corr}$ , sendo  $i_a$  a densidade de corrente anódica e  $i_c$  a densidade de corrente catódica. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico  $E$  vs.  $\log |\Delta i|$ , para facilitar a obtenção do  $i_{corr}$ , determinado através da extrapolação da reta de Tafel até o  $E_{corr}$  (MENNUCCI, 2006), como mostra a **Figura 10**.



**Figura 10:** Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

O valor da resistência a polarização,  $R_p$ , é dado pela razão entre a variação de potencial ( $\Delta E$ ) e a variação da corrente ( $\Delta I$ ), conforme a **Equação 3**.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{(Equação 3)}$$

O valor da densidade de corrente,  $i_{corr}$ , pode ser calculado pela **Equação 4**.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303 R_p} \quad \text{(Equação 4)}$$

onde  $R_p$  é dado em ohm,  $i_{corr}$  é obtido em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , e  $b_a$  e  $b_c$  são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

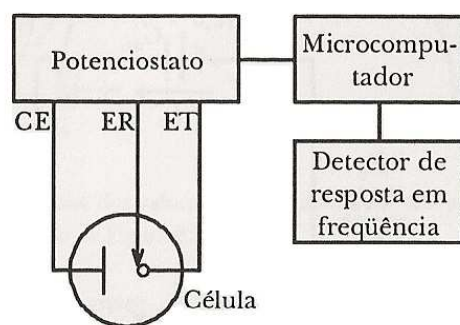
Os métodos de polarização permitem a obtenção de parâmetros importantes para a avaliação do desempenho de diferentes materiais frente à corrosão. Estes métodos têm sido muito utilizados para a avaliação de ligas, pesquisa de inibidores, proteção catódica e anódica, avaliação de revestimentos, etc. Entretanto, sua aplicação se torna praticamente inviável em sistemas com interface altamente resistiva, como no caso de eletrodos recobertos com um filme de alta resistência, onde a curva de polarização obtida apresentaria correntes praticamente nulas (GENTIL, 2007).

A complementação dos métodos de polarização pode ser feita com a técnica da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, que será descrita a seguir.

#### 1.4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 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). Através do uso desta técnica os processos que acontecem na interface metal/eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga podem ser identificados, permitindo assim a estimação da eficiência de um inibidor.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema mostrado na **Figura 11**.



**Figura 11:** Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).

Neste sistema, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita 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, que encaminha os dados ao microcomputador.

O método de impedância apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, como a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. Uma das aplicações de maior sucesso é na avaliação do comportamento frente à corrosão de revestimentos poliméricos, sendo muito utilizada, neste âmbito, por fabricantes de automóveis, companhias siderúrgicas e fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço. Uma das limitações é que esta técnica determina somente a resistência de polarização. As tangentes de Tafel ( $b_a$  e  $b_c$ ) têm que ser determinados através de outro método (WOLYNEC, 2003).

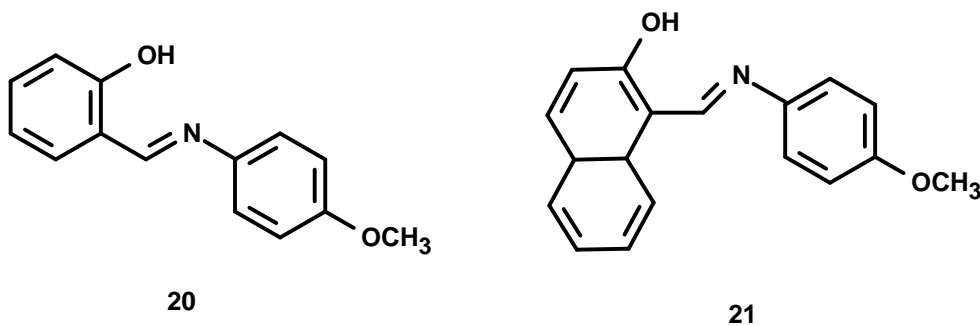
#### 1.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas do conhecimento, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica de metais, cerâmicas, polímeros, entre outros (DEDAVID *et al.*, 2007).

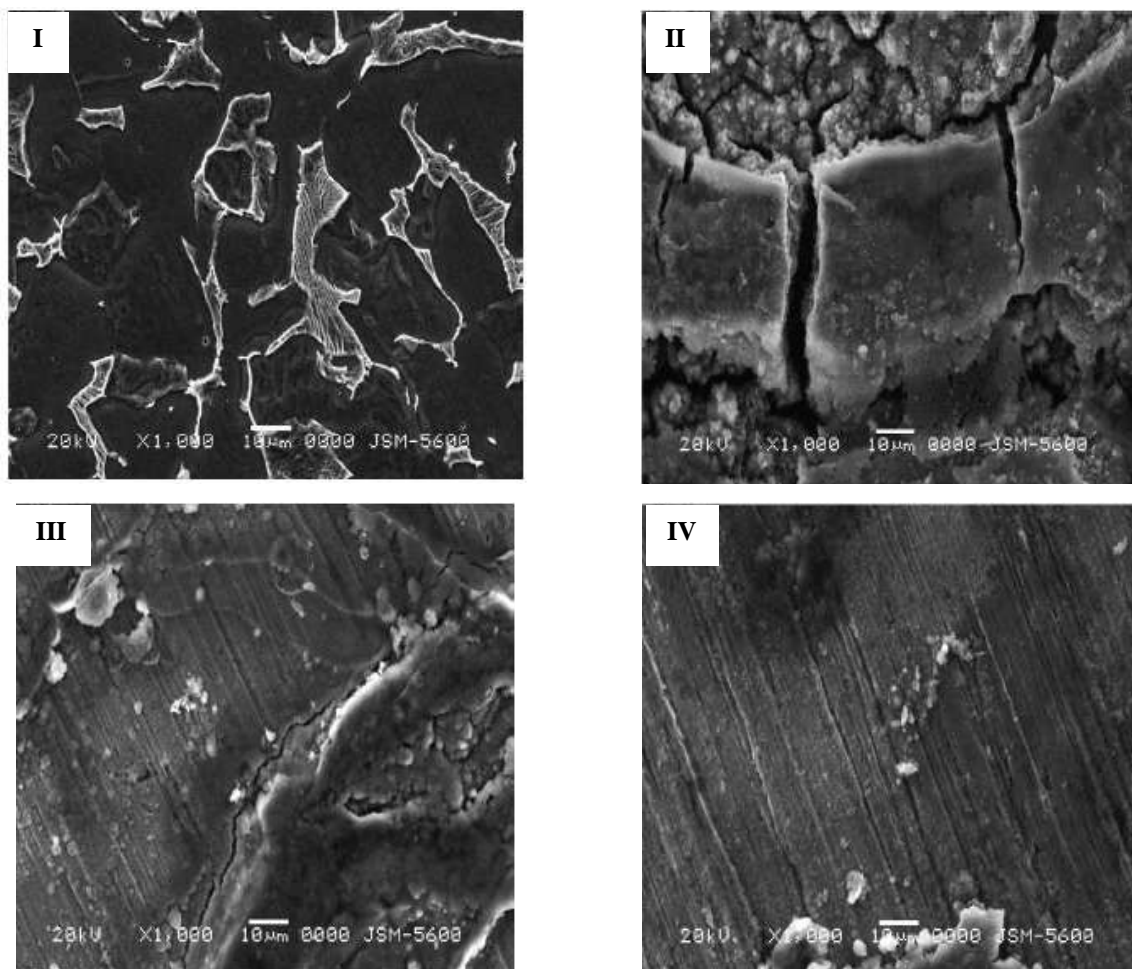
A técnica de MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID *et al.*, 2007).

Através da análise por MEV pode-se fazer o estudo do desgaste de uma superfície metálica após imersão em um meio corrosivo na presença e na ausência de um inibidor de corrosão, mostrando visualmente o quanto o inibidor interferiu no processo corrosivo. Quanto menor for o desgaste da superfície metálica, maior é a eficiência do inibidor. Desta forma, pode-se comparar a eficiência de inibidores distintos em um mesmo sistema, mostrando qual será o mais adequado para ser utilizado.

Hasanov e colaboradores (2007) estudaram a eficiência de duas bases de Schiff como inibidores da corrosão de aço em solução de ácido sulfúrico, através de Polarização Potenciodinâmica, cálculos teóricos e Microscopia Eletrônica de Varredura. As estruturas das bases de Schiff estudadas, 2-[[4-metoxifenil]imino]metil}fenol (**20**) e 1-[[4-metoxifenil]imino]metil}-2-naftol (**21**), são mostradas abaixo.



A **Figura 12** mostra as imagens obtidas através de MEV antes (I) e após imersão de uma placa de aço em uma solução 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 60 minutos na ausência (II) e na presença de **20** (III) ou **21** (IV).



**Figura 12:** Imagens do material metálico obtidas por MEV: (I) antes da imersão, (II) após imersão em solução 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 60 minutos, (III) após imersão na solução 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 60 minutos na presença de **20** e (IV) após imersão na solução 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 60 minutos na presença de **21** (HASANOV *et al.*, 2007).

A **Figura 12** mostra que tanto na presença de **20**, quanto na presença de **21**, foi formado um filme protetor sobre a superfície do metal. Entretanto, na presença de **21** o filme cobriu de forma mais eficiente a superfície metálica, confirmando os resultados obtidos pelas avaliações experimental e teórica, que indicaram **21** como inibidor mais potente (HASANOV *et al.*, 2007).

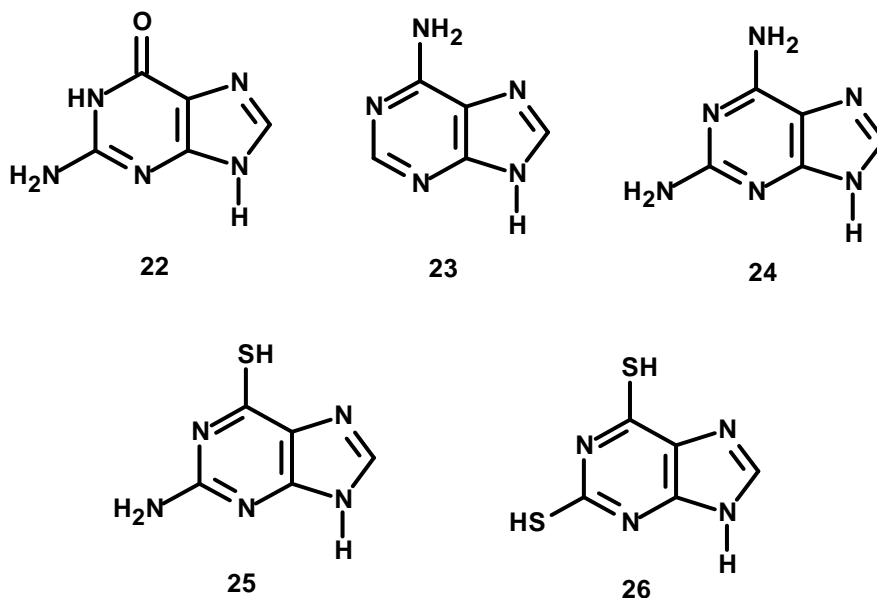
### 1.4.6 Modelagem Molecular

A Modelagem Molecular tem ganhado destaque como ferramenta importante no estudo da correlação entre estrutura molecular e eficiência de inibição da corrosão (KHALED, 2008). Com o auxílio desta técnica, diversos cálculos sobre a estrutura molecular podem ser feitos, dando informações a respeito das propriedades moleculares, ajudando assim no estudo da reatividade e estabilidade do sistema.

Diversas propriedades moleculares influenciam a eficiência de um composto como inibidor de corrosão. Tais propriedades, como o momento de dipolo, a polarizabilidade e as energias dos orbitais moleculares (OMs) de fronteira (HOMO e LUMO) podem ser determinadas com o uso de programas de Modelagem Molecular. Estes programas permitem uma prévia análise teórica da capacidade anti-corrosão de um composto, facilitando a pré-seleção de moléculas com estruturas mais ativas (GECE, 2008).

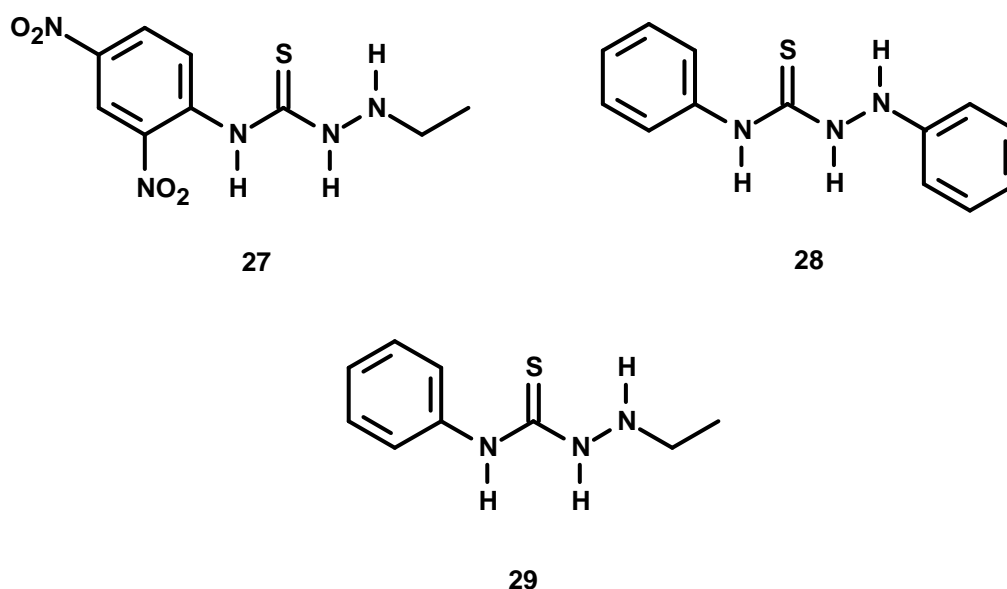
Diversos pesquisadores têm realizado estudos de correlação estrutura-atividade através de técnicas de Modelagem Molecular. As eficiências dos inibidores são obtidas através de técnicas experimentais e os resultados são explicados em função de dados teóricos sobre a estrutura molecular (GECE, 2008).

Em 2008, Yan e colaboradores estudaram a eficiência de purinas como inibidores da corrosão de aço em solução 1 M HCl, através de técnicas eletroquímicas e modelagem molecular. As purinas estudadas, guanina (**22**), adenina (**23**), 2,6-diaminopurina (**24**), 6-tioguanina (**25**) e 2,6-ditiopurina (**26**), são mostradas abaixo.



Os resultados experimentais mostraram a seguinte ordem de eficiência de inibição: **26** > **25** > **24** > **23** > **22**. A maior eficiência das substâncias **25** e **26** foi atribuída a presença de átomo(s) de enxofre na estrutura, o que facilita a interação do inibidor com a superfície metálica. Os resultados teóricos também indicaram as substâncias sulfuradas como inibidores mais potentes, visto que apresentam propriedades moleculares adequadas para tal atividade, como uma menor diferença de energia entre o HOMO e o LUMO e um momento de dipolo mais elevado (YAN *et al.*, 2008).

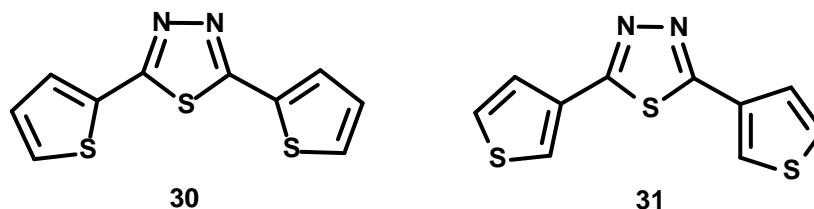
Em 2009, Badr estudou a eficiência de três tiossemicarbazidas como inibidores orgânicos de corrosão de aço carbono em solução 2M HCl, utilizando técnicas experimentais (Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) e cálculos teóricos envolvendo a energia dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO). As tiossemicarbazidas estudadas, 1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)tiossemicarbazida (**27**), 1,4-difeniltiossemicarbazida (**28**) e 1-etil-4-feniltiossemicarbazida (**29**) são mostradas abaixo.



A ordem de eficiência dos inibidores, nas técnicas experimentais, foi **27** > **28** > **29**. A maior eficiência de **27** foi atribuída ao maior número de centros de quelação presentes na estrutura, o que facilita a adsorção na superfície metálica. Estes resultados podem ser comprovados pelos resultados dos cálculos teóricos, que também indicam a substância **27** como melhor agente inibidor, visto que apresenta menor diferença de energia entre o HOMO e o LUMO (BADR, 2009).



Em 2007, Lebrini e colaboradores estudaram a eficiência de tiadiazóis como inibidores orgânicos da corrosão de aço em solução 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando diversas técnicas experimentais e cálculos teóricos. Os compostos estudados, 2,5-bis(2-tienil)-1,3,4-tiadiazol (**30**) e 2,5-bis(3-tienil)-1,3,4-tiadiazol (**31**) são mostrados abaixo.

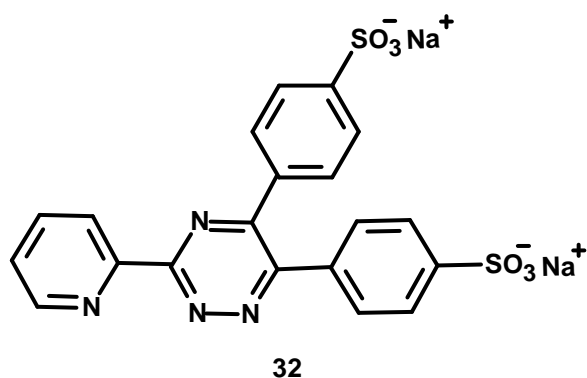


Tanto os resultados experimentais como o resultado teórico indicaram o composto **31** como inibidor mais potente. Isto mostra que a Modelagem Molecular pode, de fato, ser utilizada na obtenção de informações sobre propriedades estruturais adequadas ao processo de inibição da corrosão, podendo assim servir de ferramenta na pré-seleção de compostos que possam atuar como inibidores.

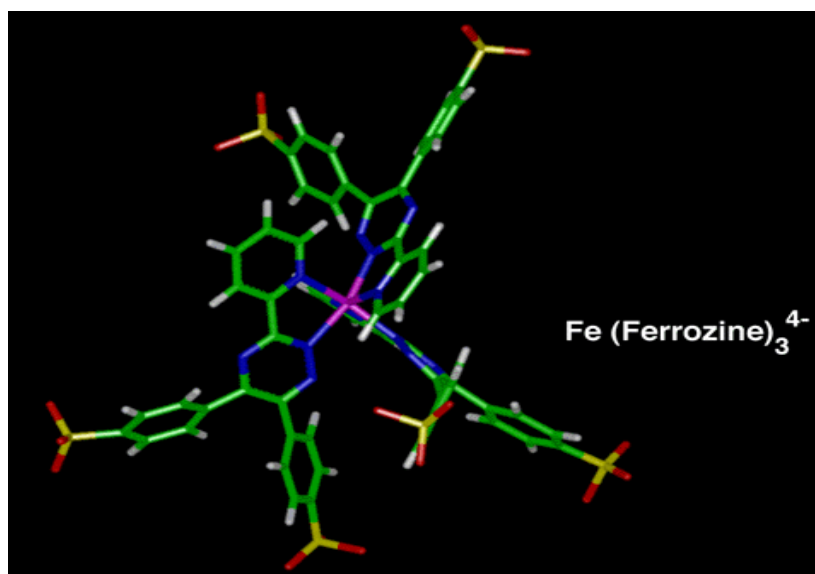
#### 1.4.7 Atividade Quelante

Substâncias que se apresentam como bons agentes quelantes podem atuar como inibidores de corrosão, visto que a eficiência de inibição está relacionada à facilidade de quelação de um composto com a superfície metálica. Assim, a determinação do potencial quelante é útil para verificar, de forma preliminar, se um composto pode atuar como inibidor orgânico de corrosão.

Uma técnica que tem sido utilizada para avaliar o potencial de quelação com Fe<sup>2+</sup> é o ensaio com *ferrozine*. *Ferrozine* (**32**) é um excelente agente quelante de Fe<sup>2+</sup>, formando um complexo de coloração vermelha com este íon.



Na presença de outros agentes quelantes a formação do complexo é interrompida, gerando uma diminuição na coloração vermelha do complexo (OKE *et al.*, 2009). O complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine* (**Figura 13**) absorve em 562 nm, na região do visível. Assim, o ensaio consiste em verificar, espectrofotometricamente, o decréscimo de absorção do complexo *ferrozine*- $\text{Fe}^{2+}$  (na região de 562 nm) após adição de outros agentes quelantes na solução. Através deste ensaio é possível verificar a capacidade que o composto tem de competir com o *ferrozine* pela complexação com  $\text{Fe}^{2+}$ .



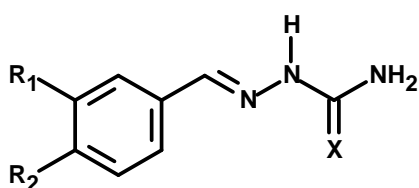
**Figura 13:** Estrutura do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - ferrozine (adaptado de [www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feferr.html](http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feferr.html))

## 2 OBJETIVOS

Os principais objetivos desta Dissertação são:

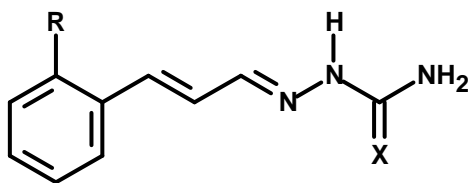
1. Sintetizar semicarbazonas e tiossemicarbazonas derivadas de:

a) Benzaldeídos



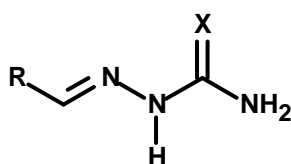
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	
		S	O
H	H	33	41
H	NO <sub>2</sub>	34	42
H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	35	43
H	Cl	36	44
H	OH	37	45
H	CN	38	46
OCH <sub>3</sub>	OH	39	47
H	Br	40	48

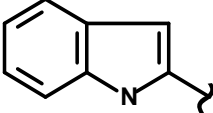
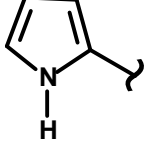
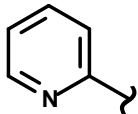
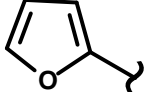
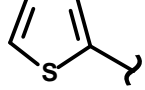
b) Cinamaldeídos



R	X	
	S	O
H	49	51
OCH <sub>3</sub>	50	52

c) Aldeídos heterocíclicos



R	X		R	X	
	S	O		S	O
	53	58		55	60
	54	59		56	61
				57	62

2. Caracterizar os compostos obtidos por técnicas espectroscópicas de rotina como infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .
3. Calcular por métodos de Modelagem Molecular as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), o momento de dipolo e a polarizabilidade das moléculas para avaliação teórica do potencial de anti-corrosão.
4. Avaliar o potencial de quelação através do uso de *ferrozine* como agente complexante de  $\text{Fe}^{2+}$ .
5. Avaliar a capacidade anti-corrosão de algumas substâncias sintetizadas utilizando a técnica de Polarização Potenciodinâmica.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Equipamentos

- Placas de aquecimento e agitação da marca Corning;
- Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho tipo Kofler, e não foram corrigidos;
- Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ) foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo NMR ULTRASHIELD 400 MHz, utilizando TMS como referência interna e DMSO deuterado na solubilização das amostras.
- Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo Vertex 70, utilizando pastilhas de KBr para o preparo das amostras.
- Os ensaios de Polarização Potenciodinâmica foram feitos através do Potenciostato Autolab.
- Os espectros de Ultravioleta foram obtidos em espectrofotômetro UV/VIS da SHIMADZU, modelo UV mini 1240.

#### 3.1.2 Reagentes e solventes

a) Os reagentes e solventes utilizados na síntese das tiosemicarbazonas e das semicarbazonas foram: benzaldeído, *p*-nitrobenzaldeído, *p*-etoxibenzaldeído, *p*-clorobenzaldeído, *p*-cianobenzaldeído, *p*-hidroxibenzaldeído, vanilina, *p*-bromobenzaldeído, cinamaldeído, *o*-metoxicinamaldeído, indol-2-carboxaldeído, piridina-2-carboxaldeído, pirrol-2-carboxaldeído, furfural, tiofeno-2-carboxaldeído, tiosemicarbazida, cloridrato de semicarbazida, ácido sulfúrico, água destilada, etanol, metanol e acetato de sódio.

b) Os solventes utilizados na cromatografia em camada fina foram: acetato de etila e hexano.

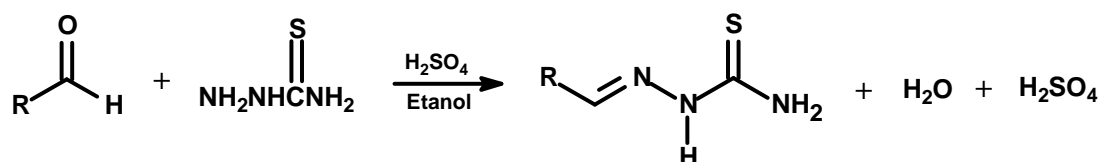
c) Para os ensaios no UV/VIS foram utilizados *ferrozine*, etanol grau espectroscópico, sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e água milli-Q.

d) Para o preparo das soluções utilizadas no ensaio de Polarização Potenciodinâmica foram utilizados ácido clorídrico, etanol e água destilada.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Síntese

#### a) Tiossemicarbazonas (Compostos: 33-40, 49-50 e 53-57)

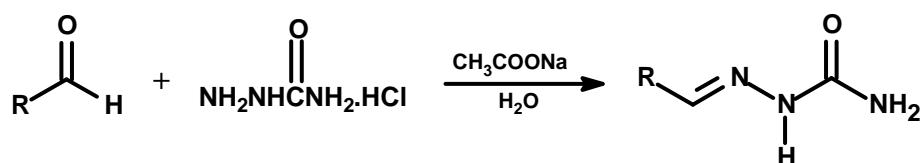


Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados o aldeído selecionado (4 mmol), tiossemicarbazida (4 mmol), etanol (20 mL) e gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora. O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada fina com os solventes de eluição acetato de etila / hexano na proporção de 7:3, respectivamente. O solvente foi evaporado à pressão reduzida e o sólido resultante foi recristalizado em metanol (OLIVEIRA *et al.*, 2008). A **Tabela 1** mostra os pontos de fusão e rendimentos dos produtos obtidos.

**Tabela 1:** Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Composto	Rendimento (%)	PF (°C)
benzaldeído tiossemicarbazona (33)	53	154-155
<i>p</i> -nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34)	95	240-241
<i>p</i> -etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (35)	81	171-173
<i>p</i> -clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36)	73	218-220
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37)	65	225-227
<i>p</i> -cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38)	92	237-238
<i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39)	64	200-202
<i>p</i> -bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40)	67	219-220
cinamaldeído tiossemicarbazona (49)	66	139-140
<i>o</i> -metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50)	76	154-156
indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53)	71	226-227
piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54)	85	208-210
pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55)	88	205-207
furfural tiossemicarbazona (56)	92	141-143
tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57)	58	192-194

**b) Semicarbazonas (Compostos: 41-48, 51-52 e 58-62)**



A uma solução contendo 1,0 g de cloridrato de semicarbazida e 1,5 g de acetato de sódio, dissolvidos em água, foram adicionados 6 mmols do aldeído selecionado. A solução permaneceu em agitação até o término da reação, acompanhada por cromatografia em camada fina. O sólido obtido foi filtrado e lavado com éter etílico (GUERRA *et al.*, 2006). A **Tabela 2** mostra os rendimentos e pontos de fusão das semicarbazonas obtidas.

**Tabela 2:** Rendimentos e pontos de fusão das semicarbazonas sintetizadas.

Composto	Rendimento (%)	PF (°C)
benzaldeído semicarbazona ( <b>41</b> )	84	223-225
<i>p</i> -nitrobenzaldeído semicarbazona ( <b>42</b> )	87	208-210
<i>p</i> -etoxibenzaldeído semicarbazona ( <b>43</b> )	75	213-215
<i>p</i> -clorobenzaldeído semicarbazona ( <b>44</b> )	54	237-238
<i>p</i> -hidroxibenzaldeído semicarbazona ( <b>45</b> )	92	221-223
<i>p</i> -cianobenzaldeído semicarbazona ( <b>46</b> )	81	>300
<i>p</i> -hidroxi- <i>m</i> -metoxibenzaldeído semicarbazona ( <b>47</b> )	88	235-236
<i>p</i> -bromobenzaldeído semicarbazona ( <b>48</b> )	45	237-239
cinamaldeído semicarbazona ( <b>51</b> )	71	220-223
<i>o</i> -metoxicinamaldeído semicarbazona ( <b>52</b> )	44	201-203
indol-2-carboxaldeído semicarbazona ( <b>58</b> )	49	211-213
piridina-2-carboxaldeído semicarbazona ( <b>59</b> )	95	214-215
pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona ( <b>60</b> )	81	186
furfural semicarbazona ( <b>61</b> )	80	194-196
tiofeno-2-carboxaldeído semicarbazona ( <b>62</b> )	96	226-228

### 3.2.2 Modelagem Molecular

Os cálculos foram realizados através do método semi-empírico, utilizando o hamiltoniano AM1 do programa SPARTAN-PRO (ASHASSI-SORKHABI *et al.*, 2005). Foram calculadas as energias do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), a diferença de energia entre estes orbitais ( $\Delta E_{\text{LUMO} - \text{HOMO}}$ ), o momento de dipolo ( $\mu$ ) e a polarizabilidade ( $\alpha$ ) das tiossemicarbazonas e semicarbazonas sintetizadas neste trabalho. As palavras-chave utilizadas foram: DIPOLE (para cálculo de  $\mu$ ) e POLAR (para cálculo de  $\alpha$ ).



### 3.2.3 Determinação da atividade quelante

Utilizando-se balões volumétricos de 10 mL foram preparadas as seguintes soluções em água/etanol (1:1):

$1,65 \times 10^{-5}$  M de *ferrozine*

$1,65 \times 10^{-5}$  M de *ferrozine* +  $5,5 \times 10^{-6}$  M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$1,65 \times 10^{-5}$  M da amostra

$1,65 \times 10^{-5}$  M da amostra +  $5,5 \times 10^{-6}$  M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$1,65 \times 10^{-5}$  M de *ferrozine* +  $1,65 \times 10^{-5}$  M da amostra

$1,65 \times 10^{-5}$  M da amostra +  $1,65 \times 10^{-5}$  M de *ferrozine* +  $5,5 \times 10^{-6}$  M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Através do Espectrofotômetro de UV/VIS foram obtidos espectros de varredura na região entre 190 e 700 nm para todas as soluções preparadas. Foram analisadas 17 substâncias: **33, 34, 35, 37, 39, 40, 41, 45, 48, 49, 50, 53, 54, 58, 59, 60 e 61.**

Para o cálculo da eficiência de inibição da formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine* foi utilizada a seguinte equação (OKE *et al*, 2009):

$$\% I = \frac{(Abs_{controle} - Abs_{amostra})}{Abs_{controle}} \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

onde: Abs controle = absorvância, em 562 nm, da solução contendo *ferrozine* +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; Abs amostra = absorvância, em 562 nm, da solução contendo amostra + *ferrozine* +  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

### 3.2.4 Polarização Potenciodinâmica

#### a) Preparo das soluções

Em um balão volumétrico de 25 mL preparou-se uma solução  $2 \times 10^{-2}$  M da substância a ser testada diluída em água/etanol na proporção 7:3, respectivamente. Então, esta solução foi diluída às concentrações  $1 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-4}$  M em solução 0,5% HCl, gerando soluções com pH 2. O volume final das soluções foi de 20 mL.

Tal procedimento foi realizado para as tiossemicarbazonas **35**, **37**, **39** e **54**, e para as semicarbazonas **58**, **59**, **60** e **61**.

## **b) Ensaios de polarização**

Os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 1,77 cm<sup>2</sup>, densidade 7,86 g/cm<sup>3</sup> e massa equivalente igual a 0,5g. Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente e em três varreduras consecutivas. Inicialmente foi testada a solução 0,5% HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções em diferentes concentrações de cada inibidor no meio ácido. Foram realizadas varreduras de potencial entre -900 a 500 mV, na velocidade de 25 mV/s.

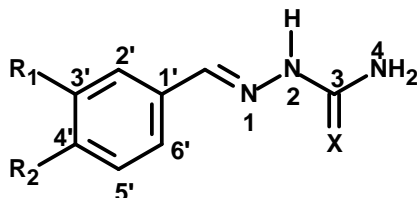
As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos resultados foram feitos através do *Software General Purpose Electrochemical System (GPES)*, contido no pacote de programas *Autolab 4.9*. Para o cálculo da eficiência de inibição da corrosão (EI) foi utilizada a **Equação 6**, sendo utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra.

$$EI(\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

onde  $i_0$  e  $i_1$  são as densidades de corrente na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

### 3.3 Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados

#### 3.3.1 Tiossemicarbazonas 33-40 e semicarbazonas 41-48



##### a) benzaldeído tiossemicarbazona (33)

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3402 e 3230 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3145 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1529 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ); 1101 ( $\nu$   $\text{C}=\text{S}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,45 (1H, s, NH), 8,22 e 8,01 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 8,05 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7,80-7,78 (2H, dd, H-2' e H-6'), 7,38-7,41 (3H, m, H-3', H-4' e H-5').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,4 (C-3), 142,8 (C=N), 134,6 (C-1'), 130,7 (C-4'), 129,1 (C-2' e C-6'), 127,8 (C-3' e C-5').

##### b) *p*-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34)

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3491 e 3365 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3141 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1525 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ); 1340 ( $\nu$  simétrico  $\text{N}=\text{O}$ ); 1099 ( $\nu$   $\text{C}=\text{S}$ ); 877 ( $\nu$   $\text{ArC-N}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,73 (1H, s, NH), 8,42 e 8,27 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 8,20 – 8,22 (2H, d, H-3' e H-5'), 8,12 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,08 – 8,10 (2H, d, H-2' e H-6').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,9 (C-3), 148,0 (C-4'), 141,2 (C=N), 140,0 (C-1'), 129,4 (C-2' e C-6'), 124,2 (C-3' e C-5').

**c) *p*-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (35)**

Infravermelho

3390 e 3290 (v NH<sub>2</sub>); 3192 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 2968 (v CH<sub>3</sub>); 2925 e 2856 (v CH<sub>2</sub>); 1527 (v C=N); 1062 (v C=S).

**d) *p*-clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36)**

Infravermelho (KBr; cm<sup>-1</sup>)

3437 e 3280 (v NH<sub>2</sub>); 3165 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1523 (v C=N); 1105 (v ArC-Cl); 1089 (v C=S).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

11,50 (1H, s, NH), 8,25 e 8,08 (2H, 2 s largos, 1H cada, NH<sub>2</sub>), 8,03 (1H, s, CH=N), 7,82 – 7,85 (2H, dt, H-2' e H-6'), 7,44 – 7,47 (2H, dt, H-3' e H-5').

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

178,5 (C-3), 141,3 (C-4'), 134,7 (C=N), 133,6 (C-1'), 129,4 (C-2' e C-6'), 129,1 (C-3' e C-5').

**e) *p*-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37)**

Infravermelho (KBr; cm<sup>-1</sup>)

3473 e 3361 (v NH<sub>2</sub>); 3190 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1512 (v C=N); 1238 (v ArC-O); 1099 (v C=S).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

11,25 (1H, s, NH), 9,89 (1H, s, OH), 8,06 e 7,83 (2H, 2 s largos, 1H cada, NH<sub>2</sub>), 7,94 (1H, s, CH=N), 7,76 – 7,78 (2H, d, H-3' e H-5'), 7,60 – 7,62 (2H, d, H-2' e H-6').

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

177,9 (C-3), 159,7 (C-4'), 143,2 (C=N), 129,5 (C-2' e C-6'), 125,6 (C-1'), 116,0 (C-3' e C-5').

**f) *p*-cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38)**

Infravermelho (KBr; cm<sup>-1</sup>)

3415 e 3249 (v NH<sub>2</sub>); 3151 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 2220 (v ArC≡N); 1535 (v C=N); 1099 (v C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,64 (1H, s, NH), 8,35 e 8,21 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 8,06 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,00 – 8,02 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,83 – 7,85 (2H, d, H-3' e H-5').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,9 (C-3), 140,5 (C=N), 139,3 (C-1'), 133,0 (C-3' e C-5'), 128,3 (C-2' e C-6'), 119,2 (C-4'), 112,0 (C $\equiv$ N).

**g) *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3437 e 3278 (v  $\text{NH}_2$ ); 3155 (v  $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1516 (v C=N); 1276 (v  $\text{ArC-O}$ ); 1114 (v O- $\text{CH}_3$ ); 1060 (v C=S); 1031 (confirmação Ar-O-C).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,25 (1H, s, NH), 9,76 (1H, s, OH), 8,10 e 7,95 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,92 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7,46-7,47 (1H, d, H-2'), 7,01-7,04 (1H, dd, H-6'), 6,76-6,78 (1H, d, H-5'), 3,82 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

177,8 (C-3), 149,2 (C-3'), 148,5 (C-4'), 143,4 (C=N), 126,0 (C-1'), 122,8 (C-6'), 115,6 (C-5'), 109,8 (C-2'), 56,2 ( $\text{OCH}_3$ ).

**h) *p*-bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3435 e 3288 (v  $\text{NH}_2$ ); 3165 (v  $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1521 (v C=N); 1286 (v  $\text{ArC-Br}$ ); 1087 (v C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,49 (1H, s, NH), 8,25 e 8,08 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 8,01 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7,76 – 7,78 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,58 – 7,60 (2H, d, H-3' e H-5').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,5 (C-3), 141,4 (C=N), 134,0 (C-1'), 132,1 (C-3' e C-5'), 129,6 (C-2' e C-6'), 123,5 (C-4').

**i) benzaldeído semicarbazona (41)**

Infravermelho

3460 e 3290 (v NH<sub>2</sub>); 3066 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1649 (v C=O); 1516 (v C=N).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

10,28 (1H, s, NH), 7,85 (1H, s, CH=N), 7,71-7,73 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,37-7,39 (3H, m, H-3', H-4' e H-5'), 6,52 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

157,3 (C-3), 139,8 (C=N), 135,2 (C-4'), 129,5 (C-1'), 129,0 (C-3' e C-5'), 127,0 (C-2' e C-6').

**j) *p*-nitrobenzaldeído semicarbazona (42)**

Infravermelho (KBr; cm<sup>-1</sup>)

3450 e 3388 (v NH<sub>2</sub>); 3176 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1683 (v C=O); 1531 (v C=N); 1348 (v simétrico N=O); 869 (v ArC-N).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

10,66 (1H, s, NH), 8,20-8,22 (2H, d, H-3' e H-5'), 8,00-8,02 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,94 (1H, s, CH=N), 6,71 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

157,0 (C-3), 147,5 (C-4'), 141,8 (C-1'), 137,2 (C=N), 127,8 (C-2' e C-6'), 124,2 (C-3' e C-5').

**k) *p*-etoxibenzaldeído semicarbazona (43)**

Infravermelho

3458 e 3288 (v NH<sub>2</sub>); 3182 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 2987 (v CH<sub>3</sub>); 2922 e 2856 (v CH<sub>2</sub>), 1687 (v C=O); 1510 (v C=N).

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, δ)

10,10 (1H, s, NH), 7,78 (1H, s, CH=N), 7,62-7,65 (2H, d, H-2' e H-6'), 6,91-6,93 (2H, d, H-3' e H-5'), 6,43 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 4,02-4,07 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 1,31-1,34 (3H, t, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

159,8 (C-4'), 157,3 (C-3), 139,7 (C=N), 128,5 (C-2' e C-6'), 127,7 (C-1'), 114,9 (C-3' e C-5'), 63,6 (OCH<sub>2</sub>), 15,0 (CH<sub>3</sub>).

**l) *p*-clorobenzaldeído semicarbazona (44)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3460 e 3276 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>); 3197 ( $\nu$  NH<sub>hidrazínico</sub>); 1708 ( $\nu$  C=O); 1510 ( $\nu$  C=N); 1091 ( $\nu$  ArC-Cl).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,34 (1H, s, NH), 7,83 (1H, s, CH=N), 7,75-7,77 (2H, d, H-3' e H-5'), 7,42-7,44 (2H, d, H-2' e H-6'), 6,56 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,2 (C-3), 138,4 (C-4'), 134,2 (C=N), 133,8 (C-1'), 129,0 (C-3' e C-5'), 128,7 (C-2' e C-6').

**m) *p*-hidroxibenzaldeído semicarbazona (45)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3437 e 3383 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>); 3201 ( $\nu$  NH<sub>hidrazínico</sub>); 1695 ( $\nu$  C=O); 1508 ( $\nu$  C=N); 1255 ( $\nu$  ArC-O).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,04 (1H, s, NH), 9,76 (1H, s, OH), 7,75 (1H, s, CH=N), 7,52-7,54 (2H, d, H-2' e H-6'), 6,76-6,78 (2H, d, H-3' e H-5'), 6,39 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

158,9 (C-4'), 157,4 (C-3), 140,2 (C=N), 128,6 (C-2' e C-6'), 126,3 (C-1'), 115,9 (C-3' e C-5').

**n) *p*-cianobenzaldeído semicarbazona (46)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3467 e 3348 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>); 3149 ( $\nu$  NH<sub>hidrazínico</sub>); 2227 ( $\nu$  ArC≡N); 1693 ( $\nu$  C=S); 1527 ( $\nu$  C=N).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,54 (1H, s, NH), 7,92-7,94 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,87 (1H, s, CH=N), 7,82-7,84 (2H, d, H-3' e H-5'), 6,66 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,0 (C-3), 139,8 (C-1'), 137,7 (C=N), 132,9 (C-3' e C-5'), 127,6 (C-2' e C-6'), 119,3 (C-4'), 111,2 (C $\equiv$ N).

**o) *o*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído semicarbazona (47)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3465 e 3294 (v NH<sub>2</sub>); 3197 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1689 (v C=O); 1512 (v C=N); 1271 (v ArC-O); 1120 (v O-CH<sub>3</sub>); 1028 (confirmação Ar-O-C).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,05 (1H, s, NH), 9,34 (1H, s, OH), 7,73 (1H, s, CH=N), 7,38 (1H, s, H-2'), 6,97-6,99 (1H, d, H-6'), 6,75-6,77 (1H, d, H-5'), 6,47 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 3,82 (3H, s, OCH<sub>3</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,4 (C-3), 148,4 (C-3'), 148,4 (C-4'), 140,3 (C=N), 126,8 (C-1'), 121,6 (C-6'), 115,6 (C-5'), 109,4 (C-2'), 56,1 (OCH<sub>3</sub>).

**p) *p*-bromobenzaldeído semicarbazona (48)**

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ )

3460 e 3278 (v NH<sub>2</sub>); 3068 (v NH<sub>hidrazínico</sub>); 1708 (v C=O); 1510 (v C=N); 1224 (v ArC-Br).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

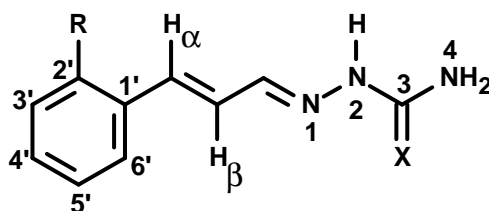
10,33 (1H, s, NH), 7,81 (1H, s, CH=N), 7,68-7,77 (2H, d, H-3' e H-5'), 7,56-7,58 (2H, d, H-2' e H-6'), 6,55 (2H, s, NH<sub>2</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,1 (C-3), 138,4 (C=N), 134,6 (C-1'), 132,0 (C-3' e C-5'), 128,9 (C-2' e C-6'), 122,5 (C-4').



### 3.3.2 Tiossemicarbazonas 49-50 e semicarbazonas 51-52



#### a) cinamaldeído tiossemicarbazona (49)

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3417 e 3259 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3155 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1624 ( $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  conjugada); 1537 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ); 1083 ( $\nu$   $\text{C}=\text{S}$ ); 981 ( $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  trans substituída).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,40 (1H, s, NH), 8,18 e 7,62 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,89-7,92 (1H, d, H- $\alpha$ ), 7,55-7,56 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,37-7,40 (2H, t, H-3' e H-5'), 7,30-7,33 (1H, t, H-4'), 7,00-7,04 (1H, d,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 6,84-6,90 (1H, dd, H- $\beta$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,2 (C-3), 145,2 (C- $\alpha$ ), 139,3 (C=N), 136,3 (C-1'), 129,3 (C-3', C-4' e C-5'), 127,4 (C-2' e C-6'), 125,5 (C- $\beta$ ).

#### b) *o*-metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50)

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3421 e 3384 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3141 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1604 ( $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  conjugada); 1523 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ); 1244 ( $\nu$   $\text{ArC-O}$ ); 1124 ( $\nu$   $\text{O-CH}_3$ ); 1085 ( $\nu$   $\text{C}=\text{S}$ ); 981 ( $\nu$   $\text{C}=\text{C}$  trans substituída).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,33 (1H, s, NH), 8,13 e 7,61 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,87-7,89 (1H, d, H-6'), 7,53-7,56 (1H, dd, H-4'), 7,29-7,33 (1H, t, H- $\beta$ ), 7,03-7,05 (1H, d, H-3'), 6,97-6,99 (1H, d, H- $\alpha$ ) 6,95-6,96 (1H, d,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 6,91-6,94 (1H, t, H-5'), 3,83 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,0 (C-3), 157,3 (C-2'), 146,1 (C- $\alpha$ ), 134,4 (C=N), 130,7 (C- $\beta$ ), 127,8 (C-4'), 126,2 (C-6'), 124,6 (C-1'), 121,2 (C-5'), 112,1 (C-3'), 56,0 (OCH $_3$ ).

**c) cinamaldéido semicarbazona (51)**

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

3454 e 3280 ( $\nu \text{ NH}_2$ ); 3168 ( $\nu \text{ NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1687 ( $\nu \text{ C=O}$ ); 1643 ( $\nu \text{ C=C}$  conjugada); 1510 ( $\nu \text{ C=N}$ ); 974 ( $\nu \text{ C=C}$  trans substituída).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,22 (1H, s, NH), 7,69 (1H, s, CH=N), 7,52-7,54 (2H, d, H-2' e H-6'), 7,36-7,39 (2H, t, H-3' e H-5'), 7,30-7,31 (1H, d, H- $\beta$ ), 6,88 (1H, d, H- $\alpha$ ), 6,32 (2H, s, NH $_2$ ).

**d) *o*-metoxicinamaldeído semicarbazona (52)**

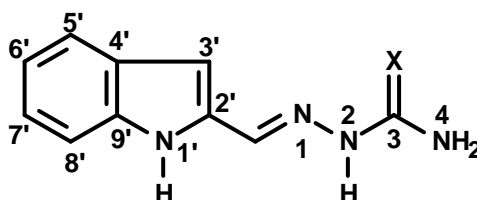
Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

3400 e 3309 ( $\nu \text{ NH}_2$ ); 3168 ( $\nu \text{ NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1693 ( $\nu \text{ C=O}$ ); 1612 ( $\nu \text{ C=C}$  conjugada); 1510 ( $\nu \text{ C=N}$ ); 1247 ( $\nu \text{ ArC-O}$ ); 1124 ( $\nu \text{ O-CH}_3$ ); 977 ( $\nu \text{ C=C}$  trans substituída).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,16 (1H, s, NH), 7,67-7,69 (1H, d, C-6'), 7,53-7,55 (1H, d, H-3'), 7,27-7,31 (1H, t, H-4'), 7,03-7,05 (1H, d, H- $\alpha$ ), 7,00 (1H, s, CH=N), 6,91-6,96 (1H, t, H-5'), 6,87-6,90 (1H, d, H- $\beta$ ), 6,31 (2H, s, NH $_2$ ), 3,84 (3H, s, OCH $_3$ ).

**3.3.3 Tiosemicarbazonas 53-58 e semicarbazonas 59-64**



**a) indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53)**

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3446 ( $\nu$  NH do grupo indol), 3330 e 3311 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3141 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1517 ( $\nu$  C=N); 1043 ( $\nu$  C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,61 (1H, s, NH), 11,19 (1H, s,  $\text{NH-1}'$ ), 8,30 (1H, s, CH=N), 8,21-8,23 (1H, d, H-5'), 8,03 e 7,43 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,81-7,82 (1H, d, H-8'), 7,41 (1H, s, H-3'), 7,18-7,22 (1H, t, H-7'), 7,11-7,14 (1H, t, H-6').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

176,9 (C-3), 141,2 (C=N), 137,4 (C-9'), 131,4 (C-2'), 124,4 (C-4'), 123,0 (C-7'), 122,6 (C-6'), 121,0 (C-5'), 112,2 (C-8'), 111,5 (C-3').

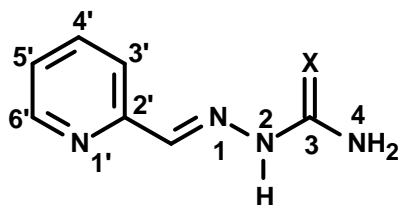
**b) indol-2-carboxaldeído semicarbazona (58)**

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3504 ( $\nu$  NH do grupo indol), 3398 e 3371 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3176 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1666 ( $\nu$  C=O); 1527 ( $\nu$  C=N).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,45 (1H, s,  $\text{NH-1}'$ ), 9,92 (1H, s, NH), 8,16-8,18 (1H, d, H-5'), 8,08 (1H, s, CH=N), 7,70 (1H, s, H-3'), 7,41-7,42 (1H, d, H-8'), 7,16-7,20 (1H, t, H-7'), 7,09-7,13 (1H, t, H-6'), 6,26 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ).



**c) piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54)**

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3421 e 3278 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3170 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1521 ( $\nu$  C=N); 1103 ( $\nu$  C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,72 (1H, s, NH), 9,10 (1H, d, H-6'), 8,67-8,69 (1H, dd, H-3'), 8,54-8,56 (1H, dt, H-5'), 8,38 e 8,26 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 8,09 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7,66-7,69 (1H, dd, H-4').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,8 (C-3), 147,5 (C-2'), 146,2 (C-6'), 138,3 (C=N), 137,6 (C-3'), 132,1 (C-5'), 125,4 (C-4').

#### d) piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59)

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

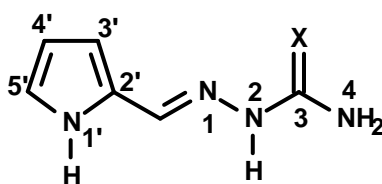
3446 e 3408 ( $\nu \text{ NH}_2$ ); 3134 ( $\nu \text{ NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1666 ( $\nu \text{ C}=\text{O}$ ); 1506 ( $\nu \text{ C}=\text{N}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

10,46 (1H, s, NH), 7,86 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,86 (1H, d, H-6'), 8,51-8,53 (1H, dd, H-3'), 8,16-8,19 (1H, dt, H-5'), 6,91 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ), 7,39-7,42 (1H, dd, H-4').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,1 (C-3), 150,0 (C-6'), 148,5 (C-2'), 136,6 (C-3'), 133,6 (C=N), 131,1 (C-5'), 124,1 (C-4').



#### g) pirrol-2-carboxaldeído tiosemicarbazona (55)

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

3390-3566 ( $\nu \text{ NH}$  do grupo pirrol); 3390 e 3269 ( $\nu \text{ NH}_2$ ); 3159 ( $\nu \text{ NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1527 ( $\nu \text{ C}=\text{N}$ ); 1053 ( $\nu \text{ C}=\text{S}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,36 (1H, s, NH), 11,25-11,27 (1H, d,  $\text{NH}-1'$ ), 8,07 e 7,95 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,83 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 6,39-6,41 (1H, m, H-5'), 6,31-6,33 (1H, t, H-3'), 6,09-6,11 (1H, dd, H-4').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

177,6 (C-3), 134,1 (C=N), 128,0 (C-2'), 122,2 (C-5'), 113,3 (C-3'), 109,6 (C-4').

**h) pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60)**

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

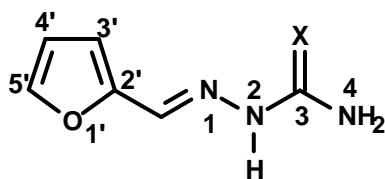
3568 ( $\nu$  NH do grupo pirrol), 3460 e 3276 ( $\nu$  deformação axial  $\text{NH}_2$ ); 3136 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1685 ( $\nu$  C=O); 1514 ( $\nu$  C=N).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,25 (1H, s, NH-1'), 9,99 (1H, s, NH), 7,64 (1H, s, CH=N), 6,89-6,90 (1H, d, H-3'), 6,53 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ), 6,27-6,28 (1H, d, H-5'), 6,05-6,07 (1H, dd, H-4').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

157,6 (C-3), 131,8 (C=N), 128,6 (C-5'), 121,1 (C-2'), 111,2 (C-3'), 109,1 (C-4').



**i) furfural tiossemicarbazona (56)**

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

3411 e 3219 ( $\nu$  deformação axial  $\text{NH}_2$ ); 3138 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1525 ( $\nu$  C=N); 1093 ( $\nu$  C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

11,43 (1H, s, NH), 8,22 e 7,63 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,97 (1H, s, CH=N), 7,81-7,82 (1H, d, H-5'), 6,97-6,98 (1H, d, H-3'), 6,62-6,63 (1H, dd, H-4').

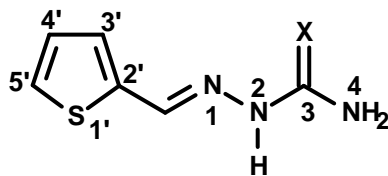
RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ )

178,2 (C-3), 149,8 (C-2'), 145,4 (C-5'), 132,9 (C=N), 113,2 (C-3'), 112,7 (C-4')

**j) furfural semicarbazona (61)**

Infravermelho (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ )

3458 e 3280 ( $\nu$  deformação axial  $\text{NH}_2$ ); 3165 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1691 ( $\nu$  C=O); 1519 ( $\nu$  C=N).



**k) tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57)**

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3410 e 3230 ( $\nu$  deformação axial  $\text{NH}_2$ ); 3136 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1537 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ); 1099 ( $\nu$   $\text{C}=\text{S}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ )

11,45 (1H, s, NH), 8,24 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,21 e 7,56 (2H, 2 s, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,64-7,65 (1H, d, H-5'), 7,44-7,45 (1H, d, H-3'), 7,10-7,12 (1H, dd, H-4').

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ )

178,0 (C-3), 139,0 (C-2'), 138,0 (C=N), 131,0 (C-3'), 129,3 (C-5'), 128,4 (C-4').

**l) tiofeno-2-carboxaldeído semicarbazona (62)**

Infravermelho (KBr;  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ )

3454 e 3280 ( $\nu$  deformação axial  $\text{NH}_2$ ); 3165 ( $\nu$   $\text{NH}_{\text{hidrazínico}}$ ); 1691 ( $\nu$   $\text{C}=\text{O}$ ); 1504 ( $\nu$   $\text{C}=\text{N}$ ).

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ )

10,26 (1H, s, NH), 8,04 (1H, s,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7,55-7,56 (1H, d, H-5'), 7,32-7,33 (1H, d, H-3'), 7,06-7,09 (1H, dd, H-4'), 6,29 (2H, s,  $\text{NH}_2$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ,  $\delta$ )

156,8 (C-3), 139,8 (C-2'), 135,3 (C=N), 129,2 (C-5'), 128,1 (C-3'), 127,8 (C-4').

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram sintetizados 30 compostos, sendo 15 pertencentes à classe das tiossemicarbazonas e 15 pertencentes à classe das semicarbazonas, visando a avaliação da atividade anti-corrosão apresentada por estas classes. Os compostos foram previamente estudados através de Modelagem Molecular, obtendo-se informações teóricas a respeito de propriedades estruturais que influenciam a atividade anti-corrosão. Todos os compostos obtidos foram caracterizados por ponto de fusão e análise dos espectros na região do Infravermelho. A maioria dos compostos também foi caracterizada por RMN de  $^1\text{H}$  e/ou RMN de  $^{13}\text{C}$ . Dezesete compostos foram testados através do ensaio espectrofotométrico com *ferrozine*, para verificar o potencial quelante dos mesmos. Oito compostos foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Para tal avaliação foi utilizada a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica. Os resultados obtidos na síntese e nos ensaios serão mostrados a seguir.

### 4.1 Síntese

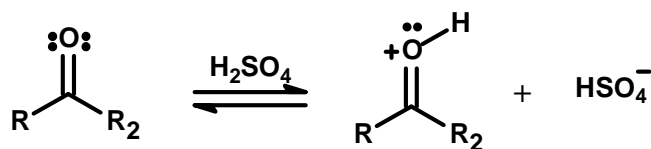
#### 4.1.1 Tiossemicarbazonas

A síntese das tiossemicarbazonas foi realizada a partir da condensação entre quantidades equimolares do aldeído selecionado e a tiossemicarbazida, em presença de etanol e quantidades catalíticas de ácido sulfúrico, a temperatura ambiente. Todos os compostos foram analisados por cromatografia em camada fina para verificar a pureza dos mesmos, e caracterizados através de ponto de fusão e da análise dos espectros de Infravermelho. As tiossemicarbazonas também foram caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e/ou RMN de  $^{13}\text{C}$ , com exceção do composto **35**. Todas as tiossemicarbazonas foram obtidas em rendimentos satisfatórios, na faixa de 53-95%, após purificação por recristalização em metanol, com destaque para os compostos **38** e **56**, ambos com 92% de rendimento, e para o composto **34**, com 95% de rendimento.

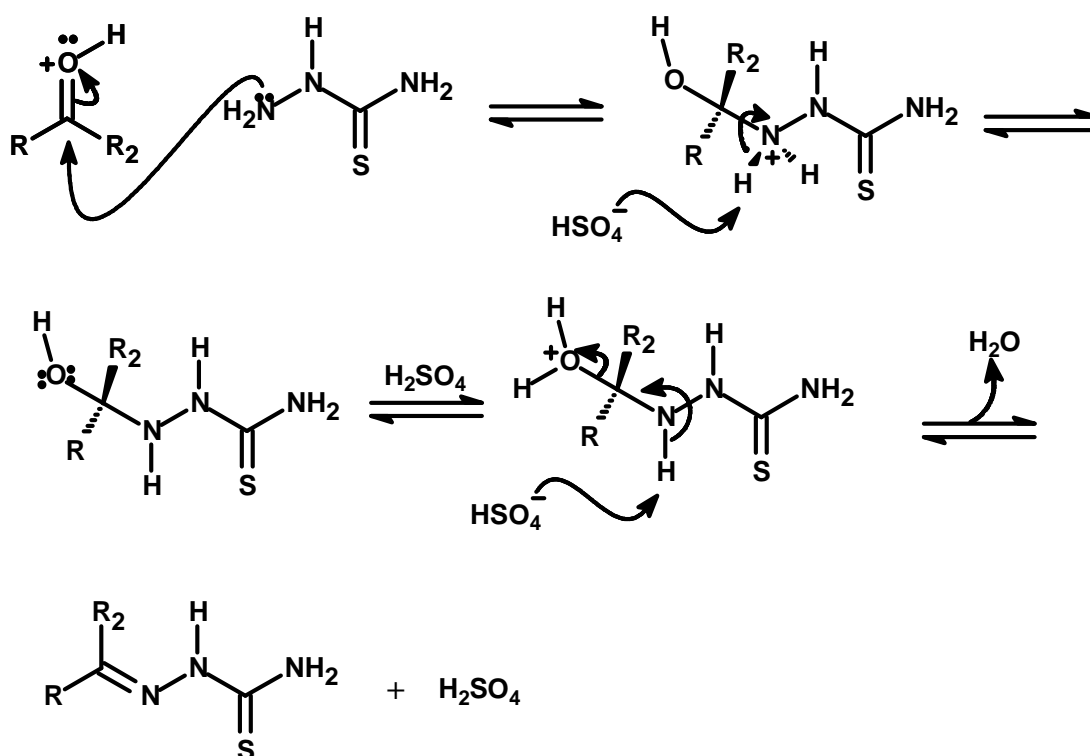
O mecanismo de reação para a obtenção das tiossemicarbazonas é semelhante ao de formação de iminas. Inicia-se com a protonação do oxigênio da carbonila do aldeído para formar o intermediário íon oxônio, seguida de ataque nucleofílico do nitrogênio N-1 da tiossemicarbazida para formar o intermediário hemiaminal protonado. Este perde uma

molécula de água, dando origem a tiossemicarbazona (TENÓRIO *et al.*, 2005) . A **Figura 14** mostra o mecanismo sugerido em detalhes.

**Etapa 1**



**Etapa 2**



**Figura 14:** Mecanismo sugerido para a síntese das tiossemicarbazonas.

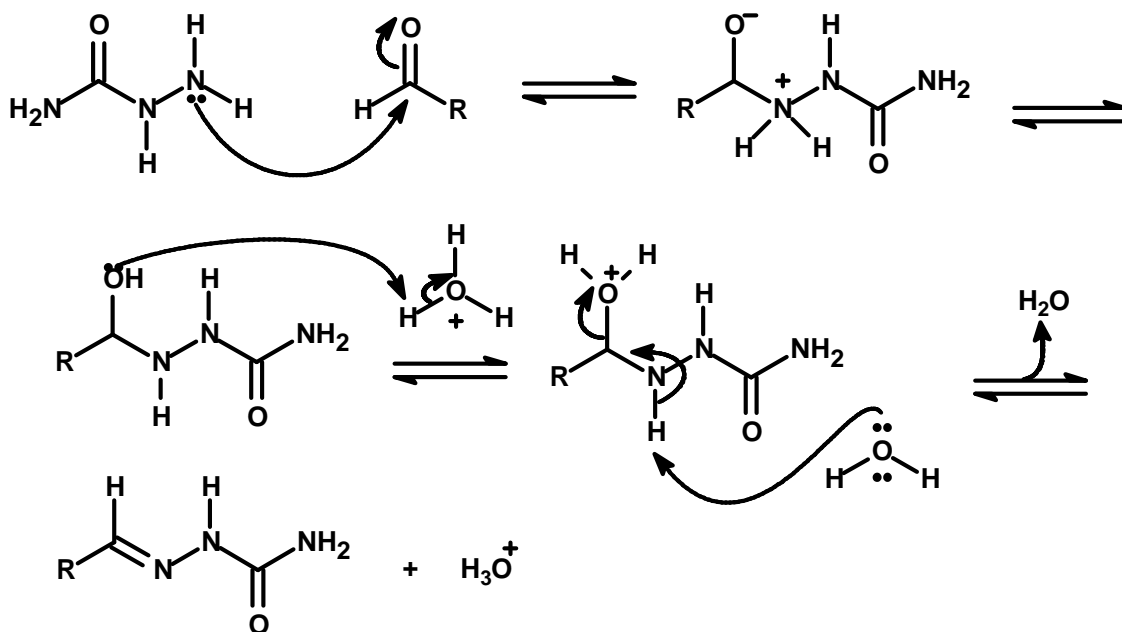
**4.1.2 Semicarbazonas**

A síntese das semicarbazonas foi realizada a partir da reação entre o aldeído selecionado e o cloridrato de semicarbazida, em presença de acetato de sódio e água, a temperatura ambiente. Todos os compostos foram analisados por cromatografia em camada fina para verificação da pureza dos mesmos, e caracterizados através de ponto de fusão e da análise dos espectros de Infravermelho. As semicarbazonas também foram caracterizadas por RMN de  $^1\text{H}$  e/ou RMN de  $^{13}\text{C}$ , com exceção do composto **61**. Os



rendimentos variaram entre 44 e 96%, com destaque para os compostos **45**, **59** e **62**, com 92, 95 e 96% de rendimento, respectivamente.

O mecanismo de reação para a obtenção das semicarbazonas também é semelhante ao de formação de iminas, como mostra a **Figura 15**.



**Figura 15:** Mecanismo sugerido para a síntese das semicarbazonas.

## 4.2 Análise Espectroscópica

### 4.2.1 Infravermelho

Os principais sinais nos espectros de infravermelho das substâncias sintetizadas mostraram-se muito similares, dentro da mesma classe. Nos espectros de IV de todos os compostos obtidos, os sinais na região de 3219-3491  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos às frequências de deformação axial simétrica e assimétrica de N-H referente ao grupo  $\text{NH}_2$ . Já as bandas de absorção na região de 3066-3201  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas à vibração de estiramento de ligação N-H do grupo NH hidrazínico. Os sinais observados para todos os compostos na região de 1504 a 1537  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a frequência de deformação axial de C=N, também característicos para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas.

Compostos pertencentes à classe das semicarbazonas apresentaram o sinal referente à vibração de deformação axial de C=O na região entre 1649 e 1708  $\text{cm}^{-1}$ . No caso das tiossemicarbazonas, a ausência do sinal de S-H na região de 2500-2600  $\text{cm}^{-1}$ , e a presença do sinal da tiocarbonila (C=S), observado na faixa entre 1043 e 1103  $\text{cm}^{-1}$ , indicaram a predominância da forma tiona nestes compostos (TENÓRIO *et al.*, 2005).

As tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído apresentaram sinais característicos de grupos substituintes, como pode ser observado na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído.

Composto	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	N-H	C=N	C=S	C=O	Outros	
<b>Tiossemicarbazonas</b>	<b>33</b>	3402, 3230, 3145	1529	1101	-	-
	<b>34</b>	3491, 3365, 3141	1525	1099	-	1340 <sup>a</sup> , 877 <sup>b</sup>
	<b>35</b>	3390, 3290, 3192	1527	1062	-	2968 <sup>c</sup> , 2925 <sup>d</sup> , 2856 <sup>d</sup>
	<b>36</b>	3437, 3280, 3165	1523	1089	-	1105 <sup>e</sup>
	<b>37</b>	3473, 3361, 3190	1512	1099	-	1238 <sup>f</sup>
	<b>38</b>	3415, 3249, 3151	1535	1099	-	2220 <sup>g</sup>
	<b>39</b>	3437, 3278, 3155	1516	1060	-	1276 <sup>f</sup> , 1114 <sup>h</sup> , 1031 <sup>i</sup>
	<b>40</b>	3435, 3288, 3165	1521	1087	-	1286 <sup>j</sup>
<b>Semicarbazonas</b>	<b>41</b>	3460, 3290, 3066	1516	-	1649	-
	<b>42</b>	3450, 3388, 3176	1531	-	1683	1348 <sup>a</sup> , 869 <sup>b</sup>
	<b>43</b>	3458, 3288, 3182	1510	-	1687	2987 <sup>c</sup> , 2922 <sup>d</sup> , 2856 <sup>d</sup>
	<b>44</b>	3462, 3276, 3197	1510	-	1708	1091 <sup>e</sup>
	<b>45</b>	3437, 3383, 3201	1508	-	1695	1255 <sup>f</sup>
	<b>46</b>	3467, 3348, 3149	1527	-	1693	2227 <sup>g</sup>
	<b>47</b>	3465, 3294, 3197	1512	-	1689	1271 <sup>f</sup> , 1120 <sup>h</sup> , 1028 <sup>i</sup>
	<b>48</b>	3460, 3278, 3068	1510	-	1708	1224 <sup>j</sup>

<sup>a</sup>N=O, <sup>b</sup>Ar-C-N, <sup>c</sup>CH<sub>3</sub>, <sup>d</sup>CH<sub>2</sub>, <sup>e</sup>Ar-C-Cl, <sup>f</sup>Ar-C-O, <sup>g</sup>Ar-C≡N, <sup>h</sup>OCH<sub>3</sub>, <sup>i</sup>Ar-O-C, <sup>j</sup>Ar-C-Br

Observando a **Tabela 3** é possível notar que, em todos os casos, o sinal respectivo ao grupo substituinte da tiossemicarbazona apareceu em região bem próxima ao sinal do grupo substituinte da semicarbazona de estrutura análoga. Por exemplo os sinais referentes ao grupo nitro. Tais sinais na tiossemicarbazona **34** apareceram em  $1340\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial de N=O) e  $877\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial de Ar-C-N)  $\text{cm}^{-1}$ , e na semicarbazona análoga, **42**, apareceram  $1348$  e  $869\text{ cm}^{-1}$ . Os sinais respectivos aos demais grupos substituintes mostrados na **Tabela 3** são referentes a vibrações de deformação axial simétrica e/ou assimétrica.

As tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do cinamaldeído apresentaram sinais característicos da ligação C=C, como mostra a **Tabela 4**. O sinal observado na região de  $1604\text{-}1643\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibração de deformação axial de C=C conjugada. Já o sinal na região de  $974\text{-}981\text{ cm}^{-1}$  é característico de ligação C=C *trans* substituída. Além destes sinais, os compostos **50** e **52** apresentaram sinais característicos do grupo substituinte OCH<sub>3</sub>, presente na estrutura de ambos.

**Tabela 4:** Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do cinamaldeído.

Composto	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$					
	N-H	C=N	C=S	C=O	C=C	Outros
<b>49</b>	3417, 3259, 3155	1537	1083	-	1624, 981	-
<b>50</b>	3421, 3384, 3141	1523	1085	-	1604, 981	1244 <sup>a</sup> , 1124 <sup>b</sup>
<b>51</b>	3454, 3280, 3168	1510	-	1687	1643, 974	-
<b>52</b>	3400, 3309, 3168	1510	-	1693	1612, 977	1247 <sup>a</sup> , 1124 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ar-C-O, <sup>b</sup>OCH<sub>3</sub>

Os sinais referentes às tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas de aldeídos heterocíclicos são mostrados na **Tabela 5**. Os compostos **53** e **55**, **58** e **60** apresentaram um sinal adicional na região de  $3390\text{-}3568\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração de deformação axial do grupo NH presente no anel heteroaromático.

**Tabela 5:** Principais sinais de absorção do espectro de IV de tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas de aldeídos heterocíclicos.

Composto	v (cm <sup>-1</sup> )					
	N-H	C=N	C=S	C=O	Outros	
Tiossemicarbazonas	<b>53</b>	3330, 3311, 3141	1517	1043	-	3446 <sup>a</sup>
	<b>54</b>	3421, 3278, 3170	1521	1103	-	-
	<b>55</b>	3390, 3269, 3159	1527	1053	-	3390-3566 <sup>a</sup>
	<b>56</b>	3411, 3219, 3138	1525	1093	-	-
	<b>57</b>	3410, 3230, 3136	1537	1099	-	-
Semicarbazonas	<b>58</b>	3398, 3371, 3176	1527	-	1666	3504 <sup>a</sup>
	<b>59</b>	3446, 3408, 3134	1506	-	1666	-
	<b>60</b>	3460, 3276, 3136	1514	-	1685	3568 <sup>a</sup>
	<b>61</b>	3458, 3280, 3165	1519	-	1691	-
	<b>62</b>	3454, 3280, 3165	1504	-	1691	-

<sup>a</sup>N-H

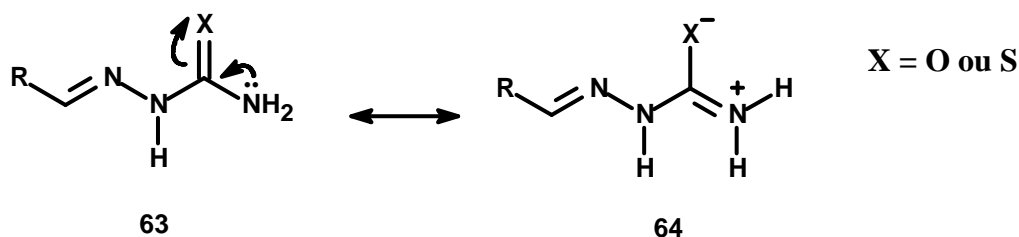
#### 4.2.2 RMN de <sup>1</sup>H

A maioria dos compostos obtidos foi caracterizada por RMN de <sup>1</sup>H (exceto os compostos **35** e **61**). Substâncias da classe das tiossemicarbazonas apresentaram alguns deslocamentos químicos bem diferentes das análogas semicarbazonas. Os principais deslocamentos químicos são mostrados na **Tabela 6**.

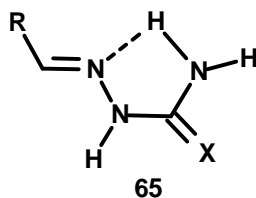
**Tabela 6:** Principais deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , ppm) das tiosemicarbazonas e semicarbazonas.

Compostos	CH=N	NH	NH <sub>2</sub>
<b>33</b>	8,05 (1H, s)	11,45 (1H, s)	8,01 e 8,22 (1H cada, s)
<b>34</b>	8,12 (1H, s)	11,73 (1H, s)	8,27 e 8,42 (1H cada, s)
<b>36</b>	8,03 (1H, s)	11,50 (1H, s)	8,08 e 8,25 (1H cada, s)
<b>37</b>	7,94 (1H, s)	11,25 (1H, s)	7,83 e 8,06 (1H cada, s)
<b>38</b>	8,06 (1H, s)	11,64 (1H, s)	8,21 e 8,35 (1H cada, s)
<b>39</b>	7,92 (1H, s)	11,25 (1H, s)	7,95 e 8,10 (1H cada, s)
<b>40</b>	8,01(1H, s)	11,49 (1H, s)	8,08 e 8,25 (1H cada, s)
<b>49</b>	7,00-7,04 (1H, d)	11,40 (1H, s)	7,62 e 8,18 (1H cada, s)
<b>50</b>	6,95-6,96 (1H, d)	11,33 (1H, s)	7,61 e 8,13 (1H cada, s)
<b>53</b>	8,30 (1H, s)	11,61 (1H, s)	7,43 e 8,03 (1H cada, s)
<b>54</b>	8,09 (1H, s)	11,72 (1H, s)	8,26 e 8,38 (1H cada, s)
<b>55</b>	7,83 (1H, s)	11,36 (1H, s)	8,07 e 7,95 (1H cada, s)
<b>56</b>	7,97 (1H, s)	11,43 (1H, s)	7,63 e 8,22 (1H cada, s)
<b>57</b>	8,24 (1H, s)	11,45 (1H, s)	7,56 e 8,21 (1H cada, s)
<b>41</b>	7,85 (1H, s)	10,28 (1H, s)	6,52 (2H, s)
<b>42</b>	7,94 (1H, s)	10,66 (1H, s)	6,71 (2H, s)
<b>43</b>	7,78 (1H, s)	10,10 (1H, s)	6,43 (2H, s)
<b>44</b>	7,83 (1H, s)	10,34 (1H, s)	6,56 (2H, s)
<b>45</b>	7,75 (1H, s)	10,04 (1H, s)	6,39 (2H, s)
<b>46</b>	7,87 (1H, s)	10,54 (1H, s)	6,66 (2H, s)
<b>47</b>	7,73 (1H, s)	10,05 (1H, s)	6,47 (2H, s)
<b>48</b>	7,81 (1H, s)	10,33 (1H, s)	6,55 (2H, s)
<b>51</b>	7,69 (1H, s)	10,22 (1H, s)	6,32 (2H, s)
<b>52</b>	7,00 (1H, s)	10,16 (1H, s)	6,31 (2H, s)
<b>58</b>	8,08 (1H, s)	9,92 (1H, s)	6,26 (2H, s)
<b>59</b>	7,86 (1H, s)	10,46 (1H, s)	6,91 (2H, s)
<b>60</b>	7,64 (1H, s)	9,99 (1H, s)	6,53 (2H, s)
<b>62</b>	8,04 (1H, s)	10,26 (1H, s)	6,29 (2H, s)

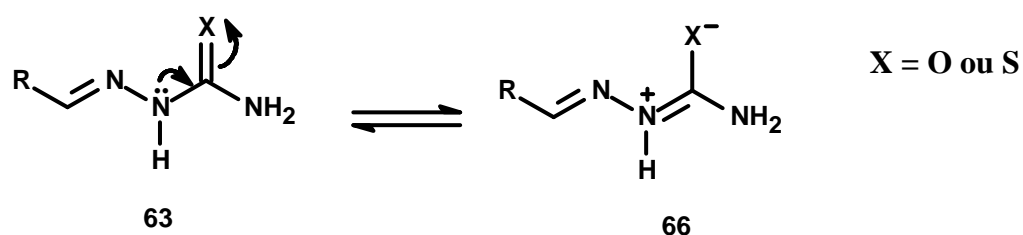
Observando a **Tabela 6** é possível perceber uma grande diferença entre semicarbazonas e tiossemicarbazonas no que diz respeito aos deslocamentos químicos de hidrogênios ligados aos nitrogênios. No caso das tiossemicarbazonas, os hidrogênios do grupo NH<sub>2</sub> apareceram em regiões diferentes, como dois singletos entre 7,43 e 8,42 ppm. Para as semicarbazonas, os mesmos hidrogênios apareceram como um único singlete, na região entre 6,26 e 6,91 ppm. Tais diferenças podem ser explicadas em termos das estruturas de ressonância destas classes, mostradas abaixo:



Tanto as tiossemicarbazonas como as semicarbazonas apresentam a estrutura de ressonância **64**. O caráter parcial de ligação dupla no grupo C-NH<sub>2</sub> nesta estrutura faz com que a rotação se torne restrita, tornando os hidrogênios diastereotópicos, como foi observado para as tiossemicarbazonas. Nas duas classes a estrutura **63** é favorecida. Entretanto, a estrutura **64** para as tiossemicarbazonas é mais estável do que para as semicarbazonas, visto a maior polarizabilidade do enxofre em comparação com o oxigênio, o que permite uma melhor estabilização da carga negativa. Assim, a contribuição da estrutura **64** para as semicarbazonas é tão baixa que os hidrogênios do grupo NH<sub>2</sub> apareceram em um único sinal, condizente com a estrutura **63**, cuja rotação da ligação C-NH<sub>2</sub> é livre. A maior contribuição da estrutura **64** para as tiossemicarbazonas também justifica o aparecimento dos sinais dos hidrogênios do NH<sub>2</sub> em campo mais baixo do que o respectivo sinal na semicarbazona. O efeito retirador de elétrons do nitrogênio é acentuado pelo surgimento da carga positiva, fazendo com que os hidrogênios fiquem mais desblindados. Além disso, um hidrogênio ficará mais desblindado devido à formação de ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do grupo azometino, como mostra a estrutura **65**.



O aparecimento do singlete referente ao hidrogênio hidrazínico das tiossemicarbazonas em campo mais baixo do que o das semicarbazonas também pode ser explicado em termos das estruturas de ressonância. Para as tiossemicarbazonas, o sinal do hidrogênio hidrazínico foi observado na região entre 11,25 e 11,73 ppm, ao passo que nas semicarbazonas o sinal ficou entre 9,92 e 10,66 ppm. Na estrutura de ressonância **66**, mostrada abaixo, o surgimento da carga positiva no nitrogênio aumenta o seu efeito retirador por efeito indutivo, tornando o hidrogênio mais desblindado. A estrutura **66**, assim como a **64**, é mais estável para as tiossemicarbazonas.



Pouca diferença foi observada entre as duas classes no caso do deslocamento químico do hidrogênio do grupo azometino (CH=N), ficando este na região entre 6,95 e 8,30 ppm nas tiossemicarbazonas, e em 7,00-8,08 ppm nas semicarbazonas. Como este hidrogênio está mais afastado da ligação C-X, ele é menos afetado pela substituição de enxofre por oxigênio.

Os hidrogênios aromáticos dos compostos derivados do benzaldeído e do cinaldeído foram atribuídos na região entre 6,75 e 8,23 ppm, sendo afetados pelo efeito do(s) substituinte(s) no anel, conforme o esperado. Já os compostos derivados de aldeídos heterocíclicos, devido a presença do heteroátomo, apresentaram deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos em uma faixa mais ampla, variando entre 6,05 e 9,10 ppm.

#### 4.2.3 RMN de $^{13}\text{C}$

A maioria dos compostos obtidos foi caracterizada por RMN de  $^{13}\text{C}$  (exceto os compostos **35**, **51**, **52**, **58** e **61**). O efeito dos substituintes no anel aromático pode ser estudado analisando-se a **Tabela 7**, que mostra todos os deslocamentos químicos de carbono obtidos para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído.

**Tabela 7:** Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , ppm) das tiossemicarbazonas e semicarbazonas derivadas do benzaldeído.

Comp.	$\delta$ (ppm)									
	C=N	C-3	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	C-5'	C-6'	Outros	
<b>Tiossemicarbazonas</b>	<b>33</b>	142,8	178,4	134,6	129,1	127,8	130,7	127,8	129,1	
	<b>34</b>	141,2	178,9	140,0	129,4	124,2	148,0	124,2	129,4	
	<b>36</b>	134,7	178,5	133,6	129,4	129,1	141,3	129,1	129,4	
	<b>37</b>	143,2	177,9	125,6	129,5	116,0	159,7	116,0	129,5	
	<b>38</b>	140,5	178,9	139,3	128,3	133,0	119,2	133,0	128,3	112,0 <sup>a</sup>
	<b>39</b>	143,4	177,8	126,0	109,8	149,2	148,5	115,6	122,8	56,2 <sup>b</sup>
	<b>40</b>	141,4	178,5	134,0	129,6	132,1	123,5	132,1	129,6	
	<b>41</b>	139,8	157,3	129,5	127,0	129,0	135,2	129,0	127,0	
<b>Semicarbazonas</b>	<b>42</b>	137,2	157,0	141,8	127,8	124,2	147,5	124,2	127,8	
	<b>43</b>	139,7	157,3	127,7	128,5	114,9	159,8	114,9	128,5	15,0 <sup>c</sup> 63,6 <sup>d</sup>
	<b>44</b>	134,2	157,2	133,8	128,7	129,0	138,4	129,0	128,7	
	<b>45</b>	140,2	157,4	126,3	128,6	115,9	158,9	115,9	128,6	
	<b>46</b>	137,7	157,0	139,8	127,6	132,9	119,3	132,9	127,6	111,2 <sup>a</sup>
	<b>47</b>	140,3	157,4	126,8	109,4	148,4	148,4	115,6	121,6	56,1 <sup>b</sup>
	<b>48</b>	138,4	157,1	134,6	128,9	132,0	122,5	132,0	128,9	

<sup>a</sup>CN, <sup>b</sup>OCH<sub>3</sub>, <sup>c</sup>CH<sub>3</sub>, <sup>d</sup>OCH<sub>2</sub>

Os deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos variaram de acordo com a natureza do grupo substituinte no anel. O C-1' foi assinalado entre 125,6 e 141,8 ppm, sendo os deslocamentos químicos mais baixos para as moléculas com grupos doadores de elétrons e, os deslocamentos mais altos para as moléculas com grupos retiradores. Os maiores deslocamentos químicos do C-1' foram observados para os compostos contendo os grupos NO<sub>2</sub> e CN, visto que o forte efeito retirador destes grupos promove a



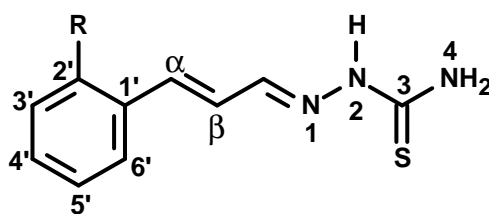
deslocalização dos elétrons  $\pi$  por ressonância, fazendo com que o C-1' (que está em posição *para* a estes grupos) ficasse deficiente em elétrons.

Na maioria dos compostos analisados o C-4' apresentou deslocamentos químicos acima de 135,0 ppm, visto corresponde ao carbono *ipso*, ou seja, diretamente ligado a um átomo mais eletronegativo (retirador de elétrons por efeito indutivo).

Observando a **Tabela 7** é possível perceber que houve pouca diferença no deslocamento químico dos carbonos 2' e 6' com a mudança do substituinte em C-4'. Os deslocamentos químicos destes carbonos variaram na faixa entre 127,0 e 129,6 ppm, exceto para os compostos **39** e **47**, que apresentaram o grupo doador de elétrons OCH<sub>3</sub> em C-3', diminuindo o deslocamento químico do C-2' para aproximadamente 109 ppm e do C-6' para 122,6 e 121,6 ppm, respectivamente.

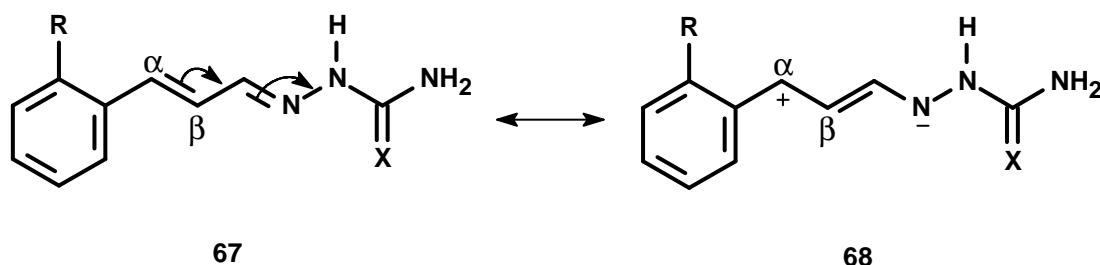
Os carbonos C-3' e C-5' foram bastante afetados pela variação do substituinte em C-4'. Os grupos doadores de elétrons presentes em C-4' aumentaram a densidade eletrônica de C-3' e C-5' por efeito de ressonância, assinalando-se os deslocamentos químicos na região entre 114,9 e 116,0 ppm, respectivamente. Os compostos **39** e **47**, que apresentam o grupo OCH<sub>3</sub> em C-3' e o grupo OH em C-4', mostraram deslocamento químico para o C-3' em 148,4 e 149,2 ppm, respectivamente, e o deslocamento químico para o C-5' em 115,5 ppm. O efeito retirador por indução do oxigênio (grupo OCH<sub>3</sub>) diminuiu a densidade eletrônica do C-3', apresentando deslocamento químico em campo mais baixo. Os grupos retiradores de elétrons em C-4' diminuíram a densidade eletrônica nos carbonos 3' e 5', assinalando-se os deslocamentos químicos em campos mais baixos, na região entre 124,2 e 133,0 ppm.

As tiossemicarbazonas derivadas do cinamaldeído (compostos **49** e **50**) apresentaram deslocamentos químicos do anel aromático com perfil bem semelhante ao observado para os compostos derivados do benzaldeído. Os carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  destes compostos, mostrados na estrutura genérica **67**, apresentaram deslocamentos químicos em 145,2 e 125,5 ppm (**49**), e 146,1 e 130,7 ppm (**50**), respectivamente.



**67**

O maior deslocamento químico do C- $\alpha$  deve-se principalmente ao efeito retirador de elétrons, por ressonância, do grupo azometino (C=N), que deixa o C- $\alpha$  deficiente em elétrons, como mostra a estrutura de ressonância **68**.



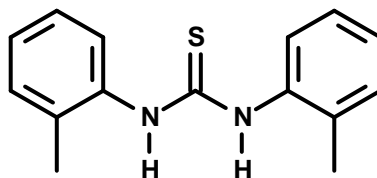
Os deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  observados para os compostos derivados de aldeídos heterocíclicos também foram similares aos observados para os compostos derivados do benzaldeído. Os carbonos aromáticos ficaram na faixa entre 109,1 e 150,0 ppm, sendo os maiores deslocamentos referentes aos carbonos ligados ao heteroátomo. O deslocamento químico do carbono do grupo azometino (C=N) foi assinalado na região entre 131,8 e 143,4 ppm.

Observando a **Tabela 7** é possível perceber uma grande diferença no deslocamento químico do C-3 (C=X) das tiossemicarbazonas para o C-3 das semicarbazonas. Todas as tiossemicarbazonas analisadas apresentaram deslocamento químico do C-3 na região entre 176,9 e 178,9 ppm. Já as semicarbazonas apresentaram deslocamento químico do C-3 em campo mais alto, na região entre 156,8 e 157,6 ppm. Tais resultados mostram que carbonos em grupos tiocarbonila (C=S) apresentam deslocamento químico em campo mais baixo que carbonos em grupos carbonila (C=O), em estruturas análogas, devido ao efeito do átomo pesado, conforme descrito na literatura (KALINOSWSKI & BERGER, 1988).

### 4.3 Modelagem Molecular

A Modelagem Molecular é uma importante ferramenta para a pré-seleção de compostos para um determinado objetivo. Neste trabalho, o uso desta ferramenta serviu, inicialmente, para a pré-seleção de compostos com possível atividade anti-corrosão. Os resultados teóricos obtidos para os compostos de interesse (tiossemicarbazonas e semicarbazonas) foram comparados aos resultados teóricos de um potente inibidor de

corrosão já utilizado na indústria, a di-*orto*-toliltiouréia (**69**). Em uma segunda etapa foi possível fazer a correlação entre estrutura molecular e atividade anti-corrosão.



**69**

Para a pré-seleção dos compostos de interesse, e para o estudo de propriedades estruturais que influenciam a eficiência de inibição da corrosão, alguns cálculos teóricos foram realizados. Através do programa SPARTAN-PRO, com o uso do método semi-empírico, foram calculados as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), o momento de dipolo e a polarizabilidade da di-*orto*-toliltiouréia e das tiossemicarbazonas e semicarbazonas sintetizadas neste trabalho. As correlações entre as diferentes propriedades estruturais e a atividade anti-corrosão são destacadas a seguir.

#### 4.3.1 Correlação entre os níveis de energia dos OMs e a eficiência de inibição

De acordo com a Teoria do Orbital de Fronteira, apenas OMs de fronteira estão envolvidos nas interações entre moléculas. Desta forma, para análise do processo de quelação durante a adsorção química, o HOMO e o LUMO de ambos reagentes (inibidor e metal) devem ser considerados. A diferença entre os níveis de energia destes orbitais é um fator relevante no potencial de inibição. Eficientes inibidores de corrosão são compostos orgânicos que não só podem doar elétrons a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada, como também podem receber elétrons livres do mesmo (FANG & LI, 2002). Quanto mais alta a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal. Quanto mais baixa a energia do LUMO, maior é a facilidade da molécula inibidora receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior é o potencial de inibição.

A **Tabela 8** mostra as energias do HOMO, do LUMO, e a diferença entre os níveis de energia destes orbitais para os compostos sintetizados neste trabalho e para a di-*orto*-toliltiouréia.

**Tabela 8:** Energia do HOMO e do LUMO dos compostos estudados e da di-*orto*-toliltiouréia.

Comp.	<i>E</i> (eV)		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	Comp.	<i>E</i> (eV)		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)
	HOMO	LUMO			HOMO	LUMO	
<b>33</b>	-8,455	-0,469	7,986	<b>41</b>	-8,979	-0,185	8,794
<b>34</b>	-8,800	-1,422	7,378	<b>42</b>	-9,619	-1,325	8,294
<b>35</b>	-8,400	-0,409	7,991	<b>43</b>	-8,605	-0,126	8,479
<b>36</b>	-8,542	-0,671	7,871	<b>44</b>	-9,014	-0,453	8,561
<b>37</b>	-8,441	-0,471	7,970	<b>45</b>	-8,713	-0,204	8,509
<b>38</b>	-8,650	-0,979	7,671	<b>46</b>	-9,278	-0,829	8,449
<b>39</b>	-8,452	-0,505	7,947	<b>47</b>	-8,558	-0,238	8,320
<b>40</b>	-8,564	-0,726	7,838	<b>48</b>	-9,067	-0,520	8,547
<b>49</b>	-8,450	-0,661	7,789	<b>51</b>	-8,694	-0,469	8,225
<b>50</b>	-8,360	-0,581	7,779	<b>52</b>	-8,475	-0,403	8,072
<b>53</b>	-8,215	-0,275	7,940	<b>58</b>	-8,265	-0,277	7,988
<b>54</b>	-8,525	-0,625	7,900	<b>59</b>	-9,208	-0,408	8,800
<b>55</b>	-8,317	-0,292	8,025	<b>60</b>	-8,339	0,152	8,491
<b>56</b>	-8,502	-0,526	7,976	<b>61</b>	-8,786	-0,199	8,587
<b>57</b>	-8,437	-0,597	7,840	<b>62</b>	-8,879	-0,390	8,489
<b>69</b>	-8,240	-0,360	7,880				

De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 8** é possível perceber que as substâncias estudadas (principalmente as tiossemicarbazonas) apresentam as energias dos OMs de fronteira bem semelhantes as da di-*orto*-toliltiouréia (**69**), o que pode ser um indício de que estes compostos possam, assim como o composto **69**, atuar como inibidores de corrosão.

Considerando os compostos derivados do benzaldeído, é possível observar que a presença de grupos retiradores de elétrons diminui a diferença entre os níveis de energia do

HOMO e do LUMO, indicando, assim, os compostos **34** e **38** como os inibidores mais potentes. Entretanto, tais moléculas apresentaram os menores valores de energia para o HOMO, fator que dificulta a doação de elétrons para o metal.

Segundo Yurt e colaboradores (2006), no processo de adsorção química um aumento da  $E_{\text{HOMO}}$  gera um aumento significativo na eficiência de inibição. Assim, observando a **Tabela 8**, é possível perceber que tanto para os derivados do benzaldeído, quanto para os derivados do cinamaldeído, a presença de grupos doadores de elétrons no anel aromático gera um aumento na energia do HOMO. Neste caso, as tiossemicarbazonas **35**, **37**, **39** e **50**, e as semicarbazonas análogas **43**, **45**, **47** e **52**, por apresentarem  $E_{\text{HOMO}}$  com valores mais elevados, são indicadas como inibidores mais potentes.

No caso dos compostos heterocíclicos (tiossemicarbazonas **53-57** e semicarbazonas **58-62**) não foi observada grande variação nas energias do HOMO e do LUMO, dentro da mesma classe.

Observando a **Tabela 8** é possível notar que os compostos contendo o grupo C=S (tiossemicarbazonas) apresentam menor diferença entre os níveis de energia do HOMO e do LUMO que os compostos análogos contendo o grupo C=O (semicarbazonas). Segundo Ebenso e colaboradores (1999), a substituição do grupo C=O pelo grupo C=S resulta em um aumento de energia do HOMO e, conseqüentemente, diminuição da diferença de energia entre HOMO e o LUMO. Assim, a maior energia do HOMO das tiossemicarbazonas as indica como inibidores mais potentes que as semicarbazonas análogas.

#### 4.3.2 Correlação entre densidade eletrônica e eficiência de inibição

A distribuição espacial da densidade eletrônica permite o estudo do provável centro de quelação da molécula. Segundo a Teoria do Orbital de Fronteira, as regiões de maior densidade serão os centros nucleofílicos de ataque ao metal (FANG & LI, 2002). A **Tabela 9** mostra os valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO das tiossemicarbazonas **33** e **54**, e das semicarbazonas análogas **41** e **59**, respectivamente.

**Tabela 9:** Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas.

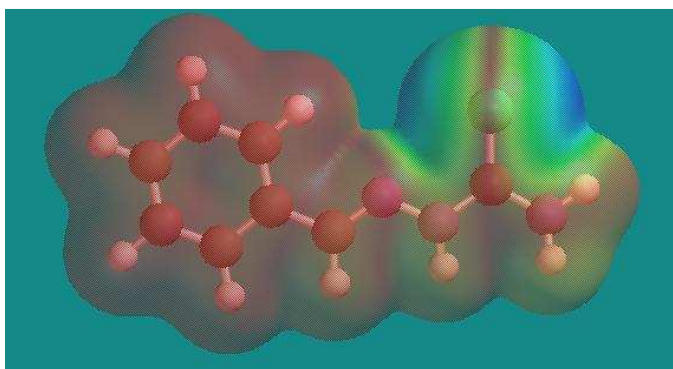
		33	41	54	59
Nº.	OA	Coeficientes			
1'	2s	-0,025	0,003	0,024	-0,004
	2p <sub>x</sub>	-0,950	-0,075	0,954	0,078
	2p <sub>y</sub>	0,085	-0,060	-0,074	-0,062
	2p <sub>z</sub>	-0,002	0,136	-0,029	-0,147
1	2s	0,041	0,012	-0,040	-0,013
	2p <sub>x</sub>	0,010	0,007	-0,011	-0,005
	2p <sub>y</sub>	-0,057	0,065	0,059	0,063
	2p <sub>z</sub>	-0,037	0,352	0,023	-0,340
2	2s	0,062	-0,088	-0,067	0,089
	2p <sub>x</sub>	-0,096	0,009	0,096	-0,007
	2p <sub>y</sub>	-0,077	-0,037	0,077	-0,039
	2p <sub>z</sub>	-0,090	-0,411	-0,075	0,435
4	2s	-0,102	-0,027	0,103	0,028
	2p <sub>x</sub>	-0,069	-0,028	0,069	0,029
	2p <sub>y</sub>	0,101	-0,008	-0,100	-0,009
	2p <sub>z</sub>	-0,069	0,053	-0,063	-0,058

De acordo com a **Tabela 9**, nos compostos **33** e **54** o maior coeficiente do HOMO está no orbital 2p<sub>x</sub> do átomo de enxofre, indicando este átomo como um centro de quelação. Segundo Ebenso e colaboradores (1999), compostos contendo enxofre são inibidores mais eficientes que compostos contendo somente nitrogênio. Tal fato se deve a maior polarizabilidade do enxofre, facilitando seu acesso à superfície metálica. Além disso, o enxofre apresenta dois pares de elétrons livres para interagir com o metal, ao passo

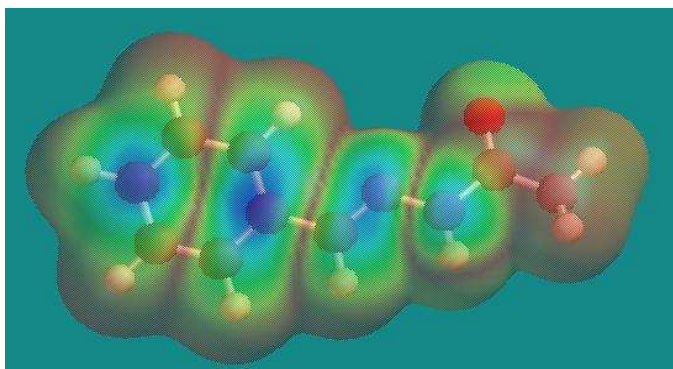
que o nitrogênio possui apenas um. Assim, comparando os resultados das **Tabelas 8 e 9**, nota-se que as tiossemicarbazonas apresentam resultados melhores que as semicarbazonas análogas.

Nos compostos **41 e 59** a maior densidade eletrônica encontra-se no orbital  $2p_z$  dos átomos de nitrogênio. A existência de coeficientes mais altos no nitrogênio indica que ele formará mais facilmente o quelato com a superfície metálica que o oxigênio. Assim, nas semicarbazonas, o nitrogênio provavelmente será o centro de quelação.

Outra forma de analisar o centro de quelação é através da distribuição de densidade do HOMO, mostrada na **Figura 16** (tiossemicarbazona **33**) e **Figura 17** (semicarbazona **41**).



**Figura 16:** Distribuição de densidade do HOMO da tiossemicarbazona **33**.



**Figura 17:** Distribuição de densidade do HOMO da semicarbazona **41**.

Nas **Figuras 16 e 17**, a região azulada representa a zona de maior densidade eletrônica, ao passo que a região avermelhada representa a zona de menor densidade. A Figura 16 mostra que a maior densidade do HOMO, para as tiossemicarbazonas, fica

concentrada no enxofre. Já nas semicarbazonas (Figura 17) a densidade do HOMO fica distribuída, apresentando os nitrogênios uma maior densidade que o oxigênio.

### 4.3.3 Influência do momento de dipolo e da polarizabilidade

A **Tabela 10** mostra os resultados de polarizabilidade e momento de dipolo para os compostos analisados.

**Tabela 10:** Polarizabilidade ( $\alpha$ ) e momento de dipolo ( $\mu$ ) calculados para as tiossemicarbazonas e semicarbazonas e para a di-*orto*-toliltiouréia.

Compostos	$\alpha$ (au)	$\mu$ (D)	Compostos	$\alpha$ (au)	$\mu$ (D)
<b>33</b>	118,97	5,51	<b>41</b>	103,40	4,23
<b>34</b>	139,79	9,52	<b>42</b>	124,38	8,80
<b>35</b>	148,95	6,57	<b>43</b>	132,18	2,89
<b>36</b>	128,81	6,12	<b>44</b>	113,15	4,99
<b>37</b>	126,71	6,70	<b>45</b>	110,85	5,37
<b>38</b>	138,16	7,66	<b>46</b>	122,49	6,76
<b>39</b>	143,17	7,72	<b>47</b>	127,06	6,46
<b>40</b>	132,14	6,23	<b>48</b>	116,48	5,14
<b>49</b>	154,63	5,75	<b>51</b>	137,12	4,38
<b>50</b>	172,83	6,45	<b>52</b>	154,94	4,96
<b>53</b>	150,25	3,84	<b>58</b>	138,64	5,70
<b>54</b>	114,84	3,73	<b>59</b>	99,70	2,49
<b>55</b>	109,48	7,24	<b>60</b>	93,34	5,89
<b>56</b>	105,56	5,04	<b>61</b>	89,70	3,81
<b>57</b>	116,87	5,80	<b>62</b>	101,03	4,48
<b>69</b>	170,88	4,60			

O momento de dipolo é a primeira derivada da energia no que diz respeito à aplicação de um campo elétrico. É uma medida da assimetria da distribuição de carga na



molécula (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007). Segundo Arab (2008), a eficiência de inibição aumenta com o aumento do valor do momento de dipolo.

A polarizabilidade é uma resposta linear da densidade eletrônica na presença de um campo elétrico. Na maioria dos casos, quanto menor a polarizabilidade, menor a eficiência de inibição. Entretanto, nem sempre é possível fazer correlações lineares entre eficiência e polarizabilidade de um conjunto de compostos (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007).

De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 10**, as tiossemicarbazonas apresentaram valores bem superiores de momento de dipolo em comparação com as semicarbazonas análogas, além de apresentarem valores altos de polarizabilidade, o que novamente sugere os compostos desta classe com maior potencial anti-corrosão. Também é possível perceber que a polarizabilidade e o momento de dipolo de alguns compostos de interesse se encontram na mesma faixa do composto **69**, o que sugere que estes compostos possam atuar como eficazes inibidores de corrosão.

A análise experimental da eficiência dos compostos de interesse como inibidores de corrosão será discutida nas seções a seguir. Correlações diretas entre eficiência de inibição da corrosão e estrutura molecular, das classes estudadas, serão feitas através da comparação deste estudo teórico, com os resultados experimentais obtidos no ensaio com *ferrozine* e na técnica da Polarização Potenciodinâmica.

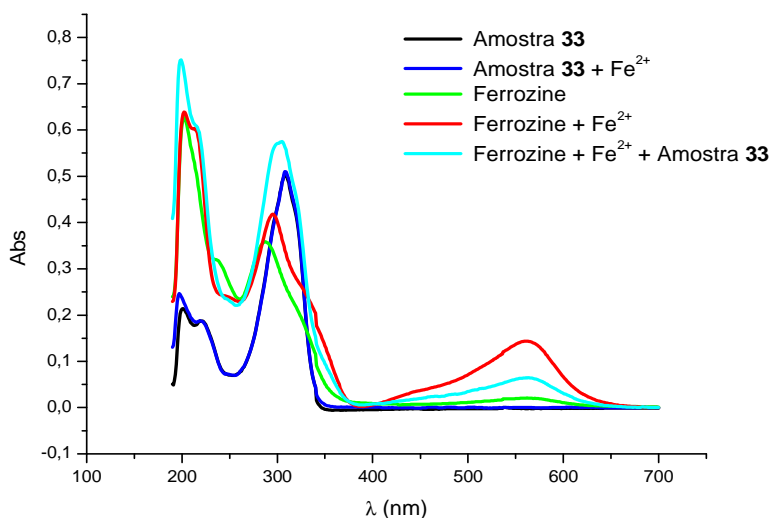
#### 4.4 Atividade Quelante

A eficiência de um composto orgânico como inibidor pode depender da sua capacidade em formar complexos com o metal presente na estrutura a ser protegida. Desta forma, o estudo da capacidade de complexação é uma forma de analisar se um determinado composto pode atuar inibindo os processos corrosivos.

Nesta Dissertação, o método do *ferrozine* foi utilizado para analisar a capacidade de complexação com  $\text{Fe}^{2+}$  das tiossemicarbazonas **33, 34, 35, 37, 39, 40, 49, 50, 53 e 54**, e das semicarbazonas **41, 45, 48, 58, 59, 60 e 61**. O reagente *Ferrozine* forma complexos com  $\text{Fe}^{2+}$  que absorvem em 562 nm no espectro de ultravioleta. A presença de outros agentes quelantes pode levar ao deslocamento do *ferrozine* como ligante, gerando um decréscimo de absorção nesta região.

A **Figura 18** mostra o espectro de UV/VIS do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine* antes e depois da adição da tiossemicarbazona **33**, bem como o espectro dos reagentes isolados. É

possível notar que, após a adição da tiossemicarbazona **33** houve um acentuado decréscimo da absorção em 562 nm, indicando que este composto compete com o *ferrozine* pela complexação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Um comportamento semelhante foi observado para os demais compostos analisados, com algumas variações devido às modificações estruturais.



**Figura 18:** Espectros de UV/ VIS na presença e na ausência da tiossemicarbazona **33**.

A **Tabela 11** mostra a absorbância do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine* (controle) e a absorbância deste complexo na presença das tiossemicarbazonas e semicarbazonas citadas, em água/etanol como solvente, bem como a eficiência de inibição da formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine*, obtida através da **Equação 5** (Materiais e Métodos, página 31).

**Tabela 11:** Eficiência de inibição da formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine*.

Amostras	Abs	% I	Amostras	Abs	% I
<b>Controle</b>	0,1436	-	<b>48</b>	0,1417	1,3
<b>33</b>	0,0645	55,1	<b>49</b>	0,1254	12,7
<b>34</b>	0,1128	21,4	<b>50</b>	0,1309	8,8
<b>35</b>	0,0966	32,7	<b>53</b>	0,1323	7,9
<b>37</b>	0,1146	20,2	<b>54</b>	0,1047	27,1
<b>39</b>	0,1017	29,2	<b>58</b>	0,1413	1,6
<b>40</b>	0,1284	10,6	<b>59</b>	0,0806	43,9
<b>41</b>	0,0864	39,8	<b>60</b>	0,1213	15,5
<b>45</b>	0,1407	2,0	<b>61</b>	0,1331	7,3

De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 11**, todos os compostos atuaram inibindo a formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine*, ou seja, competindo com o *ferrozine* pela complexação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Os compostos **33**, **35**, **41** e **59** apresentaram os melhores resultados, reduzindo acima de 30% a formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$  - *ferrozine*.

Os resultados obtidos neste ensaio estão de acordo com os resultados teóricos obtidos por Modelagem Molecular, visto que as tiossemicarbazonas mostraram maior eficiência de inibição do que para as semicarbazonas de estrutura análoga através das duas metodologias. Um exemplo é o da tiossemicarbazona **33**, que inibiu em 55,1% a formação do complexo  $\text{Fe}^{2+}$ -*ferrozine*, ao passo que a semicarbazona **41**, de estrutura análoga, reduziu em 39,8%, sendo que estes resultados correlacionam com a menor diferença entre as energias dos OMs de fronteira ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ ), 7,986 eV para **33** e 8,794 eV para **41**, e com o maior valor de polarizabilidade e momento de dipolo, 118,97 au e 5,51 D para **33** e 103,40 au e 4,23 D para **41**.

#### 4.5 Polarização Potenciodinâmica

A análise por Modelagem Molecular e o método do *ferrozine* são ensaios preliminares, utilizados para verificar se um determinado composto tem características estruturais adequadas para atuar como inibidor de corrosão. Para verificar o comportamento de um inibidor frente à corrosão de um determinado metal é necessário o uso de técnicas que considerem a interação metal-inibidor. Nesta Dissertação, para avaliar a eficiência das tiossemicarbazonas e semicarbazonas como inibidores de corrosão, foi utilizada a técnica da Polarização Potenciodinâmica. Através desta técnica foram analisadas as tiossemicarbazonas **35**, **37**, **39** e **54**, e as semicarbazonas **58**, **59**, **60** e **61**, frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % HCl. A escolha dos compostos para a realização dos ensaios levou em consideração a facilidade de solubilização sem a utilização de co-solventes ou outros sistemas de solubilização.

Para uma melhor compreensão, os resultados deste ensaio serão divididos em três partes: a primeira abrangendo os resultados das tiossemicarbazonas **35**, **37** e **39**, mostrando a correlação entre eficiência de inibição e o efeito do substituinte no anel aromático; a segunda comparando a tiossemicarbazona **54** com a semicarbazona **59**, mostrando o efeito da modificação de um centro de quelação; a terceira parte mostrando os resultados obtidos para semicarbazonas **58**, **60** e **61**, derivadas de aldeídos heterocíclicos.

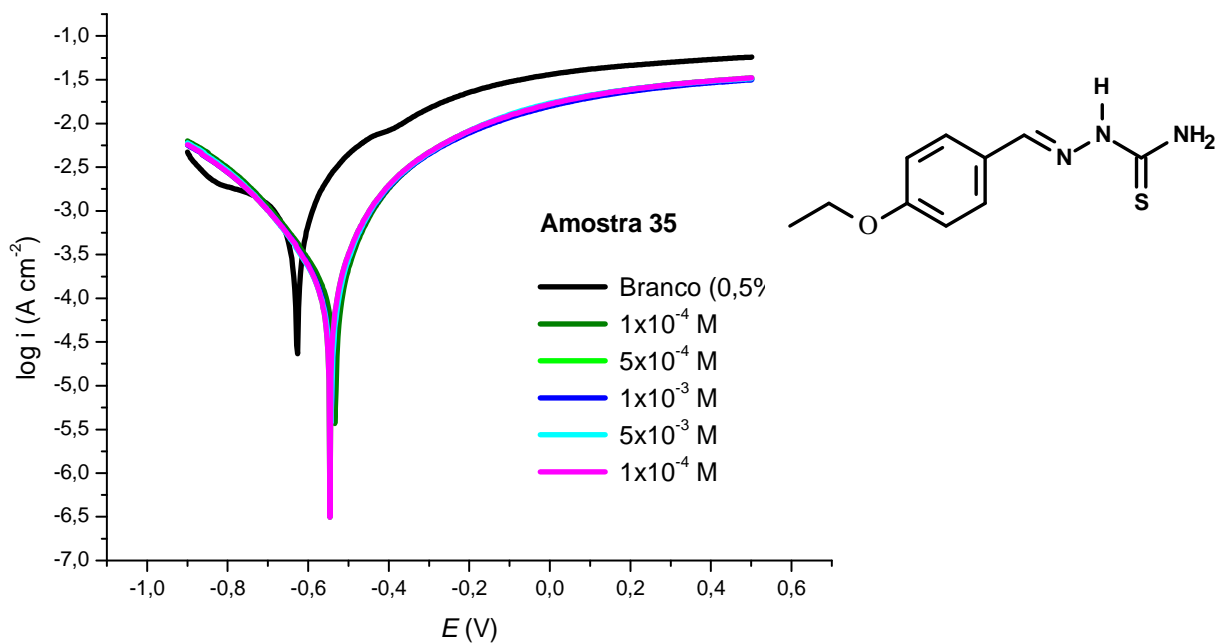
#### 4.5.1 Parte 1: avaliação dos compostos 35, 37 e 39

As tiossemicarbazonas **35**, **37** e **39** são derivadas de benzaldeídos, e apresentam como única diferença o(s) substituinte(s) presente(s) no anel aromático. As três apresentam grupos doadores de elétrons no anel aromático, mostrando poucas diferenças nos resultados do ensaio de polarização potenciodinâmica. A **Tabela 12** mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos neste ensaio. As curvas de polarização obtidas são mostradas na **Figura 19** (composto **35**), **Figura 20** (composto **37**) e na **Figura 21** (composto **39**).

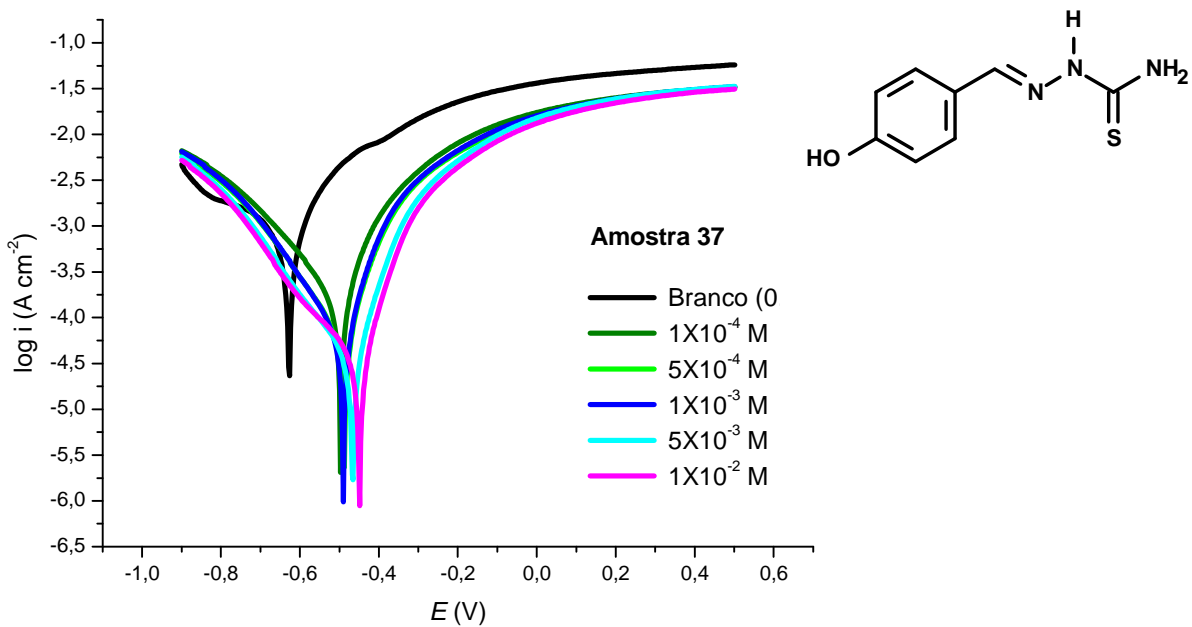
**Tabela 12:** Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença das tiossemicarbazonas **35**, **37** e **39**.

Composto	Conc. <sup>a</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	<i>i</i> <sub>corr</sub> <sup>b</sup> (A/cm <sup>2</sup> )	<i>R</i> <sub>p</sub> <sup>c</sup> (Ohm)	<i>E</i> <sub>corr</sub> <sup>d</sup> (V)	Vel. de corrosão <sup>e</sup> (mm/ano)	Eficiência (%)
<b>Branco</b> <sup>f</sup>		3,394x10 <sup>-4</sup>	2,532x10 <sup>1</sup>	-0,628	7,064x10 <sup>-2</sup>	
<b>35</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	4,636x10 <sup>-5</sup>	6,694x10 <sup>1</sup>	-0,540	9,649x10 <sup>-3</sup>	<b>86,3</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	5,533x10 <sup>-5</sup>	6,201x10 <sup>1</sup>	-0,543	1,152x10 <sup>-2</sup>	<b>83,7</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	5,609x10 <sup>-5</sup>	6,035x10 <sup>1</sup>	-0,542	1,167x10 <sup>-2</sup>	<b>83,5</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	6,230x10 <sup>-5</sup>	6,028x10 <sup>1</sup>	-0,546	1,297x10 <sup>-2</sup>	<b>81,6</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	6,232x10 <sup>-5</sup>	6,134x10 <sup>1</sup>	-0,533	1,299x10 <sup>-2</sup>	<b>81,6</b>
<b>37</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	1,346x10 <sup>-5</sup>	1,868x10 <sup>2</sup>	-0,449	2,802x10 <sup>-3</sup>	<b>96,0</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	1,645x10 <sup>-5</sup>	1,776x10 <sup>2</sup>	-0,466	3,424x10 <sup>-3</sup>	<b>95,1</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	3,083x10 <sup>-5</sup>	9,465x10 <sup>1</sup>	-0,490	6,417x10 <sup>-3</sup>	<b>91,0</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	3,266x10 <sup>-5</sup>	1,008x10 <sup>2</sup>	-0,488	6,798x10 <sup>-3</sup>	<b>90,4</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	6,391x10 <sup>-5</sup>	5,179x10 <sup>1</sup>	-0,497	1,330x10 <sup>-2</sup>	<b>81,1</b>
<b>39</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	1,222x10 <sup>-5</sup>	2,093x10 <sup>2</sup>	-0,438	2,544x10 <sup>-3</sup>	<b>96,4</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	1,579x10 <sup>-5</sup>	1,701x10 <sup>2</sup>	-0,456	3,287x10 <sup>-3</sup>	<b>95,3</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	2,818x10 <sup>-5</sup>	1,558x10 <sup>2</sup>	-0,486	5,865x10 <sup>-3</sup>	<b>91,7</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	2,842x10 <sup>-5</sup>	1,334x10 <sup>2</sup>	-0,481	5,915x10 <sup>-3</sup>	<b>91,6</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	1,066x10 <sup>-4</sup>	4,381x10 <sup>1</sup>	-0,509	2,218x10 <sup>-2</sup>	<b>68,6</b>

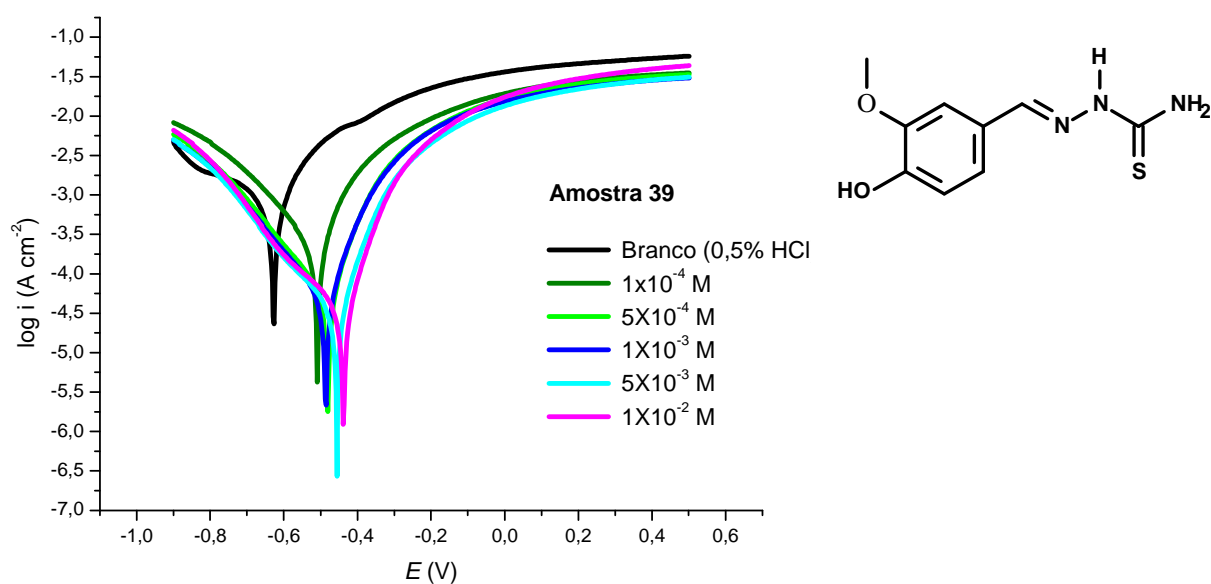
<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>densidade de corrente; <sup>c</sup>resistência à polarização; <sup>d</sup>potencial de corrosão; <sup>e</sup>velocidade de corrosão; <sup>f</sup>solução de HCl 0,5% (v/v).



**Figura 19:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **35**



**Figura 20:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **37**



**Figura 21:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **39**

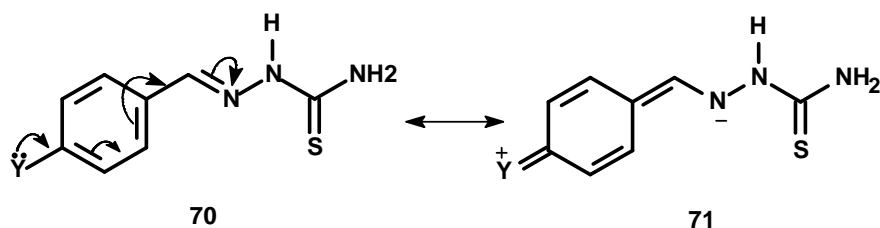
Observando as curvas de polarização é possível perceber que a adição dos compostos gera um decréscimo nas curvas catódica e anódica, indicando a diminuição da corrente. Quanto maior a concentração do inibidor, menor as correntes observadas. Entretanto, o decréscimo observado na curva anódica (curva a direita nos gráficos) é mais acentuado e os três compostos promovem um aumento do  $E_{corr}$ . Estas observações indicam que os compostos atuam como inibidores anódicos.

Os resultados da **Tabela 12** mostram que a tiossemicarbazona **39** apresentou os melhores resultados de eficiência de inibição da corrosão, alcançando 96,4 % de eficiência na maior concentração. A ordem de eficiência de inibição observada para este ensaio foi **35** < **37** < **39**, estando de acordo com a ordem obtida na Modelagem Molecular para a diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira ( $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ), para o momento de dipolo ( $\mu$ ) e para a polarizabilidade ( $\alpha$ ), como mostra **Figura 22**.

<b>EI</b>	86,3%	96,0%	96,4%
<b><math>\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}</math></b>	7,991 eV	7,970 eV	7,947 eV
<b><math>\mu</math></b>	6,57 D	6,70 D	7,72 D
<b><math>\alpha</math></b>	148,95 au	126,71 au	143,17 au

**Figura 22:** Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para as tiossemicarbazonas **35**, **37** e **39**.

Como já foi relatado, a eficiência de tiossemicarbazonas e semicarbazonas como inibidores de corrosão é afetada pela densidade eletrônica no(s) centro(s) de quelação. Observando as estruturas de ressonância **70** e **71**, mostradas abaixo, é possível perceber que a presença de grupos doadores de elétrons, na posição *para* do anel aromático, aumenta a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio do grupo azometino, facilitando a adsorção na superfície metálica. É importante ressaltar que a presença de um grupo doador a mais (OCH<sub>3</sub>) em posição *meta* no composto **39** não promove um aumento significativo na eficiência de inibição (em comparação com o composto **37**), visto que a ressonância não chega até o nitrogênio do grupo azometino.



#### 4.5.2. Parte 2: avaliação dos compostos **54** e **59**

Os compostos **54** e **59** são derivados do piridina-2-carboxaldeído e apresentam como única diferença o grupo C=X, sendo X = S no composto **54** (tiossemicarbazona) e X = O no composto **59** (semicarbazona). A **Tabela 13** mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para estes compostos.

**Tabela 13:** Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença dos compostos **54** e **59**.

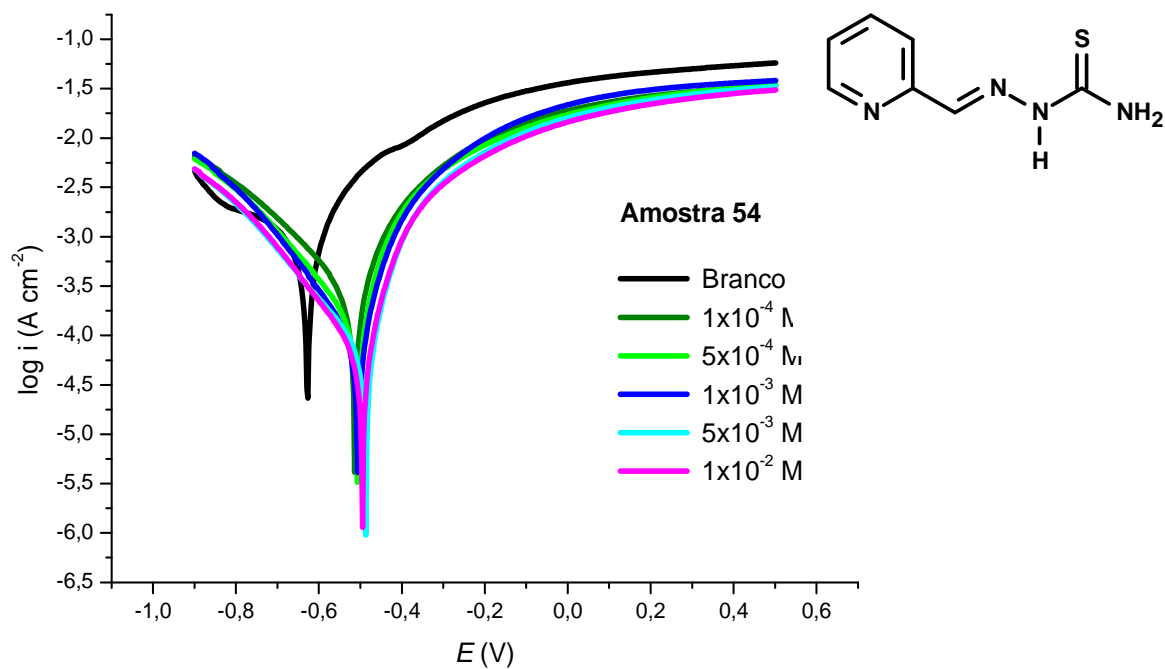
<b>Composto</b>	<b>Conc.<sup>a</sup> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>i</i><sub>corr</sub><sup>b</sup> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><i>R</i><sub>p</sub><sup>c</sup> (Ohm)</b>	<b><i>E</i><sub>corr</sub><sup>d</sup> (V)</b>	<b>Vel. de corrosão<sup>e</sup> (mm/ano)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Branco<sup>f</sup></b>		3,394x10 <sup>-4</sup>	2,532x10 <sup>1</sup>	-0,628	7,064x10 <sup>-2</sup>	
<b>54</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	2,976x10 <sup>-5</sup>	9,696x10 <sup>1</sup>	-0,495	6,194x10 <sup>-3</sup>	<b>91,2</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	2,978x10 <sup>-5</sup>	8,666x10 <sup>1</sup>	-0,487	6,198x10 <sup>-3</sup>	<b>91,2</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	5,606x10 <sup>-5</sup>	7,667x10 <sup>1</sup>	-0,506	1,167x10 <sup>-2</sup>	<b>83,5</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	5,727x10 <sup>-5</sup>	5,848x10 <sup>1</sup>	-0,506	1,192x10 <sup>-2</sup>	<b>83,1</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	1,157x10 <sup>-4</sup>	4,492x10 <sup>1</sup>	-0,514	2,408x10 <sup>-2</sup>	<b>66,0</b>
<b>59</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	3,140x10 <sup>-5</sup>	9,366x10 <sup>1</sup>	-0,483	6,535x10 <sup>-3</sup>	<b>91,0</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	4,562x10 <sup>-5</sup>	7,230x10 <sup>1</sup>	-0,458	9,496x10 <sup>-3</sup>	<b>86,5</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	8,183x10 <sup>-5</sup>	4,592x10 <sup>1</sup>	-0,451	1,703x10 <sup>-2</sup>	<b>76,0</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	1,498x10 <sup>-4</sup>	3,527x10 <sup>1</sup>	-0,478	3,117x10 <sup>-2</sup>	<b>56,0</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	1,632x10 <sup>-4</sup>	3,418x10 <sup>1</sup>	-0,472	3,397x10 <sup>-2</sup>	<b>52,0</b>

<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>densidade de corrente; <sup>c</sup>resistência à polarização; <sup>d</sup>potencial de corrosão; <sup>e</sup>velocidade de corrosão; <sup>f</sup>solução de HCl 0,5% (v/v).

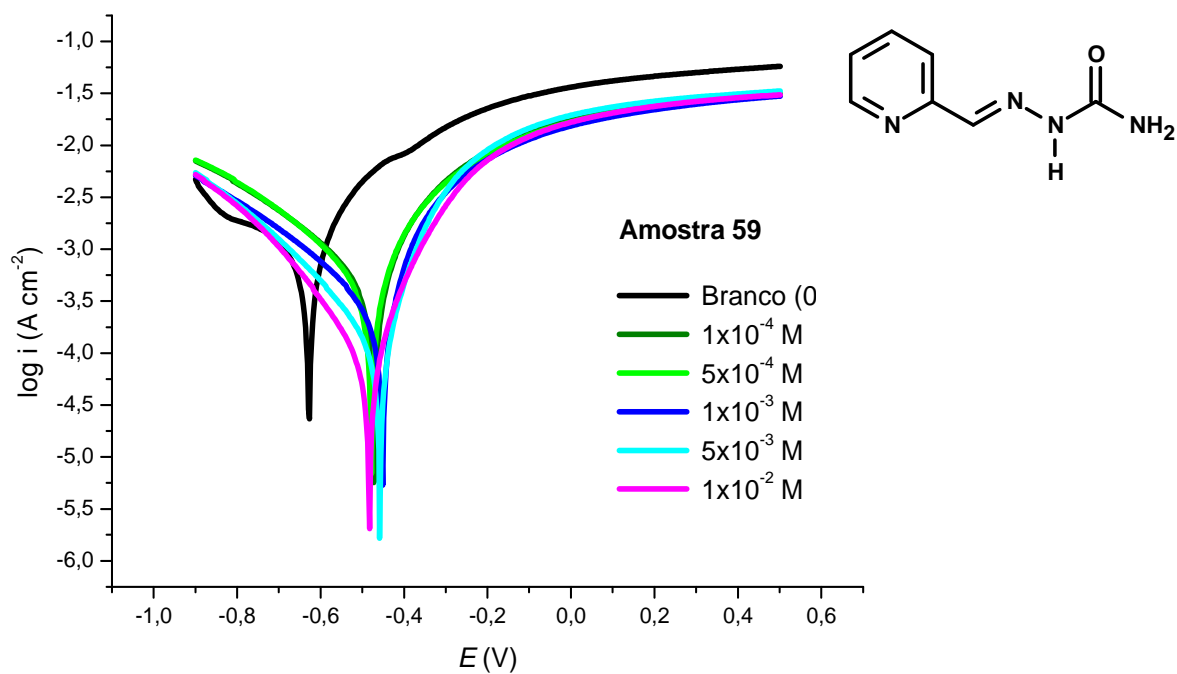
Os compostos **54** e **59** apresentaram comportamento semelhante aos compostos **35**, **37** e **39**, promovendo, também, decréscimo mais acentuado na curva anódica e deslocando o *E<sub>corr</sub>* para valores mais positivos, atuando assim como inibidores anódicos, como mostra as curvas de polarização mostradas na **Figura 23** (composto **54**) e **Figura 24** (composto **59**).

Os resultados da **Tabela 13** mostram que a tiossemicarbazona **54** apresenta resultados de eficiência de inibição da corrosão superiores aos da semicarbazona **59**. Este resultado está de acordo com a Modelagem Molecular (**Figura 25**), visto que os estudos teóricos indicam as tiossemicarbazonas como inibidores mais potentes que as semicarbazonas de estrutura análoga. A maior eficiência das tiossemicarbazonas é atribuída à maior polarizabilidade do enxofre, facilitando o acesso à superfície metálica, além do aumento da energia do HOMO gerado pela substituição de oxigênio por enxofre no grupo C=X.

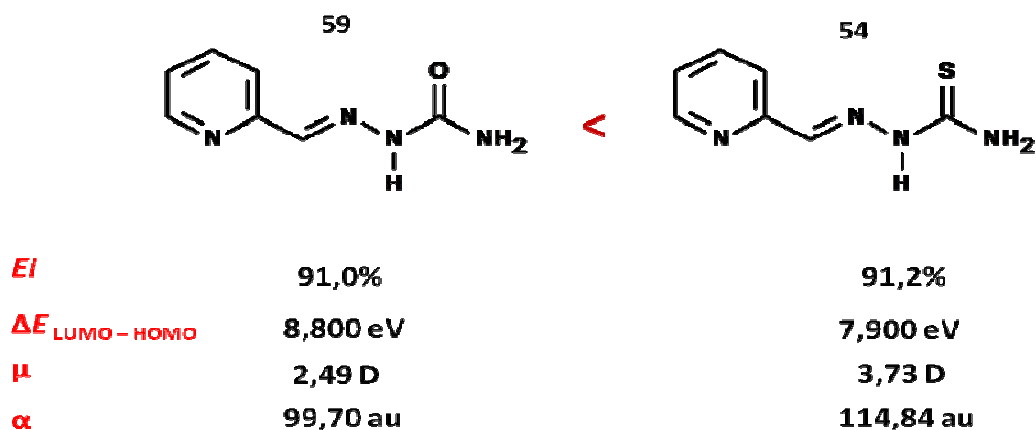




**Figura 23:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **54**



**Figura 24:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **59**

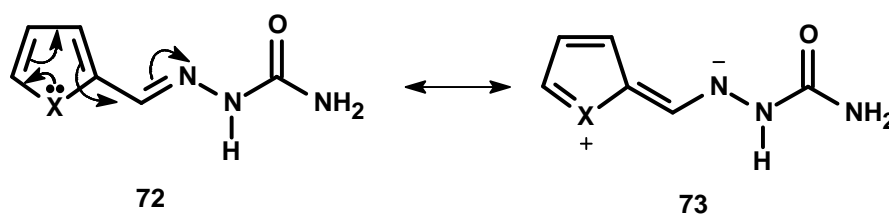


**Figura 25:** Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para a tiosemicarbazona **54** e para a semicarbazona **59**.

#### 4.5.3. Parte 3: avaliação dos compostos **58**, **60** e **61**

As semicarbazonas **58**, **60** e **61** são derivadas de aldeídos heterocíclicos, e apresentam pequenas diferenças estruturais em relação à natureza do heteroátomo ou ao sistema aromático. Observando a **Figura 26**, a **Figura 27** e a **Figura 28** (páginas 74 e 75), que mostram as curvas de polarização potenciodinâmica dos compostos **58**, **60**, e **61**, respectivamente, é possível perceber que estes compostos promovem um decréscimo da densidade de corrente anódica e deslocam o  $E_{corr}$  para valores mais positivos, atuando, também, como inibidores anódicos. Em todas as concentrações é possível perceber um aumento da densidade de corrente catódica em relação ao branco.

A **Tabela 14** mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos para estes compostos, indicando a seguinte ordem de eficiência: **58** < **61** < **60**. Os heteroátomos presentes nas estruturas dos três compostos podem doar elétrons por ressonância, aumentando a densidade eletrônica no nitrogênio do grupo azometino, como é mostrado nas estruturas de ressonância **72** e **73**:

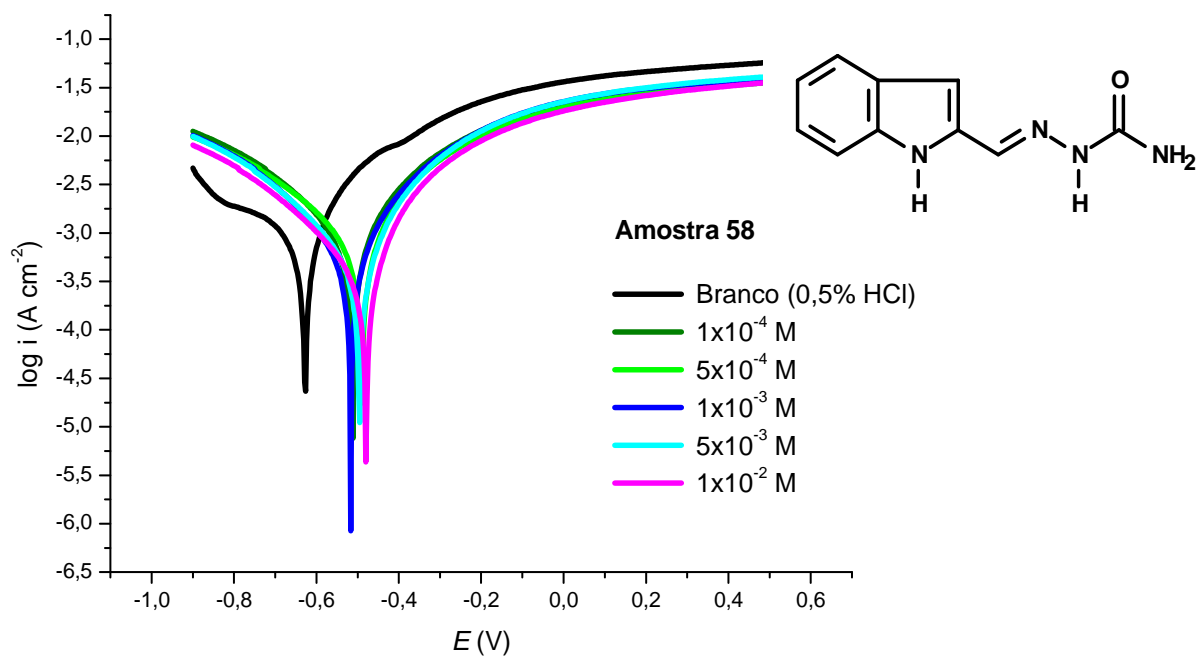


A menor eficiência do composto **58** é atribuída à deslocalização do par de elétrons do heteroátomo através da ressonância com o anel aromático fundido, o que diminui a possibilidade dos elétrons serem doados por ressonância para o nitrogênio do grupo azometino. A superioridade do composto **60** em relação ao composto **61** está de acordo com a Modelagem Molecular, como mostra a **Figura 29** (página 75). Além disso, o composto **60** apresentou, no ensaio com *ferrozine*, percentual de inibição do complexo  $Fe^{2+}$ -*ferrozine* superior ao do composto **61**, o que o indica como um melhor agente quelante.

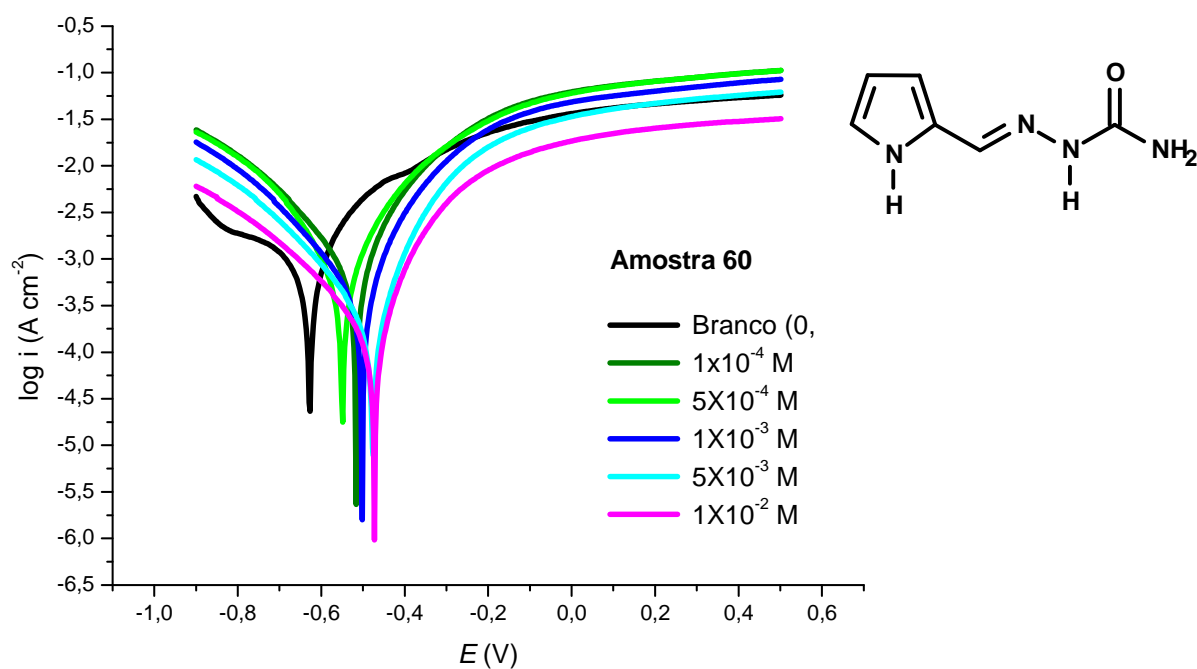
**Tabela 14:** Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de HCl na ausência e na presença das semicarbazonas **58**, **60** e **61**.

Composto	Conc. <sup>a</sup> (mol.L <sup>-1</sup> )	$i_{corr}$ <sup>b</sup> (A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ <sup>c</sup> (Ohm)	$E_{corr}$ <sup>d</sup> (V)	Vel. de corrosão <sup>e</sup> (mm/ano)	Eficiência (%)
<b>Branco</b> <sup>f</sup>		$3,394 \times 10^{-4}$	$2,532 \times 10^1$	-0,628	$7,064 \times 10^{-2}$	
<b>58</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	$1,163 \times 10^{-4}$	$3,217 \times 10^1$	-0,48	$2,421 \times 10^{-2}$	<b>65,7</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	$1,760 \times 10^{-4}$	$2,850 \times 10^1$	-0,496	$3,664 \times 10^{-2}$	<b>48,1</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	$2,065 \times 10^{-4}$	$2,790 \times 10^1$	-0,517	$4,298 \times 10^{-2}$	<b>39,1</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	$2,328 \times 10^{-4}$	$2,403 \times 10^1$	-0,491	$4,846 \times 10^{-2}$	<b>31,4</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	$2,627 \times 10^{-4}$	$2,349 \times 10^1$	-0,512	$5,468 \times 10^{-2}$	<b>22,3</b>
<b>60</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	$5,479 \times 10^{-5}$	$5,940 \times 10^1$	-0,472	$1,140 \times 10^{-2}$	<b>83,8</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	$8,028 \times 10^{-5}$	$4,051 \times 10^1$	-0,476	$1,671 \times 10^{-2}$	<b>76,3</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	$1,473 \times 10^{-4}$	$2,205 \times 10^1$	-0,502	$3,067 \times 10^{-2}$	<b>56,6</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	$2,553 \times 10^{-4}$	$1,531 \times 10^1$	-0,549	$5,314 \times 10^{-2}$	<b>24,8</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	$2,653 \times 10^{-4}$	$1,414 \times 10^1$	-0,517	$5,522 \times 10^{-2}$	<b>21,8</b>
<b>61</b>	<b>1x10<sup>-2</sup></b>	$1,168 \times 10^{-4}$	$2,732 \times 10^1$	-0,496	$2,431 \times 10^{-2}$	<b>65,6</b>
	<b>5x10<sup>-3</sup></b>	$1,204 \times 10^{-4}$	$2,696 \times 10^1$	-0,491	$2,506 \times 10^{-2}$	<b>64,5</b>
	<b>1x10<sup>-3</sup></b>	$1,358 \times 10^{-4}$	$2,551 \times 10^1$	-0,482	$2,827 \times 10^{-2}$	<b>60,0</b>
	<b>5x10<sup>-4</sup></b>	$1,757 \times 10^{-4}$	$2,293 \times 10^1$	-0,495	$3,656 \times 10^{-2}$	<b>48,2</b>
	<b>1x10<sup>-4</sup></b>	$2,822 \times 10^{-4}$	$1,518 \times 10^1$	-0,504	$5,875 \times 10^{-2}$	<b>16,8</b>

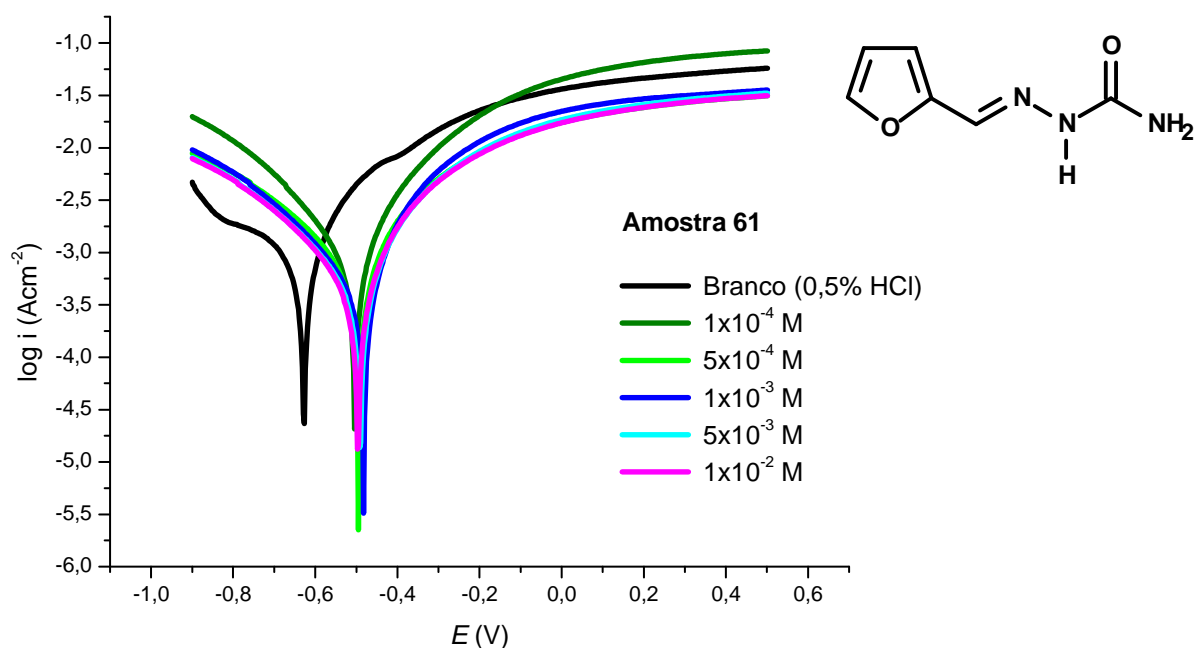
<sup>a</sup>Concentração; <sup>b</sup>densidade de corrente; <sup>c</sup>resistência à polarização; <sup>d</sup>potencial de corrosão; <sup>e</sup>velocidade de corrosão; <sup>f</sup>solução de HCl 0,5% (v/v).



**Figura 26:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **58**



**Figura 27:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **60**



**Figura 28:** Curvas de polarização potenciodinâmica da tiossemicarbazona **61**

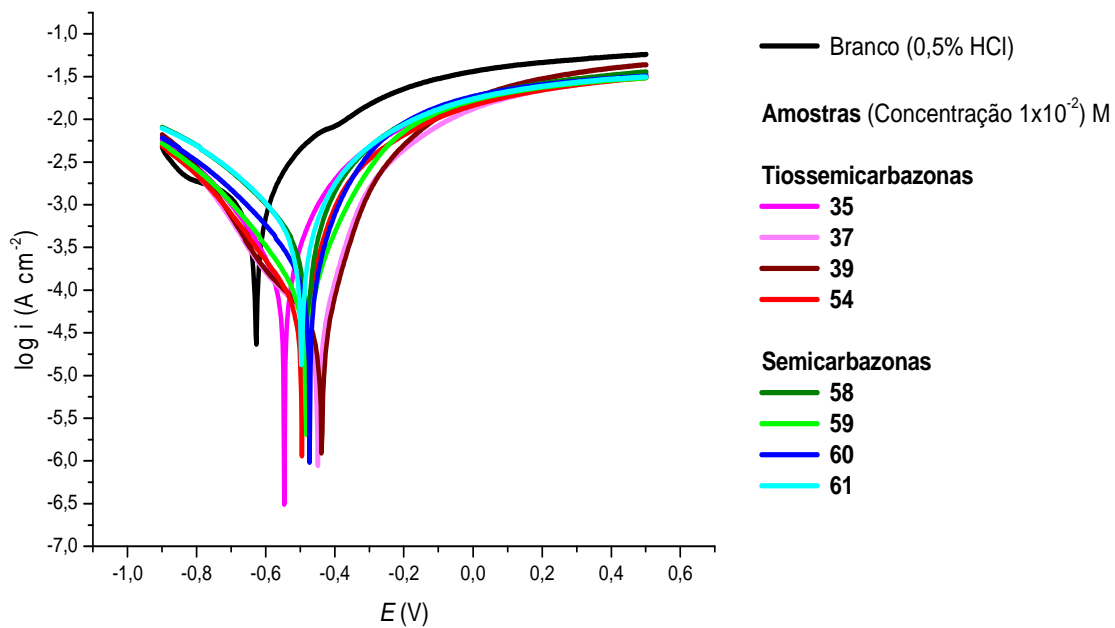
	<b>58</b>	<b>61</b>	<b>60</b>
<b>EI</b>	<b>65,7%</b>	<b>83,8%</b>	<b>65,6%</b>
<b><math>\Delta E_{LUMO-HOMO}</math></b>	<b>7,988 eV</b>	<b>8,587 eV</b>	<b>8,491 eV</b>
<b><math>\mu</math></b>	<b>5,70 D</b>	<b>3,81 D</b>	<b>5,89 D</b>
<b><math>\alpha</math></b>	<b>138,64 au</b>	<b>89,70 au</b>	<b>93,94 au</b>

**Figura 29:** Comparação entre os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica e Modelagem Molecular para as semicarbazona **58**, **60** e **61**.

Finalmente, considerando-se todos os resultados dos ensaios com as tiossemicarbazonas e semicarbazonas nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica, pode ser observado que o aumento da concentração do inibidor na solução ácida promove uma maior eficiência de inibição. Todos os compostos estudados atuaram como inibidores da

corrosão do aço carbono AISI 1020 em solução 0,5% de HCl, apresentando percentuais de eficiência variando entre 65,6 a 96,4%, na maior concentração.

Além disso, observando a **Figura 30**, gráfico onde se realizou a sobreposição das curvas de polarização de todos os compostos ensaiados, é possível notar a maior eficiência das tiossemicarbazonas, comprovando os resultados teóricos obtidos por Modelagem Molecular.



**Figura 30:** Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que a utilização das semicarbazonas e tiossemicarbazonas estudadas é uma alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Todos os compostos atuaram como inibidores anódicos, visto que as curvas anódicas apresentaram decréscimos em relação àquela obtida sem a presença dos inibidores.

A pré-seleção de compostos por Modelagem Molecular permitiu a escolha de substâncias com características estruturais adequadas para a atuação na inibição da corrosão. Além disso, a Modelagem Molecular se mostrou como uma importante ferramenta no estudo da correlação estrutura-atividade.

As metodologias de síntese empregadas na obtenção das semicarbazonas e tiossemicarbazonas permitiram a obtenção dos 30 compostos com bom grau de pureza.

A avaliação da atividade quelante foi útil para analisar a capacidade de complexação com metais apresentada por algumas semicarbazonas e tiossemicarbazonas, indicando estes compostos como possíveis inibidores de corrosão.

A avaliação da atividade anti-corrosão, realizada pela técnica de Polarização Potenciodinâmica, permitiu de forma eficaz, a análise do comportamento de oito compostos frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida, mostrando-os como potentes inibidores. Além disso, os resultados obtidos puderam ser correlacionados aos resultados teóricos de Modelagem Molecular, promovendo sua confirmação.

Por fim, as três metodologias de avaliação utilizadas (Modelagem Molecular, avaliação da atividade quelante e Polarização Potenciodinâmica) mostraram-se adequadas e com resultados coerentes na avaliação das semicarbazonas e tiossemicarbazonas como inibidores de corrosão.

As perspectivas para os futuros trabalhos envolvem a avaliação de alguns compostos sintetizados nesta Dissertação através da técnica de Impedância Eletroquímica; o estudo do mecanismo de interação entre metal e inibidor através de Modelagem Molecular; a análise da eficiência de inibição da corrosão de outros metais; e o estudo, a síntese e a avaliação de compostos com um número maior de centros de quelação, buscando a obtenção de inibidores mais potentes.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAB, S. T. Inhibition action of thiosemicabazone and some of it is  $\rho$ -substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C. *Materials Research Bulletin*, 43, 510-521 (2008).

ASHASSI-SORKHABI, H.; SHAABANI, B.; SEIFZADEH, D. Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*, 50, 3446-3452 (2005).

AVCI, G. Inhibitor effect of *N,N'*-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl. *Materials Chemistry and Physics*, 112, 234-238 (2008).

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).

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

CASAS, J. S.; GARCÍA-TASENDE, M. S.; SORDO, J. Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review. *Coordination Chemistry Reviews*, 209, 197-261 (2000).

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras*; EdIPUCRS: Porto Alegre, 2007, 60p.



EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; ITA, B. I.; OFFIONG, O. E.; IBOK, U. J. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 60, 79-90 (1999).

FANG, J.; LI, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure (Teochem)*, 593, 179-185 (2002).

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, 353p.

GUERRA, W.; SILVA, H.; ALMEIDA, M. V.; FONTES, A. P. S. Síntese e caracterização de complexos de platina (II) contendo iodeto e derivados do furano como ligantes. *Eclética Química*, 31 (1), 39-44 (2006).

HASANOV, R.; SADIKOĞLU, M.; BILGIÇ, S. Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Applied Surface Science*, 253, 3913-3921 (2007).

HOSSAIN, S. A.; ALMARSHAD, A. I. Inhibition effect of thiosemicarbazide on cold rolled carbon steel. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 41 (1), 77-81 (2006).

JACOB, K. S.; PARAMESWARAM, G. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by Schiff base furoin thiosemicarbazone. *Corrosion Science*, 52, 224-228 (2010).

KALINOSWSKI, H. O.; BERGER, S. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, Toronto, Singapura, 1988.

KANDEMIRLI, F.; SAGDINC, S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. *Corrosion Science*, 49, 2118-2130 (2007).

KHALED, K. F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta*, 53, 3484-3492 (2008).

LEBRINI, M.; LAGRENÉE, M.; TRAISNEL, M.; GENGEMBRE, L.; VEZIN, H.; BENTISS, F. Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(*n*-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: Electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies. *Applied Surface Science*, 253, 9267-9276 (2007).

LOBANA, T. S.; SHARMA, R.; BAWA, G.; KHANNA, S. Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals - An overview. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 977-1055 (2009).

MENNUCCI, M. M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. Dissertação de Mestrado, IPEN – USP (2006).

MOURA, E. C. M. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN (2009).

NOOR, E. A. The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form. *Corrosion Science*, 47, 33-55 (2005).

OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O. Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation. *Corrosion Science*, 52, 198-204 (2010).

OKE, F.; ASLIM, B.; OZTURK, S.; ALTUNDAG, S. Essential oil composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Satureja cuneifolia* Ten. *Food Chemistry*, 112, 874–879 (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).

QURAIISHI, M. A.; SARDAR, R. Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 425-431 (2002).

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).

ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JÚNIOR, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. *Química Nova*, 30 (5), 1128-1132 (2007).

SHUKLA, S. K.; QURAIISHI, M. A. Cefotaxime sodium: A new efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51, 1007-1011 (2009).

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

SOUZA, I. A. G. A.; PETRI, D. F. S.; QUEIROZ NETO, J. C. Adsorção competitiva de inibidor de corrosão usado em poços de perfuração de petróleo sobre aço, esmectita e arenito. *Química Nova*, 32 (1), 120-124 (2009).

STOYANOVA, A.; PETKOVA, G.; PEYERIMHOFF, S. D. Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibiting effect of some pyrophthalone compounds. *Chemical Physics*, 279, 1-6 (2002).

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).

TENÓRIO, R. P. Síntese de tiossemicarbazonas substituídas e derivados de 4-tiazolidinonas e avaliação *in vitro* contra *Toxoplasma gondii*. Dissertação de Mestrado, UFPE (2005).

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Edusp: São Paulo, 2003, 176p.

[www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feFerr.html](http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Ferritin/feFerr.html), acessado em 11/01/2010.

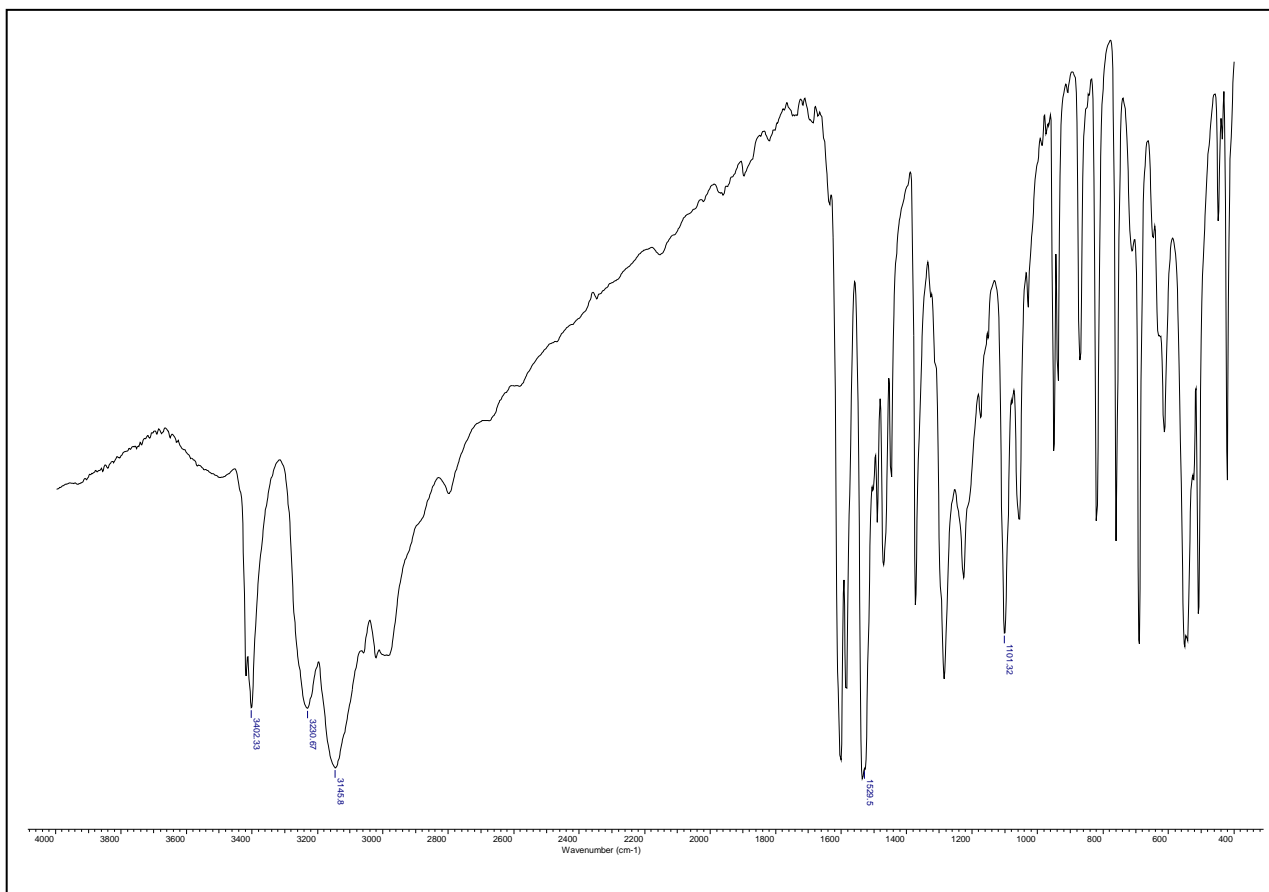
YAN, Y.; LI, W.; CAI, L.; HOU, B. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Electrochimica Acta*, 53, 5953-5960 (2008).

YURT, A.; ULUTAS, S.; DAL, H. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, 253, 919-925 (2006).

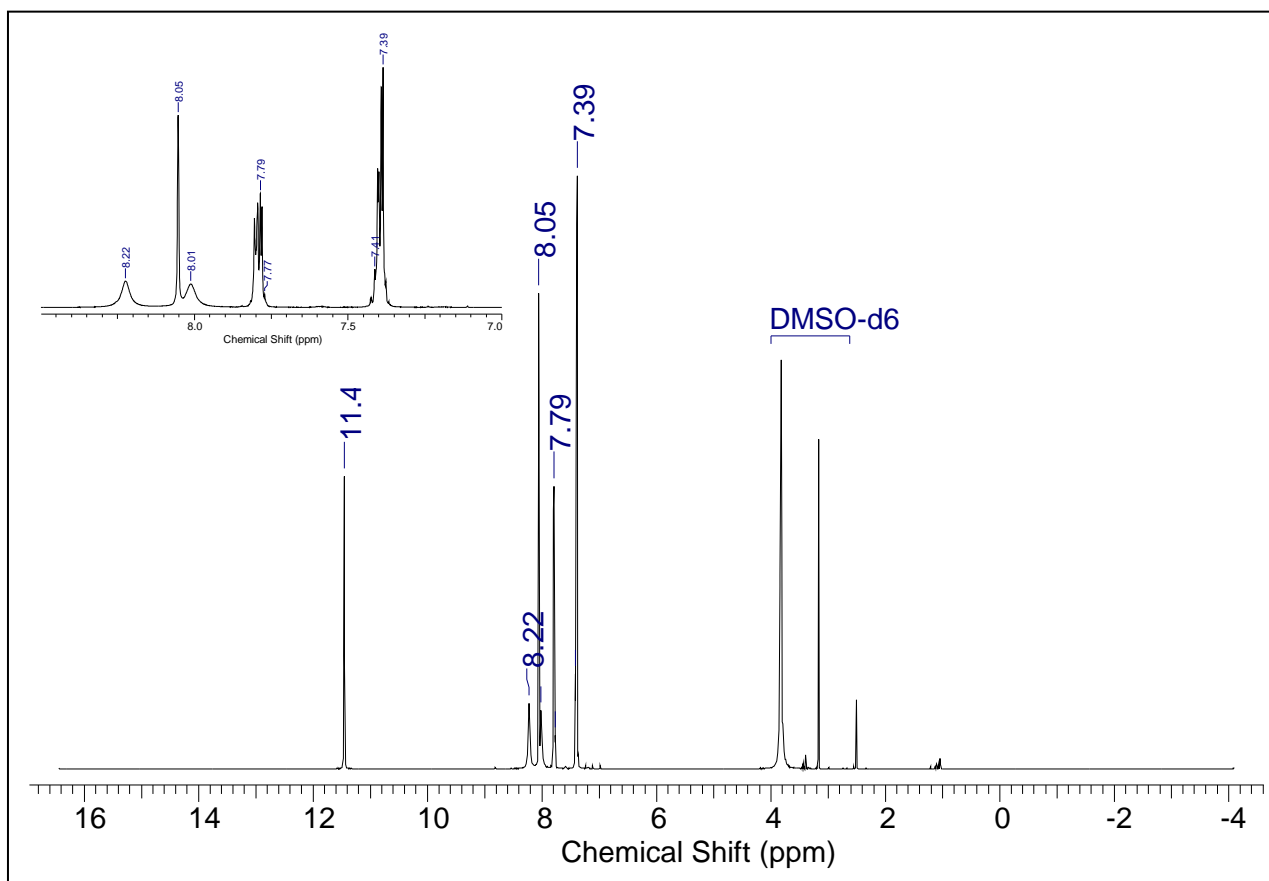
ZHAO, J.; ZHANG, N.; QU, C.; WU, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X. Cigarette butts and their application in corrosion inhibition for N80 steel at 90°C in a hydrochloric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3986-3991 (2010).

## 7 ANEXOS

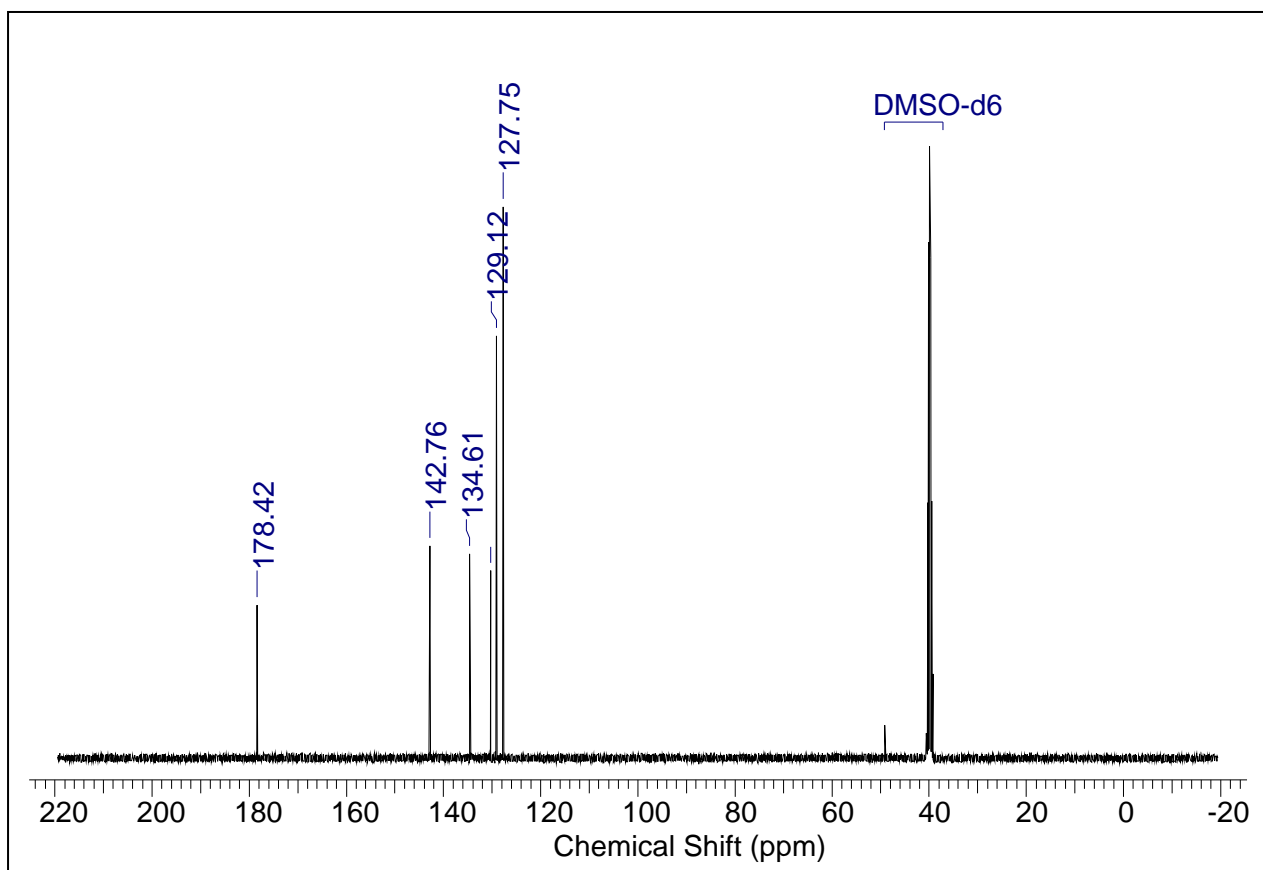
## 7.1 Espectro de IV do benzaldeído tiossemicarbazona (33)



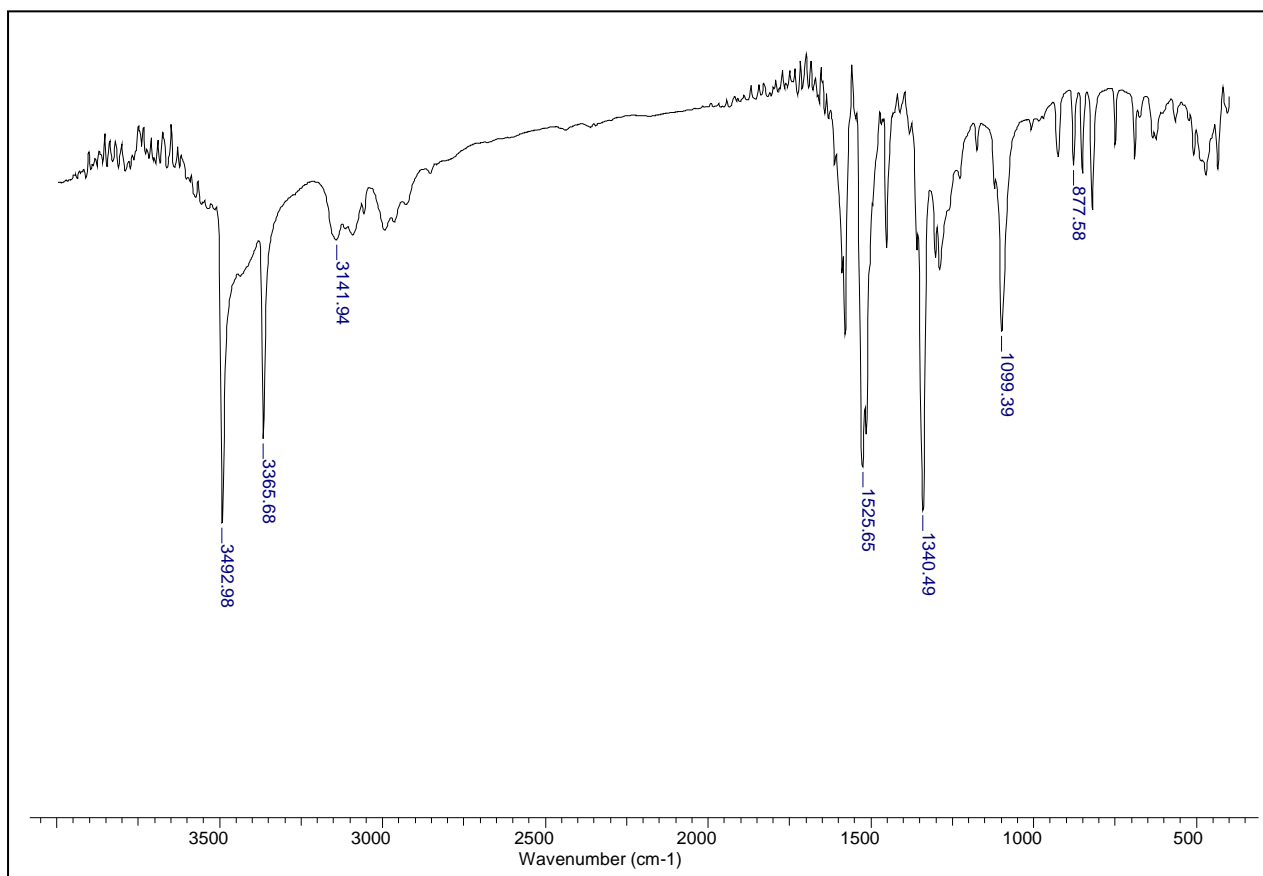
## 7.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do benzaldeído tiossemicarbazona (33)



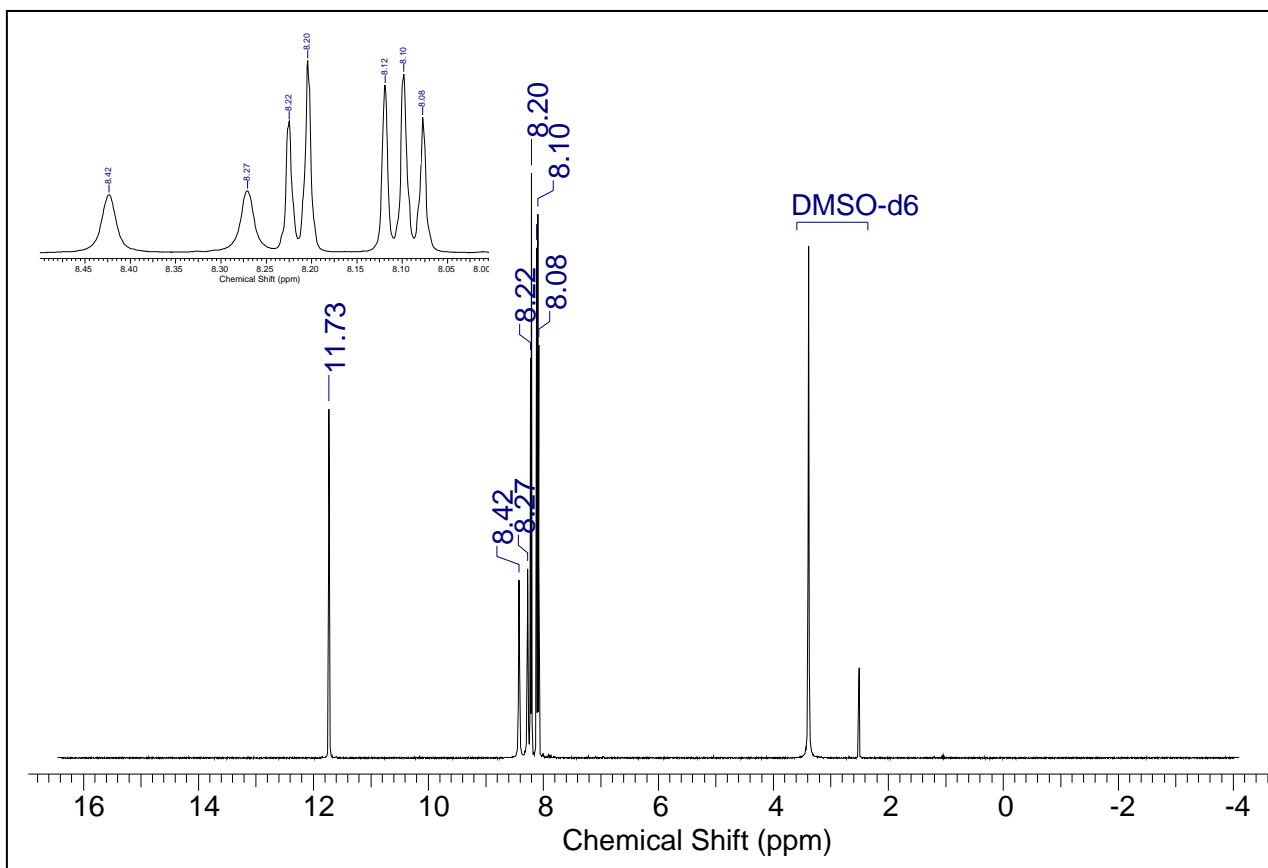
### 7.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do benzaldeído tiossemicarbazona (33)



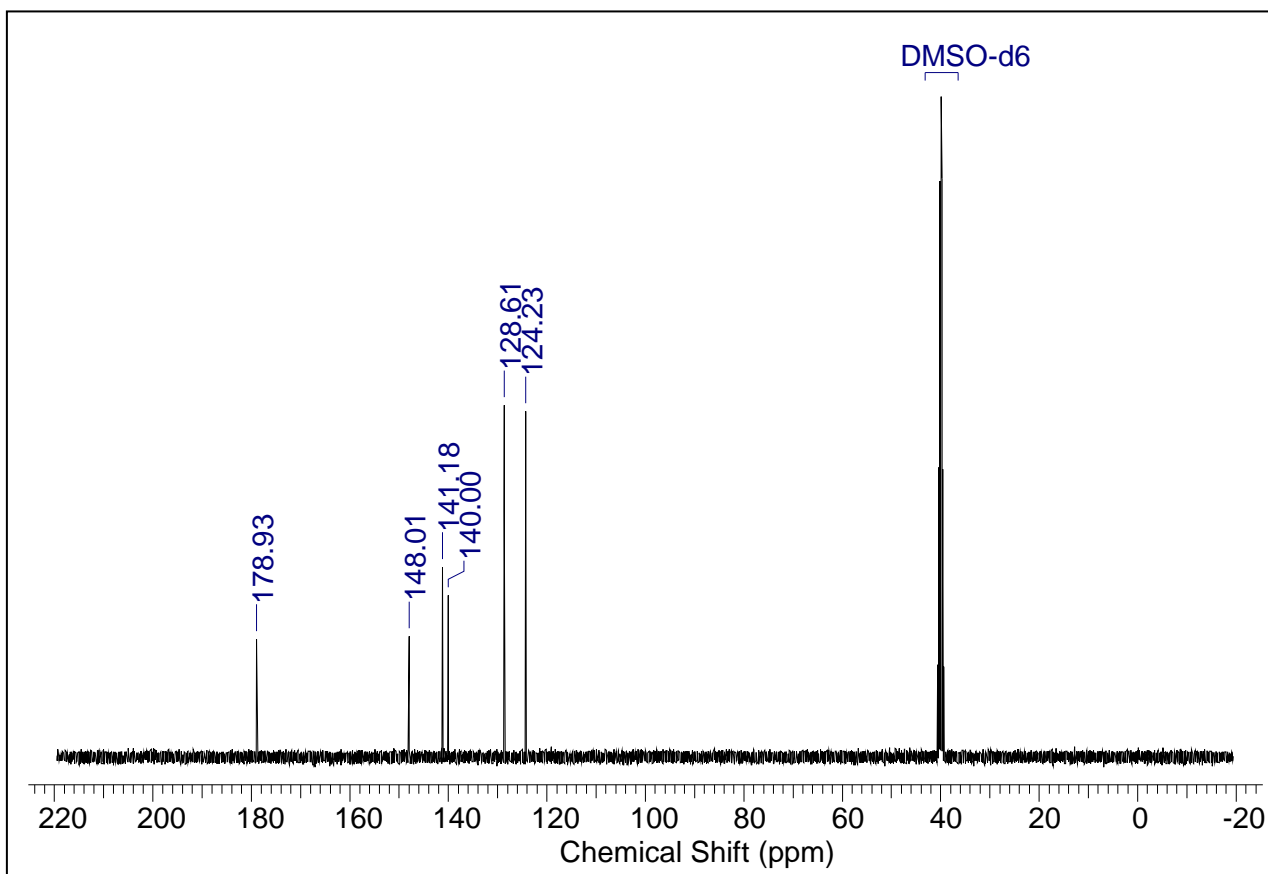
### 7.4 Espectro de IV do *p*-nitrobenaldeído tiossemicarbazona (34)



### 7.5 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34)

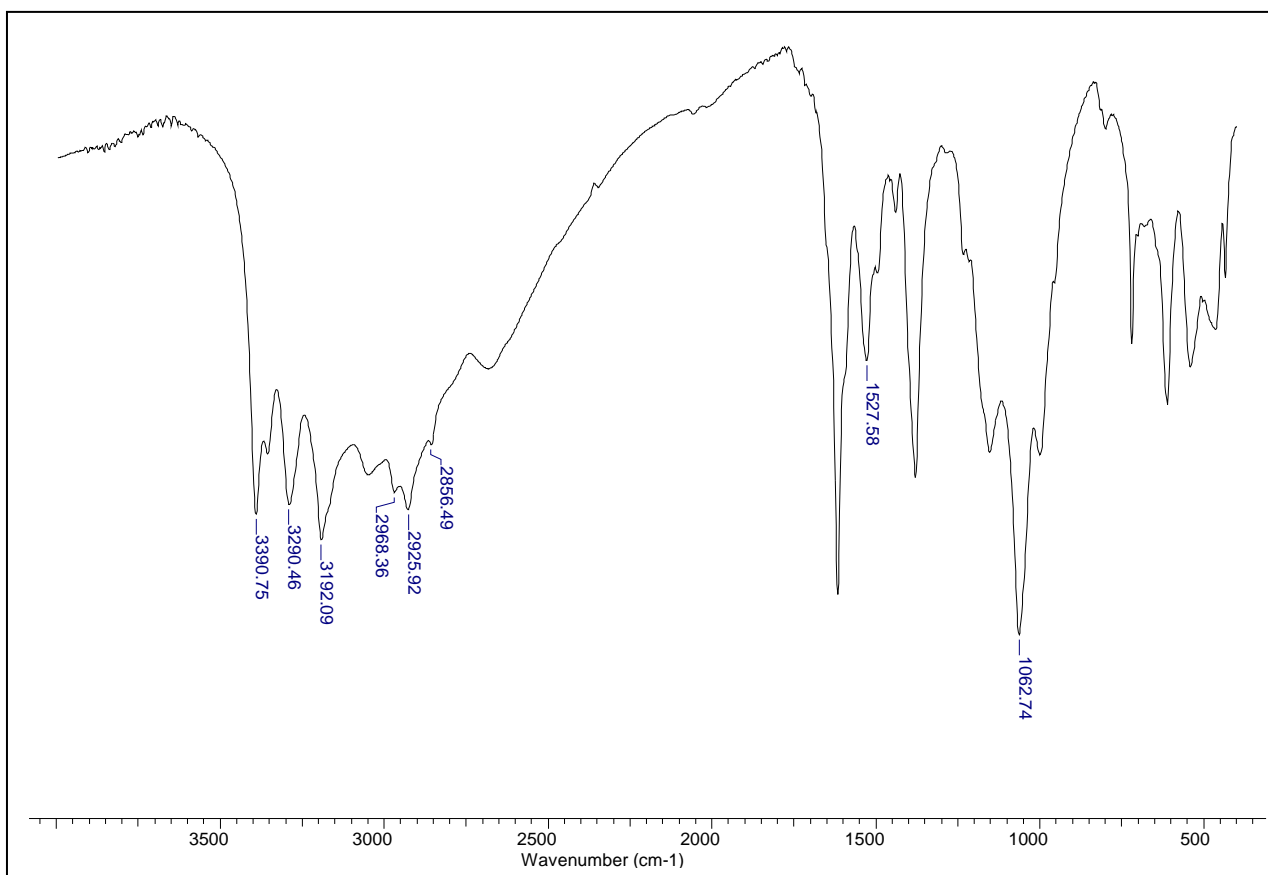


### 7.6 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-nitrobenzaldeído tiossemicarbazona (34)

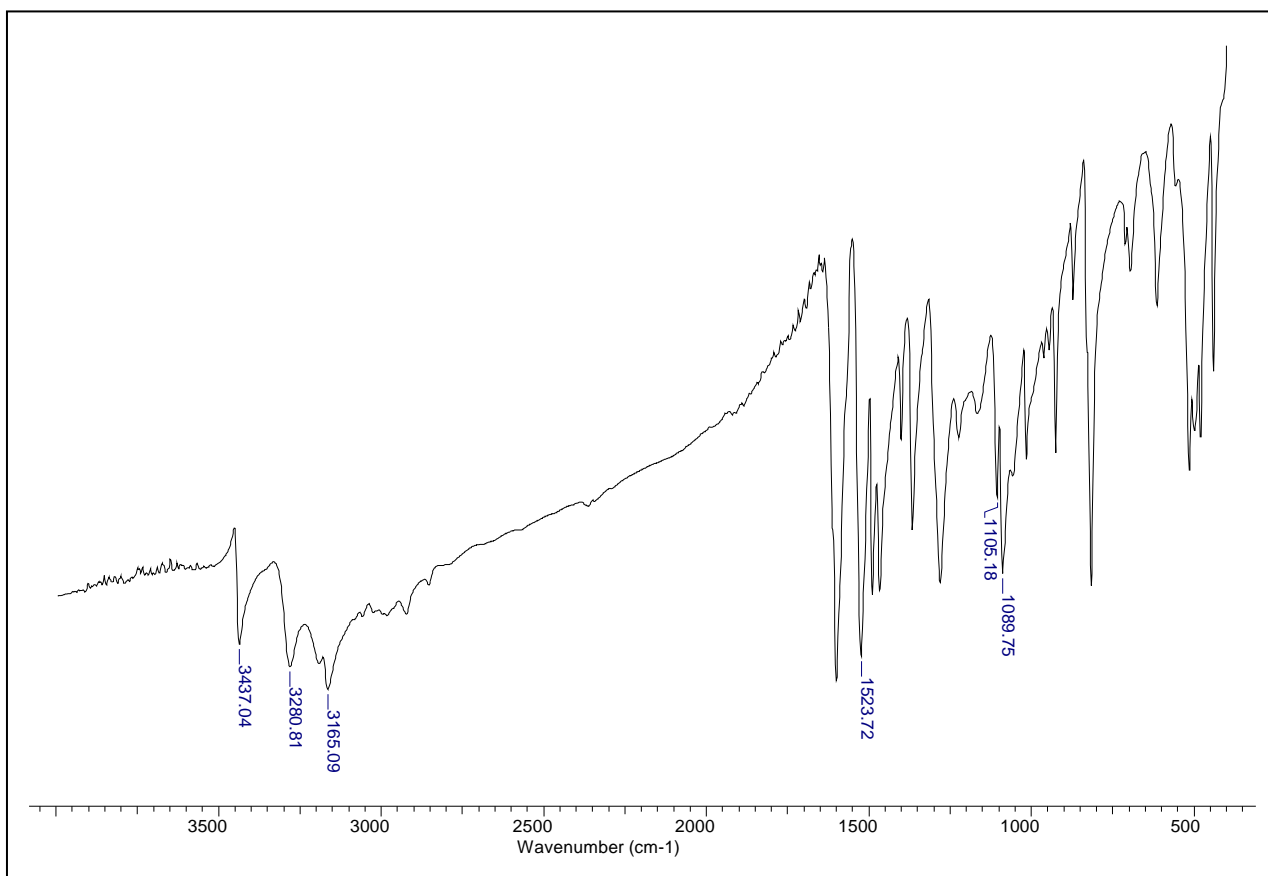




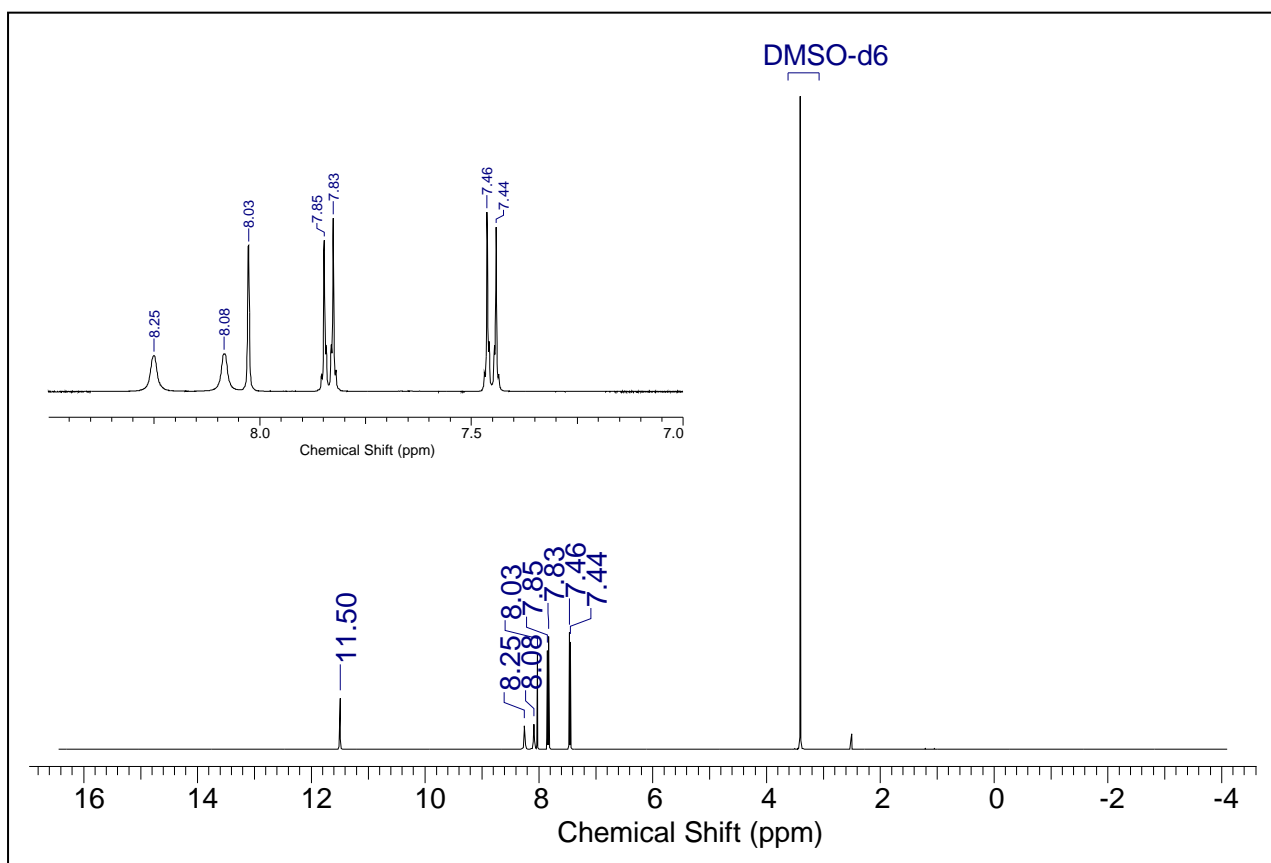
### 7.7 Espectro de IV do *p*-etoxibenzaldeído tiossemicarbazona (35)



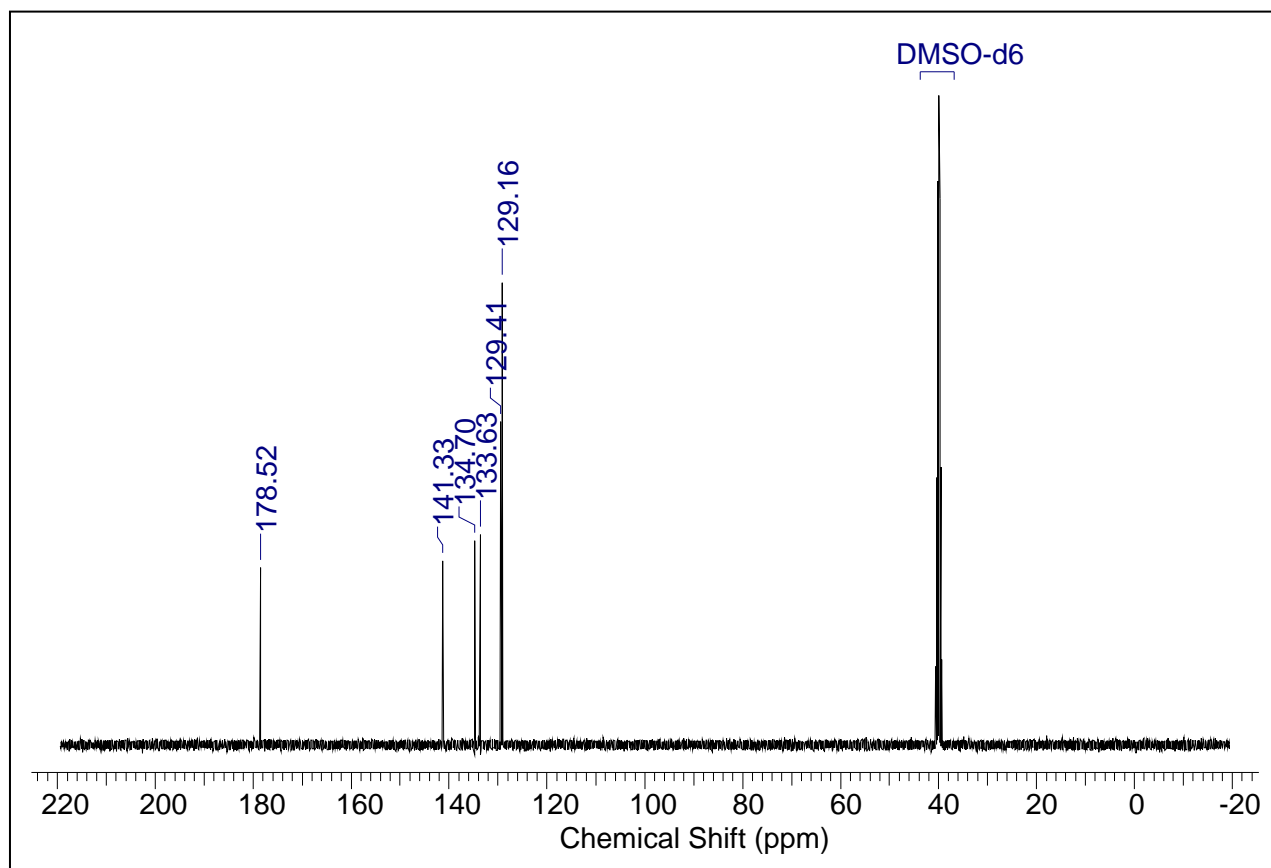
### 7.8 Espectro de IV do *p*-clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36)



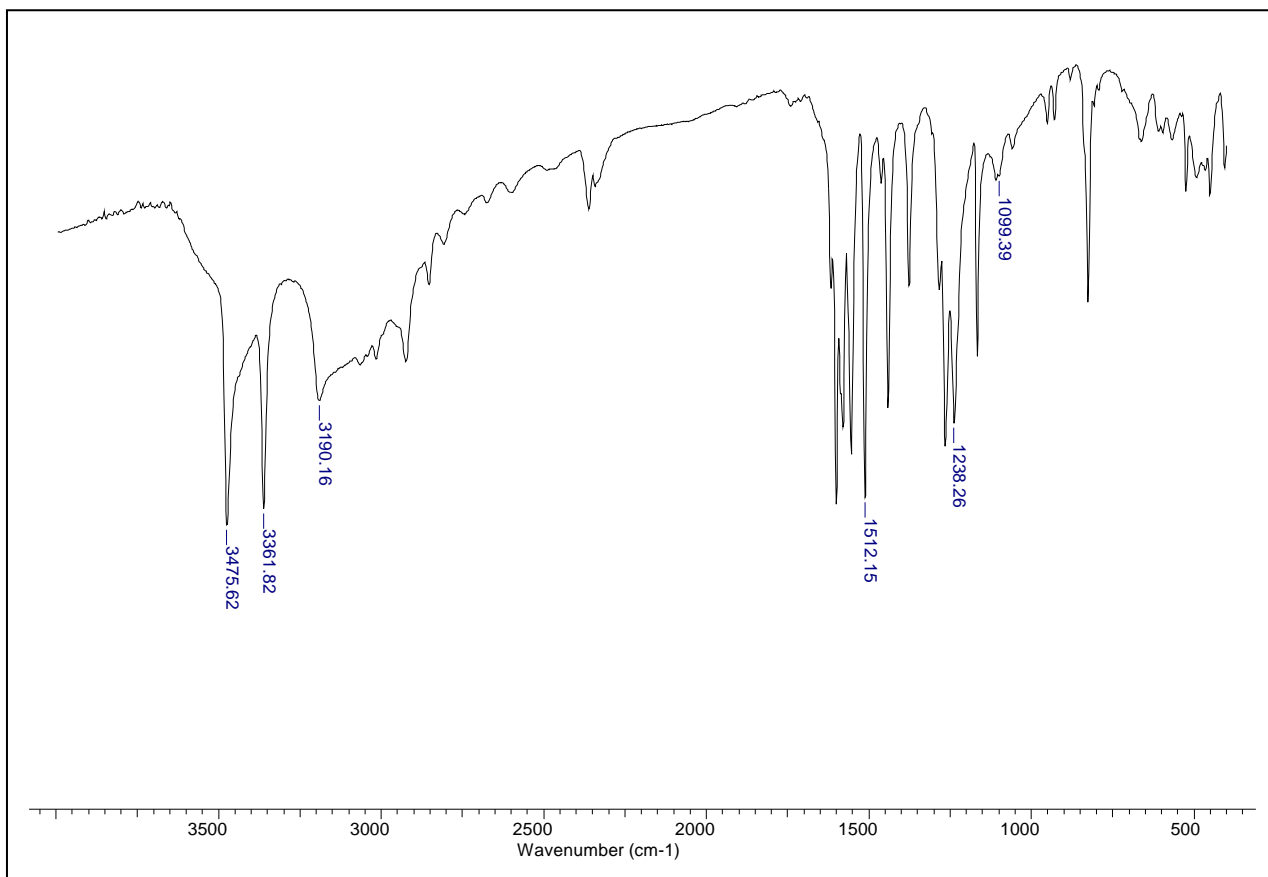
### 7.9 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36)



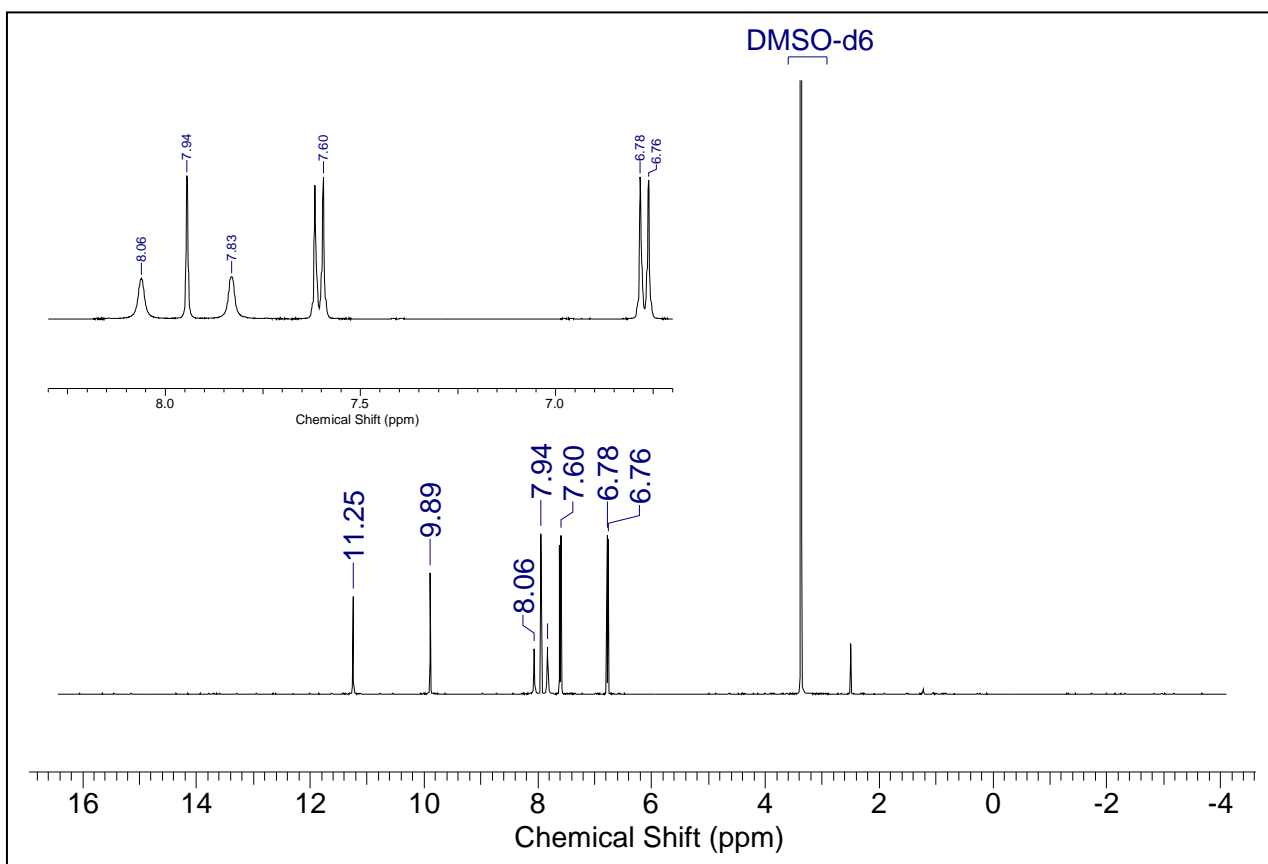
### 7.10 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-clorobenzaldeído tiossemicarbazona (36)



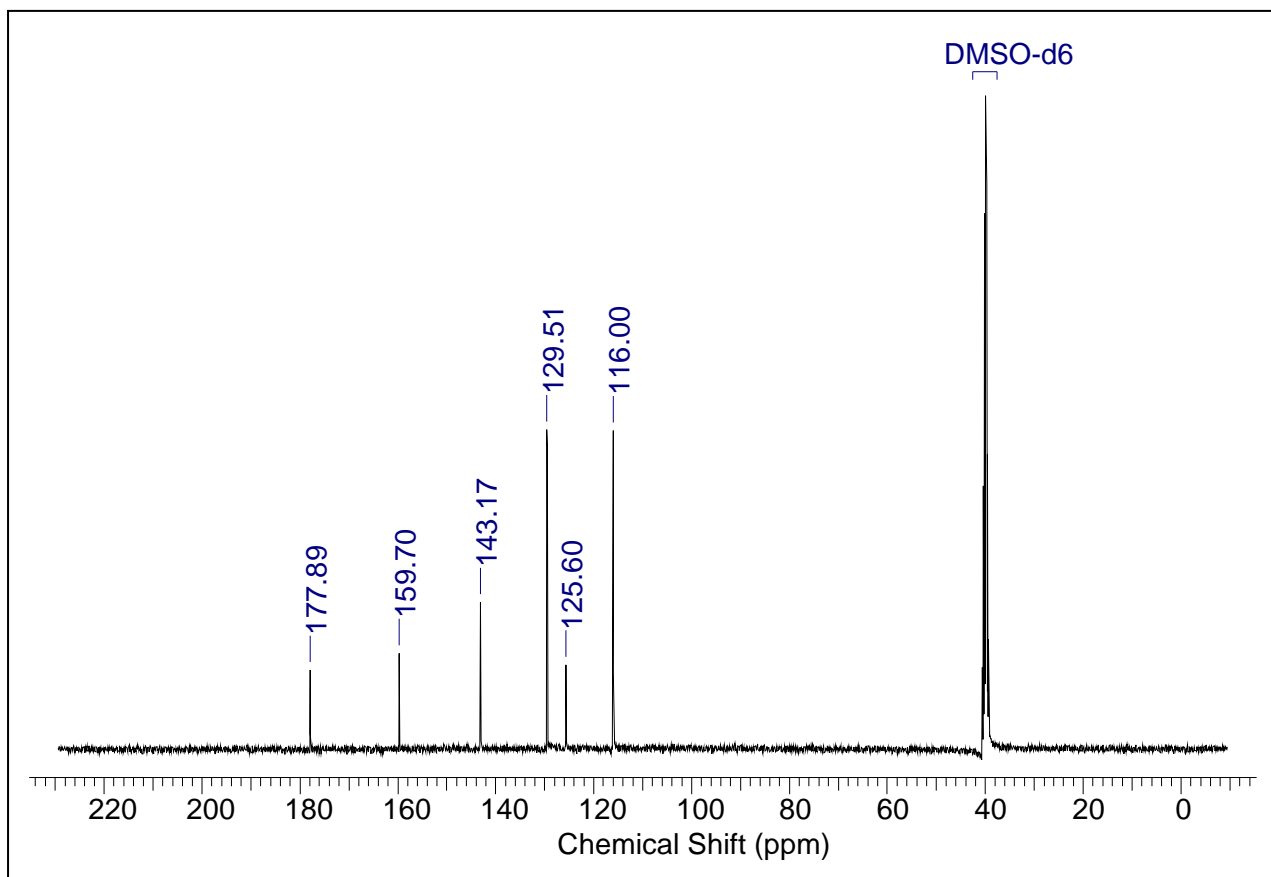
### 7.11 Espectro de IV do *p*-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37)



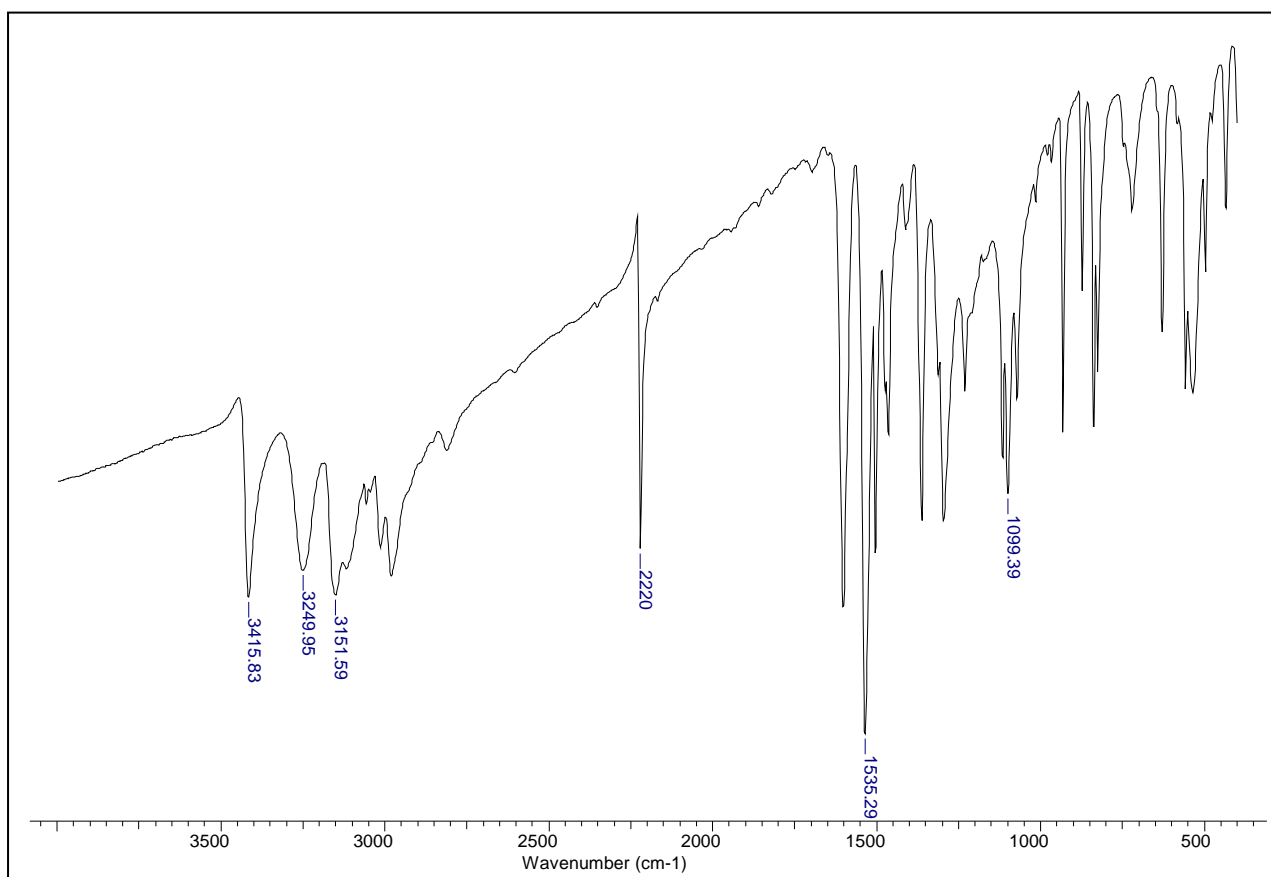
### 7.12 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do *p*-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37)



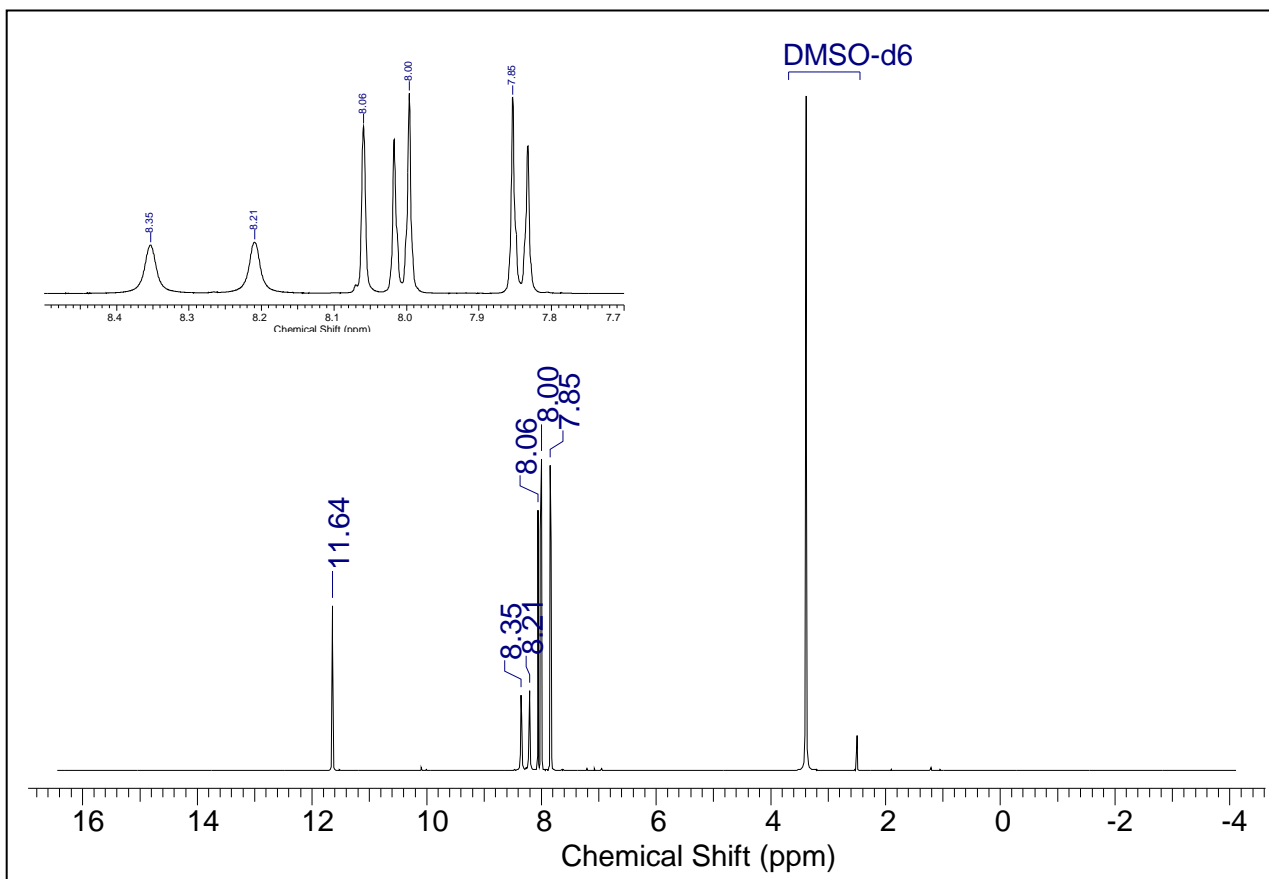
### 7.13 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (37)



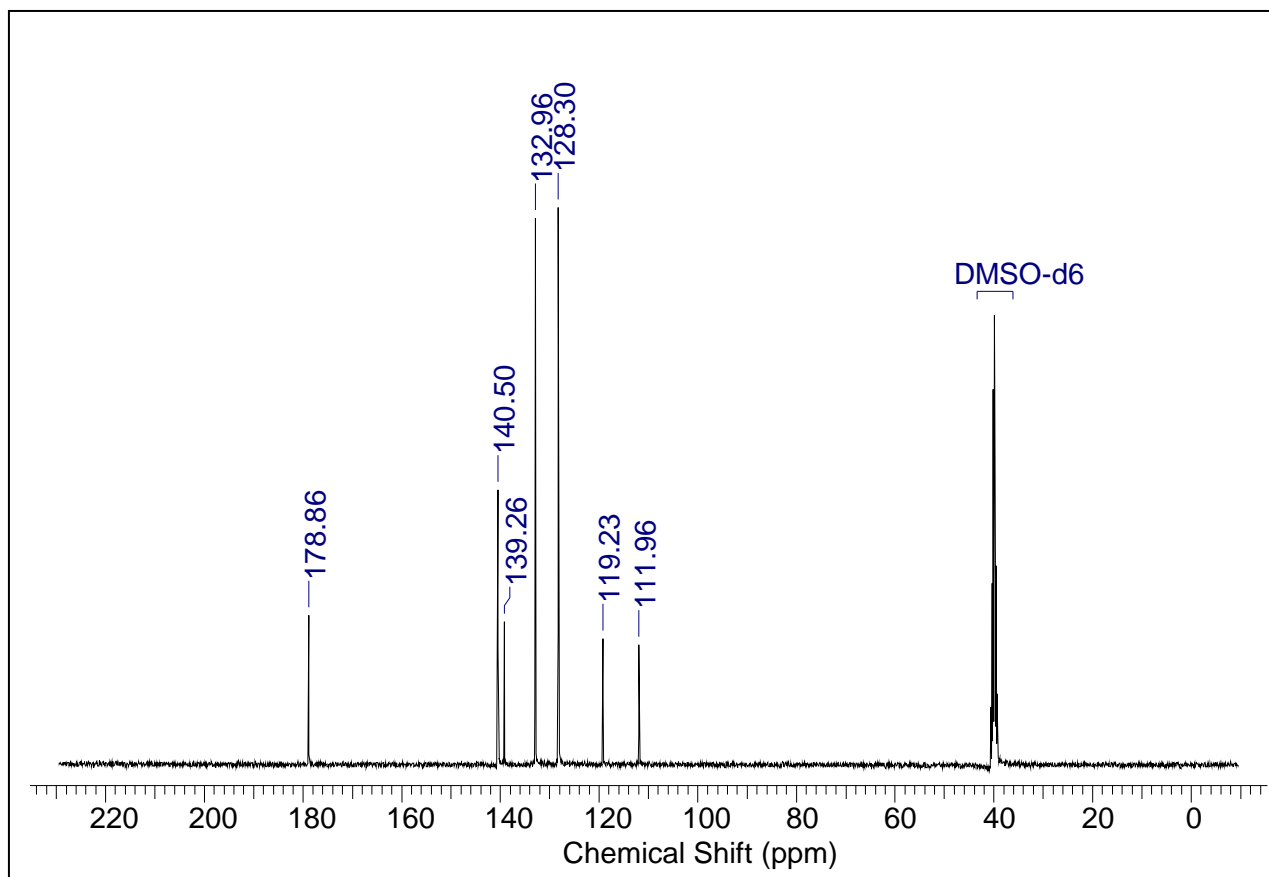
### 7.14 Espectro de IV do *p*-cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38)



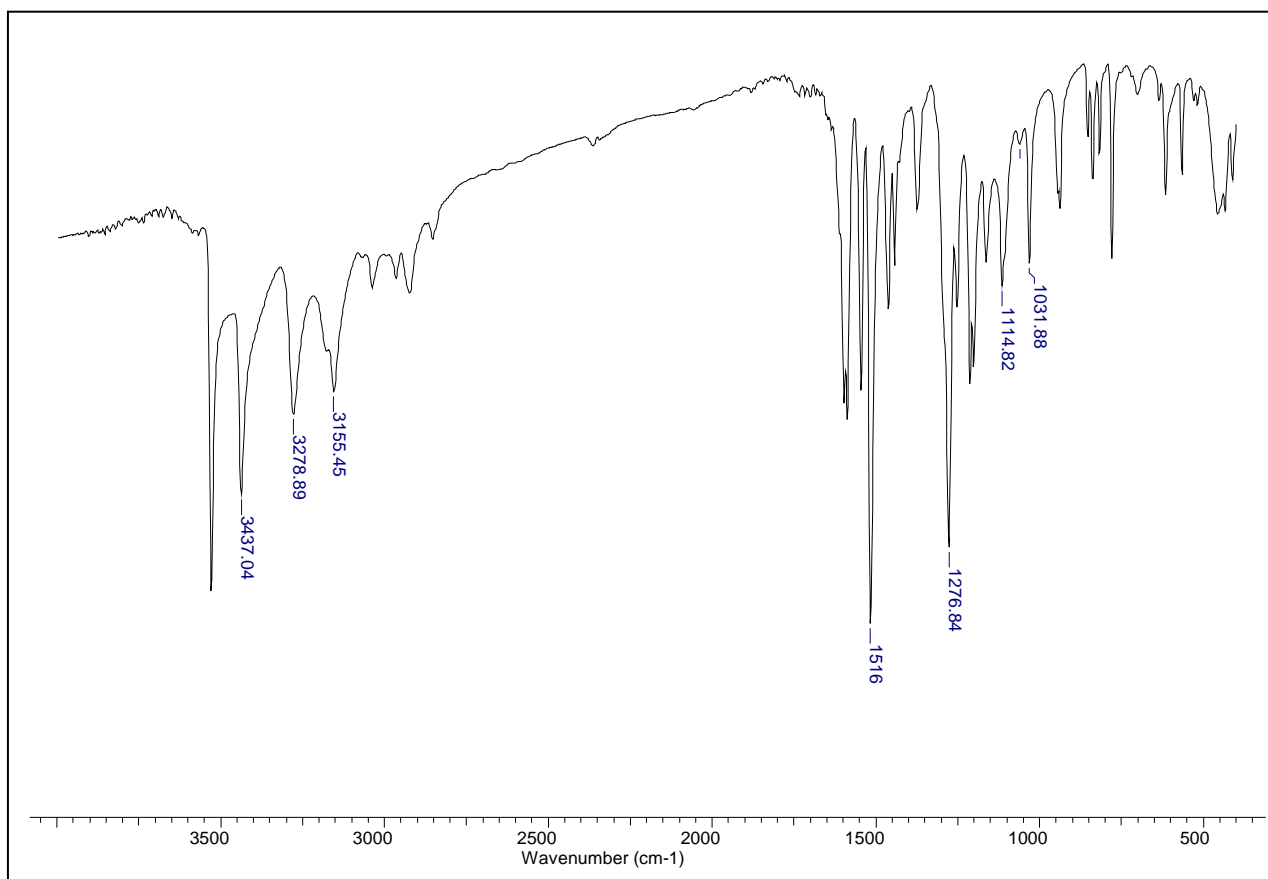
### 7.15 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38)



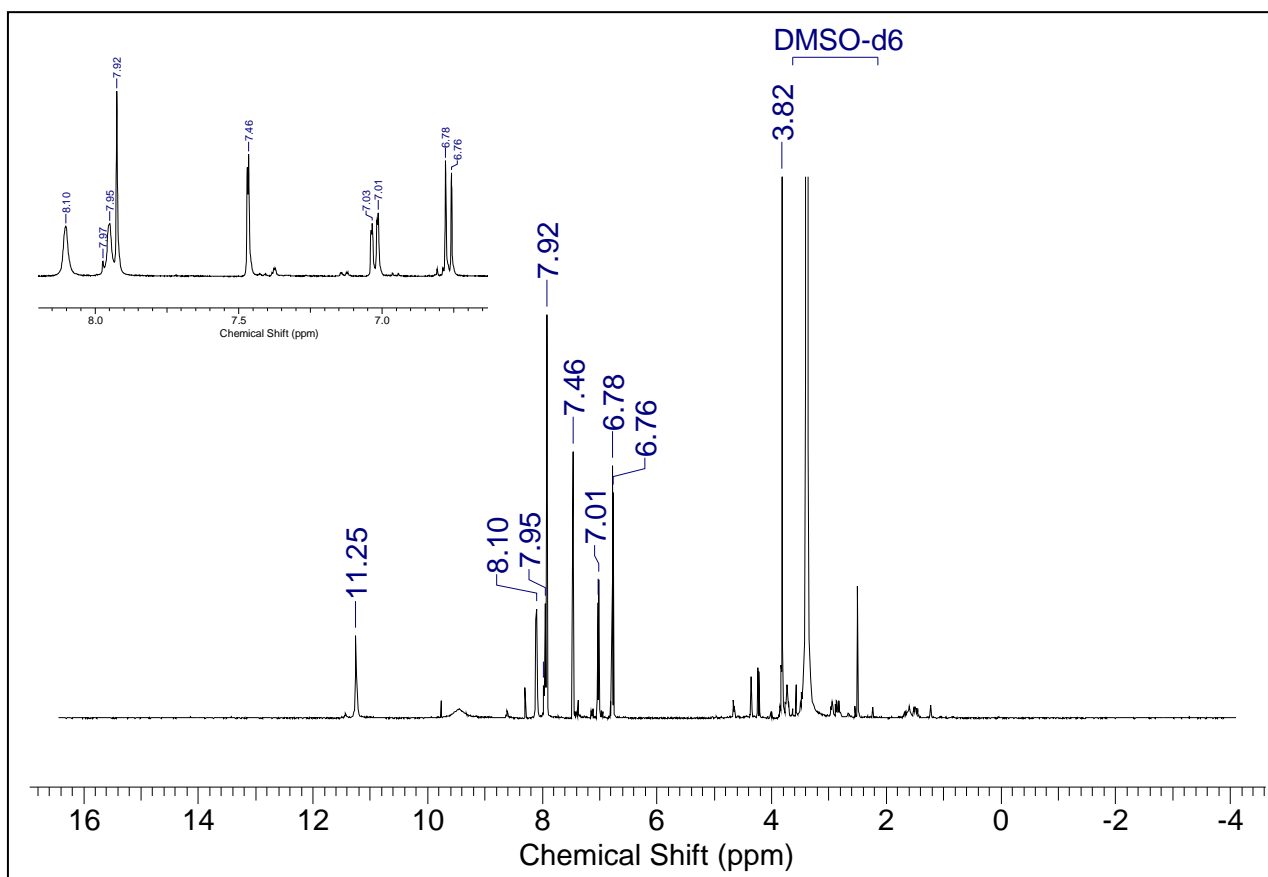
### 7.16 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-cianobenzaldeído tiossemicarbazona (38)



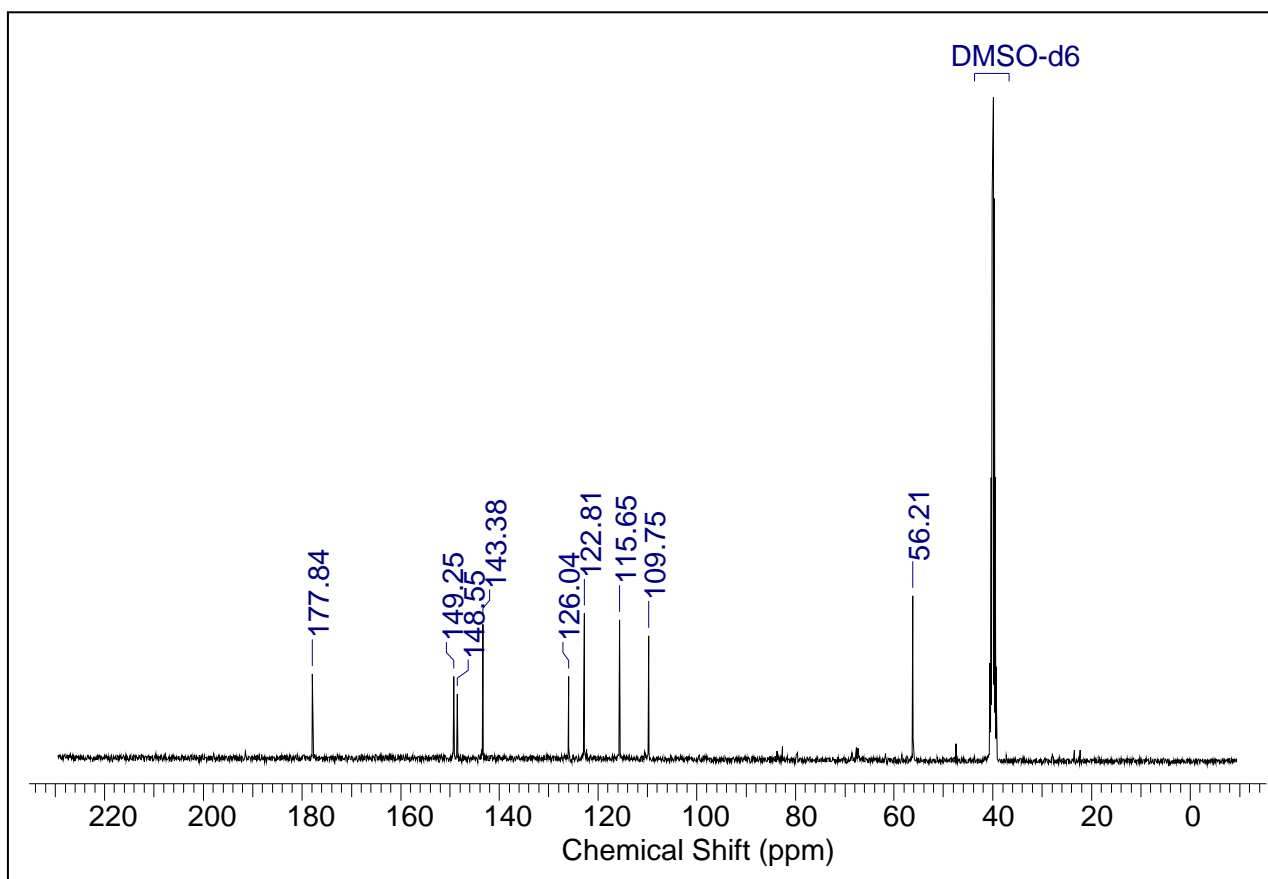
7.17 Espectro de IV do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39)



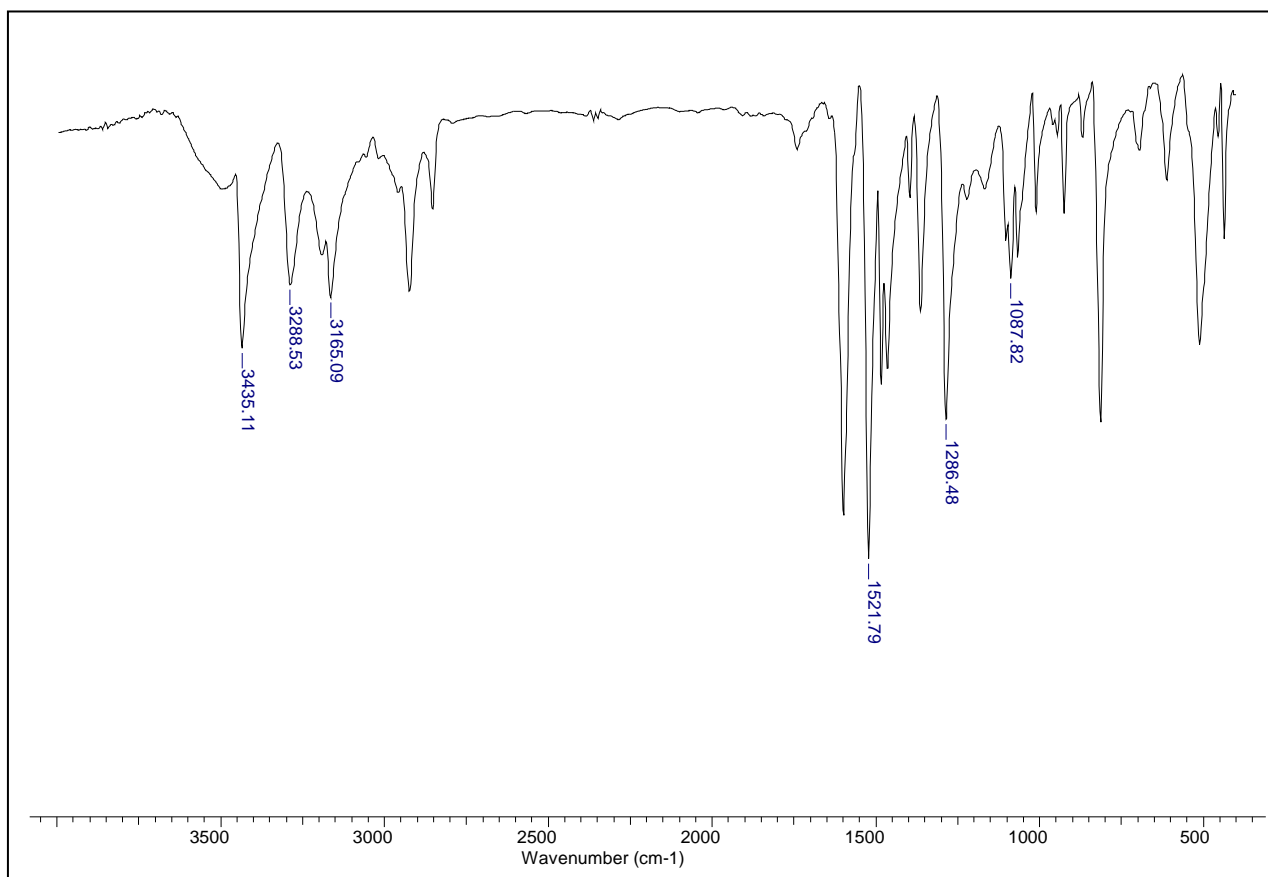
7.18 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39)



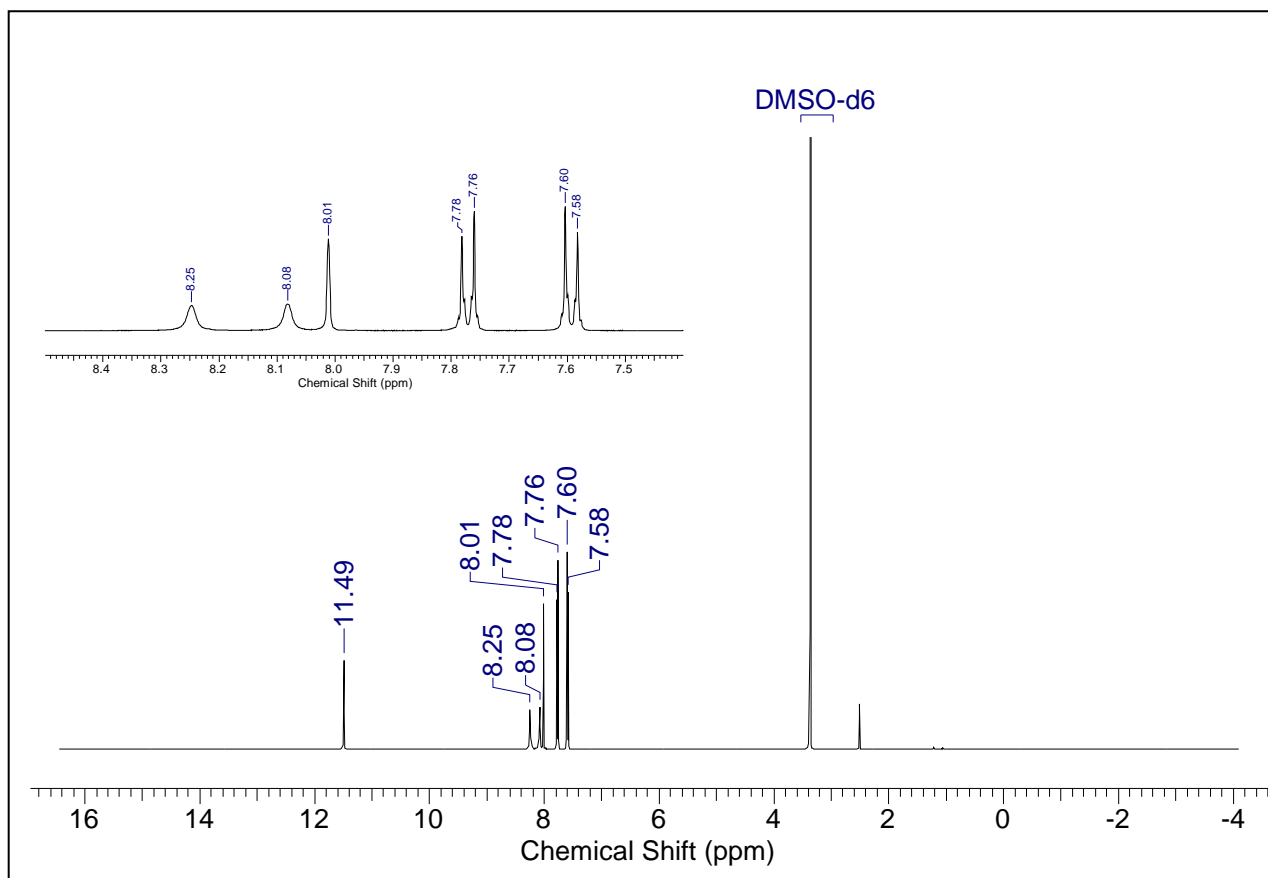
7.19 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído tiossemicarbazona (39)



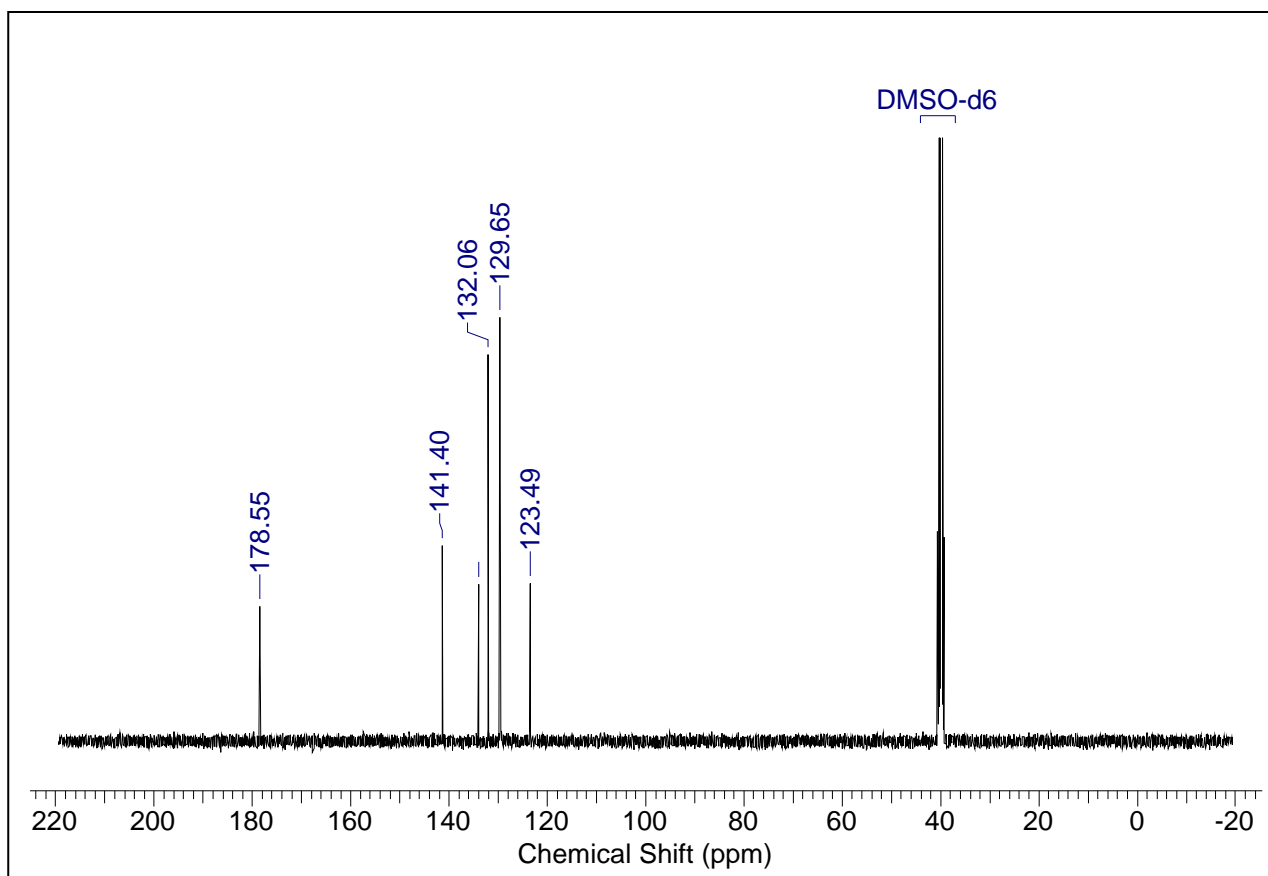
7.20 Espectro de IV do *p*-bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40)



### 7.21 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40)

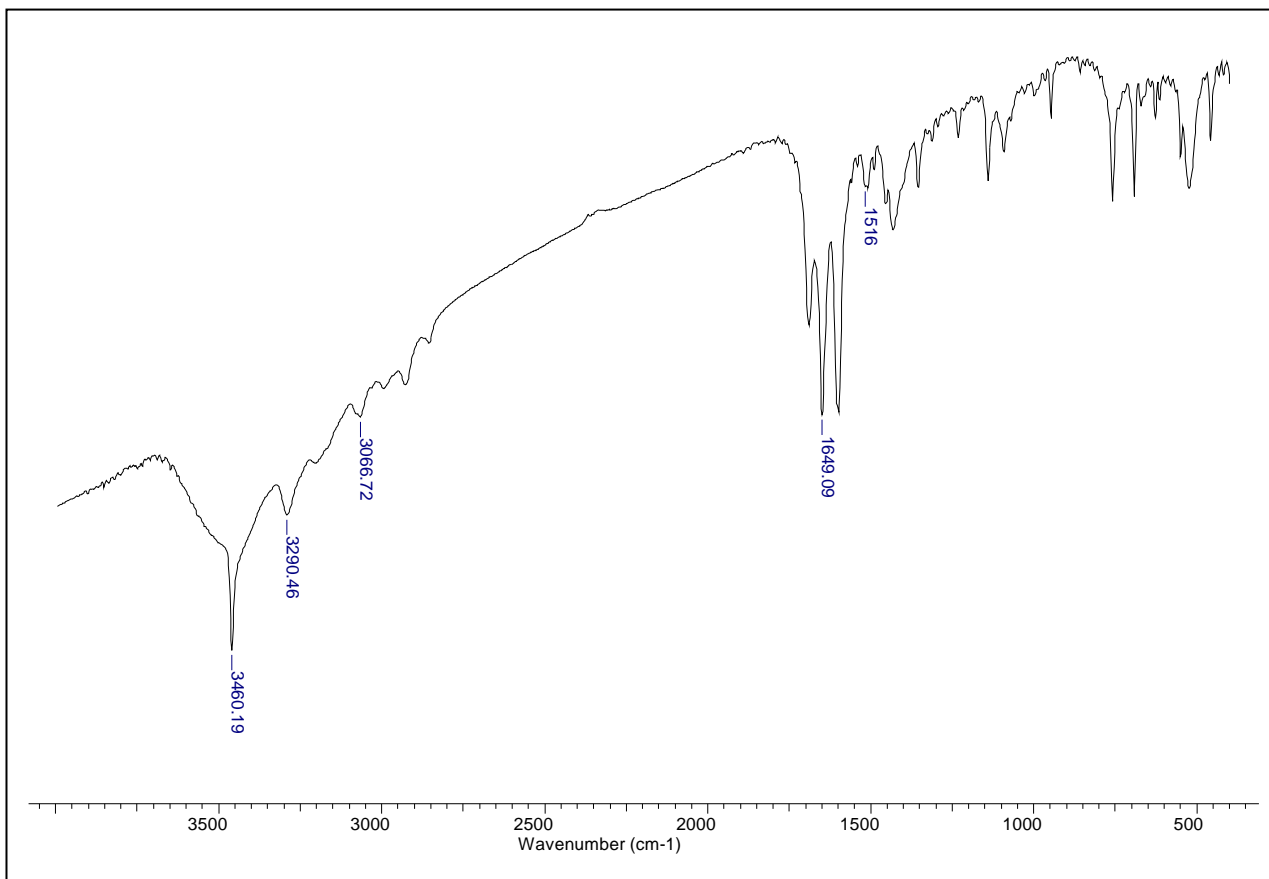


### 7.22 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-bromobenzaldeído tiossemicarbazona (40)

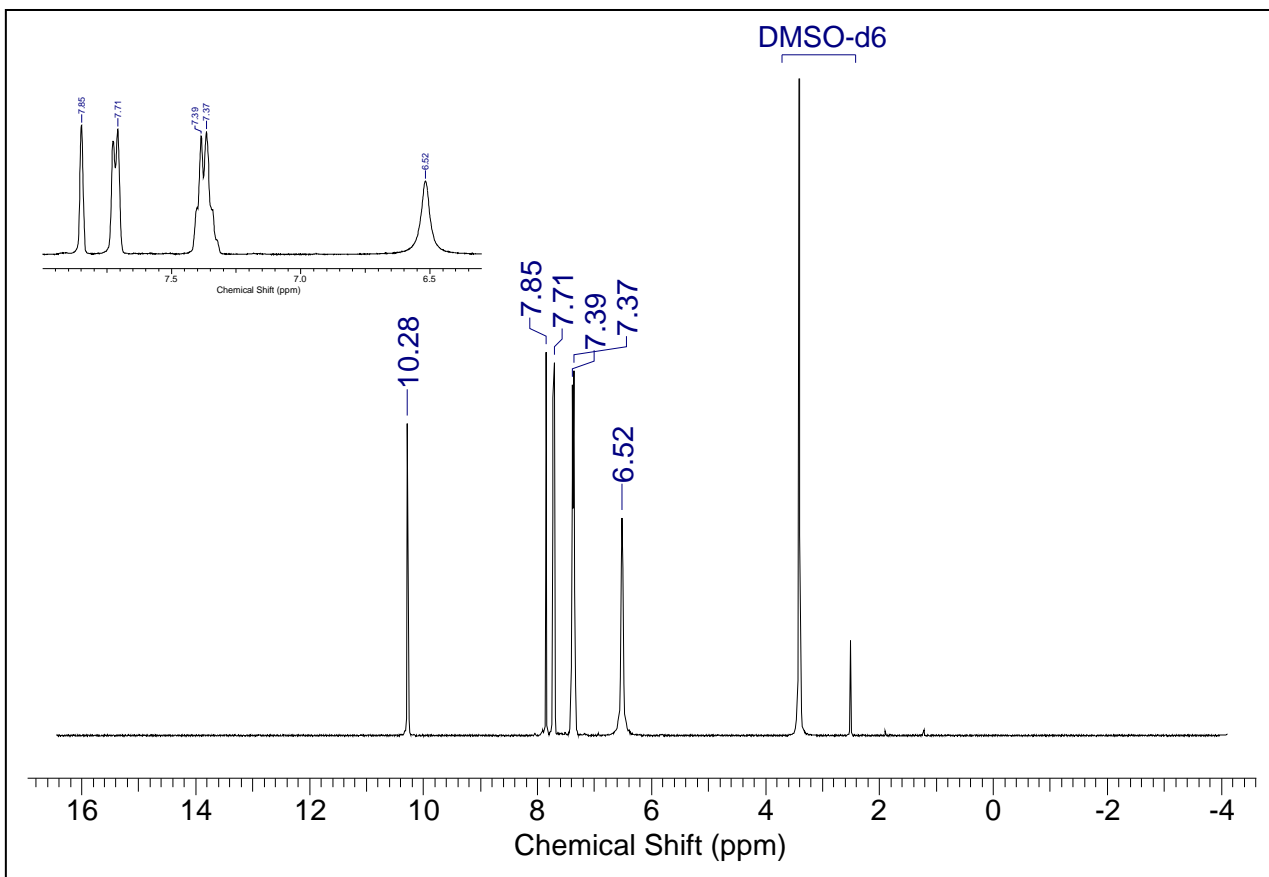




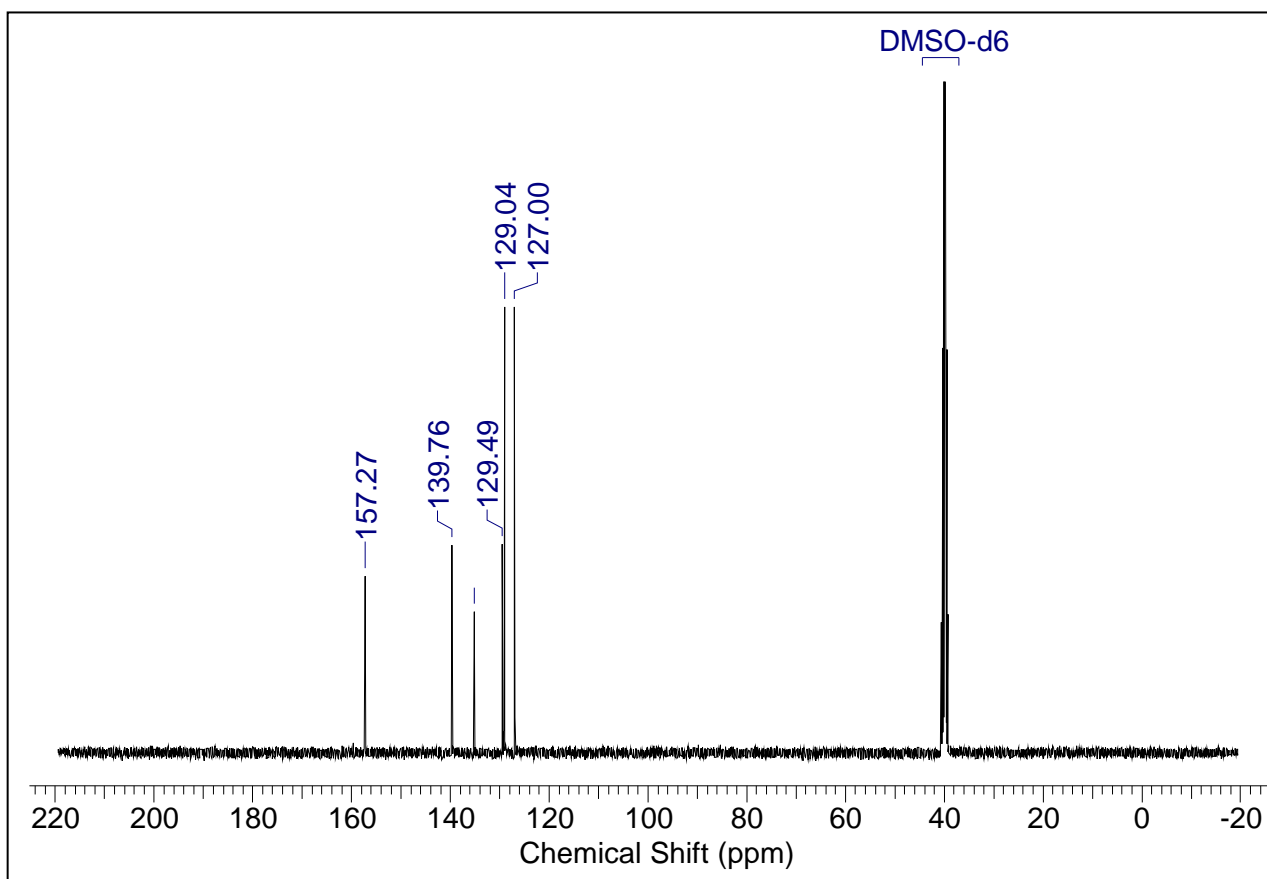
### 7.23 Espectro de IV do benzaldeído semicarbazona (41)



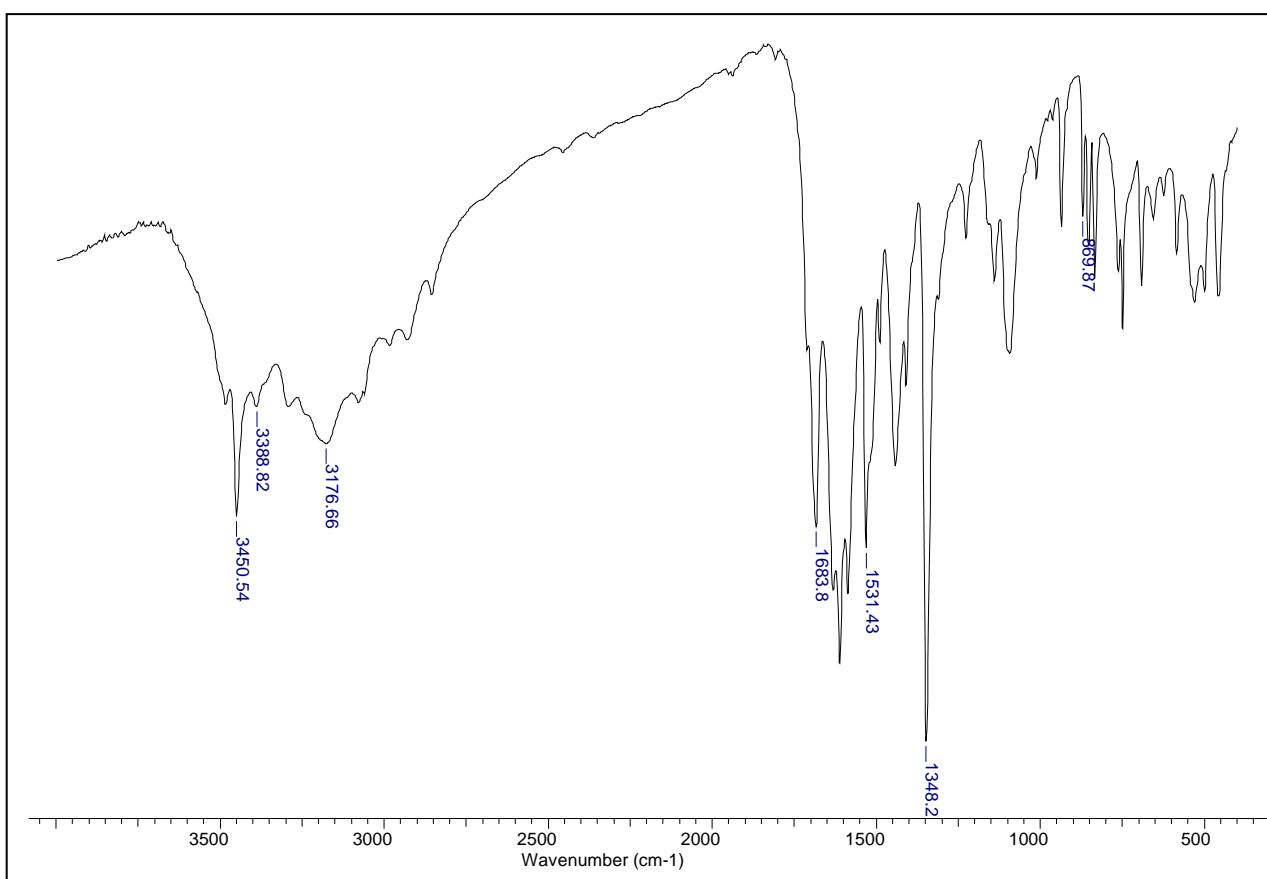
### 7.24 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do benzaldeído semicarbazona (41)



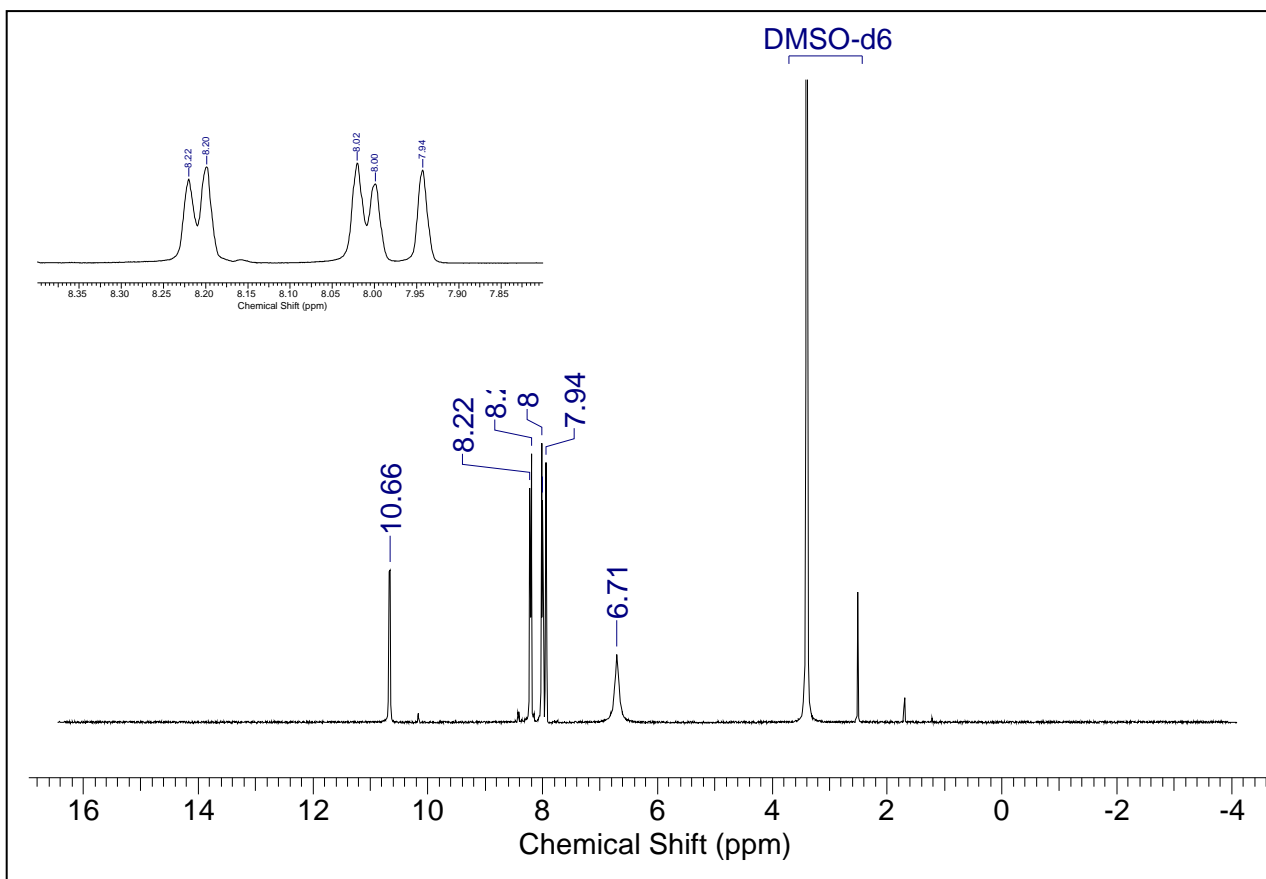
### 7.25 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do benzaldeído semicarbazona (41)



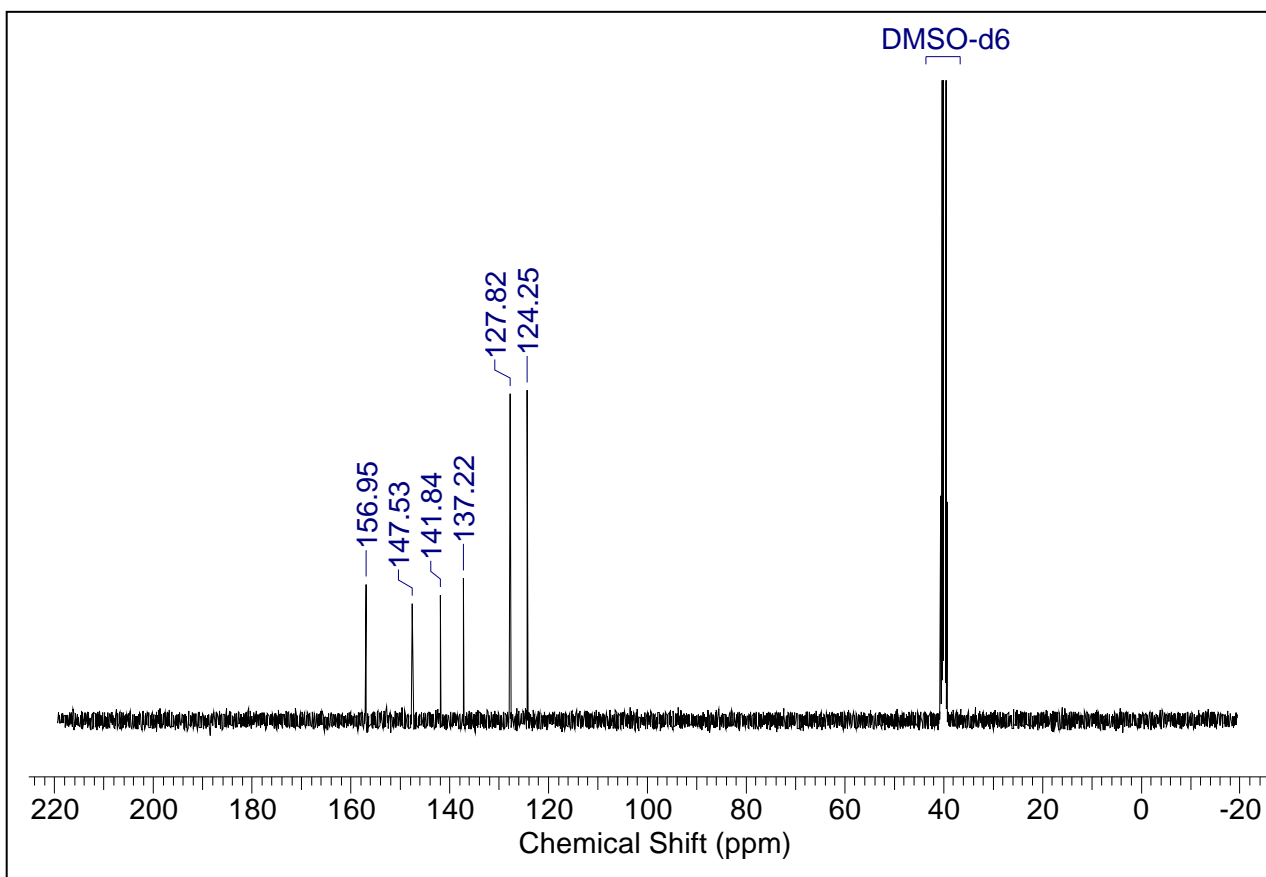
### 7.26 Espectro de IV do *p*-nitrobenaldeído semicarbazona (42)



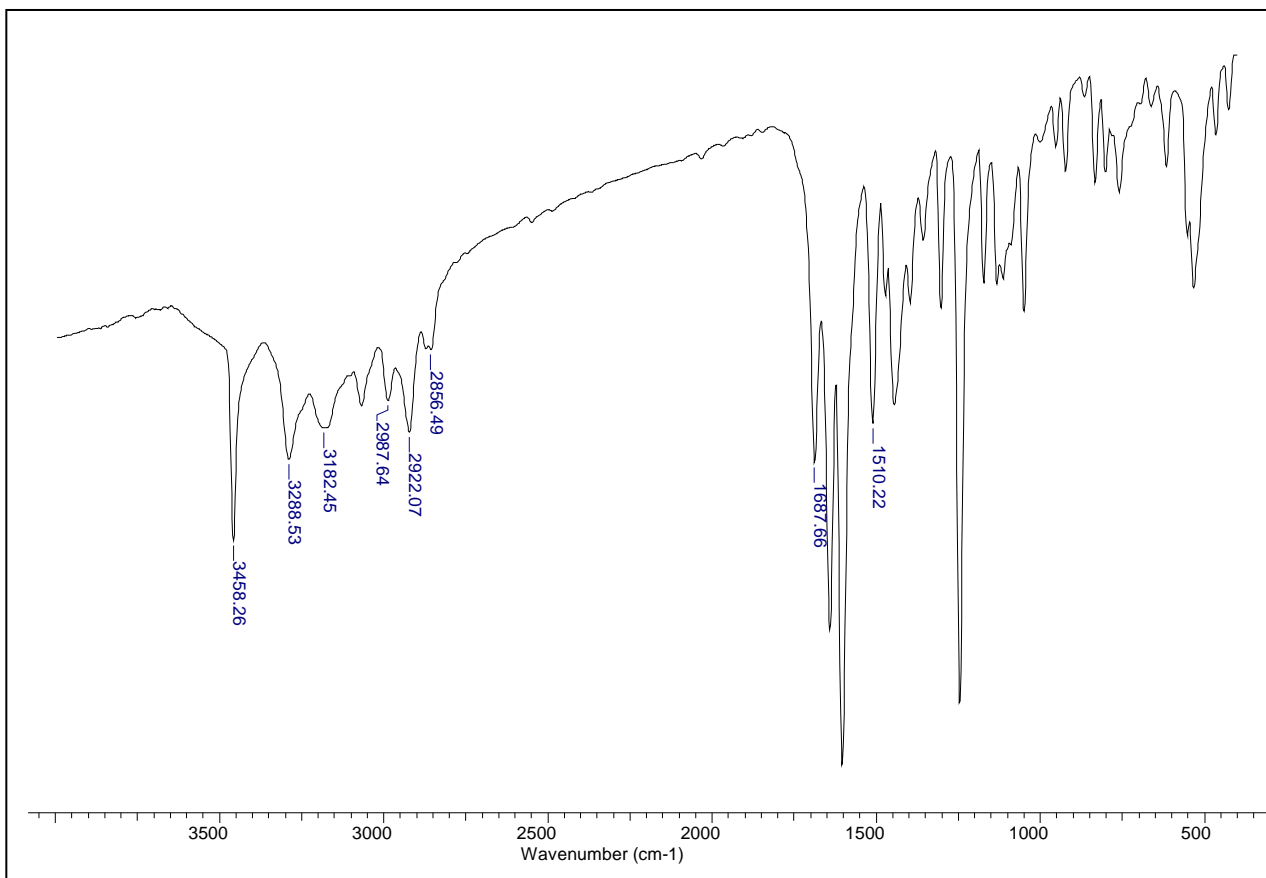
7.27 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *p*-nitrobenzaldeído semicarbazona (42)



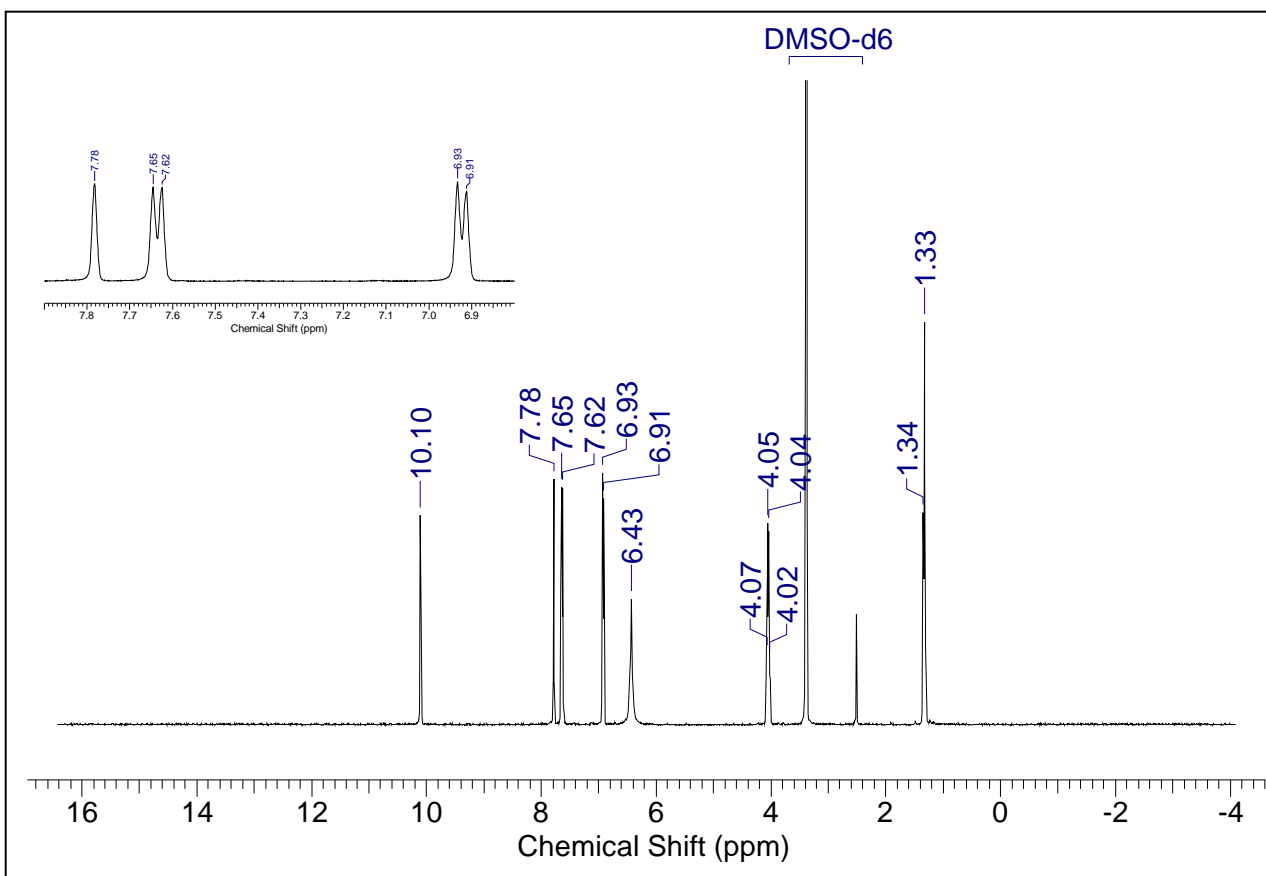
7.28 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-nitrobenzaldeído semicarbazona (42)



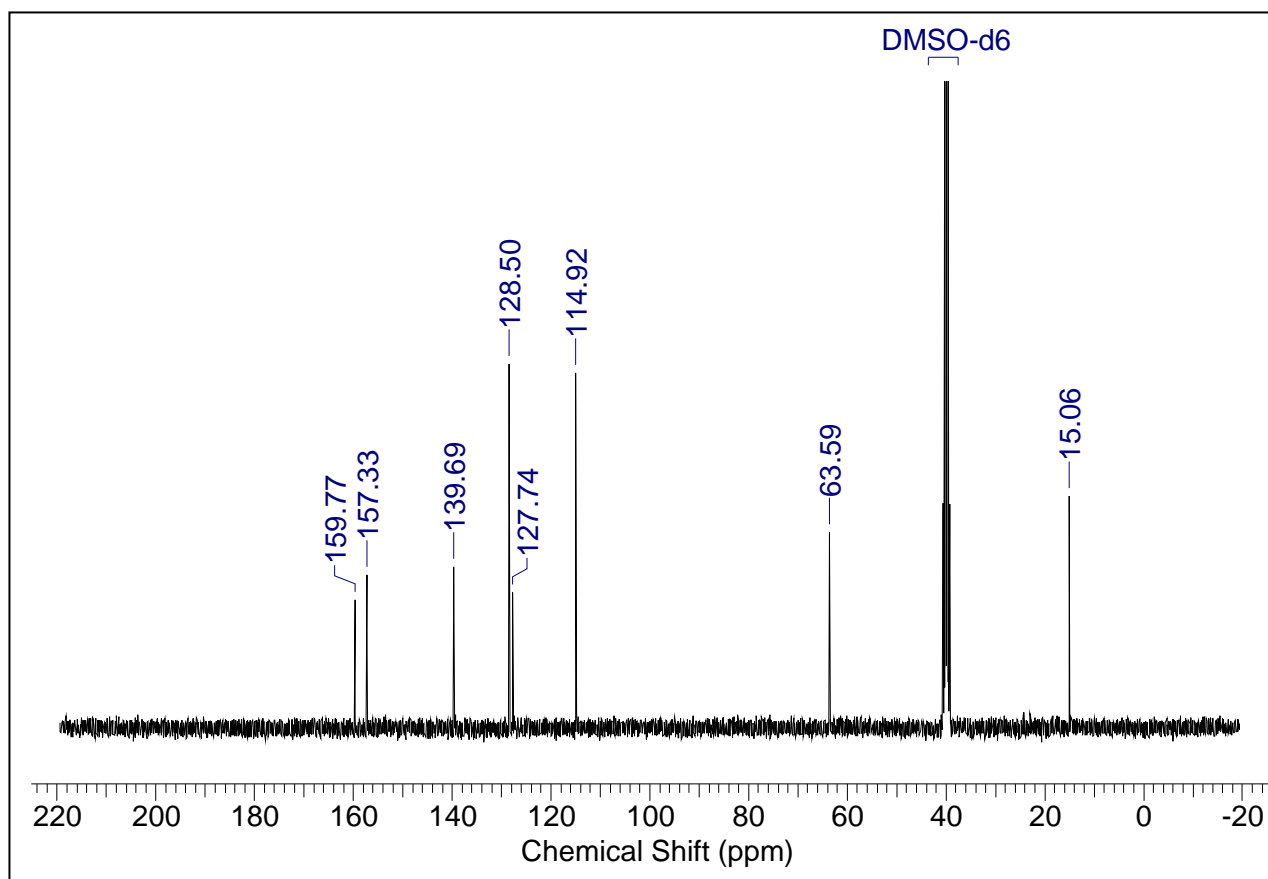
### 7.29 Espectro de IV do *p*-etoxibenaldeído semicarbazona (43)



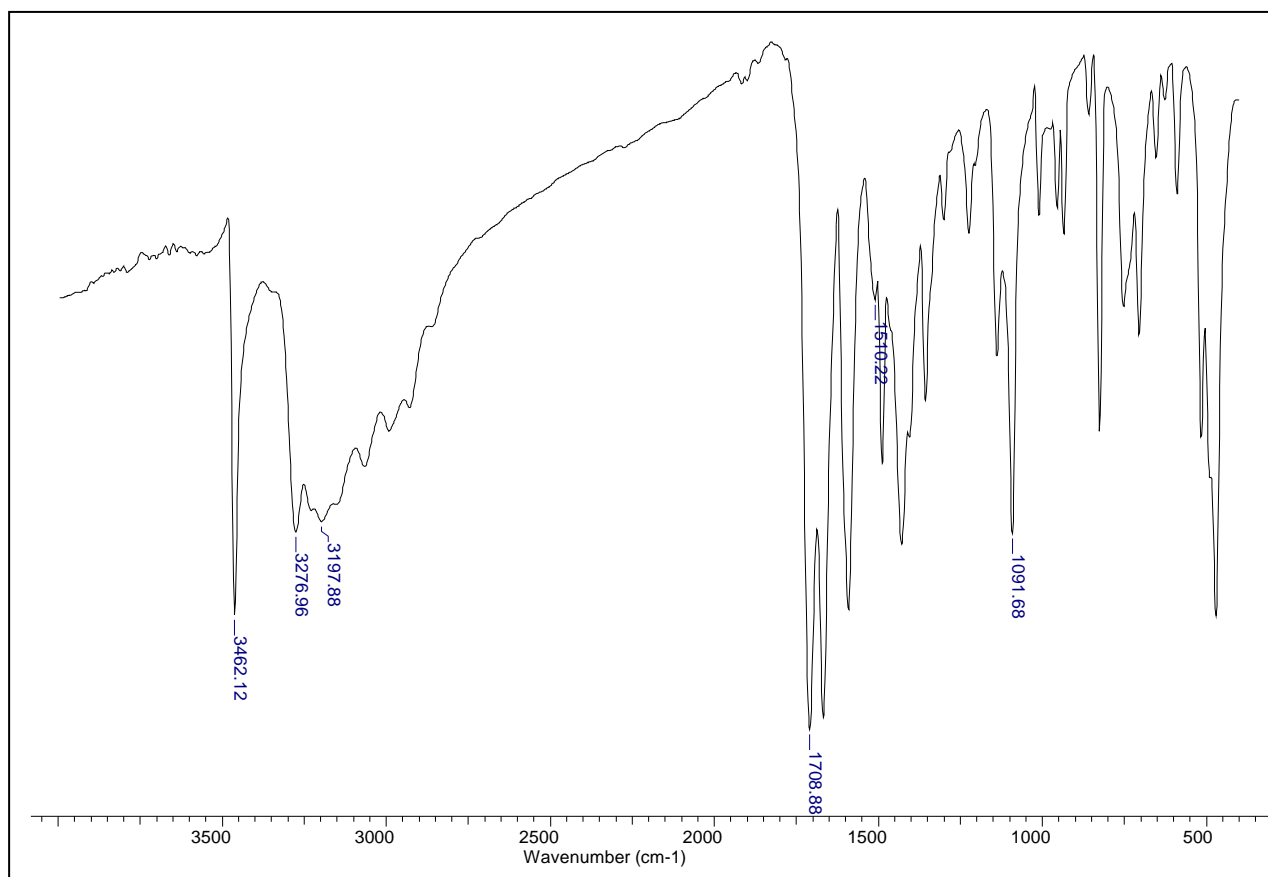
### 7.30 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do *p*-etoxibenaldeído semicarbazona (43)



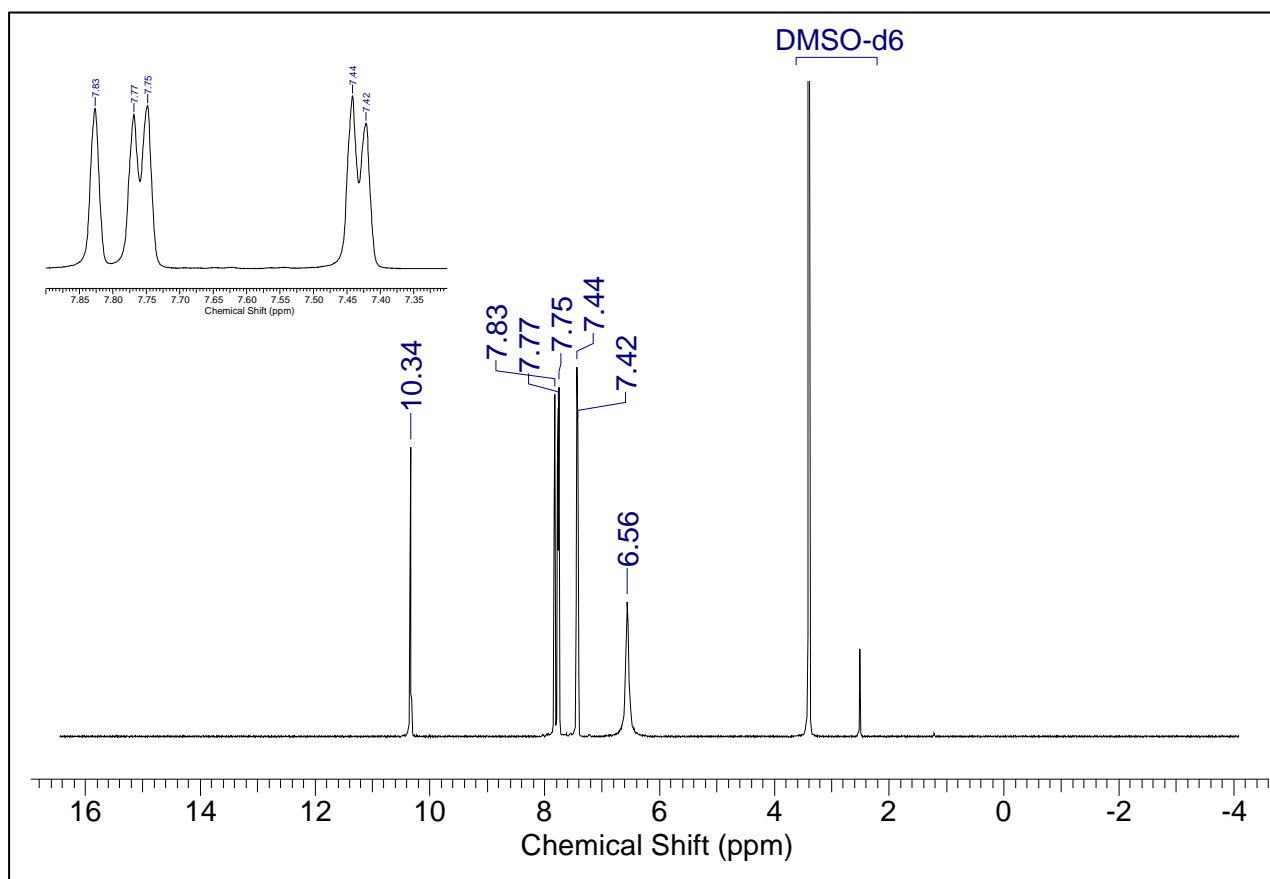
7.31 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-etoxibenzaldeído semicarbazona (43)



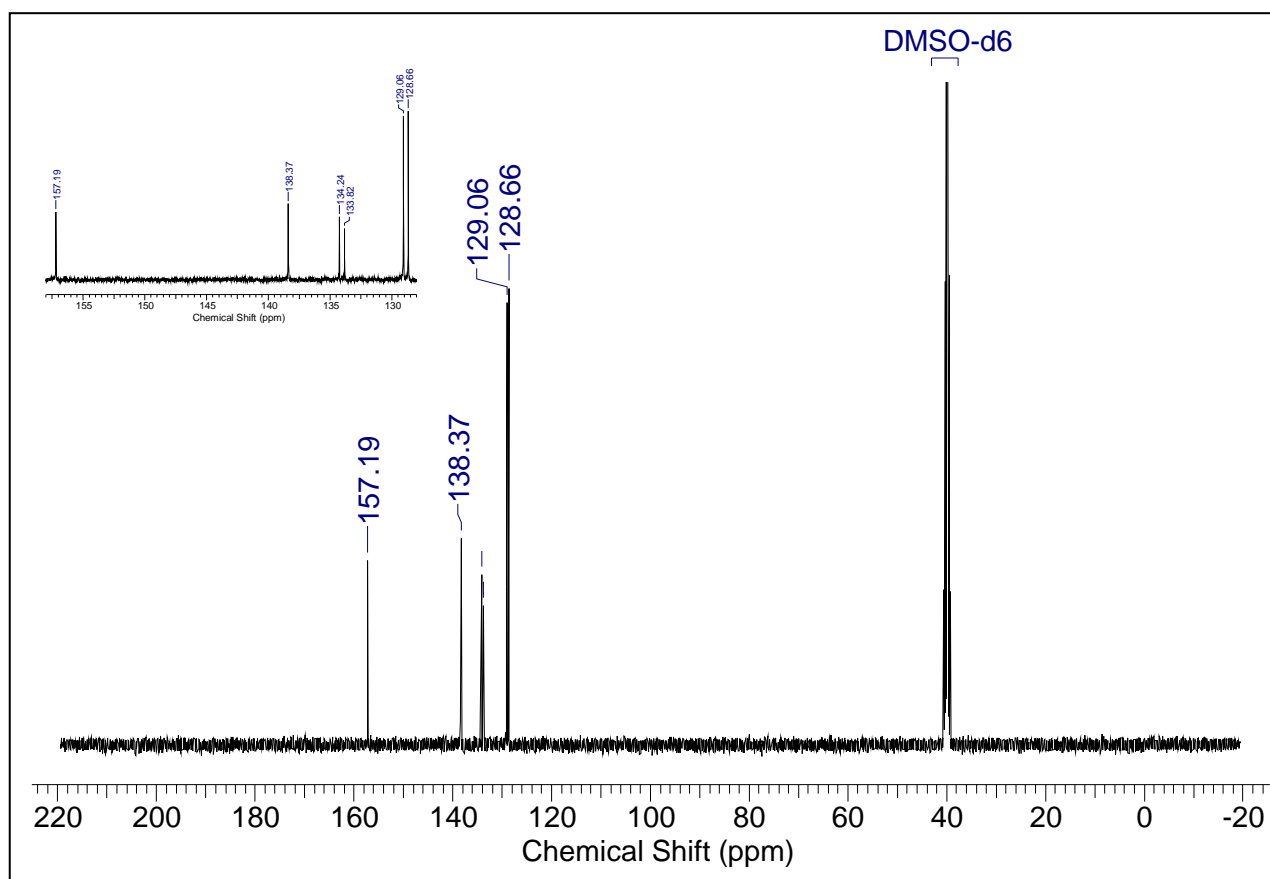
7.32 Espectro de IV do *p*-clorobenzaldeído semicarbazona (44)



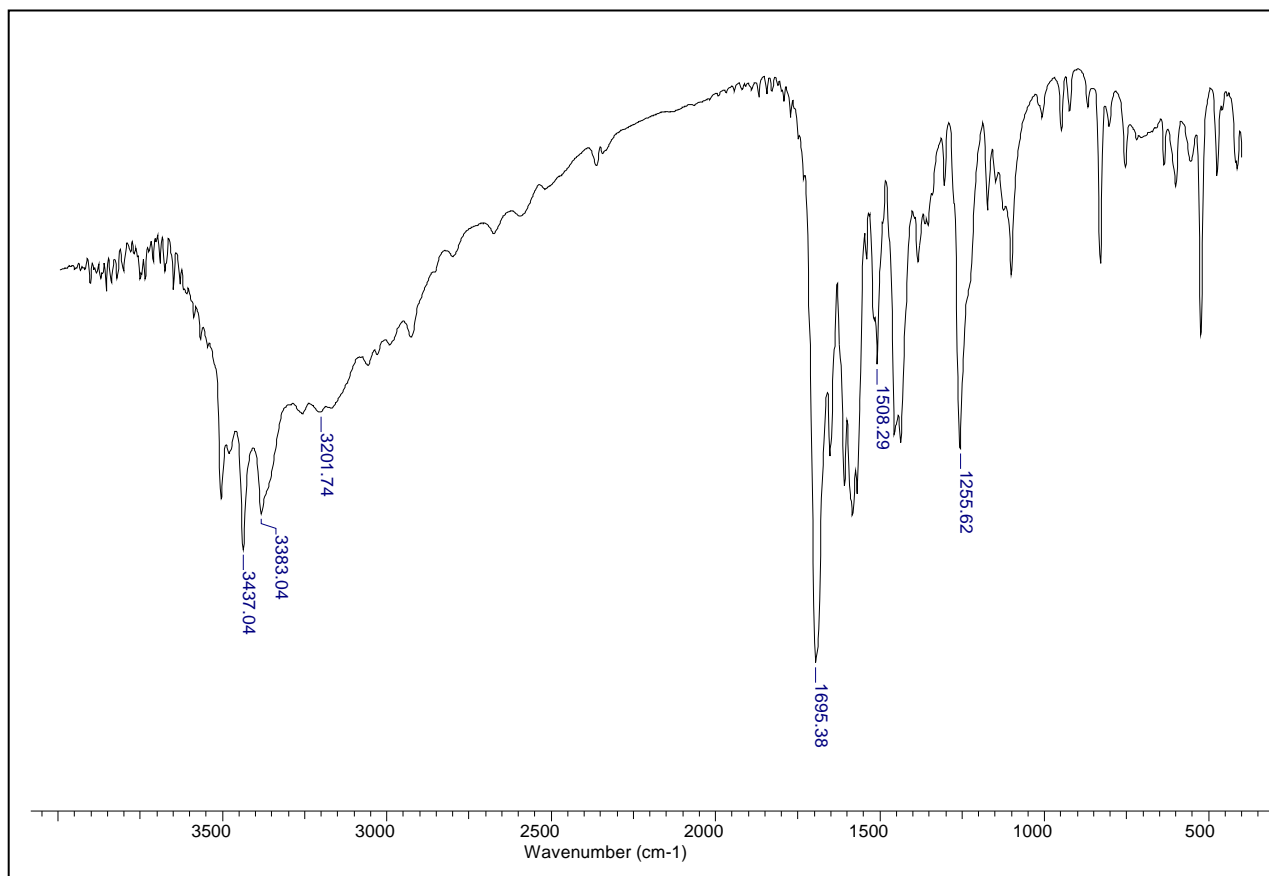
### 7.33 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-clorobenzaldeído semicarbazona (44)



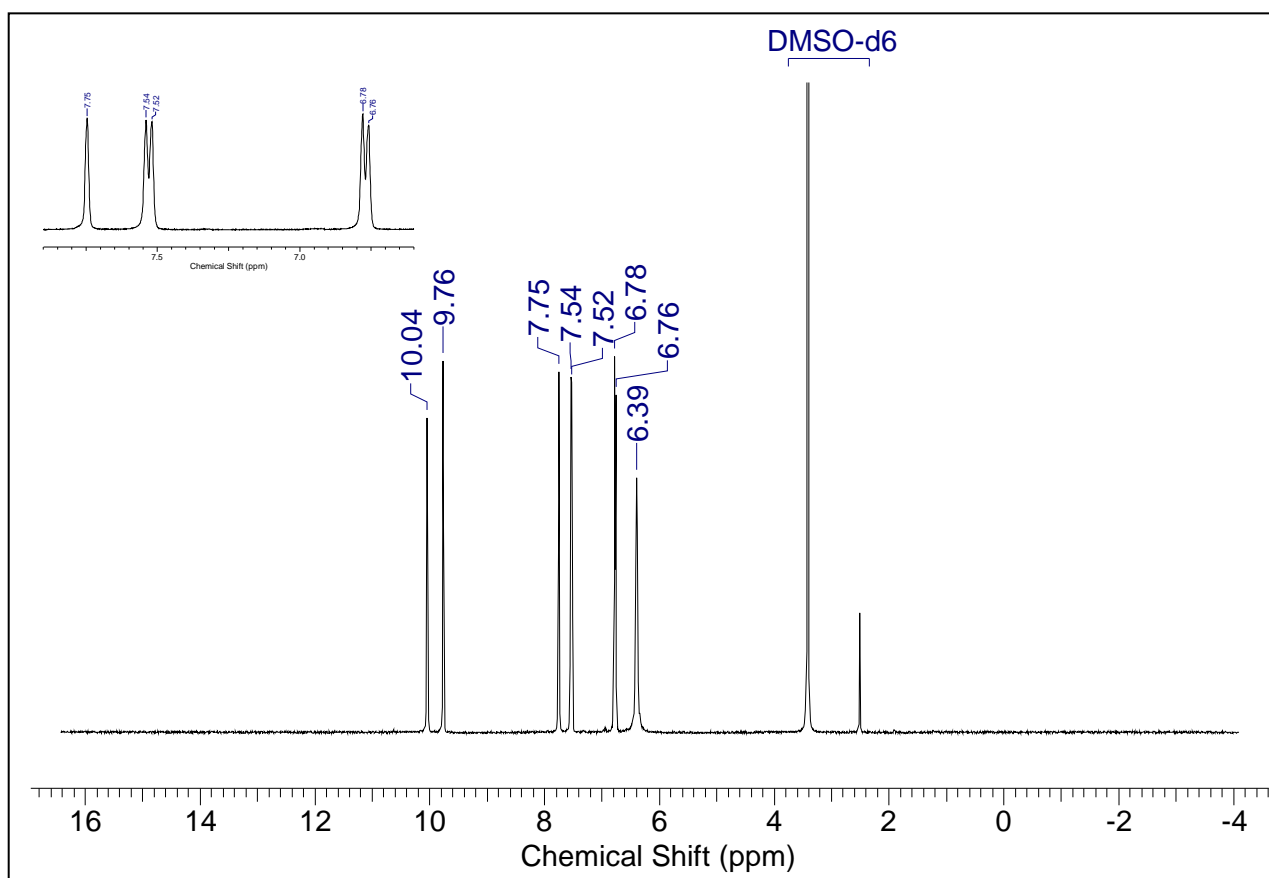
### 7.34 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-clorobenzaldeído semicarbazona (44)



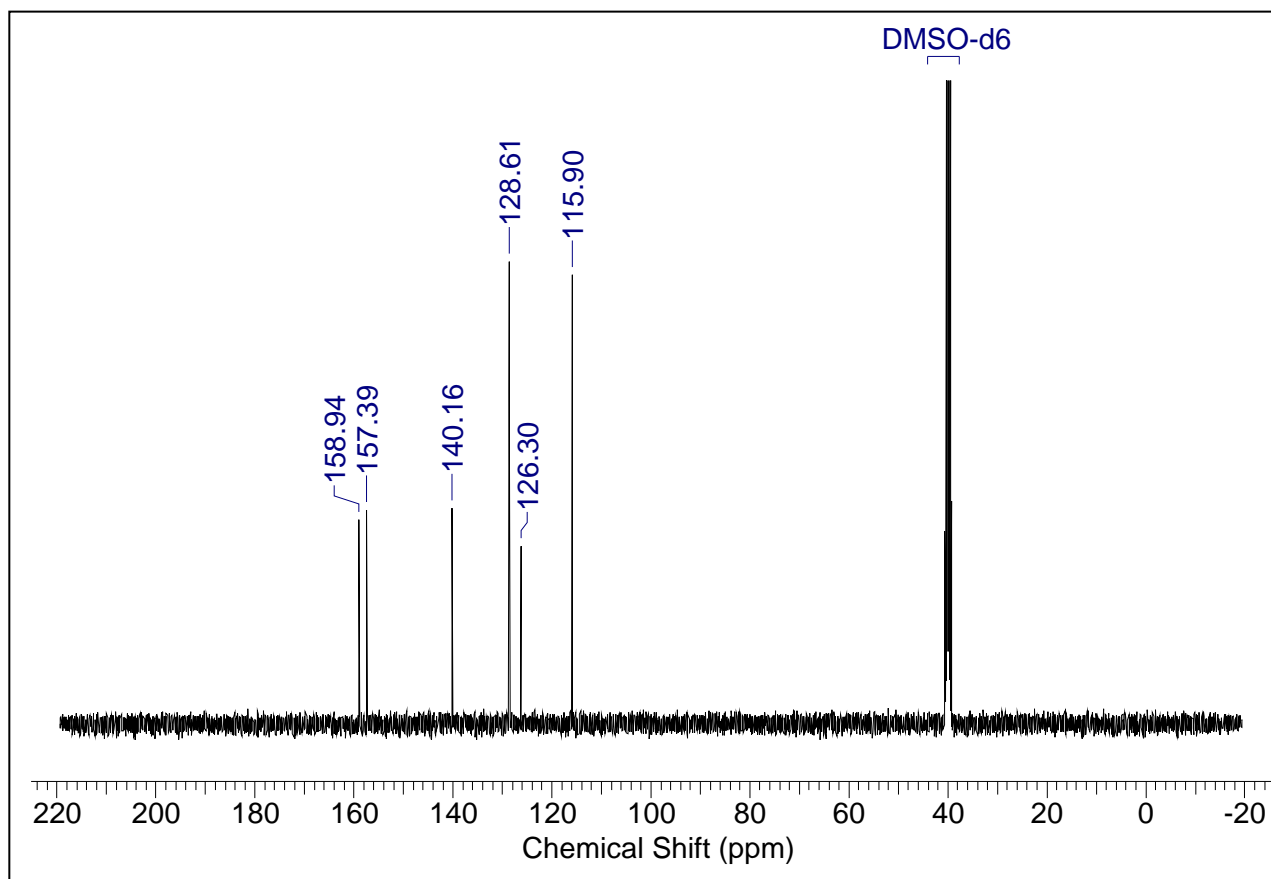
### 7.35 Espectro de IV do *p*-hidroxibenzaldeído semicarbazona (45)



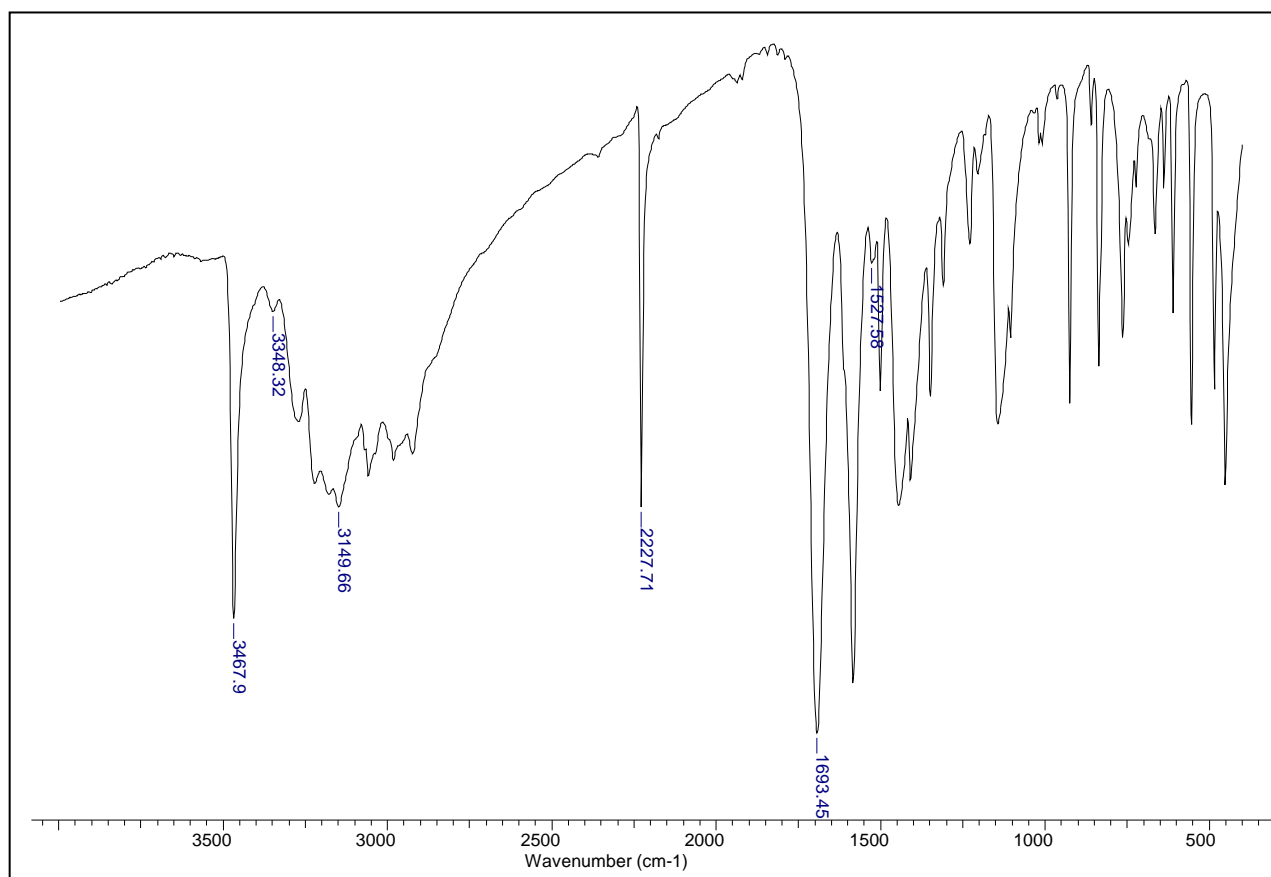
### 7.36 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do *p*-hidroxibenzaldeído semicarbazona (45)



7.37 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-hidroxibenzaldeído semicarbazona (45)

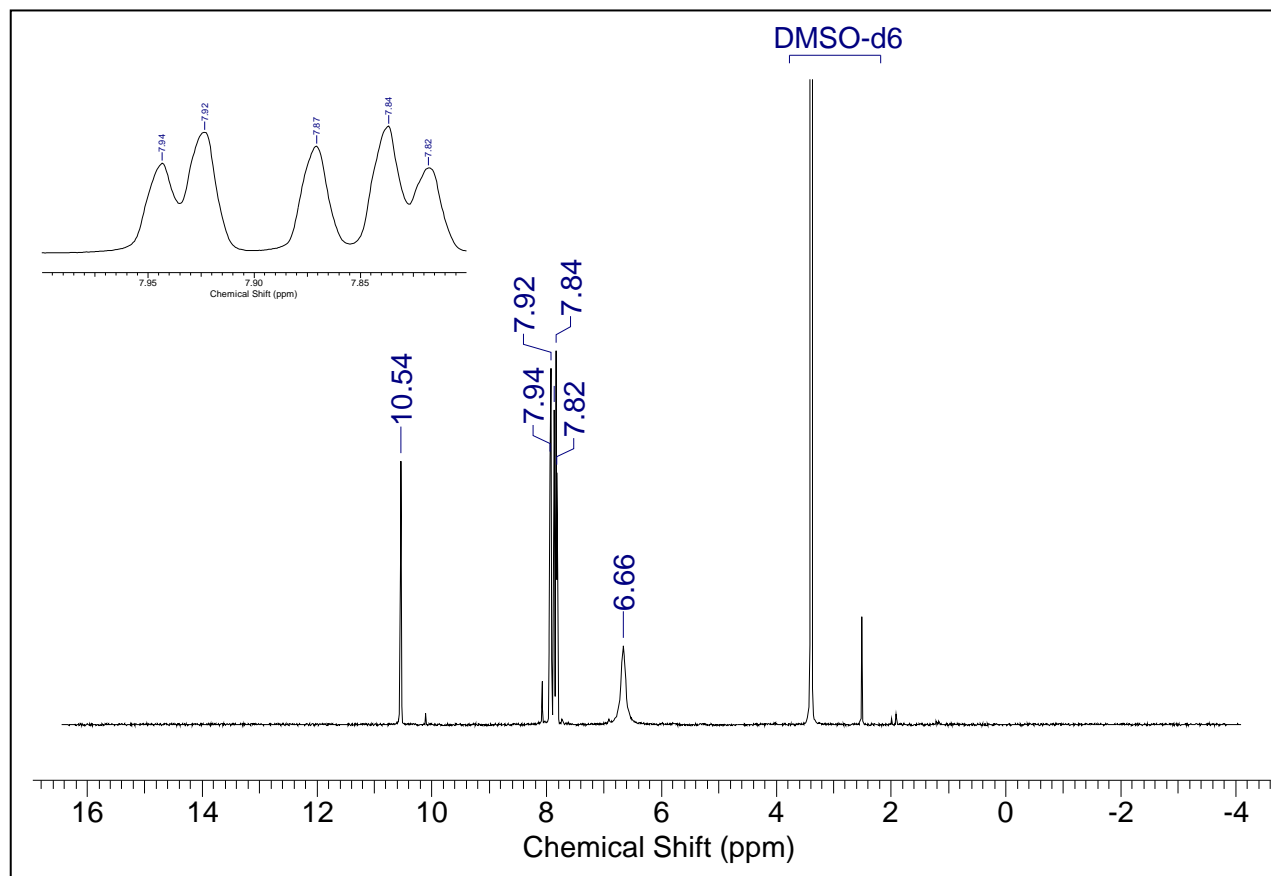


7.38 Espectro de IV do *p*-cianobenzaldeído semicarbazona (46)

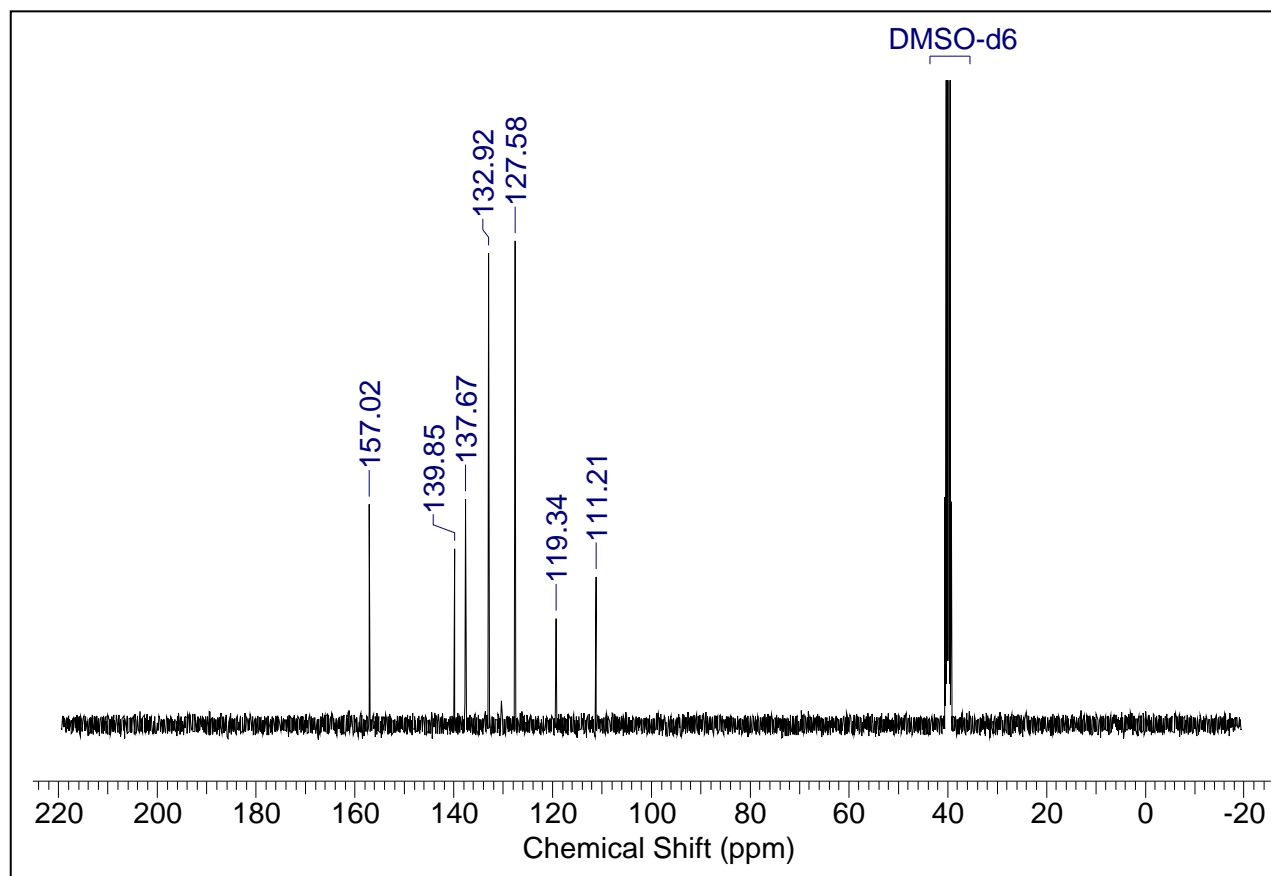




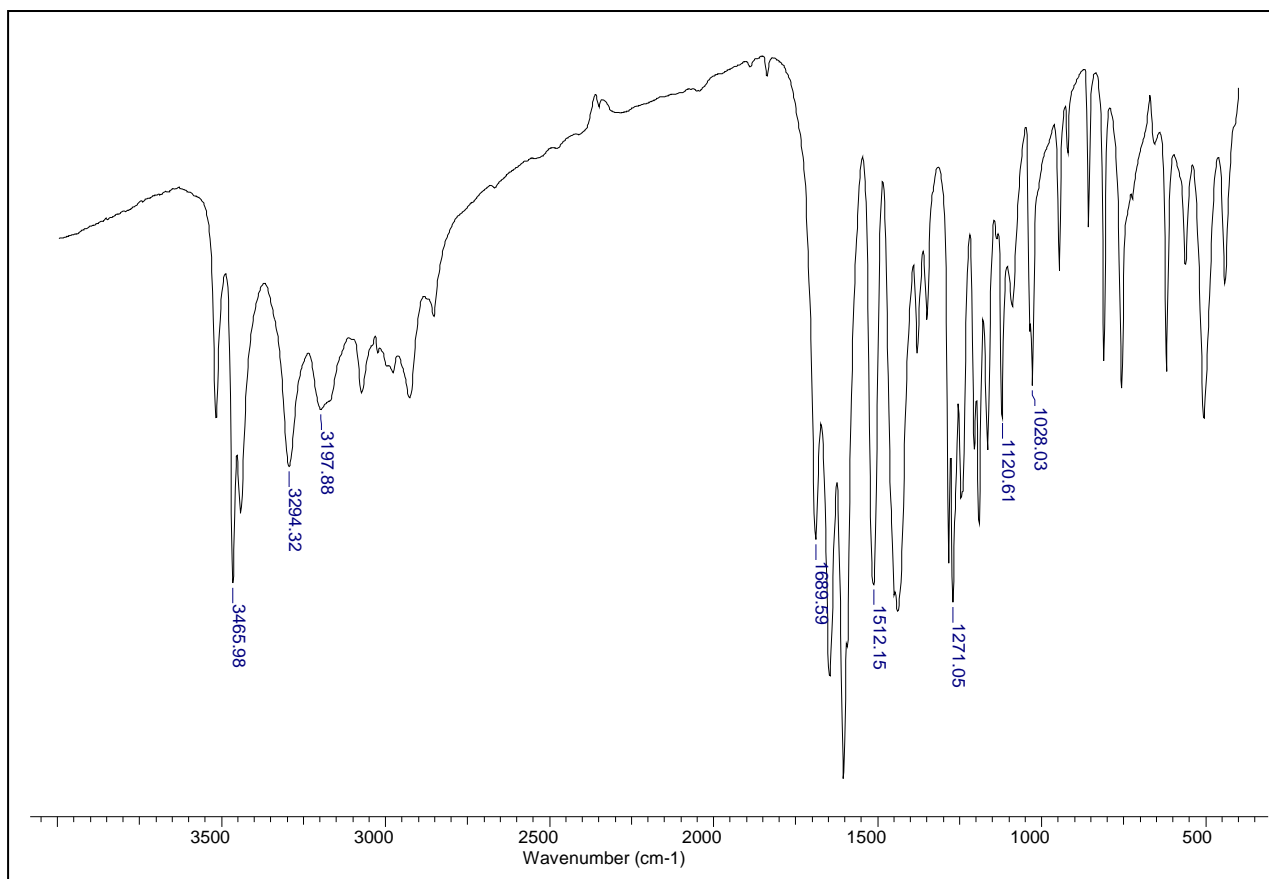
### 7.39 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do *p*-cianobenzaldeído semicarbazona (46)



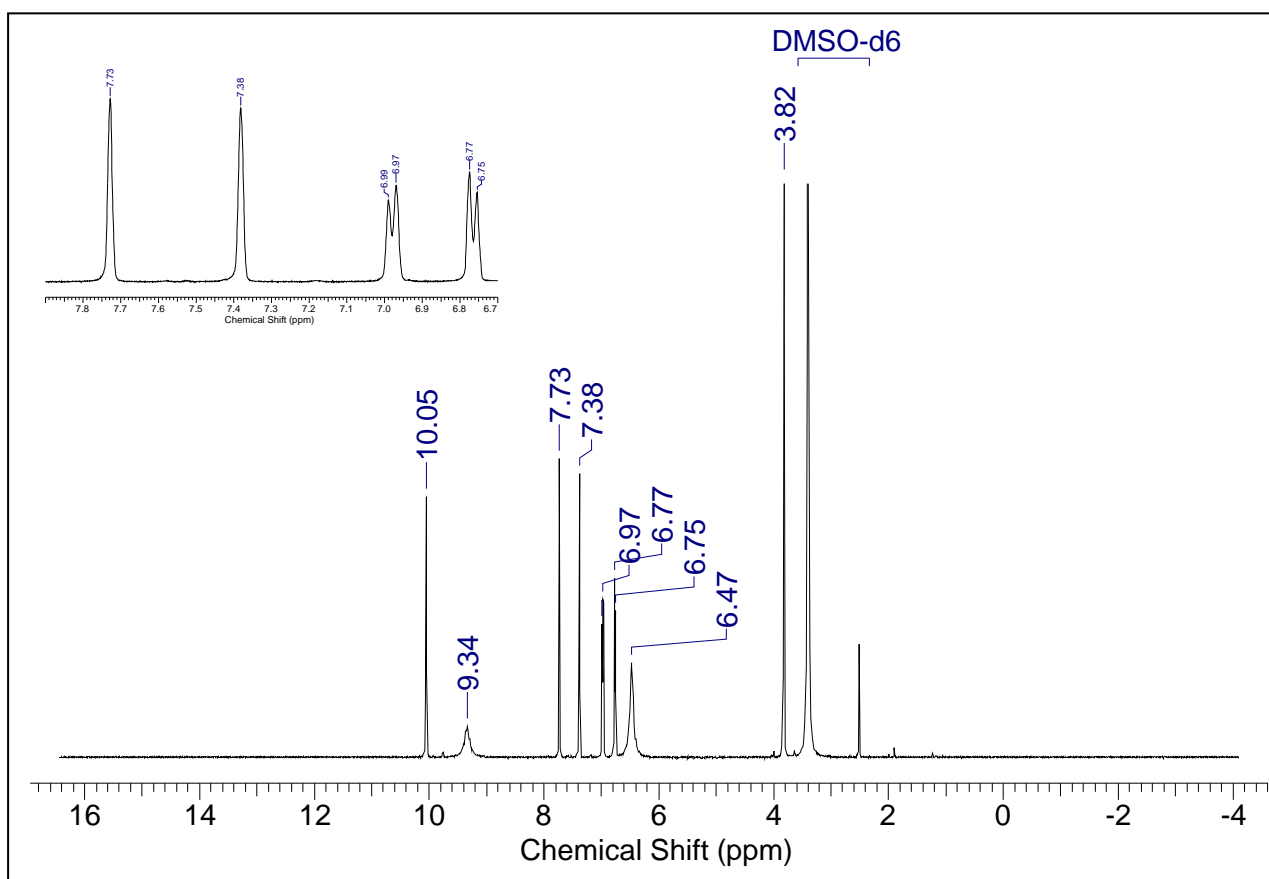
### 7.40 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do *p*-cianobenzaldeído semicarbazona (46)



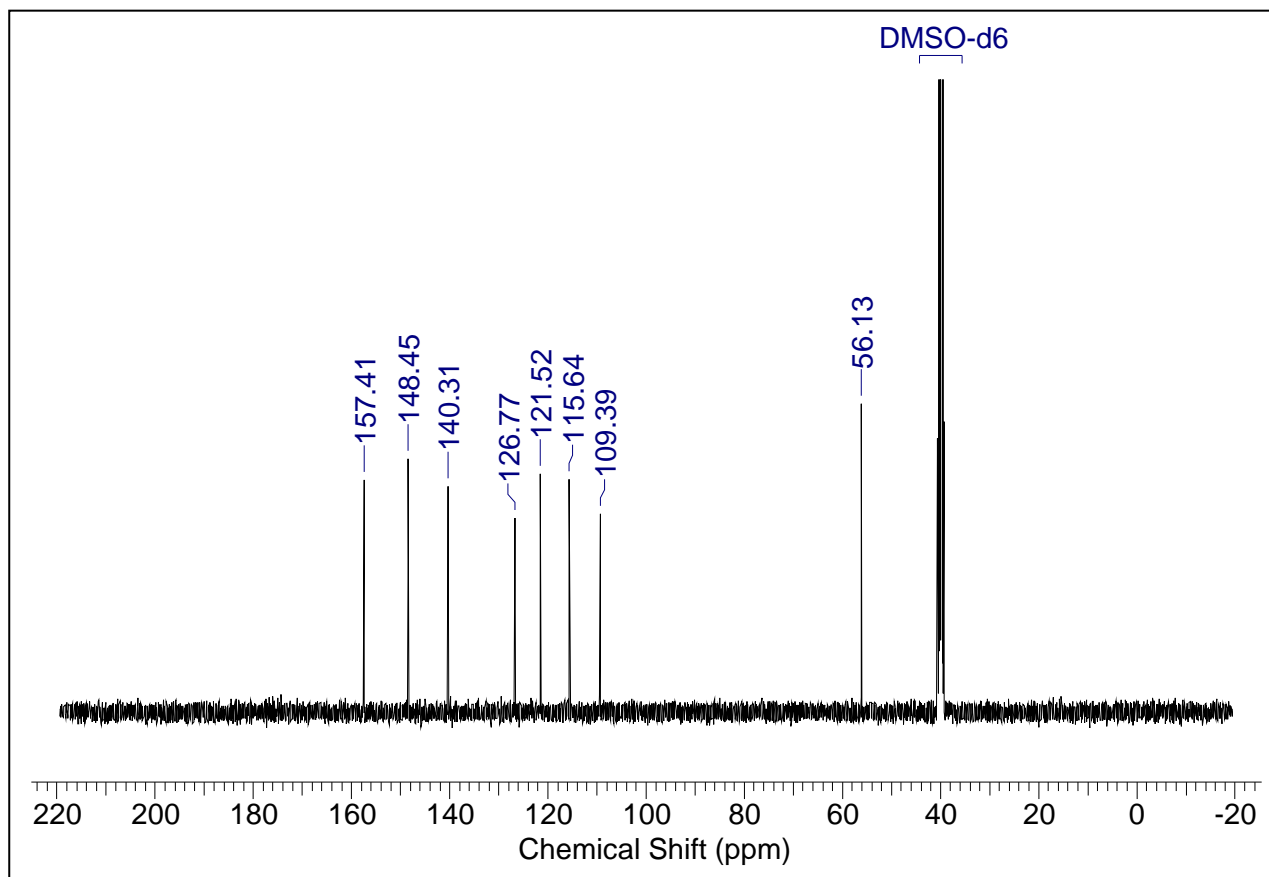
### 7.41 Espectro de IV do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído semicarbazona (47)



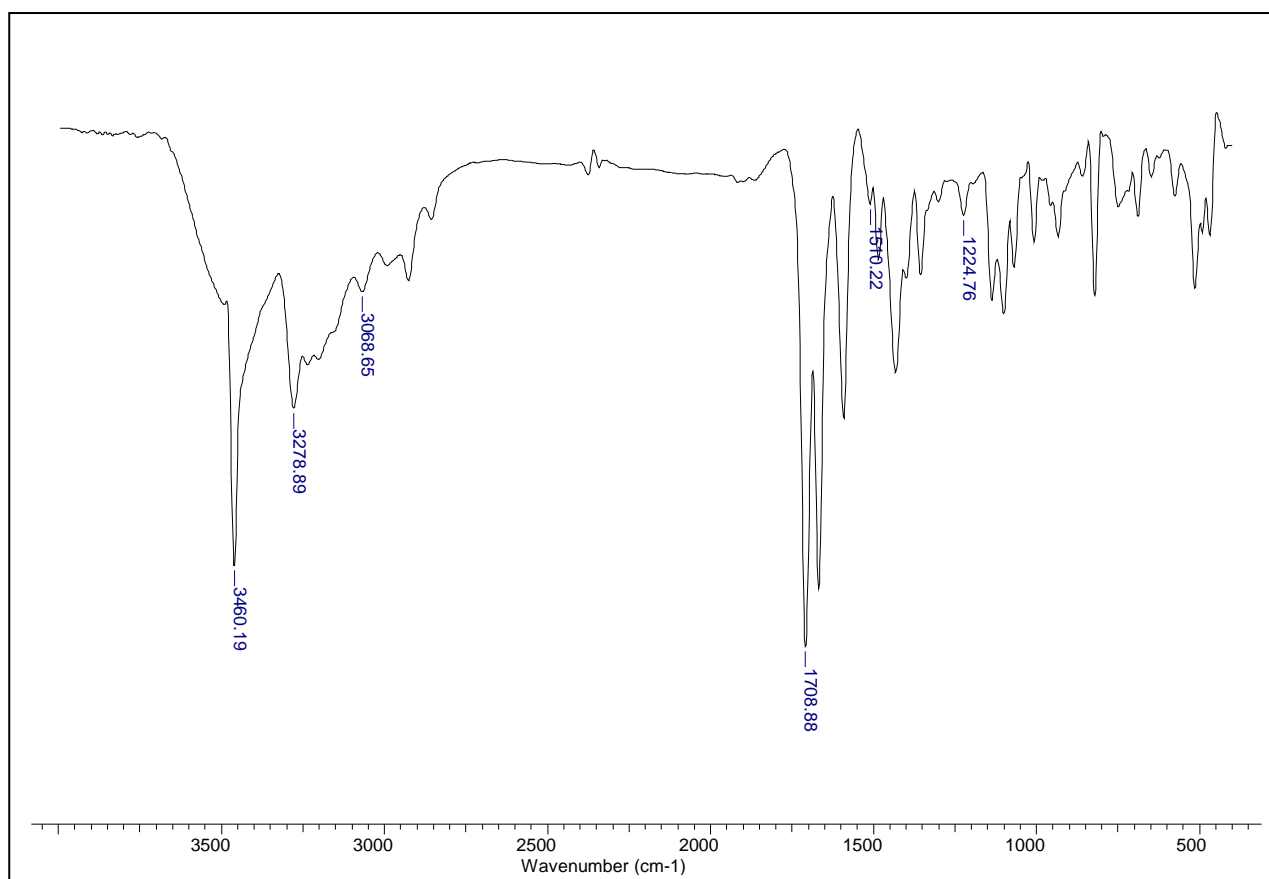
### 7.42 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído semicarbazona (47)



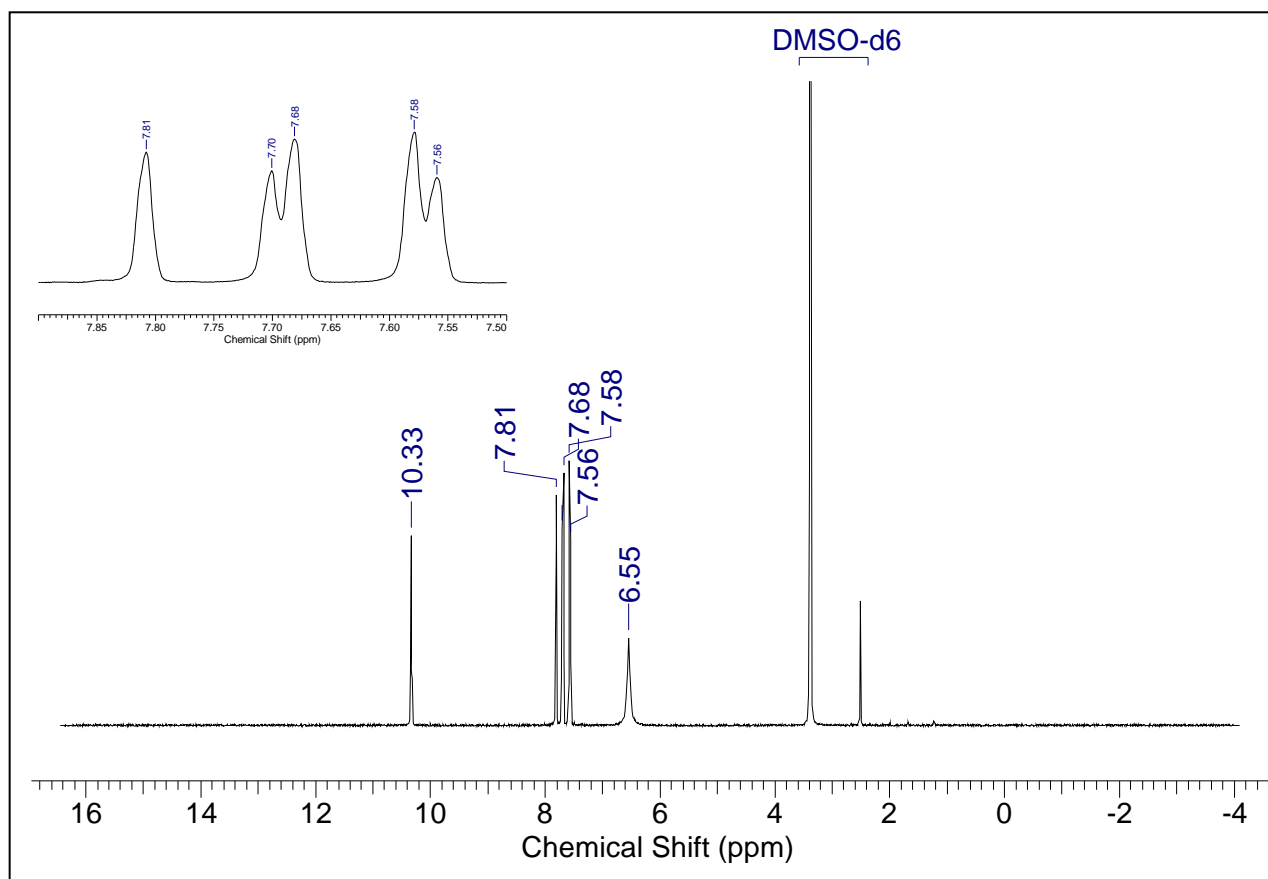
7.43 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-hidroxi-*m*-metoxibenzaldeído semicarbazona (47)



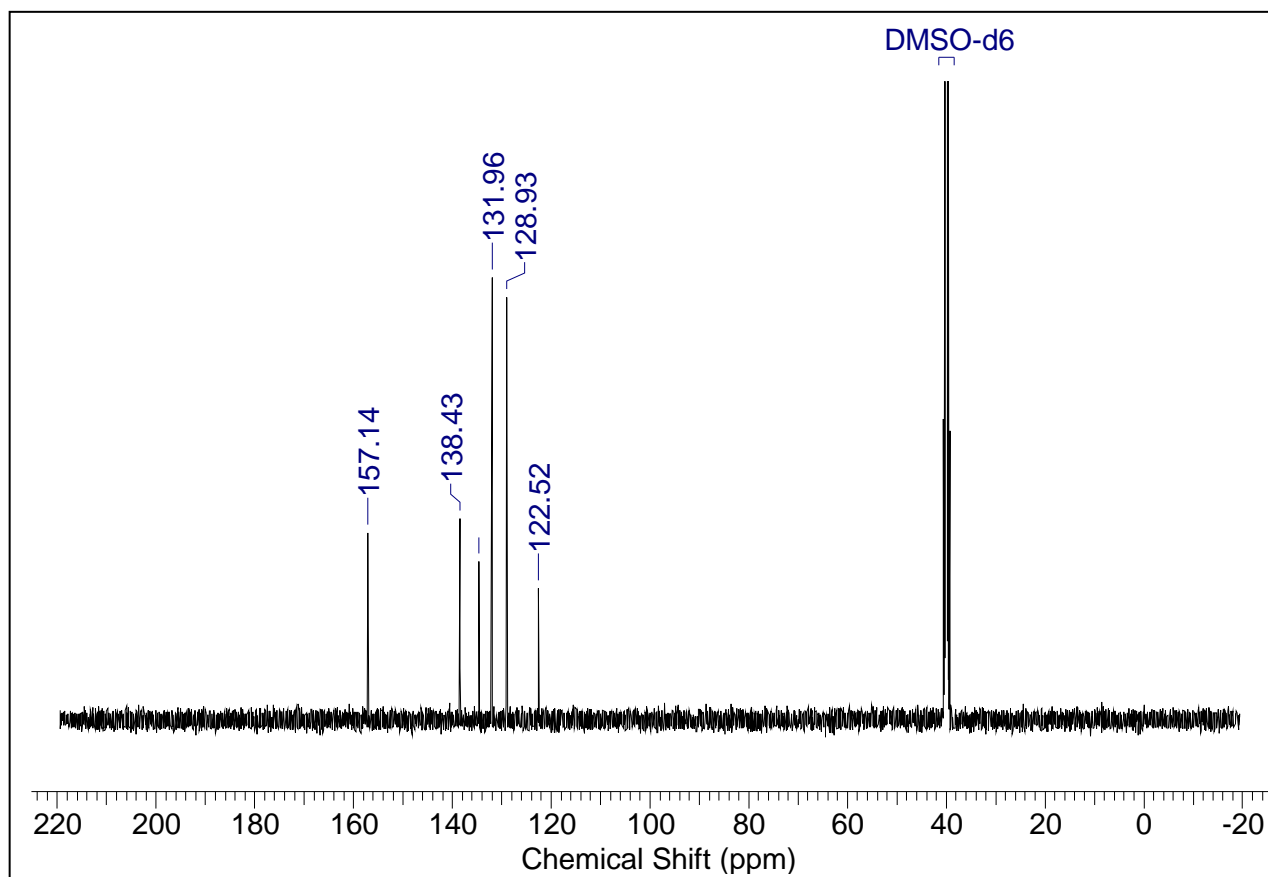
7.44 Espectro de IV do *p*-bromobenzaldeído semicarbazona (48)



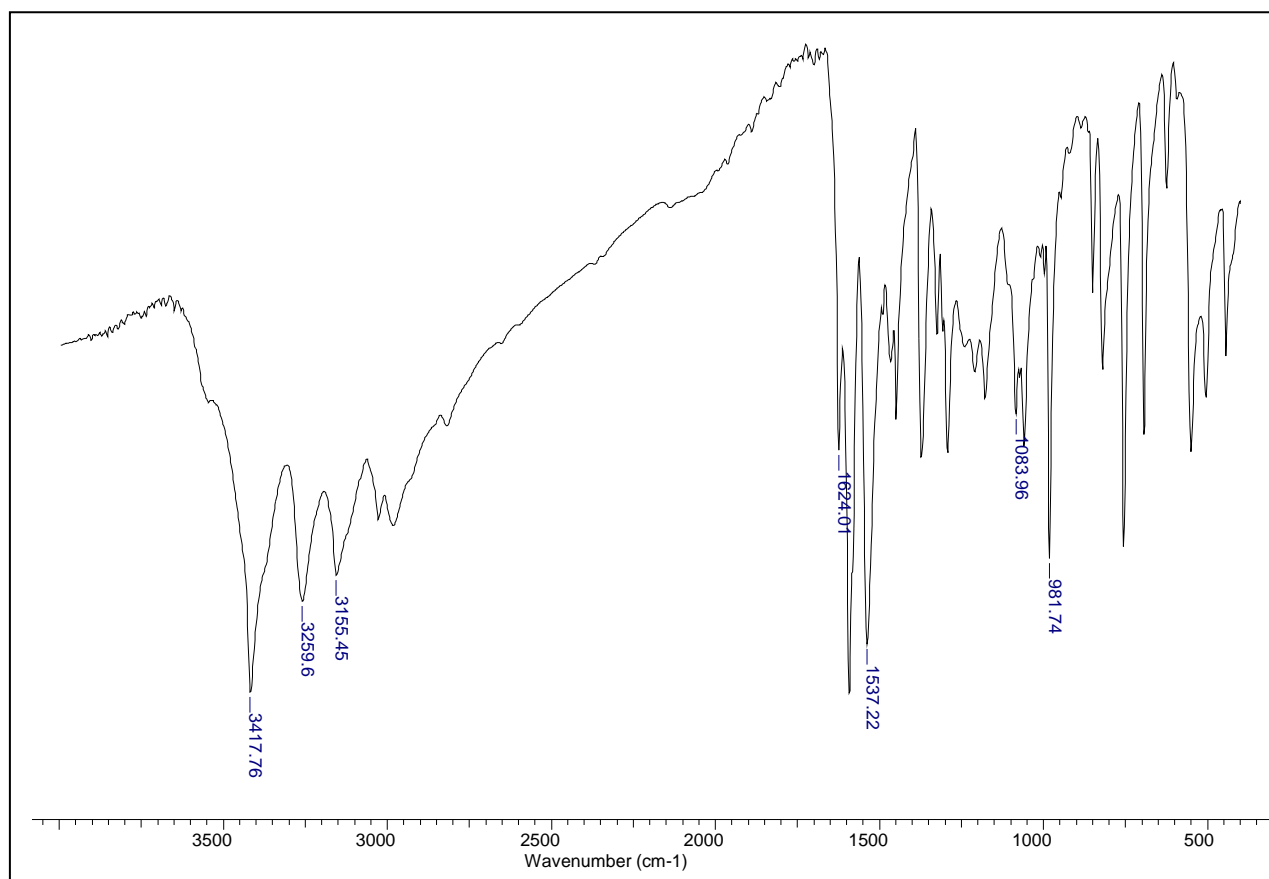
7.45 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *p*-bromobenzaldeído semicarbazona (48)



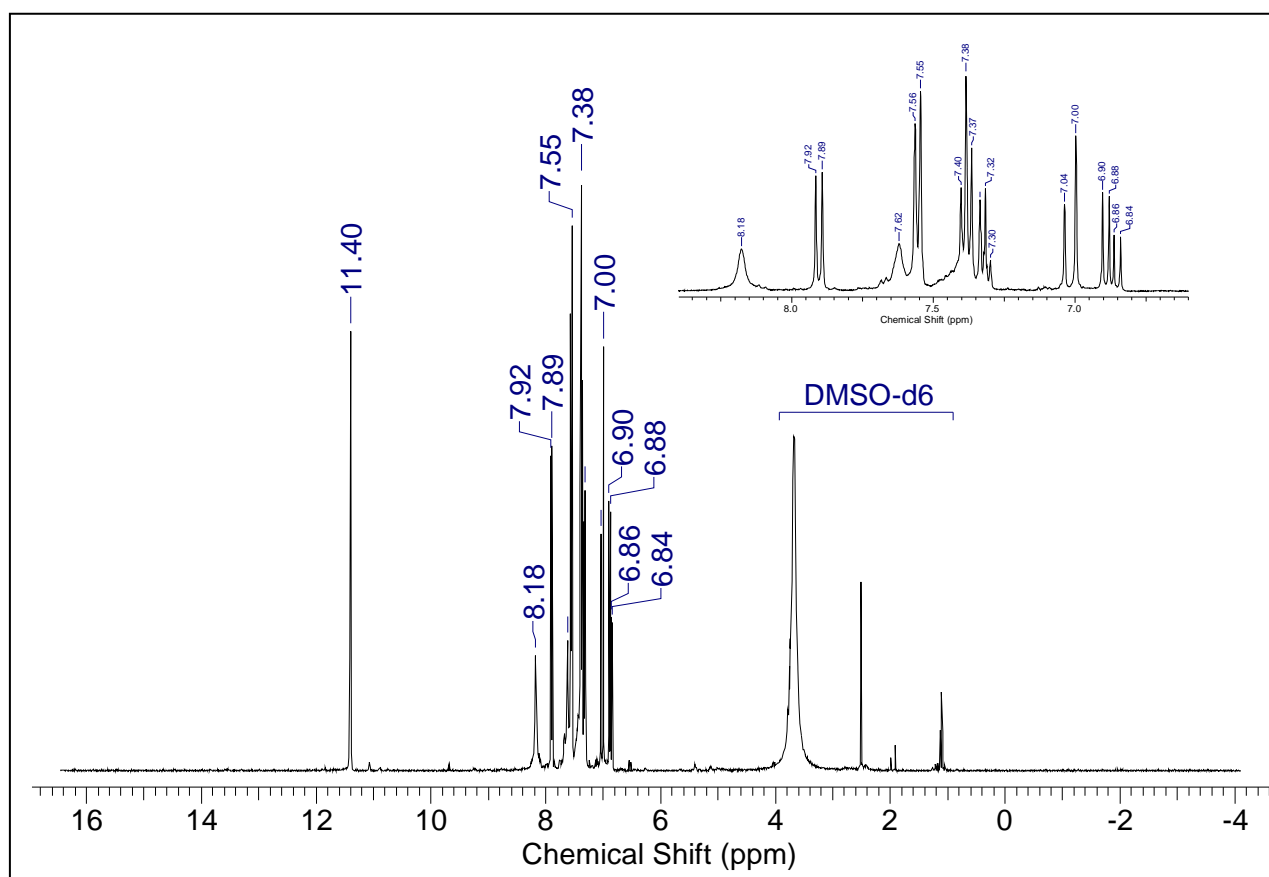
7.46 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *p*-bromobenzaldeído semicarbazona (48)



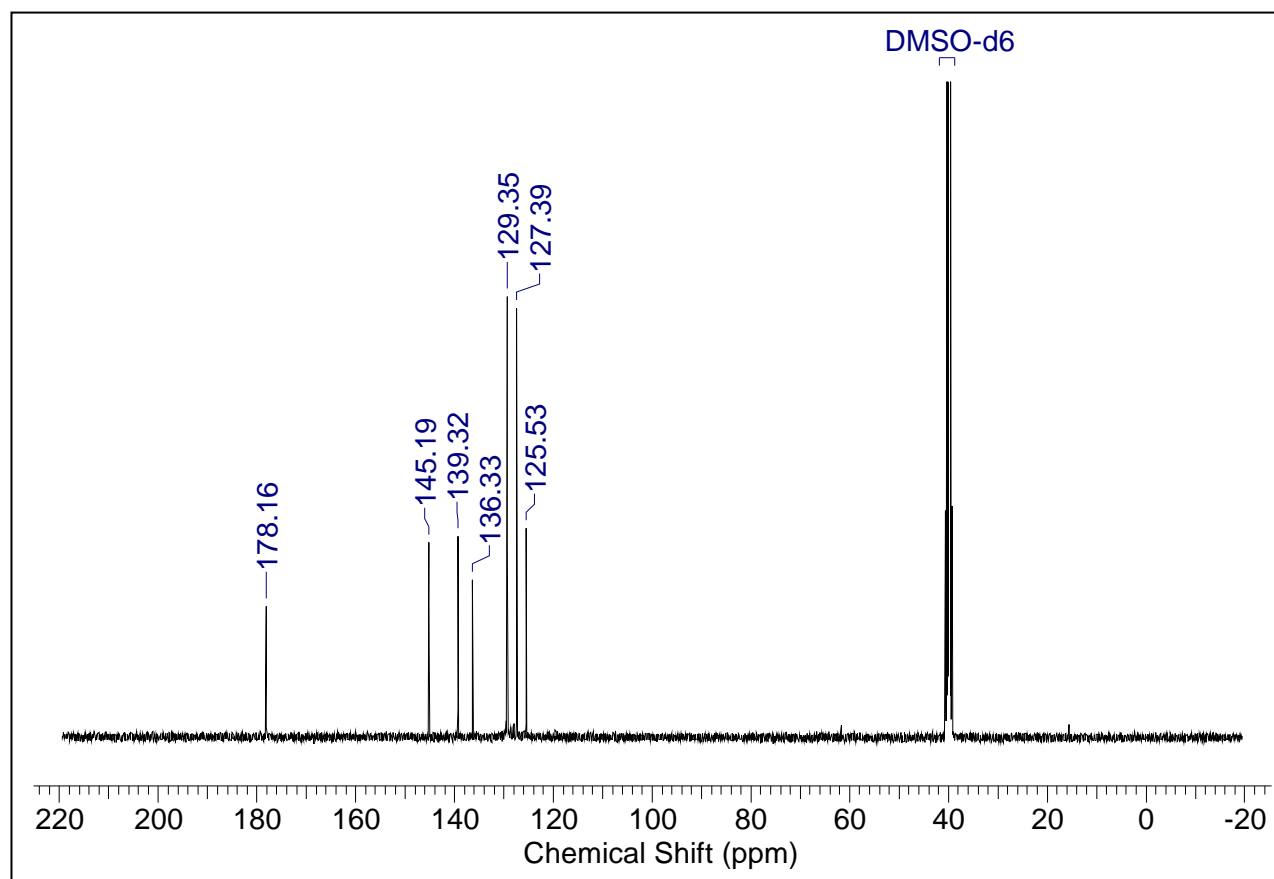
### 7.47 Espectro de IV do cinamaldeído tiossemicarbazona (49)



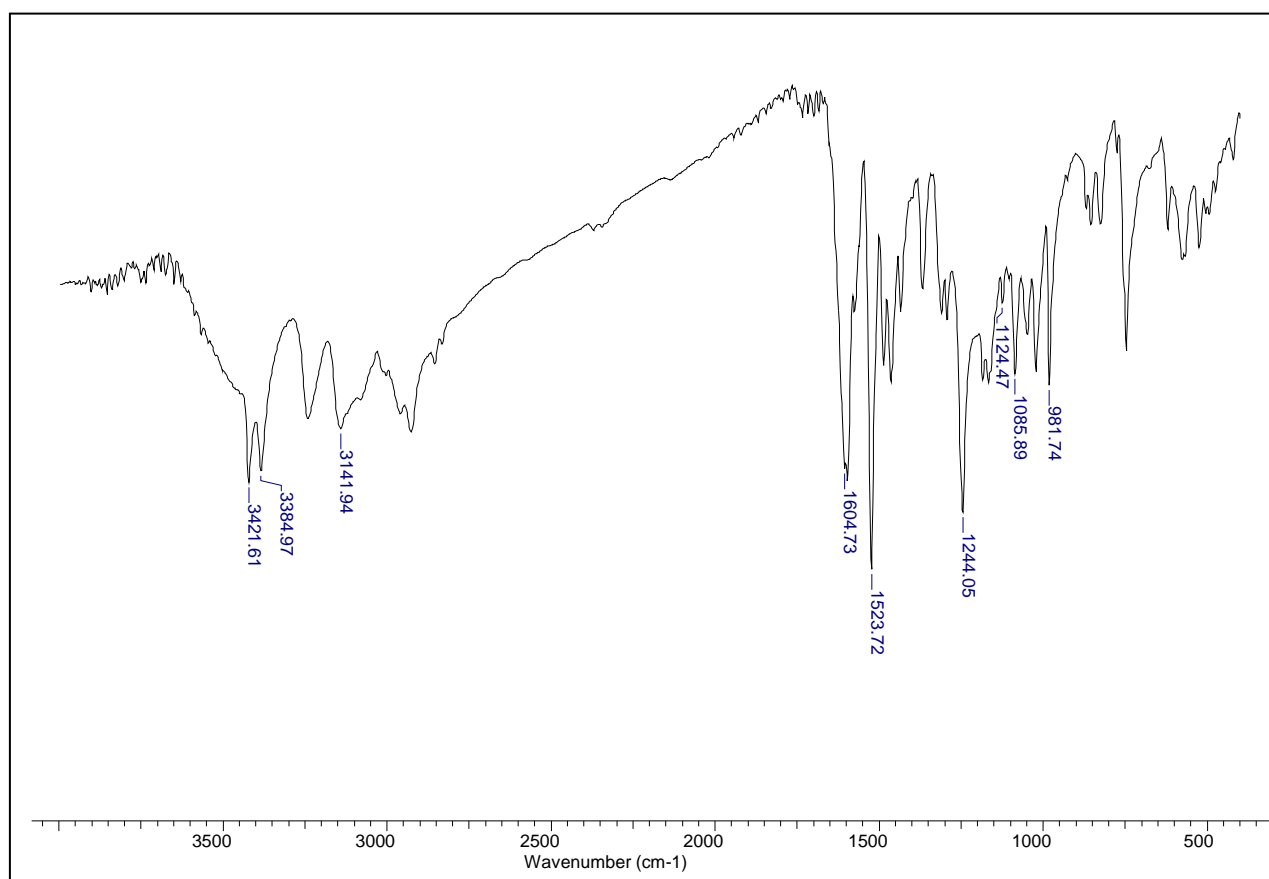
### 7.48 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do cinamaldeído tiossemicarbazona (49)



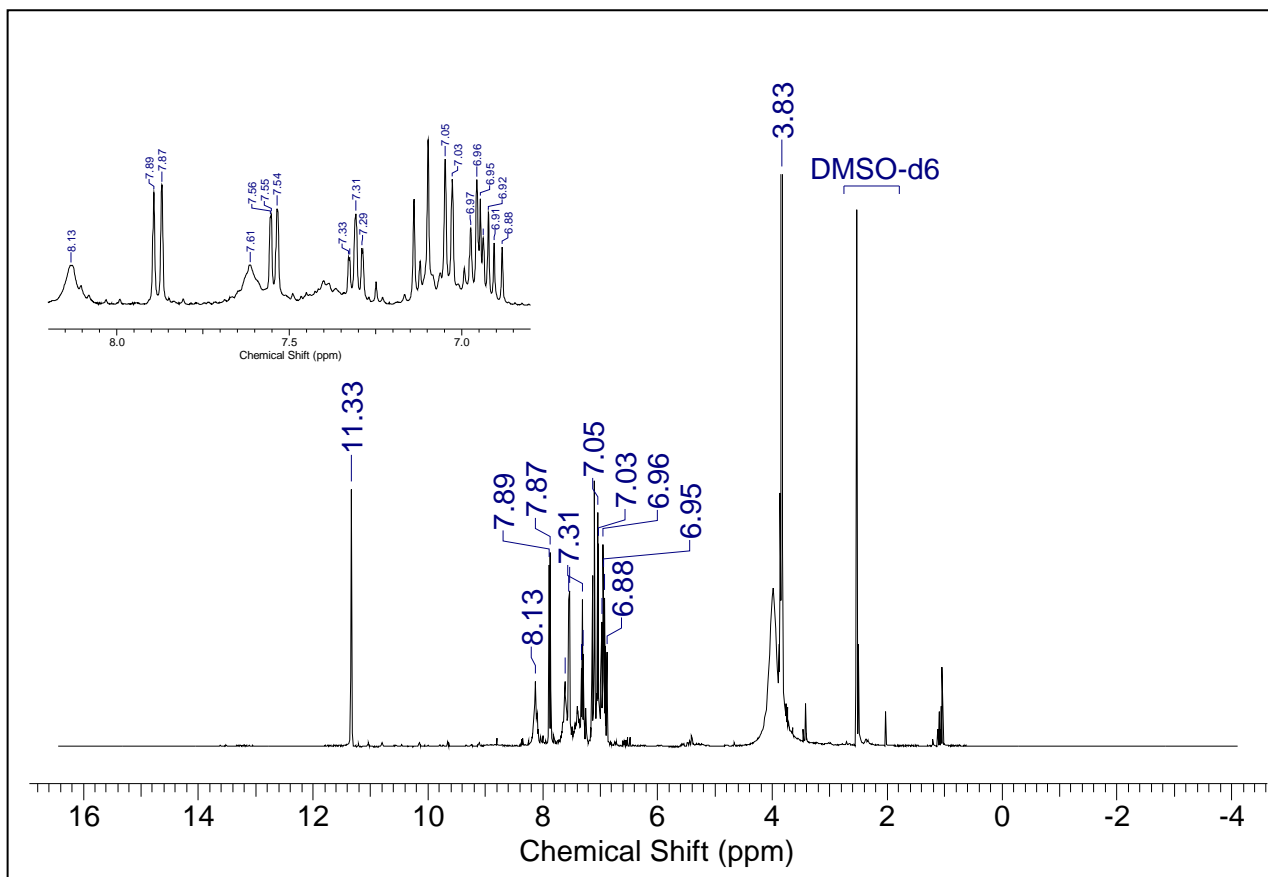
### 7.49 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do cinamaldeído tiossemicarbazona (49)



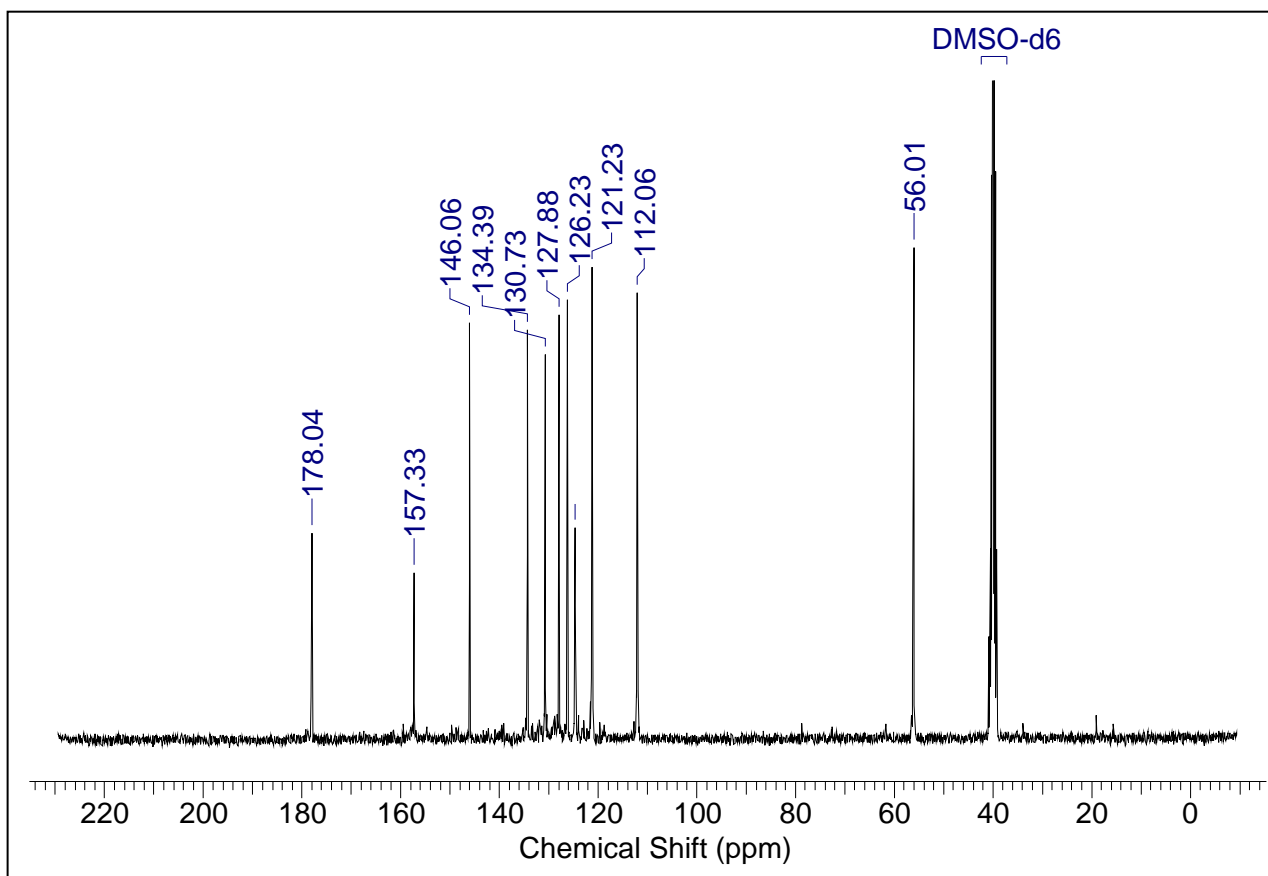
### 7.50 Espectro de IV do *o*-metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50)



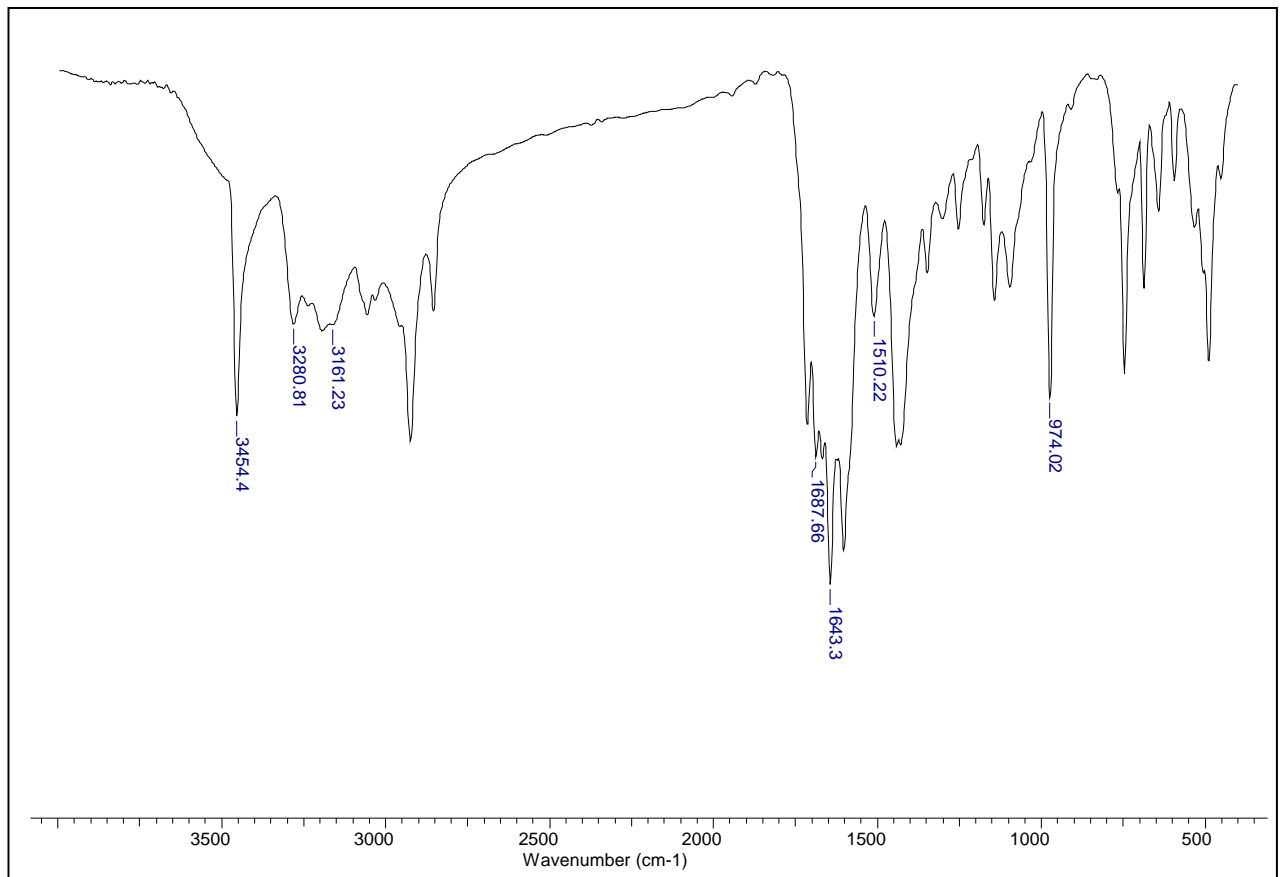
7.51 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do *o*-metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50)



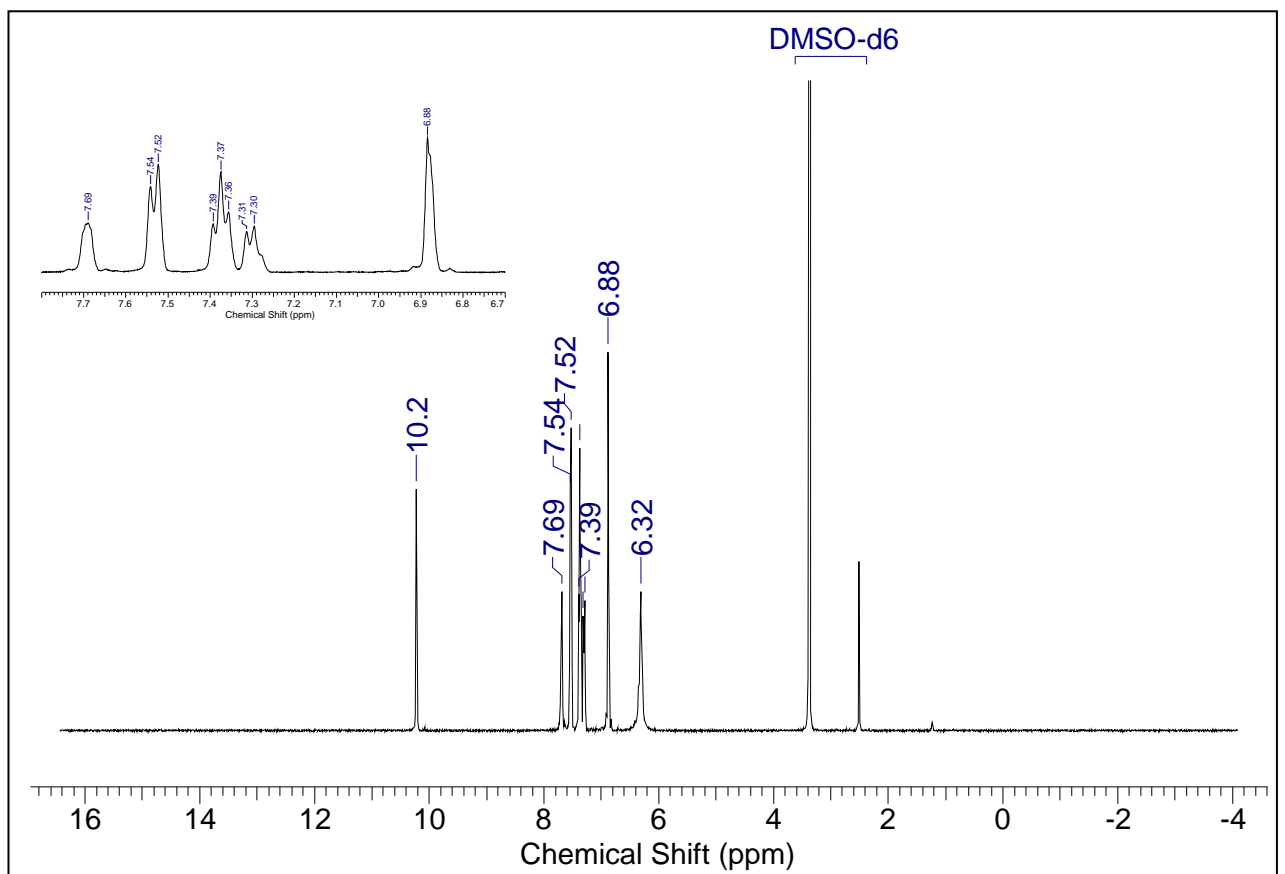
7.52 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do *o*-metoxicinamaldeído tiossemicarbazona (50)



### 7.53 Espectro de IV do cinamaldeído semicarbazona (51)

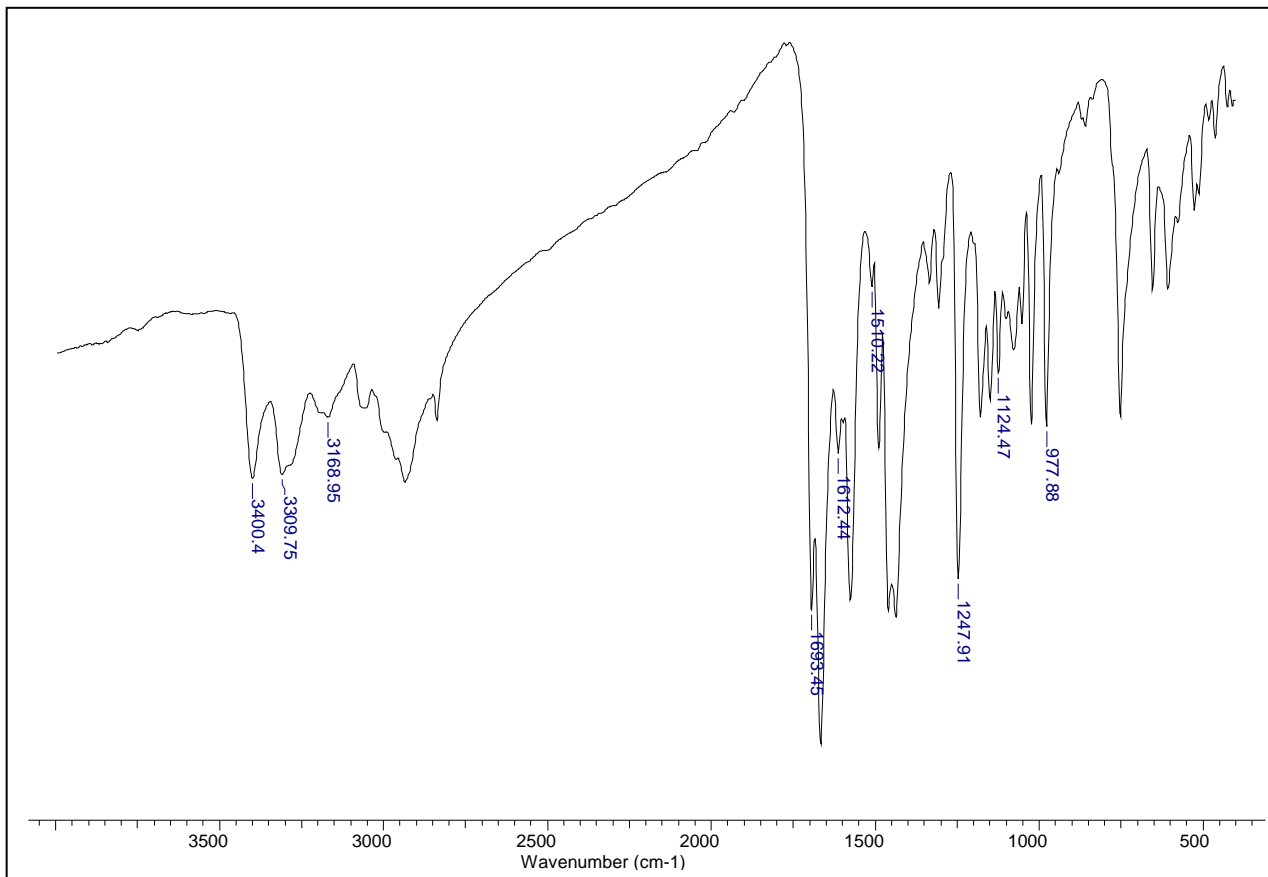


### 7.54 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do cinamaldeído semicarbazona (51)

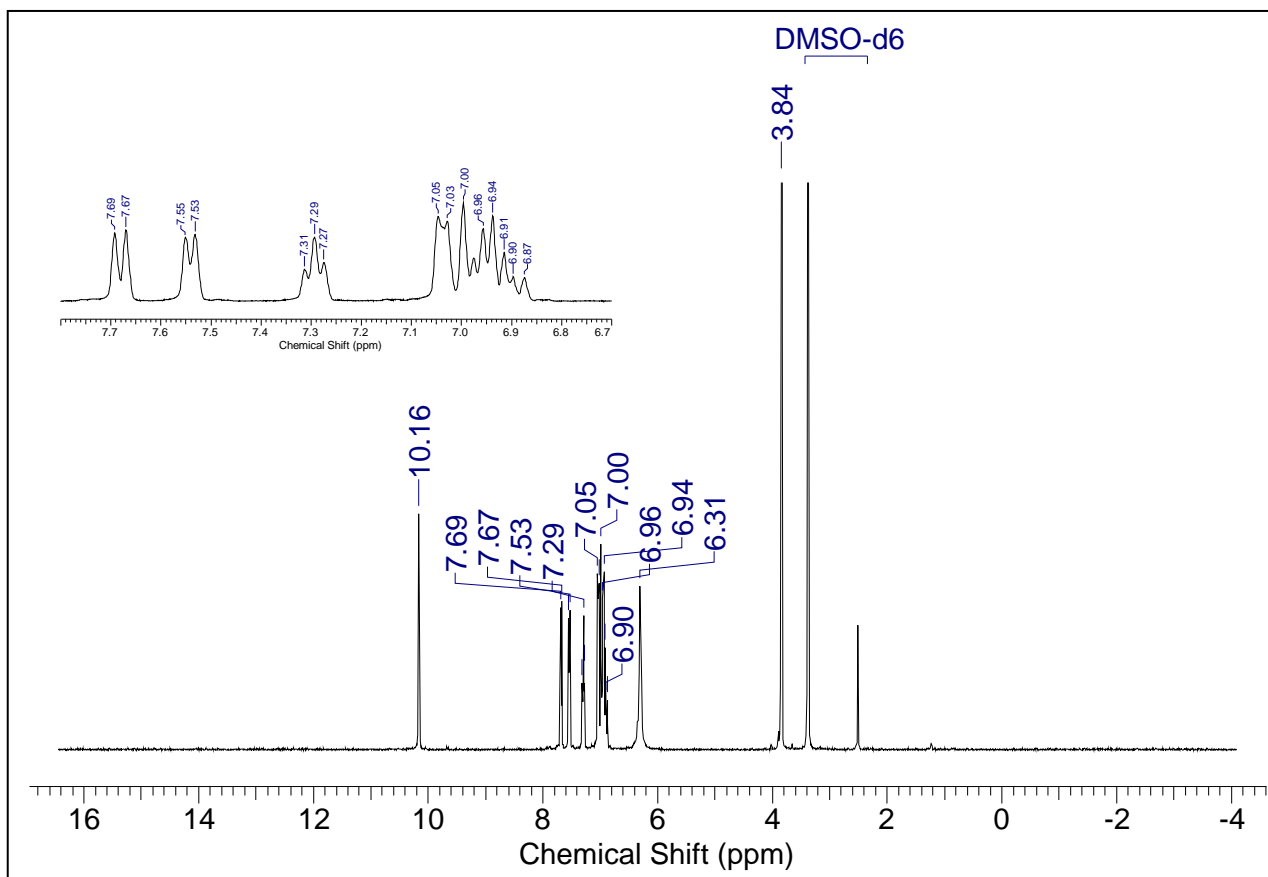




### 7.55 Espectro de IV do *o*-metoxicinamaldeído semicarbazona (52)

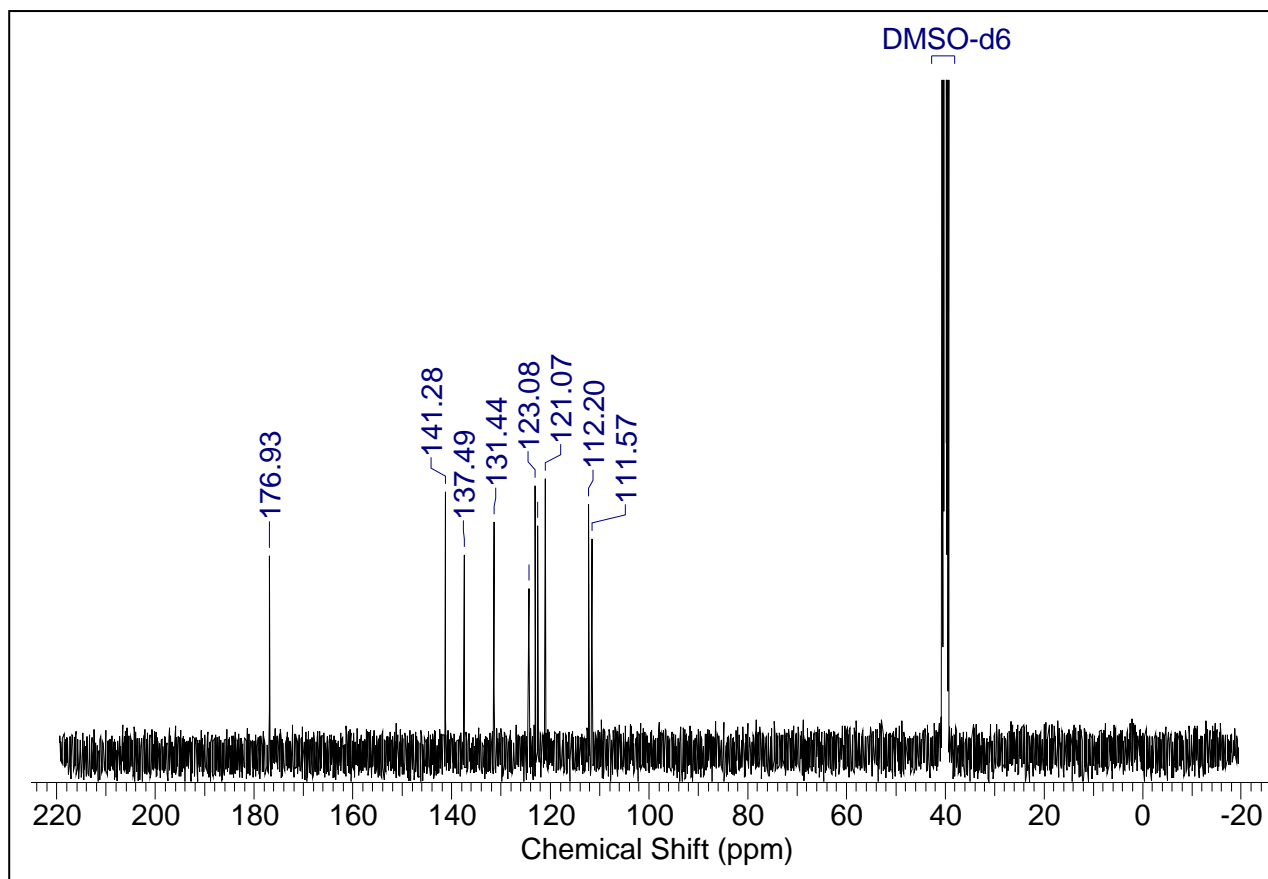


### 7.56 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do *o*-metoxicinamaldeído semicarbazona (52)

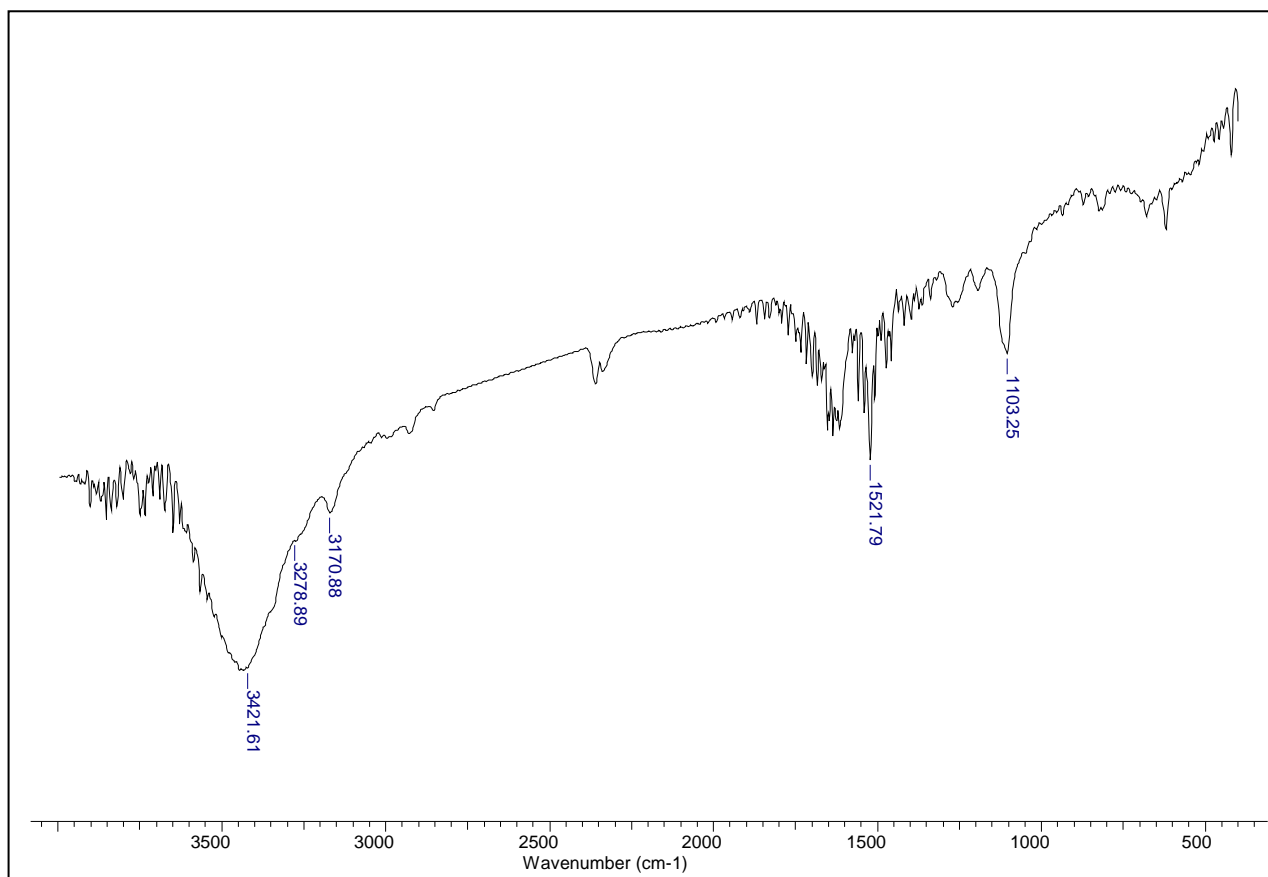




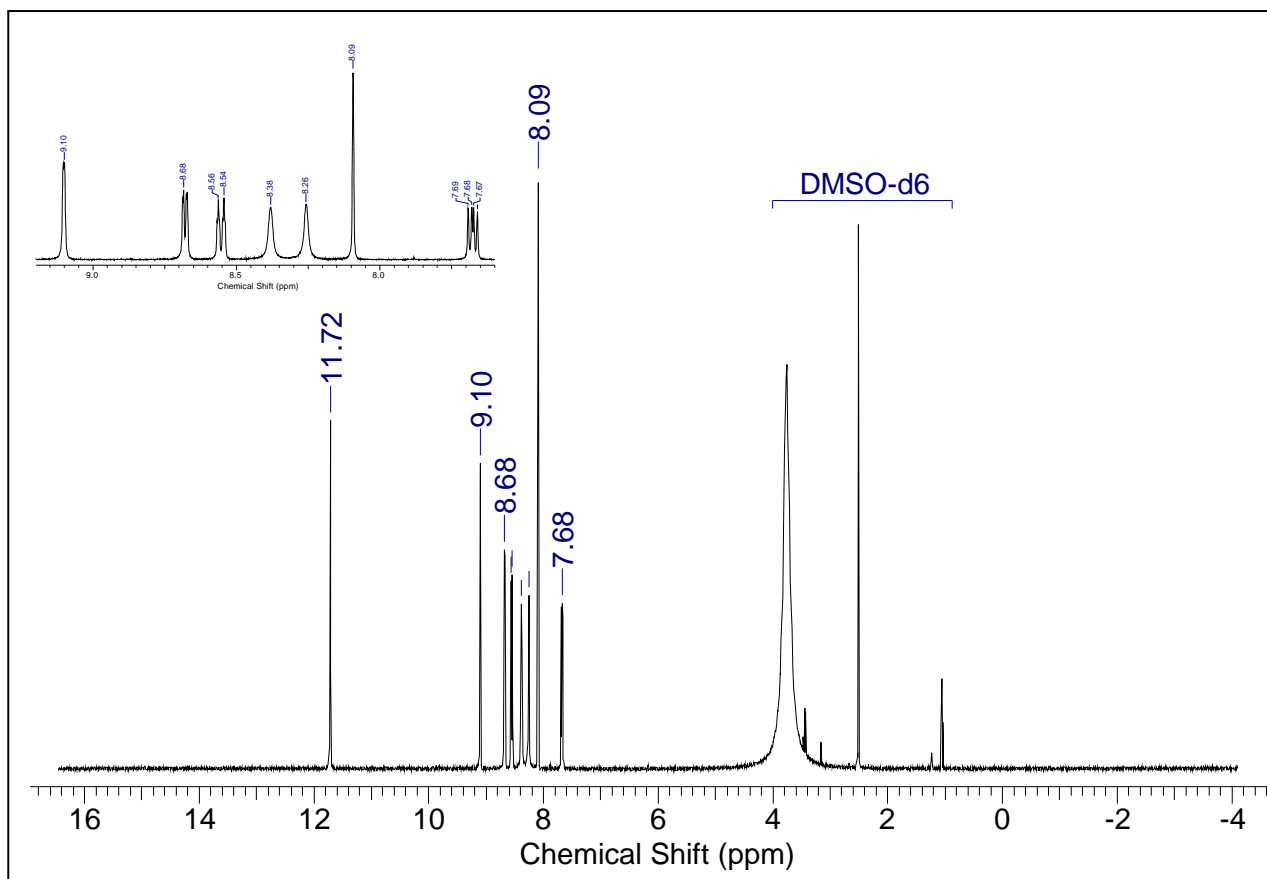
7.59 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do indol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (53)



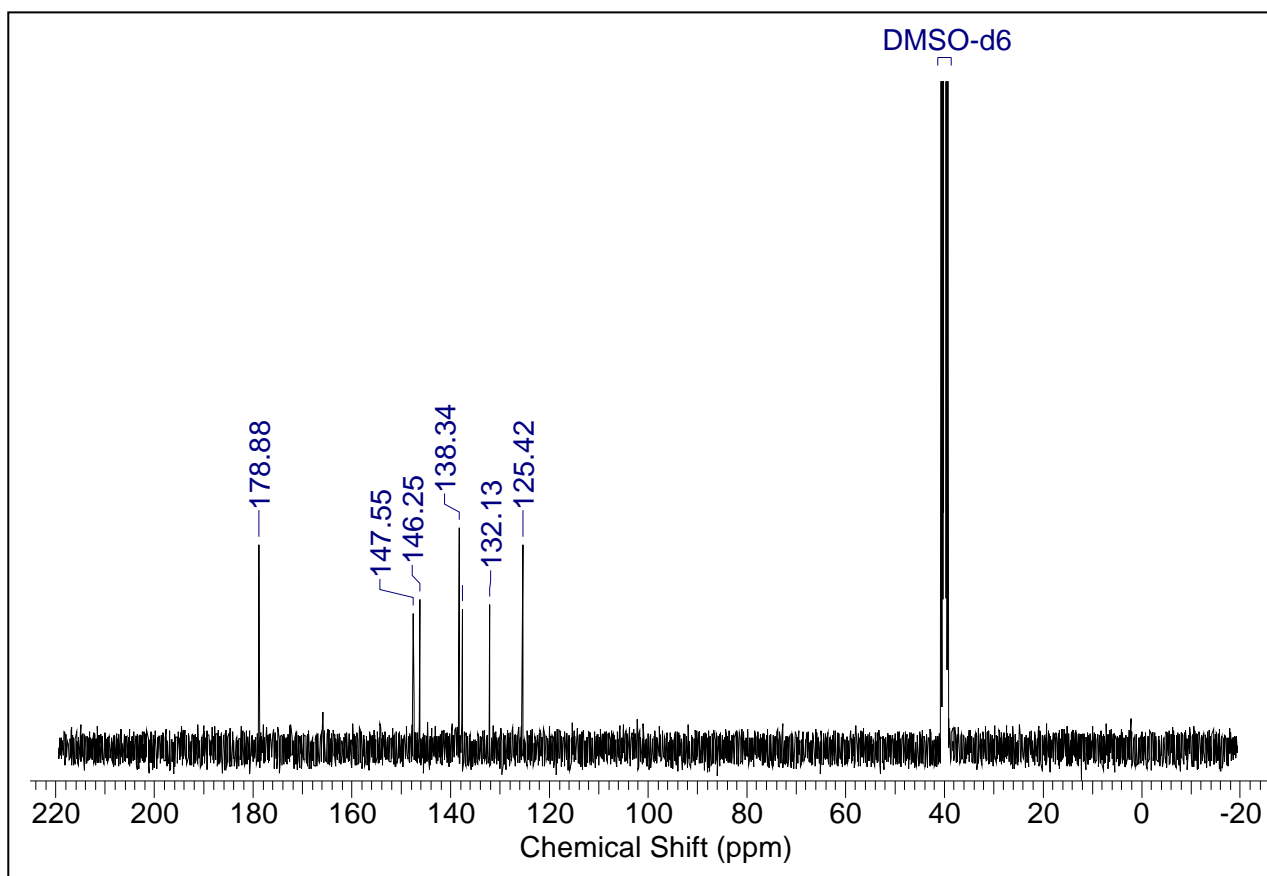
7.60 Espectro de IV do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54)



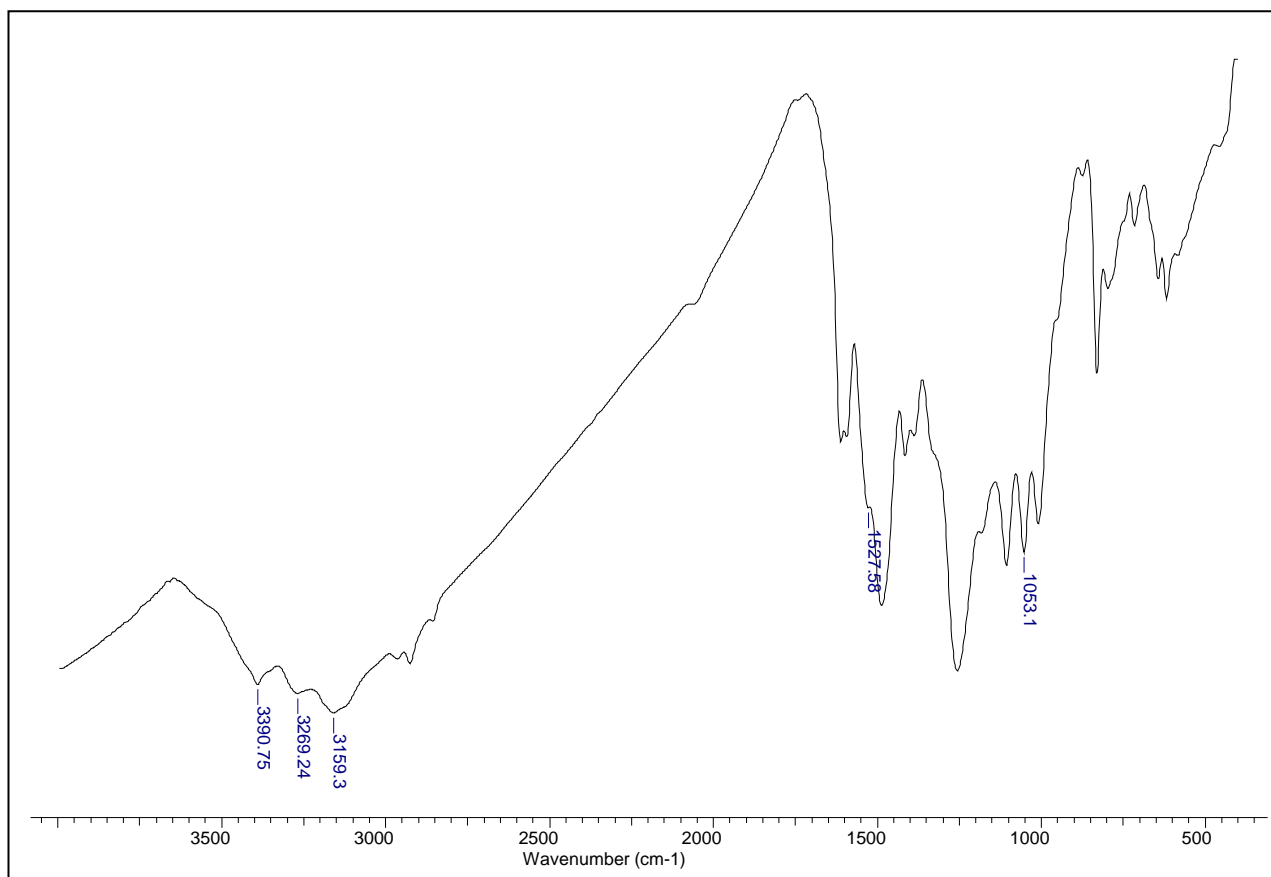
7.61 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54)



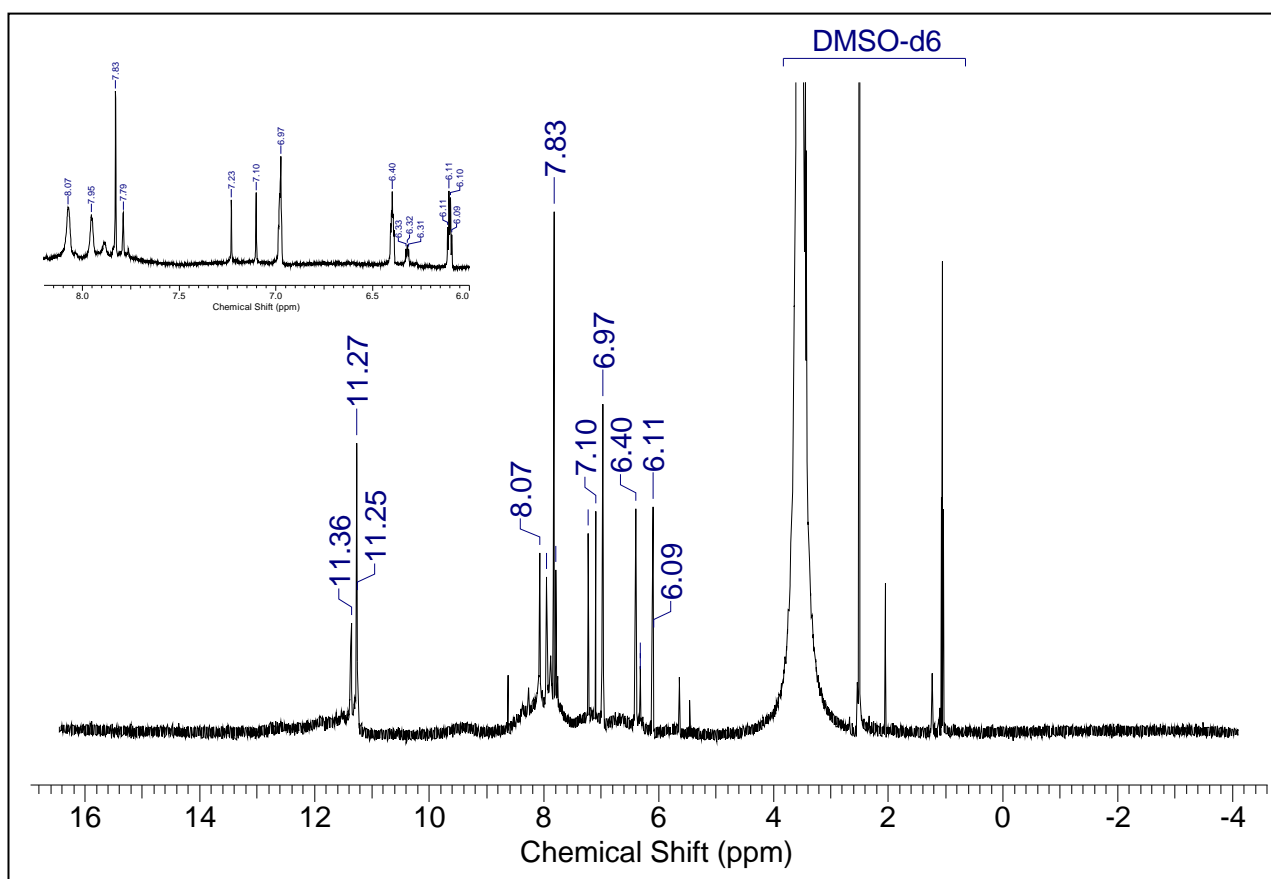
7.62 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (54)



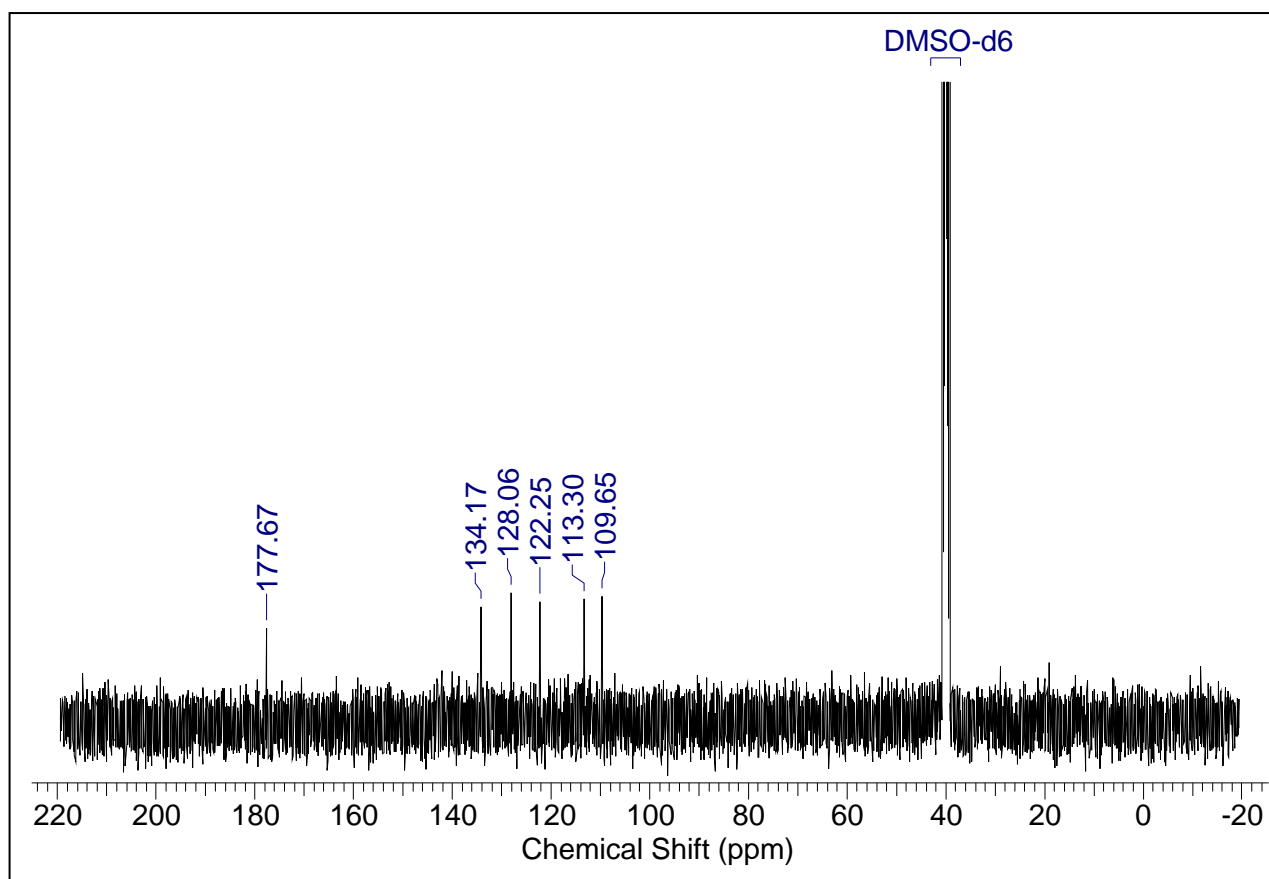
### 7.63 Espectro de IV do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55)



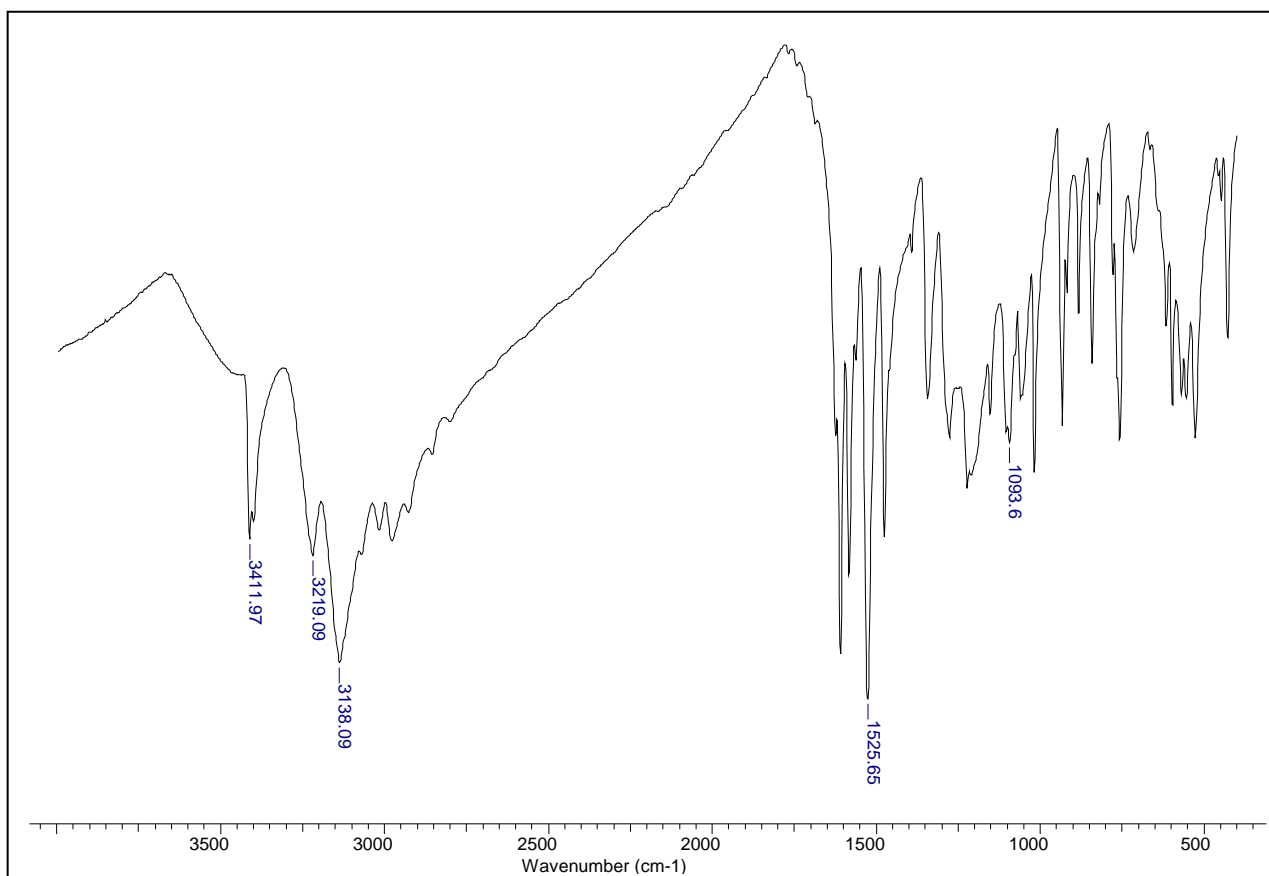
### 7.64 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55)



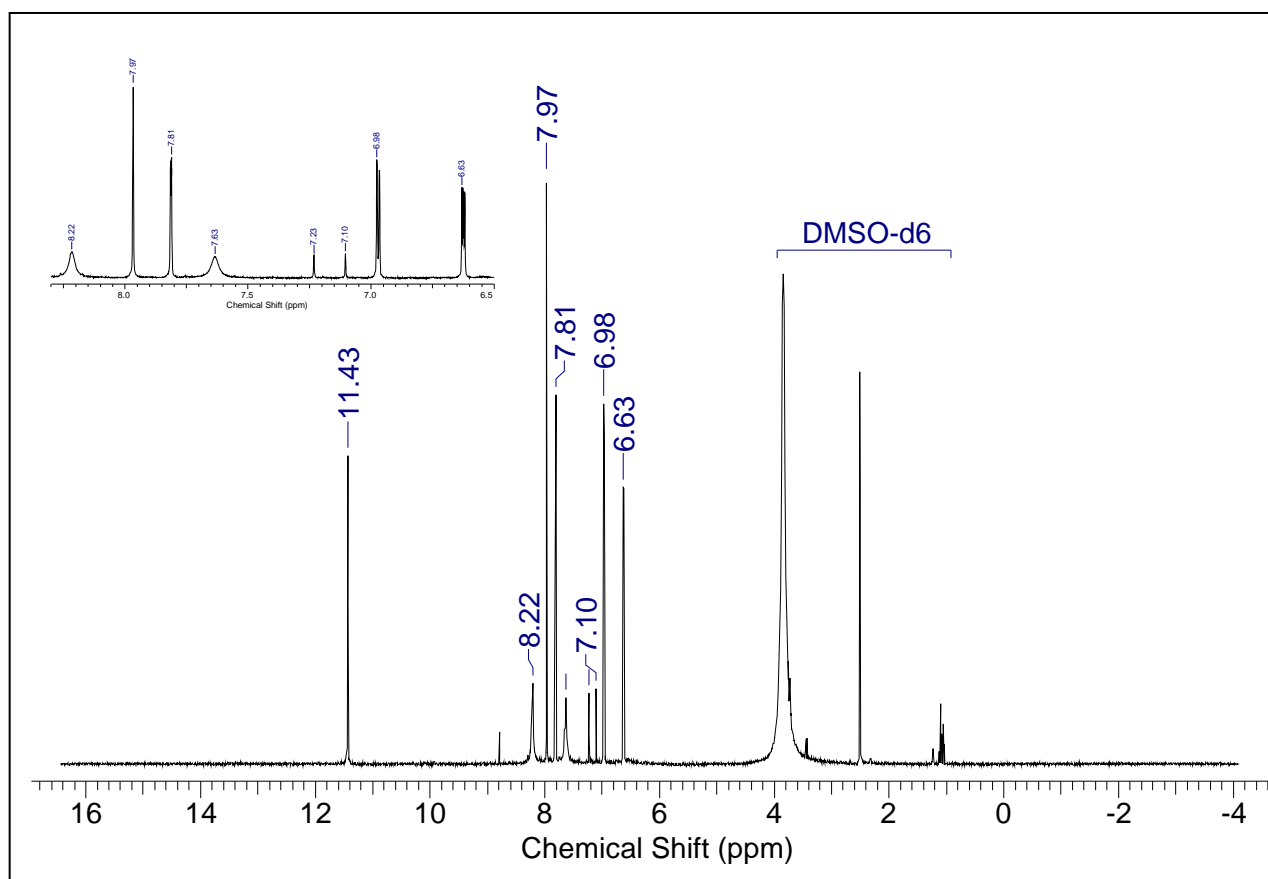
7.65 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do pirrol-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (55)



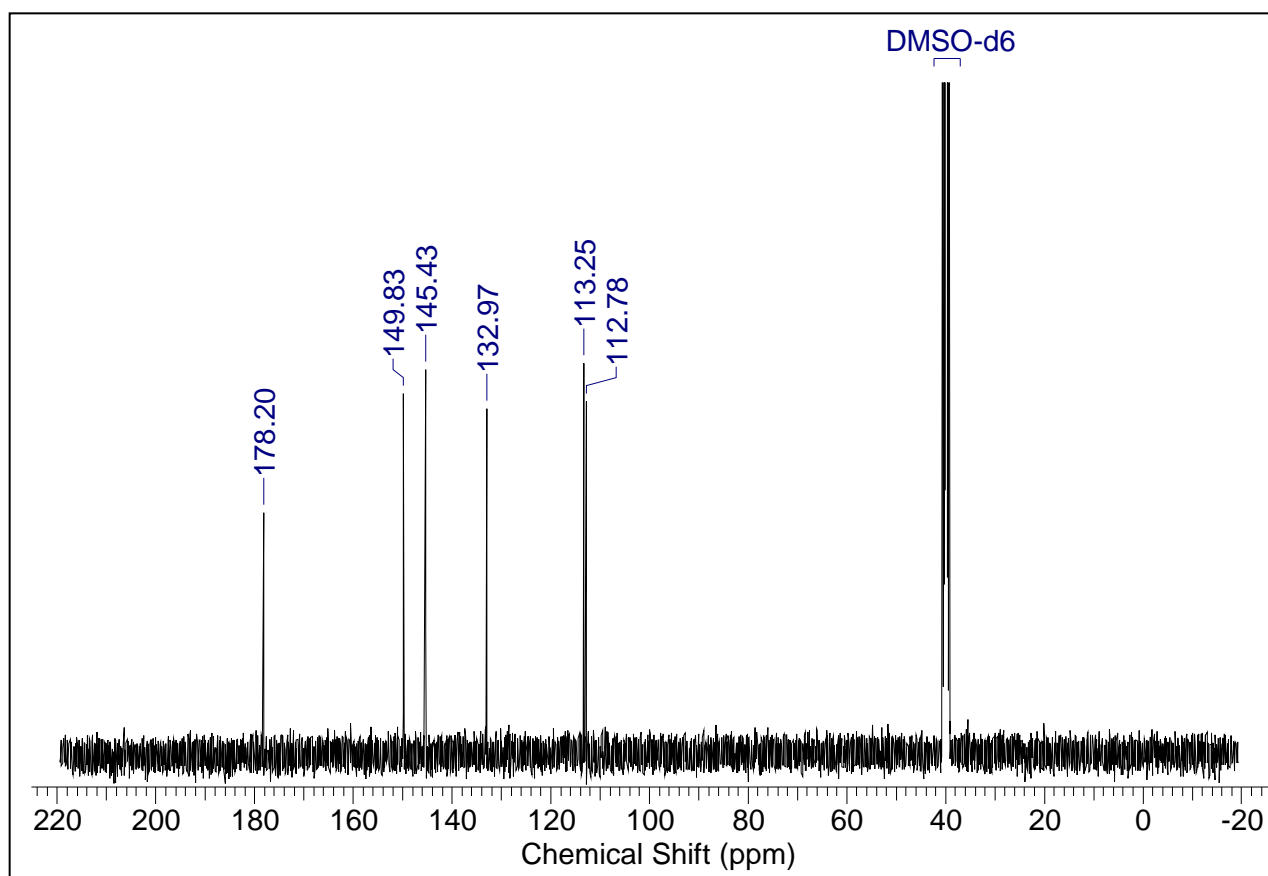
7.66 Espectro de IV do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56)



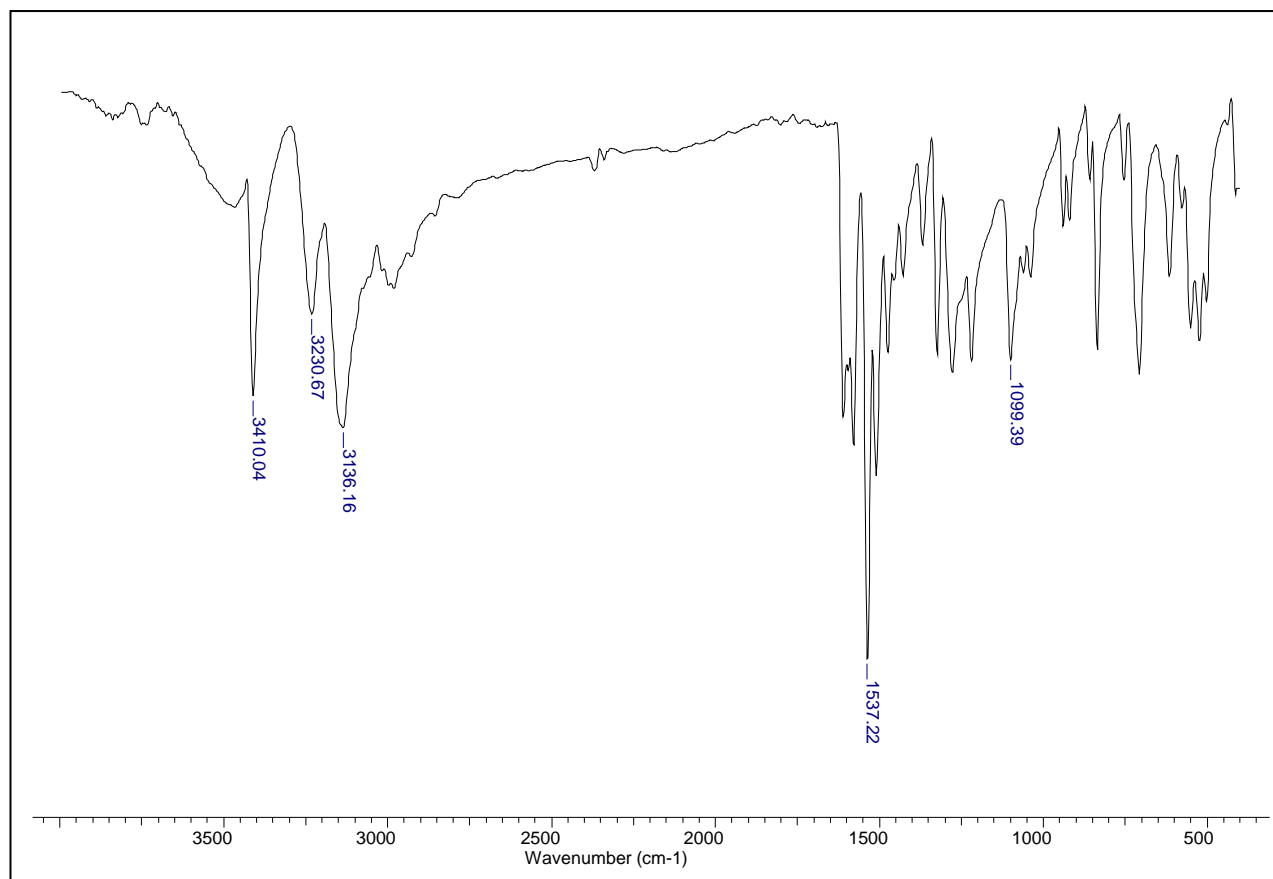
7.67 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56)



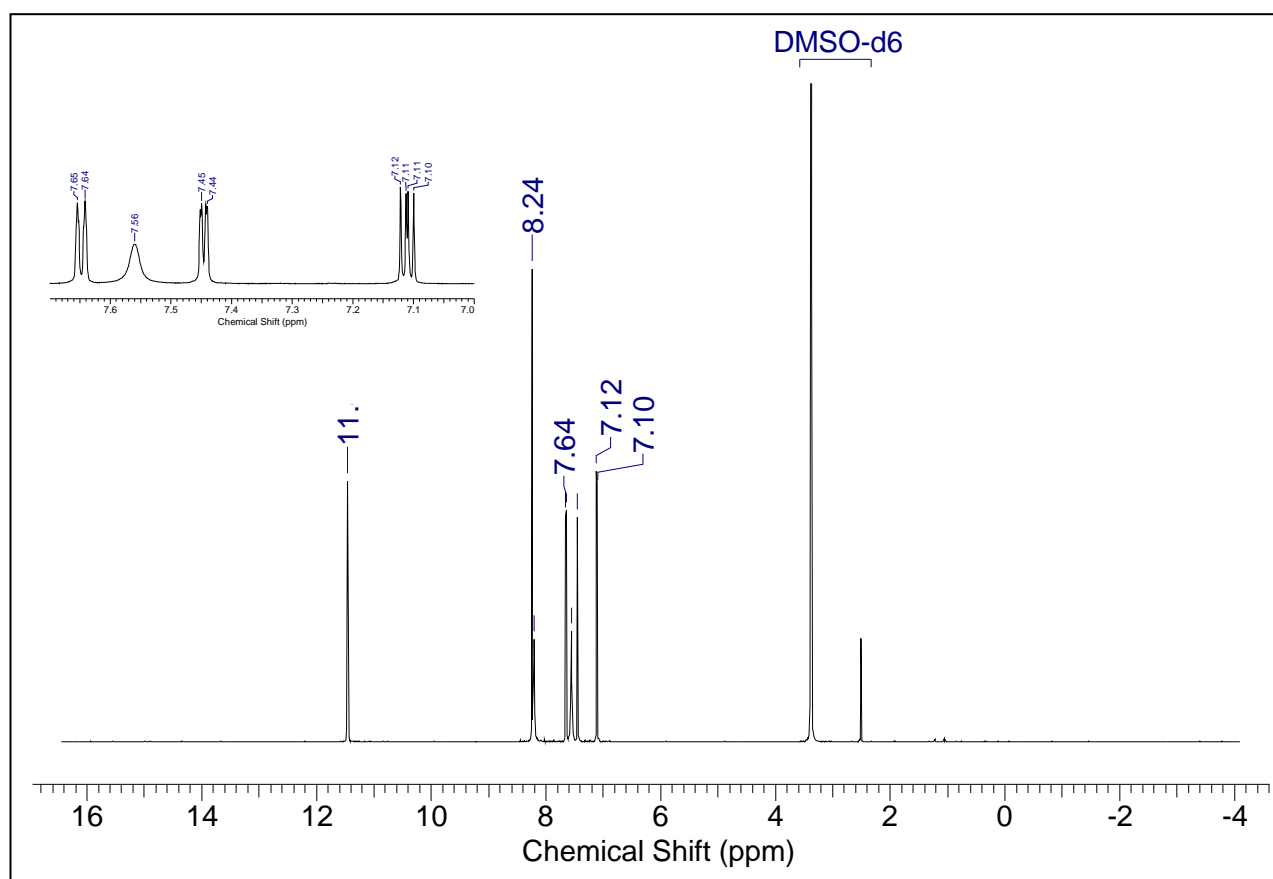
7.68 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do furfural-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (56)



### 7.69 Espectro de IV do tifenno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57)

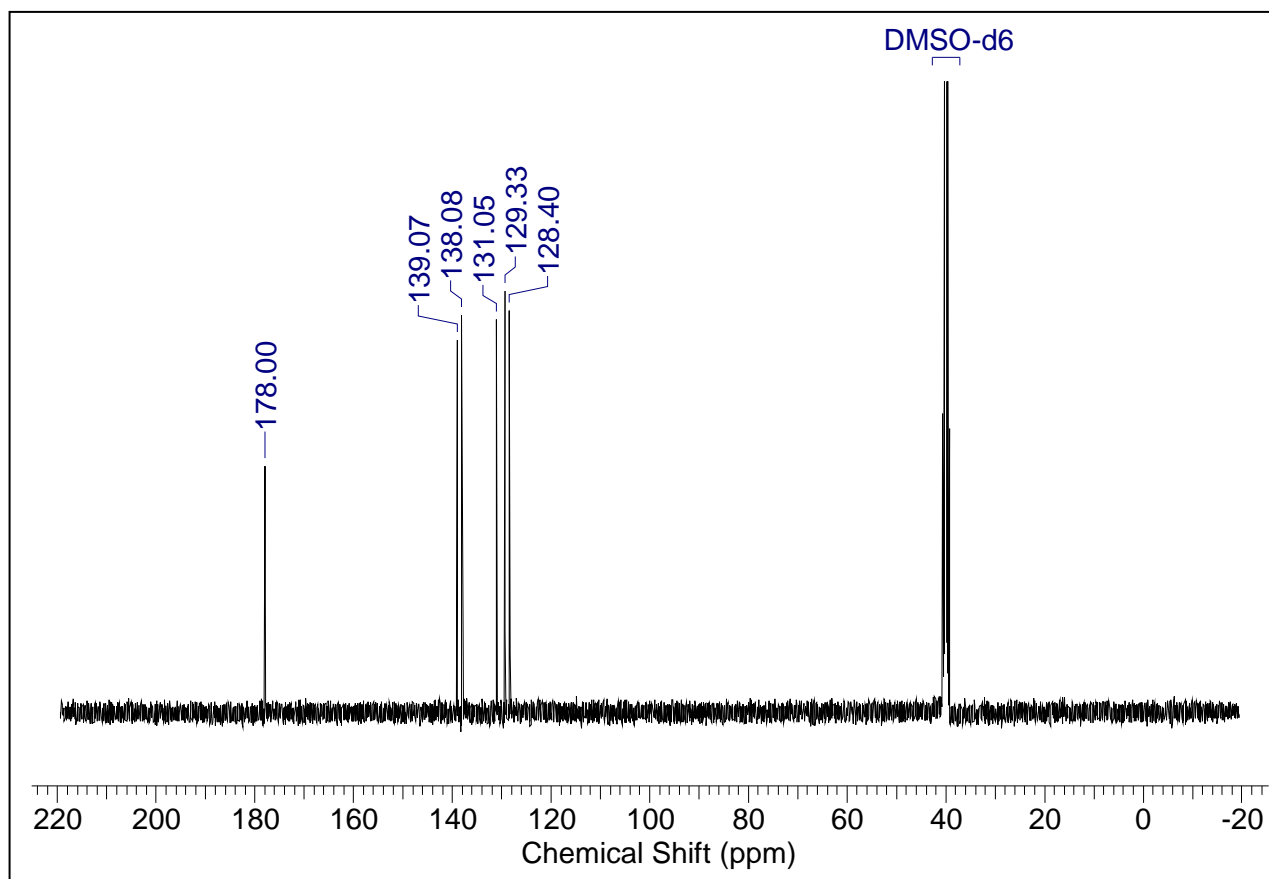


### 7.70 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do tifenno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57)

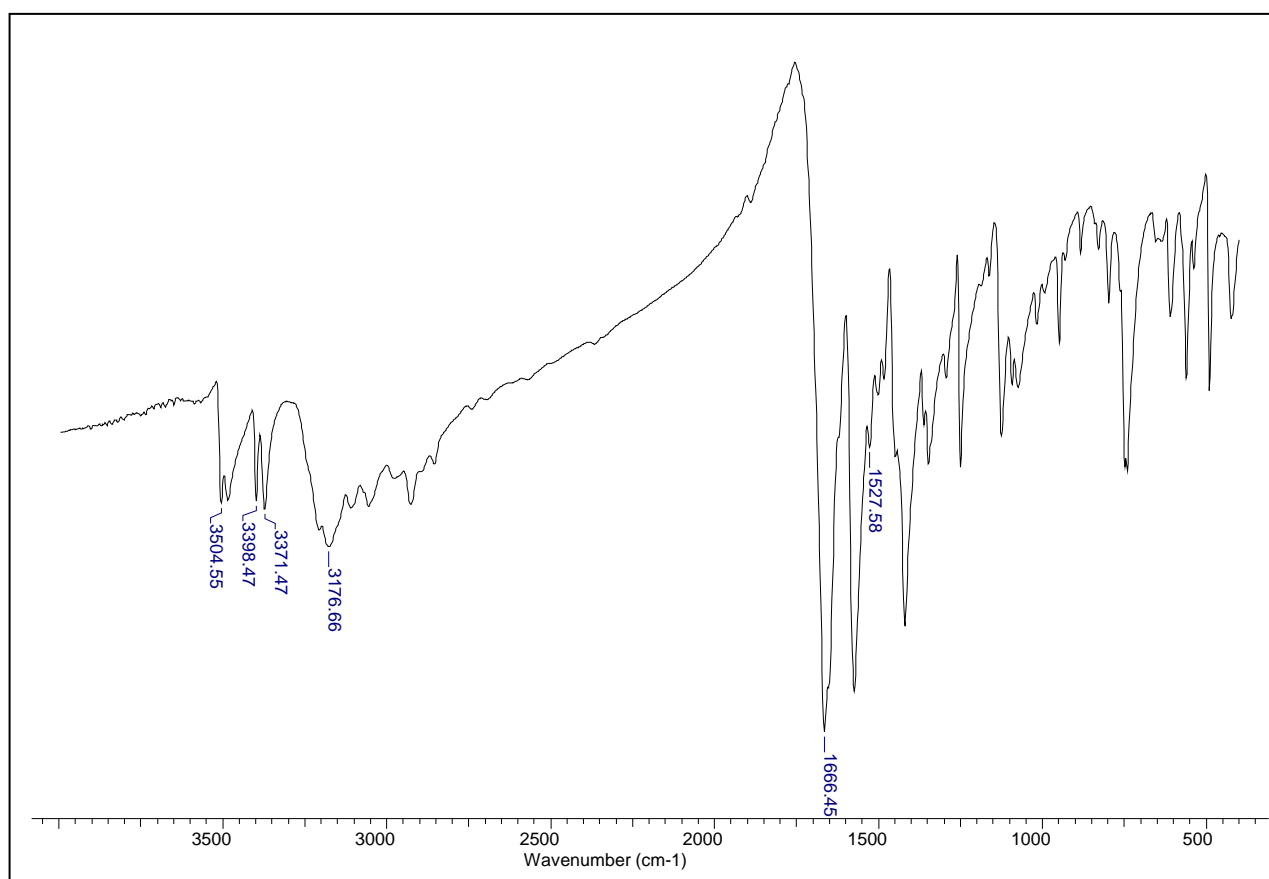




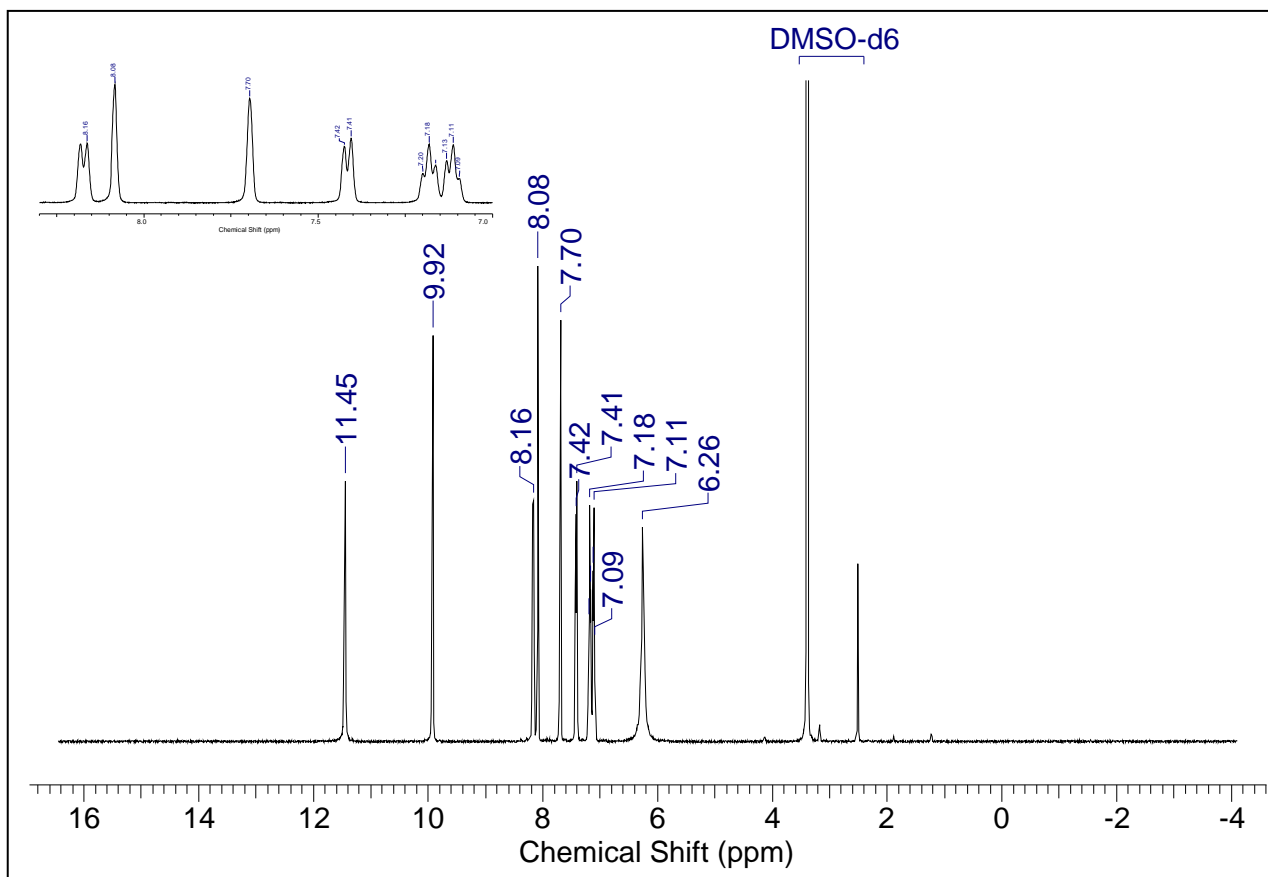
7.71 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do tiofeno-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (57)



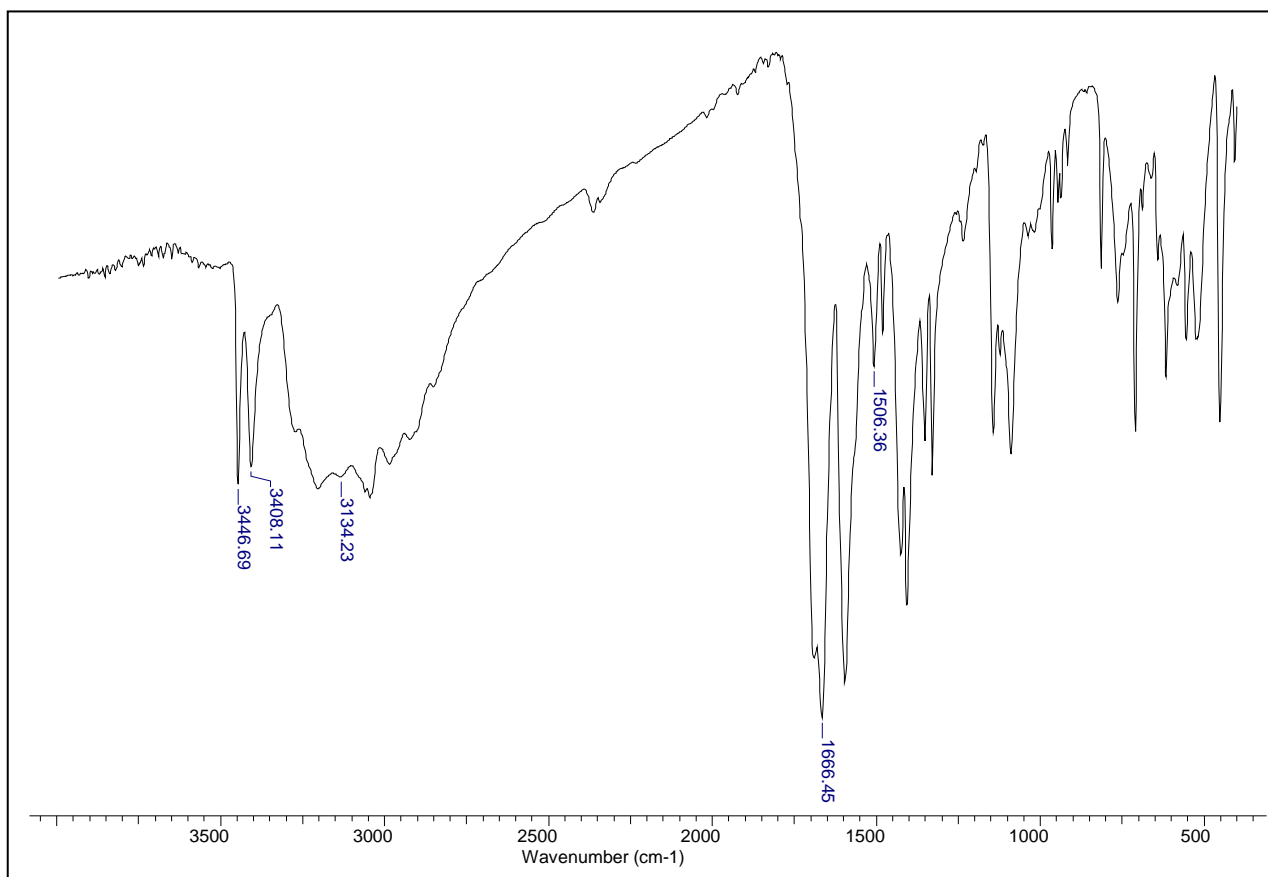
7.72 Espectro de IV do indol-2-carboxaldeído semicarbazona (58)



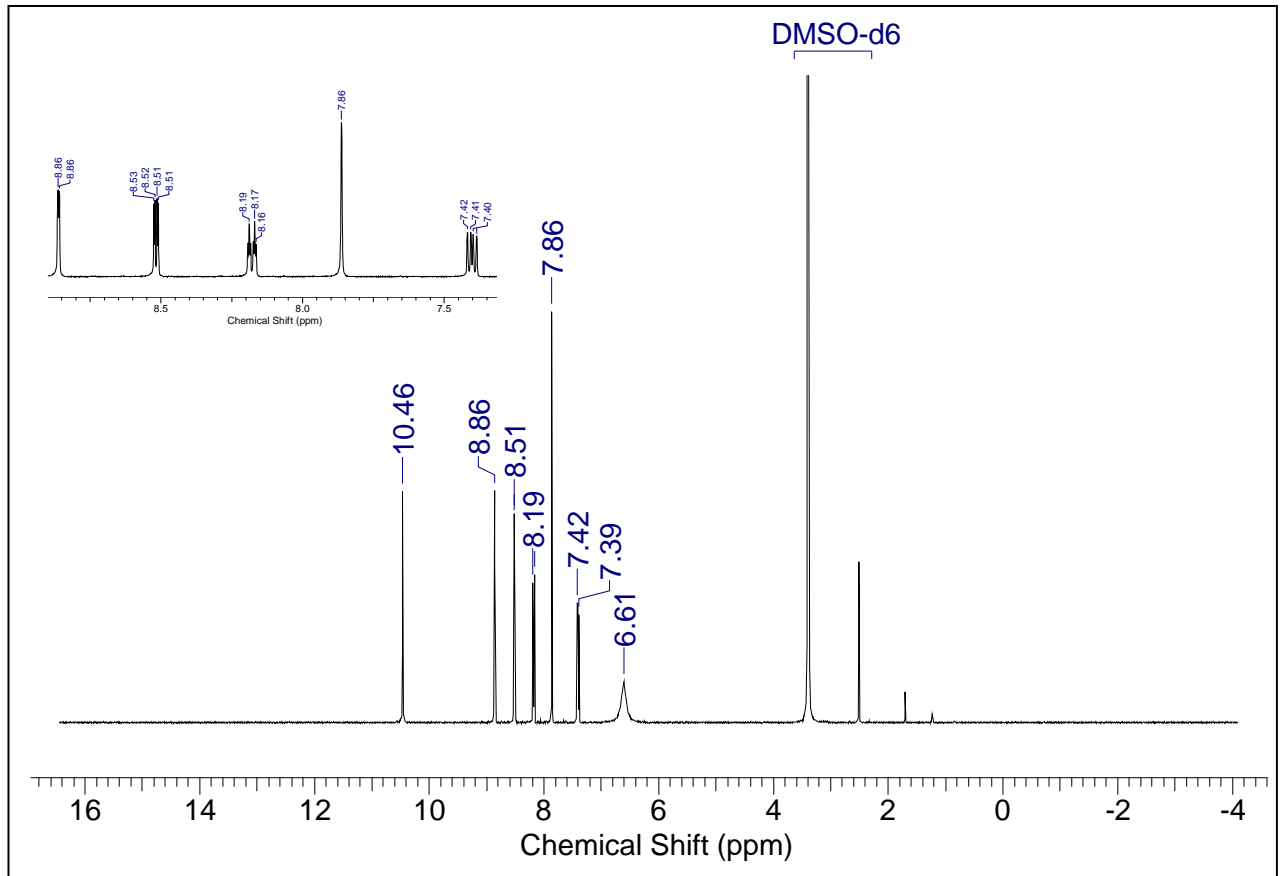
### 7.73 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do indol-2-carboxaldeído semicarbazona (58)



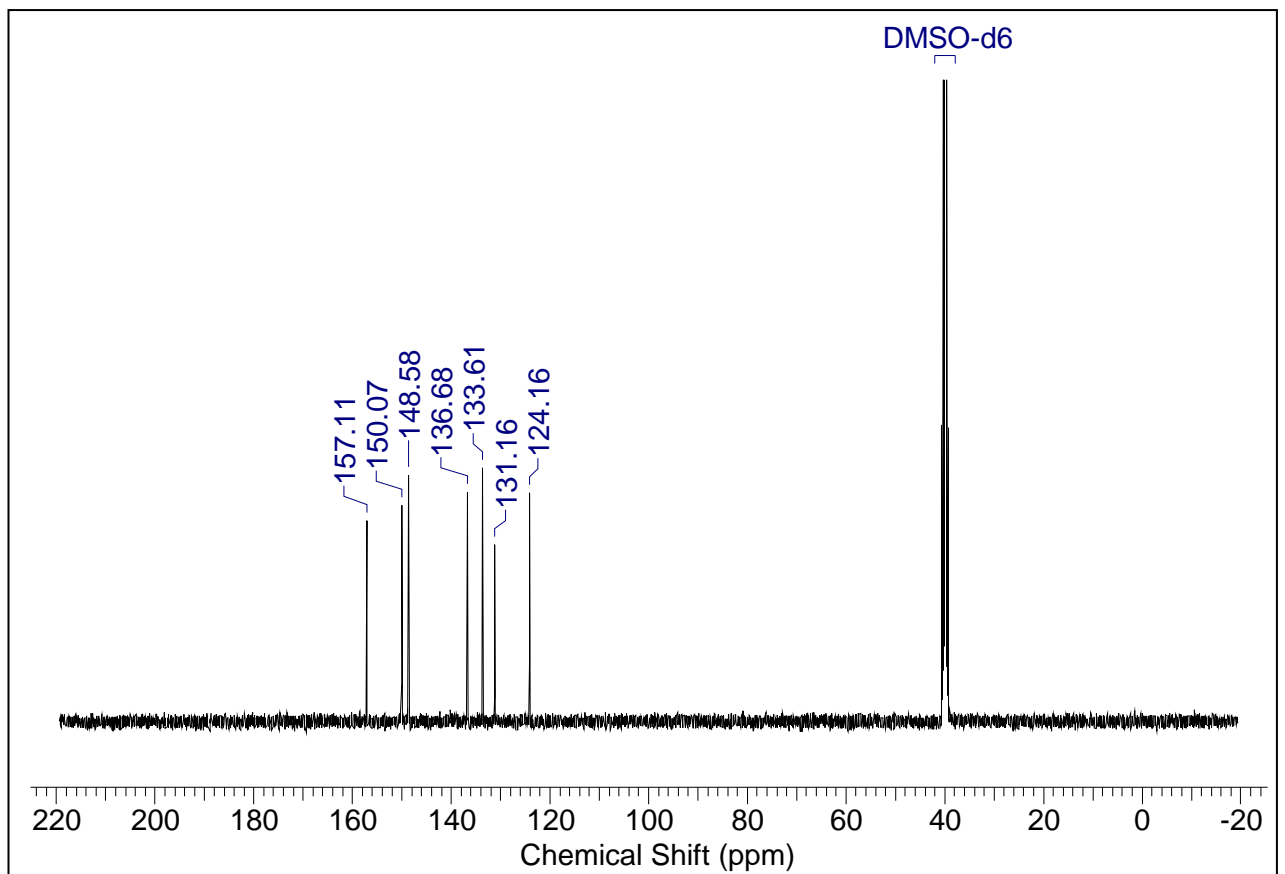
### 7.74 Espectro de IV do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59)



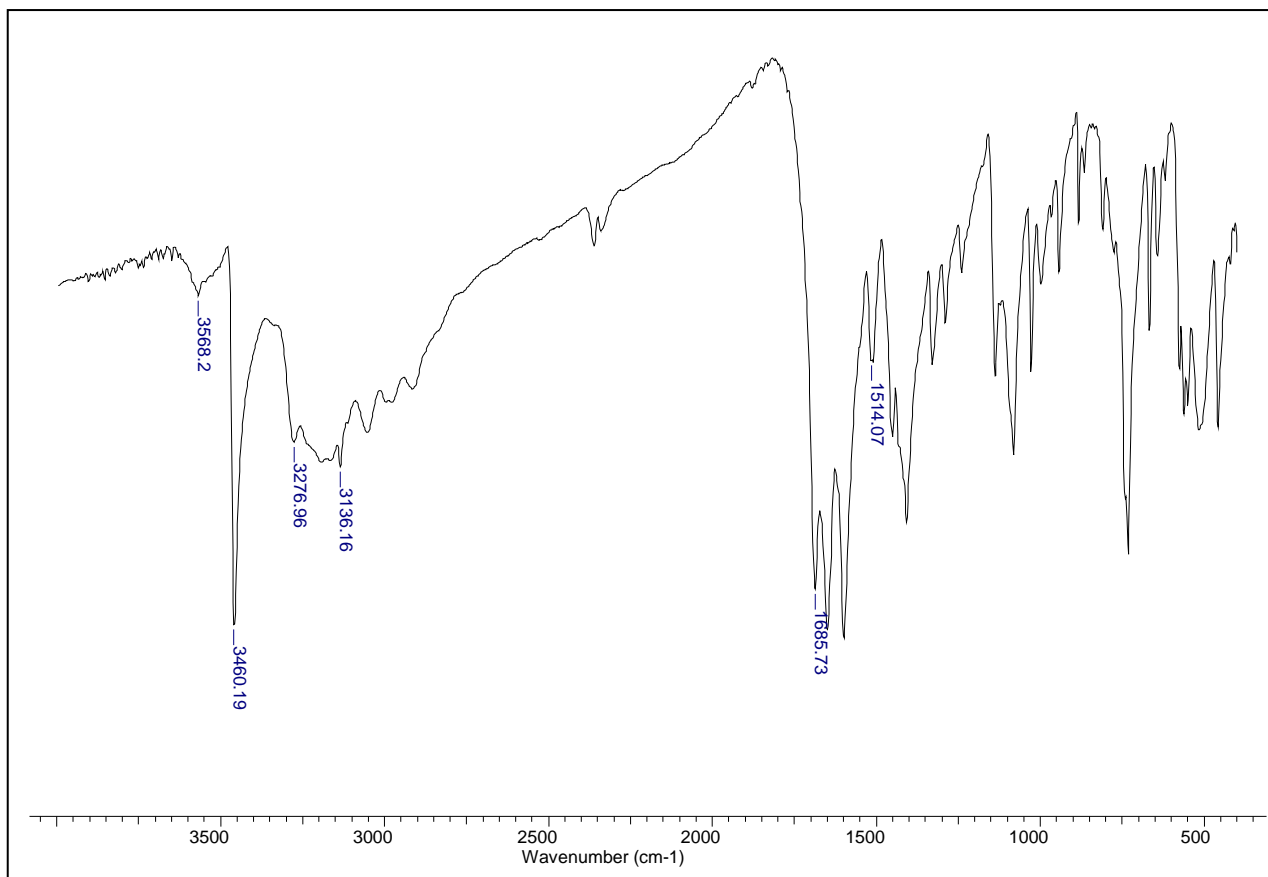
7.75 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59)



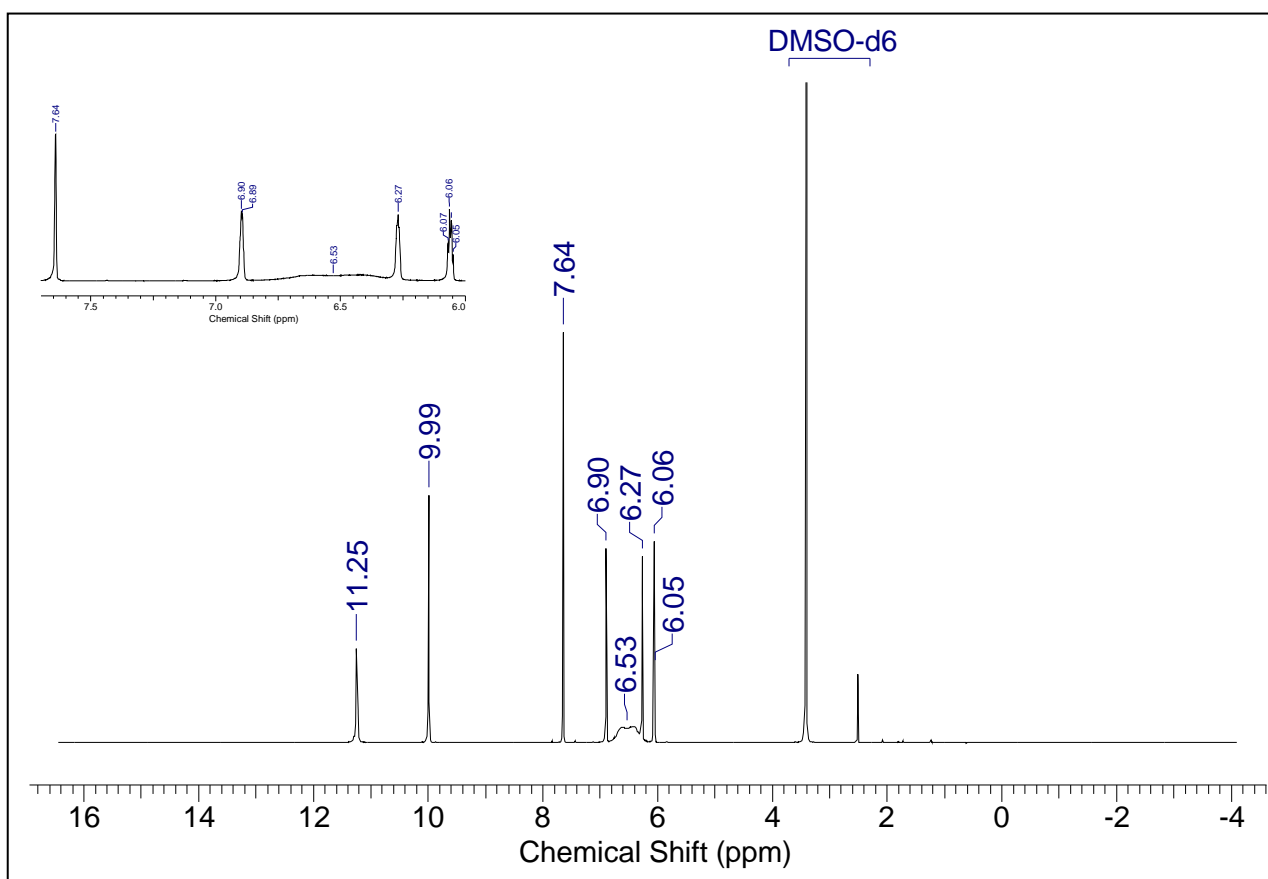
7.76 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do piridina-2-carboxaldeído semicarbazona (59)



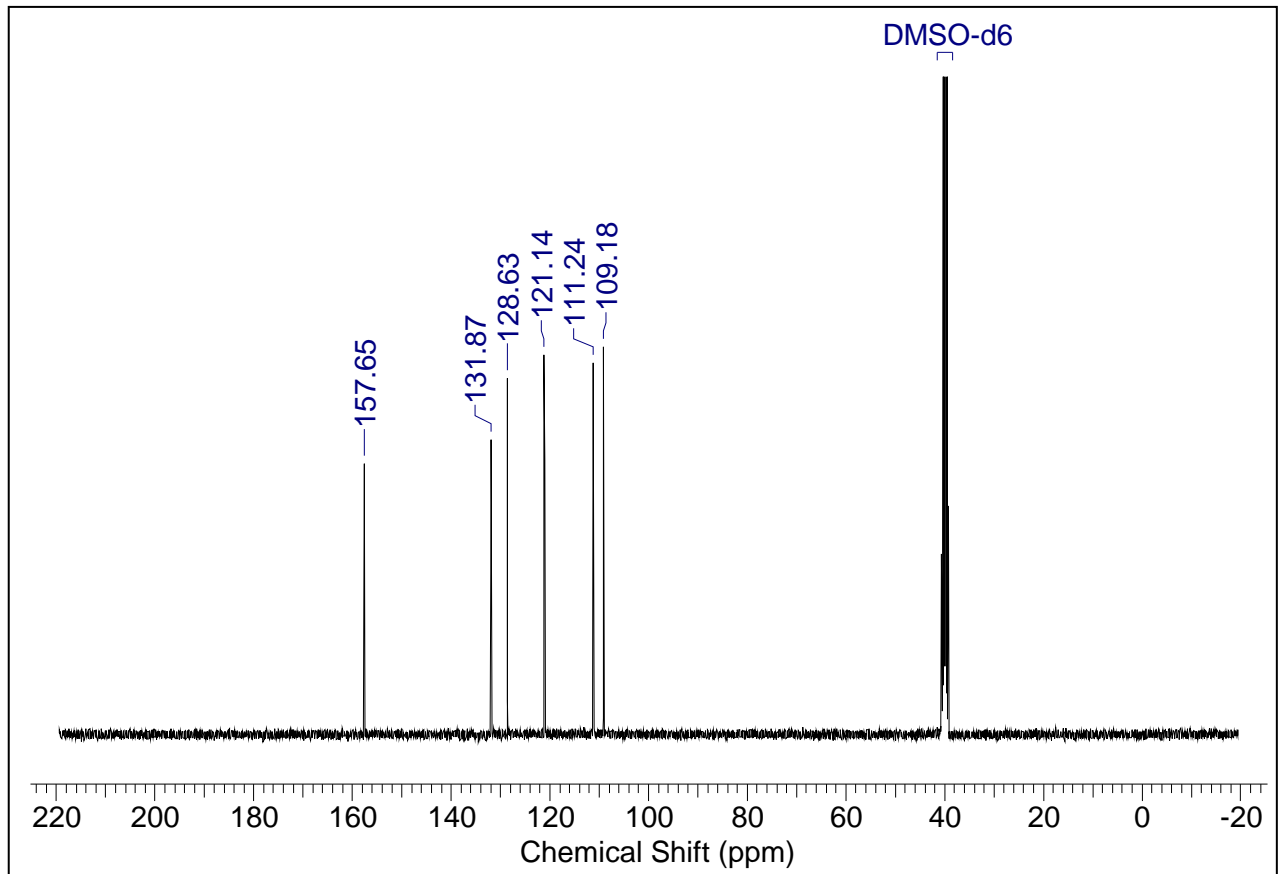
### 7.77 Espectro de IV do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60)



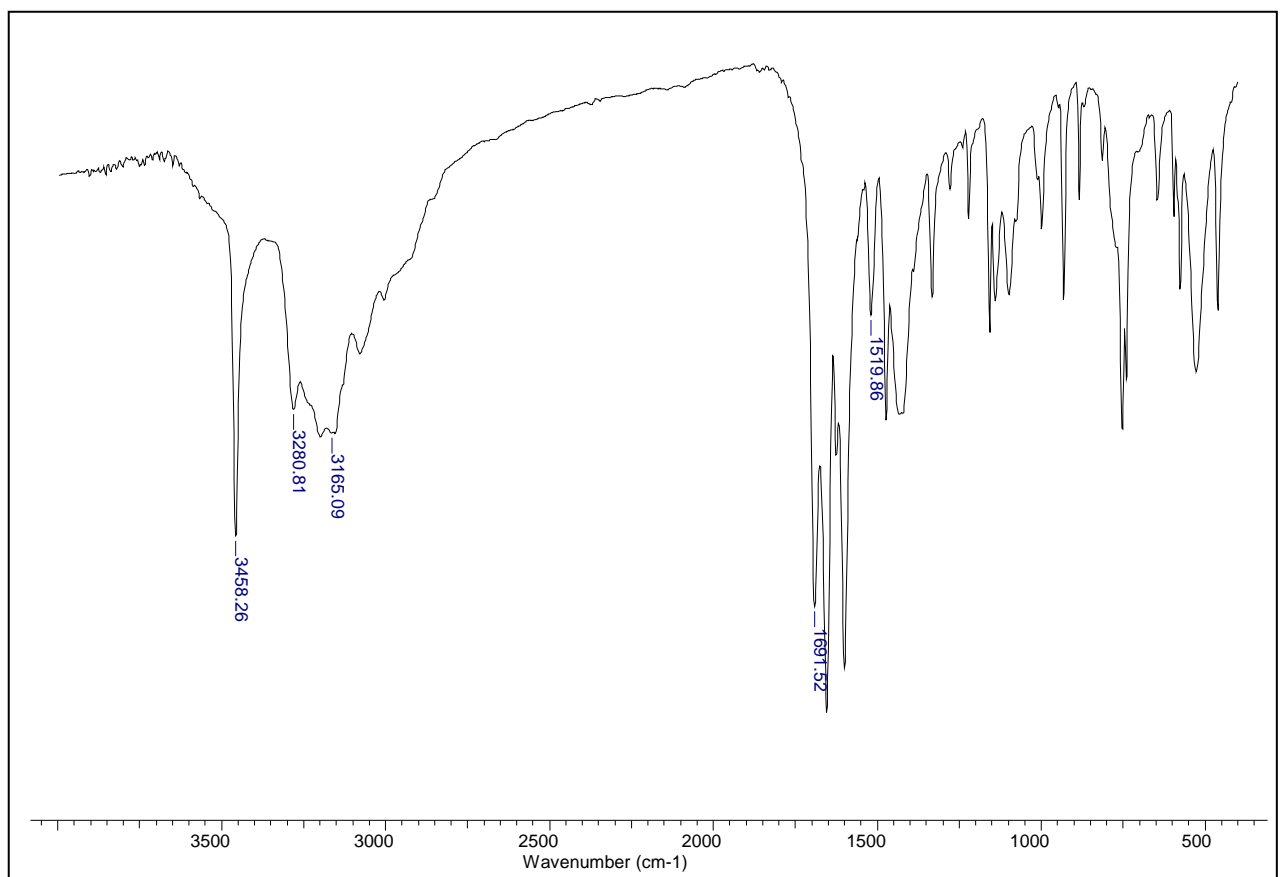
### 7.78 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60)



7.79 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do pirrol-2-carboxaldeído semicarbazona (60)



7.80 Espectro de IV do furfural-2-carboxaldeído semicarbazona (61)





7.83 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do tifenno-2-carboxaldeído semicarbazona (62)

