

Artigo

Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarbazona 4-*N*-(*p*-metóxi-fenil) Substituídas

Sousa-Pereira, D.; Goulart, C. M.; dos Reis, C. M.; Echevarria, A.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (4), 770-785. Data de publicação na Web: 14 de agosto de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Synthesis and Evaluation of the Anti-corrosion Activity of Thiosemicarbazide and Thiosemicarbazone 4-*N*-(*p*-methoxyphenyl) Substituted

Abstract: The anti-corrosion activity of 1-phenyl-4-(*p*-methoxyphenyl)-thiosemicarbazide (**1**) and cinnamaldehyde-4-(*p*-methoxyphenyl)-thiosemicarbazone (**2**) compounds against the corrosion of AISI 1020 carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl solution was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different inhibitor concentrations. The relationship between molecular structure and inhibitory efficiency was evaluated by molecular modeling. The polarization curves indicate that both compounds act as mixed inhibitors. Nyquist diagrams show that the charge transfer resistance increases when the inhibitor concentration rises; consequently, increasing the inhibitory efficiency. The theoretical results were supported by the experimental data. All techniques used showed that thiosemicarbazone (**2**) is a more potent inhibitor than thiosemicarbazide (**1**).

Keywords: Thiosemicarbazide; thiosemicarbazone; anti-corrosion activity.

Resumo

A atividade anticorrosiva dos compostos 1-fenil-4-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) e cinamaldeído-4-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi avaliada por polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em diferentes concentrações dos inibidores. A relação entre a eficiência de inibição e a estrutura molecular foi avaliada por modelagem molecular. As curvas de polarização indicaram que ambos os compostos atuam como inibidores mistos. Os diagramas de Nyquist mostraram que o aumento da concentração dos inibidores aumenta a resistência de transferência de carga e, conseqüentemente, aumenta a eficiência de inibição. Os resultados teóricos foram corroborados pelos resultados experimentais. Todas as técnicas utilizadas indicaram que a tiossemicarbazona (**2**) é um inibidor mais potente que a tiossemicarbazida (**1**).

Palavras-chave: Tiossemicarbazida; tiossemicarbazona; atividade anticorrosiva.

* Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

✉ echevarra@ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130055](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130055)

Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarbazona 4-*N*-(*p*-metóxfenil) Substituídas

Danilo Sousa-Pereira, Carla M. Goulart, Camilla M. dos Reis, Aurea Echevarria*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

* echevarr@ufrj.br

Recebido em 10 de junho de 2013. Aceito para publicação em 12 de agosto de 2013

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Síntese

2.2. Avaliação da Atividade Anticorrosiva

2.3. Modelagem Molecular

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese

3.2. Avaliação da Atividade Anticorrosiva

3.3. Modelagem Molecular

3.4. Eficiência de Inibição x Estrutura Molecular

4. Conclusão

1. Introdução

As tiossemicarbazidas constituem uma classe de compostos de aplicação relevante em síntese orgânica, uma vez que são substratos capazes de sofrerem uma grande variedade de modificações estruturais, gerando novos compostos com propriedades diversificadas. No campo da química medicinal, tais compostos já foram relatados

como agentes antifúngicos, antitumorais, antibacterianos, anticoagulantes e antituberculostáticos.¹⁻⁵

A principal metodologia de obtenção das tiossemicarbazidas envolve a reação entre isotiocianatos e hidrazinas. Sua estrutura básica (Figura 1) é composta por carbono, nitrogênio e enxofre. As variações estruturais são decorrentes de substituições de grupos *R* ligados aos nitrogênios.⁶

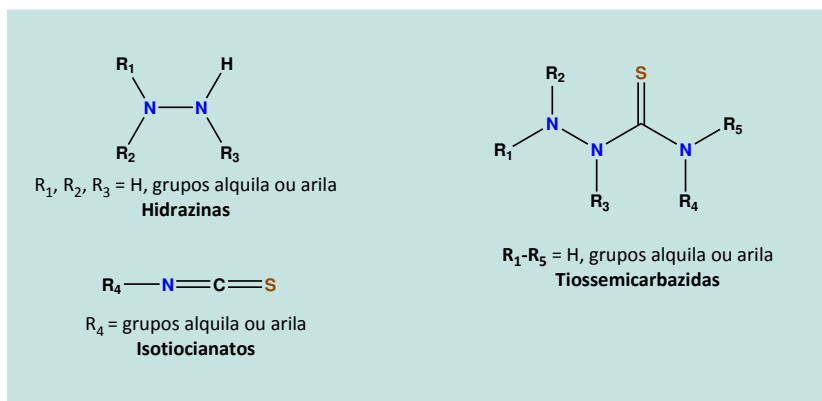


Figura 1. Estrutura geral das hidrazinas, isotiocianatos e tiossemicarbazidas

Dentre as diversas classes de compostos derivados das tiossemicarbazidas estão as tiossemicarbazonas. Esta classe de compostos é bastante relatada na literatura devido sua extensa gama de aplicações, que

incluem diversas atividades biológicas (antitumoral, antiviral, antibacteriana, antifúngica, antimalárica, etc.)⁷⁻¹¹ além da atividade anticorrosiva¹²⁻¹⁵ (Figura 2).

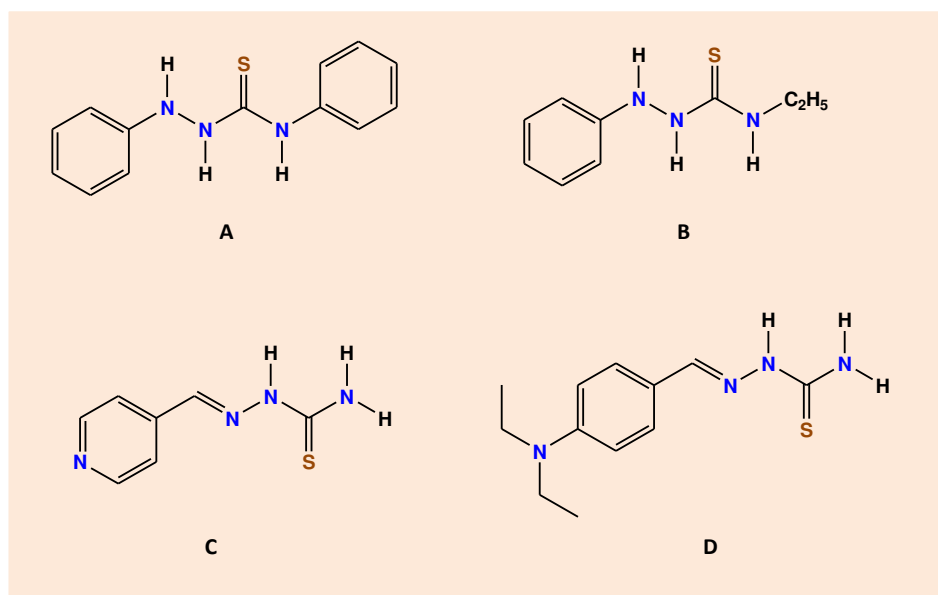


Figura 2. Estruturas moleculares de tiossemicarbazidas (A e B)¹⁵ e tiossemicarbazonas (C e D)^{13, 14} com atividade anticorrosiva

Estruturalmente, tiossemicarbazidas e tiossemicarbazonas são semelhantes, uma vez que ambas apresentam em sua estrutura básica átomos dos mesmos elementos químicos. Entretanto, na estrutura química

das tiossemicarbazonas (Figura 3) está presente o grupo C=N (azometino), formado durante a reação de condensação entre tiossemicarbazidas e aldeídos ou cetonas.

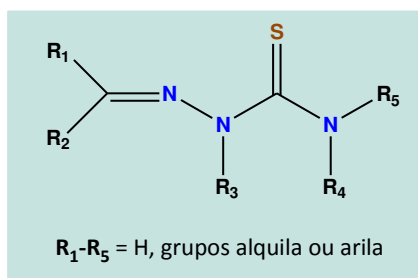


Figura 3. Estrutura geral das tiossemicarbazonas

Uma das principais características apresentadas por ambas as classes é a capacidade de complexação com metais. Complexos envolvendo tiossemicarbazidas e/ou tiossemicarbazonas e diversos metais, tais como zinco, cobre e ferro já foram sintetizados.¹⁶⁻¹⁹ A atividade anticorrosiva destas classes, já relatada na literatura, é atribuída à capacidade quelante, uma vez que inibidores de corrosão como tiossemicarbazidas e tiossemicarbazonas atuam via adsorção na superfície metálica.^{20,21}

As principais técnicas eletroquímicas utilizadas na avaliação da atividade anticorrosiva são a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Ambas as técnicas utilizam um sistema que contém um potenciostato acoplado a uma célula eletroquímica e a um computador.

Através da técnica de polarização potenciodinâmica é possível promover uma polarização no metal (por meio da aplicação de sobretensões em relação ao potencial de corrosão) e registrar a corrente (I) resultante desta polarização em função do potencial aplicado. As curvas de polarização obtidas mostram como a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) na célula eletroquímica foi afetada na presença dos inibidores. Quanto menor a densidade de corrente, maior a eficiência de inibição.²²

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao eletrodo

de trabalho e medir a resposta de corrente ao potencial aplicado. Através do uso desta técnica é possível identificar os processos que ocorrem na interface entre metal e eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga, permitindo assim o cálculo da eficiência de inibição.²²

Em 2009, Badr¹⁵ avaliou a eficiência de 1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)-tiossemicarbazida, 1,4-difeniltiossemicarbazida e 1-etil-4-feniltiossemicarbazida como inibidores orgânicos da corrosão de aço carbono em solução de HCl 2 mol L⁻¹. As três tiossemicarbazidas avaliadas apresentaram bons resultados de eficiência, com destaque para a 1-etil-4-(2,4-dinitrofenil)-tiossemicarbazida, que atingiu 75% de eficiência, na concentração de 16 $\mu\text{mol L}^{-1}$, na técnica de polarização potenciodinâmica.¹⁵

Em 2013, Goulart²³ e colaboradores avaliaram, através de técnicas eletroquímicas, a eficiência de quatro tiossemicarbazonas e duas semicarbazonas como inibidores da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl. As tiossemicarbazonas avaliadas, 4-etóxi-benzaldeído tiossemicarbazona, 4-hidróxi-benzaldeído tiossemicarbazona, 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído tiossemicarbazona e piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona (Figura 4) apresentaram resultados de eficiência bastante superiores em relação aos obtidos por indol-2-carboxaldeído semicarbazona e piridina-2-carboxaldeído semicarbazona. Tal fato foi atribuído à presença do átomo de enxofre nas tiossemicarbazonas, que por ser mais volumoso, se adere à superfície metálica com

mais facilidade que o oxigênio das semicarbazonas.²³

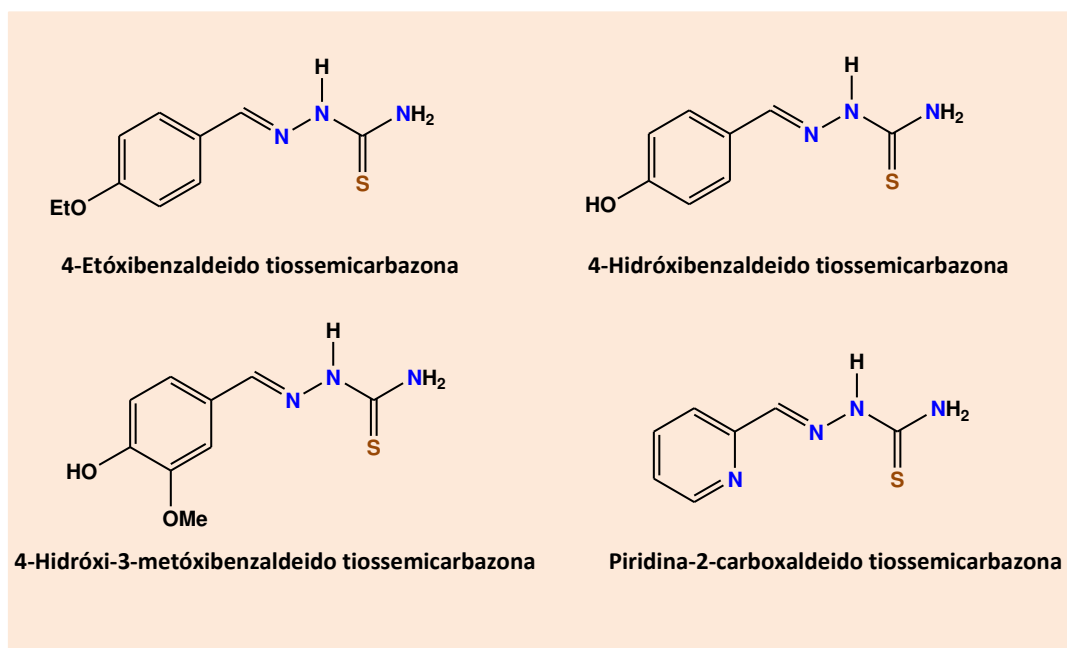


Figura 4. Estruturas moleculares de tiossemicarbazonas com ação anticorrosiva frente ao aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl²³

A atividade anticorrosiva de tiossemicarbazonas também foi avaliada frente à corrosão de níquel e alumínio. Em 2010, Khaled²⁴ relatou a eficiência da piridina-2-carboxaldeído tiossemicarbazona, e piridina-4-carboxaldeído tiossemicarbazona como inibidores orgânicos da corrosão de níquel e alumínio em solução 1 mol L⁻¹ de HNO₃. Todos os compostos atuaram de forma eficaz na inibição da corrosão dos dois metais, com destaque para a piridina-3-carboxaldeído tiossemicarbazona que, na concentração 1x10⁻² mol L⁻¹, alcançou 97,5 % de inibição da corrosão do níquel.^{13,24}

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e avaliar a atividade anticorrosiva da 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) e da cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) utilizando as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados experimentais foram comparados aos obtidos por modelagem molecular para

correlação entre estrutura molecular e eficiência de inibição da corrosão. A escolha dos compostos **1** e **2**, sintetizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa,²⁵ foi realizada com o objetivo de comparar o efeito anticorrosivo considerando-se a incorporação do grupo cinamoila e o grupo imina em **2** em relação a **1** uma vez que as tiossemicarbazidas e tiossemicarbazonas apresentam relatos na literatura quanto à suas atividades anticorrosivas, conforme já citado.

2. Parte Experimental

2.1. Geral

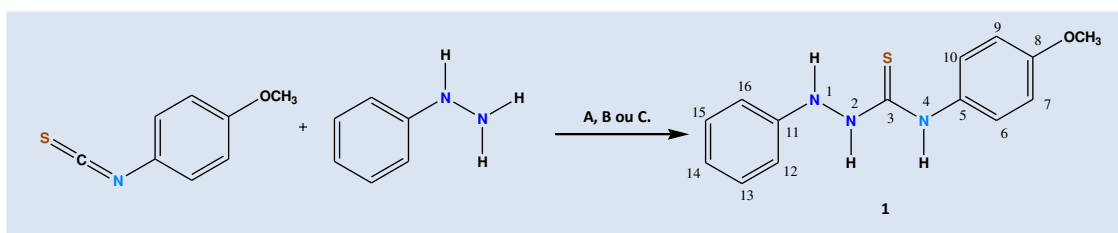
Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho Meltemp II e não foram corrigidos. Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo Vertex 70, utilizando pastilhas de KBr

para o preparo das amostras. Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e de ^{13}C) foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo NMR ULTRASHIELD 400 MHz, utilizando TMS como referência interna e acetona- d_6 na solubilização das amostras. As reações orgânicas assistidas por micro-ondas científico foram realizadas em reator CEM Discovery System. As medidas eletroquímicas foram obtidas em

potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N, e os resultados foram analisados através do *software* NOVA 1.8.

2.2. Síntese

2.2.1. Obtenção da 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**)



Esquema 1. Síntese da 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida via metodologias: A) Tolueno, adição dos reagentes a 110 °C e, posteriormente agitação por 60 min até temperatura ambiente; B) Tolueno, 30 min, MO, 100 W ou C) 2 min, sem solvente

Metodologia A: Agitação

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se tolueno e aqueceu-se até a ebulição. Em seguida, adicionou-se 25 mmols do *p*-metóxi-fenil-isotiocianato e 25 mmols de fenil hidrazina previamente destilada. A mistura de reação permaneceu sob agitação por 60 minutos até temperatura ambiente. Obteve-se a precipitação de sólido amorfo que foi filtrado, lavado com tolueno gelado e recristalizado em etanol. O rendimento obtido para **1** foi de 77 %.²⁵

Metodologia B: Irradiação de micro-ondas

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 25 mmols do *p*-metóxi-fenil-isotiocianato, 25 mmols de fenil hidrazina, previamente destilada, e 30 mL de tolueno. Irradiou-se a mistura em reator de micro-ondas por 30 minutos a 110 °C e 100 W de potência. Obteve-se a precipitação de sólido

amorfo que foi filtrado, lavado com tolueno gelado e recristalizado em etanol. O rendimento obtido para **1** foi de 80 %.²⁵

Metodologia C: Reação sem solvente

Em um gral foram misturados 0,74 mmol do *p*-metóxi-fenil-isotiocianato e 0,74 mmol de fenil hidrazina previamente destilada. Os reagentes foram macerados vigorosamente com pistilo por 2 minutos na ausência de solvente orgânico. O sólido formado foi obtido em alto grau de pureza sem necessidade de recristalização. O rendimento obtido para **1** foi de 99 %.²⁵

Caracterização estrutural

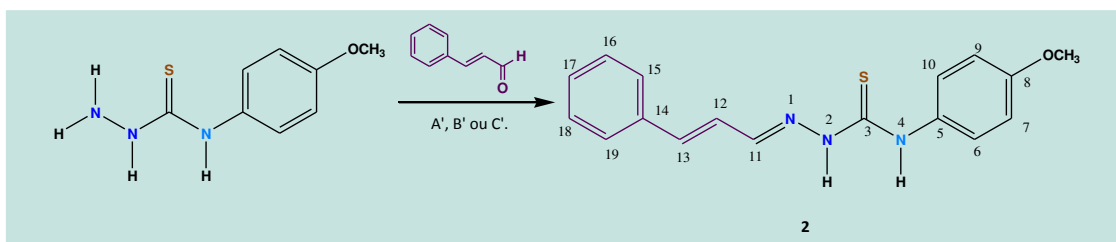
1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**)

Sólido branco; R_f : 0,20 (hexano/acetato de etila 8:2); p.f.: 184-186°C; IV (KBr, ν cm^{-1})

3440, 3267, 3163 (N-H), 2954 (C-H), 1508, 1244 (C=S); 1170 (ν_{Ar-C-O}); 1024 (ν_{Ar-O-C}); RMN de 1H (400 MHz, acetona- d_6) δ 9,69 (s, 1H, H-1), 9,59 (s, 1H, H-2), 8,02 (s, 1H, H-4), 7,32 (d, $J = 12,0$ Hz, 2H, H-13, H-15), 7,22 (dd, $J = 12,0$ e 8,0 Hz, 2H, H-12, H-16), 7,10 (t, $J = 4,0$ Hz, 1H, H-14), 6,88 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-7, H-9), 6,67 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-6, H-10); RMN de ^{13}C

(100 MHz, acetona- d_6) δ 183,6 (C-3), 158,5 (C-8), 149,2 (C-11), 133,4 (C-5), 130,3 (C-13, C-15), 127,4 (C-6, C-10), 121,9 (C-14), 114,6 (C-12, C-16), 114,4 (C-7, C-9), 56,0 (OCH₃).

2.2.2. Obtenção da 1-*N*-cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**)



Esquema 2. Síntese da 1-*N*-cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona via metodologias: A') Etanol, CH₃COOH, refluxo, 8h; B') Etanol, CH₃COOH, MO, 40 min, 80 °C, 100 W ou C') CH₃COOH, MO, 3 min, 800 W

Metodologia A': Refluxo

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se 1,19 mmol de cinamaldeído, 10 gotas de ácido acético glacial e etanol em quantidade suficiente para solubilizar a mistura de reação. Agitou-se a mistura por 10 minutos a temperatura ambiente, e em seguida, adicionou-se 1,19 mmol da 4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida. O meio de reação foi submetido a refluxo por 8 horas. Após este período, obteve-se a precipitação de sólido amorfo que foi filtrado e lavado com etanol gelado. O rendimento obtido para **2** foi de 70 %.

Metodologia B': Irradiação de micro-ondas com solvente

Em um balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 0,84 mmol de cinamaldeído, 5 gotas de ácido acético glacial e 30 mL de etanol. Agitou-se a mistura por 10 minutos a temperatura ambiente, e em seguida, adicionou-se 0,84 mmol de 4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida. A mistura de reação foi levada ao reator de micro-ondas científico

e irradiada por 40 minutos a uma temperatura de 80 °C e potência de 100 W. Obteve-se a precipitação de cristais que foram filtrados e lavados com etanol gelado. O rendimento obtido para **2** foi de 71 %.²⁵

Metodologia C': Irradiação de micro-ondas sem solvente

Em um almofariz foram misturados 0,84 mmol de cinamaldeído, 5 gotas de ácido acético glacial e 0,84 mmol de 4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida. Esta mistura foi transferida para um bécher e levada ao forno de micro-ondas doméstico onde foi irradiada por 3 minutos a 800 W de potência. O sólido formado foi lavado com etanol gelado. O rendimento obtido para **2** foi de 97 %.²⁵

Caracterização estrutural

Cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**)

Sólido amarelo; R_f : 0,34 (hexano/acetato)

de etila 8:2); p.f.: 152–154 °C; IV (KBr, ν cm^{-1}) 3442, 3319, 3143 (N-H), 2985 (C-H), 1537 (C=C), 1514 (C=N), 1247 (C-O), 1201 (O-CH₃), 1026 (C=S), 964 (C=C); RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ) δ 11,72 (s, 1H, H-4), 9,80 (s, 1H, H-2), 7,97 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-11), 7,56 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-15, H-19), 7,42 (d, *J* = 12,0 Hz, 2H, H-6, H-10), 6,89 (d, *J* = 12,0 Hz, 2H, H-7, H-9), 7,32 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-17), 7,39 (d, *J* = 8,0 Hz, 2H, H-16, H-18), 7,04 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, H-13), 6,93 (dd, *J* = 8,0 e 4,0 Hz, 1H, H-12), 3,74 (s, 3H, OCH₃); RMN de ¹³C (100 MHz, acetona-*d*₆, δ) δ 178,0 (C-3), 158,9 (C-8), 145,6 (C-11), 140,8 (C-17), 137,7 (C-14), 133,5 (C-5), 126,6 (C-12), 127,4 (C-6, C-10), 127,3 (C-13), 130,3 (C-15, C-19), 128,4 (C-16, C-18), 114,8 (C-7, C-9), 56,3 (OCH₃).

2.3. Avaliação da Atividade Anticorrosiva

Preparo das soluções

Os compostos foram solubilizados na mistura DMSO/água Milli-Q (7:3), gerando uma solução estoque de concentração 4×10^{-3} mol L⁻¹. Desta solução foram retiradas alíquotas de 5, 1, 0,5 e 0,1 mL que, com adição de 15, 19, 19,5 e 19,9 mL de DMSO/água Milli-Q (7:3) e 20 mL de solução estoque de concentração 2 mol L⁻¹ de HCl, geraram soluções de concentração 5×10^{-4} , 1×10^{-4} , 5×10^{-5} e 1×10^{-5} mol L⁻¹ do composto em 1 mol L⁻¹ de HCl. O volume final destas soluções foi de 40 mL.

Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl, 3,0 mol L⁻¹ de KCl), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,6 cm². As medidas foram feitas em potenciostato/galvanostato

Autolab modelo PGSTAT 302N, e os resultados foram analisados através do software NOVA 1.8.

As medidas de Polarização Potenciodinâmica foram feitas na velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹ na faixa de potenciais entre ± 200 mV em torno do potencial de circuito aberto. A eficiência de inibição para cada concentração de inibidor foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\eta_p(\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

onde i_0 e i_1 são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.²⁸

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto, na faixa de frequências de 10 kHz a 100 mHz com amplitude de 10 mV pico a pico, utilizando sinal de corrente alternada. As eficiências de inibição da corrosão foram calculadas utilizando a seguinte equação:

$$\eta_{EIE} = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \times 100 \quad (2)$$

onde R_{tc} e R_{tc}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.²⁹

2.4. Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos de modelagem molecular foram realizados através do método semi-empírico, utilizando o hamiltoniano AM1 do programa SPARTAN-PRO.³⁰ Foram calculadas as energias do orbital molecular ocupado de mais alta

energia (HOMO), do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), a diferença de energia entre esses orbitais ($\Delta E_{\text{LUMO} - \text{HOMO}}$), a energia de ionização e o momento de dipolo (μ) dos compostos **1** e **2**. A palavra-chave DIPOLE foi utilizada para o cálculo do momento de dipolo.

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese

As substâncias 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) e cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) foram preparadas, independentemente, por três metodologias diferentes, visando melhores rendimentos e diminuição do tempo de reação, além de adequar a preparação desses compostos aos princípios da Química Verde, como a diminuição do tempo de reação, o uso de energias alternativas como a irradiação de micro-ondas e, a preparação dos compostos na ausência de solvente.

3.1.1. Síntese da 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**)

A 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) foi preparada de forma eficiente a partir da fenil-hidrazina e o *p*-metóxi-fenil-isotiocianato, adicionados em tolueno a 110 °C e, posterior agitação por 60 minutos a temperatura ambiente. Esta metodologia permitiu, após a filtração e lavagem com tolueno gelado, a obtenção do produto desejado com alto grau de pureza e rendimento de 77 %. Na síntese por irradiação de micro-ondas (Metodologia B) foram misturadas quantidades equimolares de fenil-hidrazina e *p*-metóxi-fenil-isotiocianato, em tolueno como solvente orgânico. O tempo de exposição à irradiação de micro-ondas científico foi de 30 minutos a uma temperatura de 110 °C e potência de

100 W. O precipitado formado foi filtrado e posteriormente lavado com tolueno gelado, obtendo-se o produto final puro, avaliado por cromatografia em camada fina, em rendimento de 80 %.

A preparação da tiossemicarbazida (**1**) via irradiação de micro-ondas foi mais eficiente, proporcionando maior rendimento e menor tempo de reação, em comparação com o procedimento tradicional (Metodologia A).

Na metodologia C, foram maceradas quantidades equivalentes dos reagentes, na ausência de solvente orgânico. Após 2 minutos de vigorosa maceração, verificou-se a formação do produto com alto grau de pureza em rendimento quantitativo. Este método se mostrou o mais eficiente para a síntese da tiossemicarbazida, pois proporcionou a obtenção do produto desejado em apenas 2 minutos de reação sem o uso de solvente.

3.1.2. Síntese da cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**)

O composto cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) foi sintetizado a partir da condensação entre quantidades equimolares do cinamaldeído e da tiossemicarbazida 4-*N*-*p*-metóxi-fenil-tiossemicarbazida, em presença de etanol e quantidades catalíticas de ácido acético, em refluxo de 8 horas. A tiossemicarbazona foi obtida com rendimento de 70 %. A tiossemicarbazona também foi sintetizada via irradiação de micro-ondas, onde quantidades equivalentes do cinamaldeído e 4-*N*-*p*-metóxi-fenil-tiossemicarbazida foram irradiadas em forno de micro-ondas científico, na presença de ácido acético como catalisador e etanol como solvente orgânico. O tempo de exposição à irradiação de micro-ondas foi de 40 minutos, a uma temperatura de 80 °C e potência de 100 W. O precipitado formado foi filtrado e posteriormente lavado com etanol gelado, obtendo-se o produto final puro em rendimento de 71 %.

O uso da metodologia alternativa via irradiação de micro-ondas, visou à diminuição do tempo de obtenção do composto, visto que pela metodologia tradicional o tempo de reação foi de 8 horas. O composto **2**, alternativamente, foi ainda sintetizado via irradiação de micro-ondas na ausência de solvente orgânico (Metodologia C'). Nesta metodologia a tiossemicarbazona (**2**) foi preparada a partir da reação de quantidades equimolares dos reagentes já descritos, sob irradiação de micro-ondas a 800 W de potência, utilizando-se forno de micro-ondas doméstico, na presença de gotas de ácido acético como catalisador. O tempo de exposição à irradiação de micro-ondas foi de apenas 3 minutos. O precipitado foi lavado com etanol gelado, obtendo-se o produto final puro em rendimento de 97 %. A irradiação de micro-ondas na ausência de solvente mostrou-se o método de síntese mais eficiente dos três usados para a

preparação da tiossemicarbazona (**2**). Por este método o produto foi obtido em um curto tempo de reação, apenas 3 minutos, e com excelente rendimento devido à maior facilidade no momento do isolamento, além de consistir em metodologia mais favorável dentro dos princípios da química verde, por gerar uma economia significativa de energia, devido ao curto tempo de reação, além de poluir menos o meio ambiente, já que a reação foi feita livre de solvente orgânico.

A formação dos compostos **1** e **2** foi acompanhada por cromatografia em camada fina. Os produtos foram caracterizados através de ponto de fusão e da análise dos espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C . A Tabela 1 mostra os rendimentos obtidos na preparação da 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) e cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) pelas três metodologias.

Tabela 1. Rendimentos obtidos para os compostos **1** e **2** nas diferentes metodologias de síntese

Composto	Rendimento (%)		
1	Metodologia A: Tolueno a 110 °C, 60 min até temp. amb.	Metodologia B: Tolueno, 30 min, MO, 100 W, 110 °C	Metodologia C: Sem solvente, 2 min, temp. amb.
	77	80	99
2	Metodologia A': Etanol, CH ₃ COOH, refluxo, 8h	Metodologia B': Etanol, CH ₃ COOH, MO, 80 °C, 100 W, 40 min	Metodologia C': CH ₃ COOH, MO, 800 W, 3 min
	70	71	97

3.2. Avaliação da Atividade Anticorrosiva

Polarização Potenciodinâmica

A cinética eletroquímica do processo de corrosão metálica pode ser caracterizada pela determinação de pelo menos três parâmetros, obtidos a partir de uma curva de

polarização (dada por E versus $\log i$): o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e as inclinações anódica (β_a) e catódica (β_c) de Tafel. Através da avaliação dos parâmetros de polarização é possível obter a taxa de corrosão (T_c), que expressa a velocidade do desgaste causado pela corrosão na superfície metálica.³¹

As curvas de polarização para o eletrodo de aço carbono imerso em solução 1 mol L^{-1} de HCl nas diferentes concentrações dos inibidores **1** e **2** são mostradas na Figura 5. Os

parâmetros eletroquímicos E_{corr} , i_{corr} , β_a , β_c , Tc e a eficiência de inibição da corrosão (η_p) são mostrados na Tabela 2.

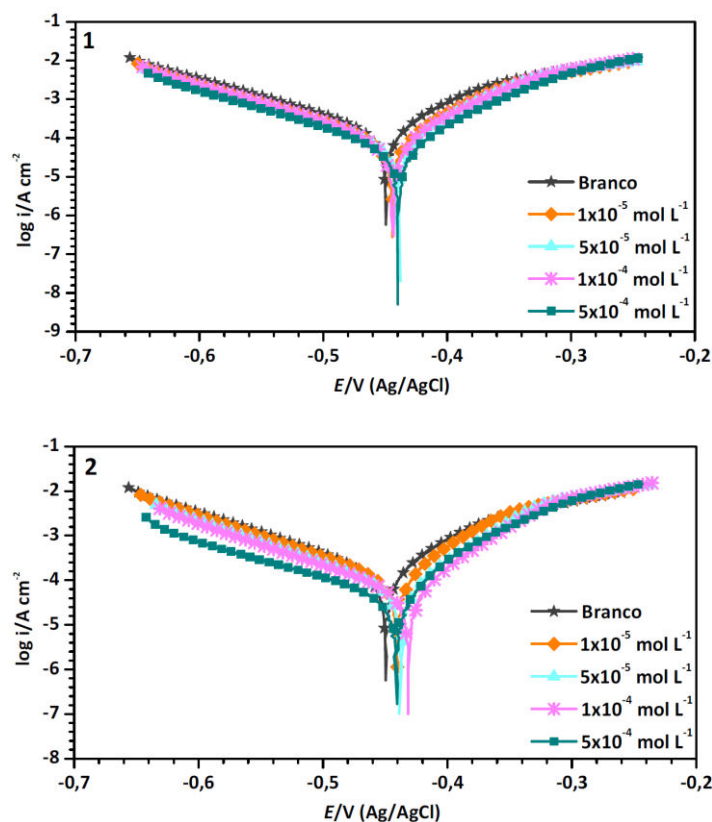


Figura 5. Curvas de polarização obtidas para aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença dos inibidores **1** e **2** em diferentes concentrações

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos através da técnica de polarização potenciodinâmica na ausência e na presença de diferentes concentrações dos compostos **1** e **2**

Inibidor	C (mol L ⁻¹)	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	Tc (mm/ano)	η_p (%)
Branco	-	-450	169	119	69	1,969	-
1	1×10^{-5}	-452	161	116	66	1,869	5
	5×10^{-5}	-447	92	113	67	1,074	46
	1×10^{-4}	-445	88	112	68	1,019	48
	5×10^{-4}	-441	60	114	67	0,693	64
2	1×10^{-5}	-442	133	130	61	1,546	21
	5×10^{-5}	-439	72	115	61	0,844	57
	1×10^{-4}	-432	63	124	58	0,732	63
	5×10^{-4}	-442	53	154	56	0,616	69

De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promove redução tanto na corrente anódica quanto na corrente catódica, e um pequeno deslocamento do E_{corr} na direção anódica. Estes resultados indicam que **1** e **2** em solução 1 mol L^{-1} de HCl atuam como inibidores mistos, ou seja, inibidores capazes de reduzir tanto a dissolução anódica do metal quanto a evolução catódica de hidrogênio (em meio ácido).³³

Os resultados da Tabela 2 indicam que o aumento da concentração promove uma redução na taxa de corrosão e um aumento na eficiência dos inibidores. Isto é um indício de que **1** e **2** atuam como inibidores de adsorção, uma vez que com o aumento da concentração mais moléculas são adsorvidas na superfície metálica, promovendo uma maior cobertura superficial.³³

O composto **2** (tiossemicarbazona) apresentou, em todas as concentrações avaliadas, eficiência de inibição superior ao composto **1** (tiossemicarbazida). Na maior concentração ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) **1** e **2** apresentaram valores similares de eficiência (64 e 69 %, respectivamente). Em concentrações mais baixas foi possível observar uma maior diferença no comportamento: a tiossemicarbazida **1** só ultrapassou o percentual de 50% de inibição na maior concentração do inibidor, ao passo que a tiossemicarbazona **2** superou este

percentual em uma concentração de inibidor 10 vezes menor ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A avaliação do efeito anticorrosivo dos compostos **1** e **2** também foi feita através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os diagramas de Nyquist, mostrados na Figura 6, mostram um único semicírculo ao longo do eixo da impedância real (Z_{real}), indicando que a corrosão do aço carbono em solução 1 mol L^{-1} de HCl é controlada por um processo de transferência de carga.³⁴ Os valores de resistência de transferência de carga (R_{tc}) foram obtidos a partir da Z_{real} . Já os valores de capacitância da dupla camada (C_{dc}) foram calculados utilizando a seguinte equação:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (3)$$

onde f_{max} corresponde ao valor de frequência no qual o componente imaginário da impedância é maior.³⁵

Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos gráficos de Nyquist são mostrados na Tabela 3.

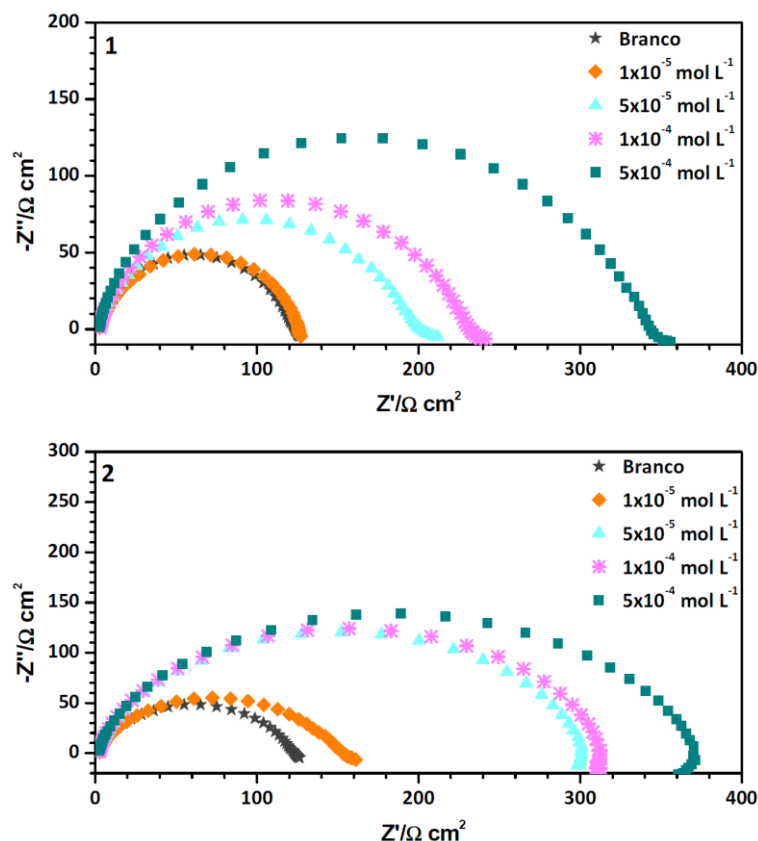


Figura 6. Diagramas de Nyquist obtidos para aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência e presença dos inibidores **1** e **2** em diferentes concentrações

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos gráficos de Nyquist na ausência e na presença de diferentes concentrações dos compostos **1** e **2**

Inibidor	C (mol L ⁻¹)	R _{tc} (Ω cm ²)	C _{dc} (μF cm ⁻²)	η _{EIE} (%)
Branco	-	123	41	-
1	1x10 ⁻⁵	126	40	2
	5x10 ⁻⁵	202	31	39
	1x10 ⁻⁴	231	27	47
	5x10 ⁻⁴	342	23	64
2	1x10 ⁻⁵	152	33	20
	5x10 ⁻⁵	301	26	59
	1x10 ⁻⁴	312	25	60
	5x10 ⁻⁴	370	14	67

O semicírculo obtido nos diagramas de impedância eletroquímica (Figura 6) corresponde a um circuito capacitivo. O diâmetro deste circuito aumenta na presença dos inibidores. A Tabela 3 mostra que os

valores de R_{tc} aumentam e os valores C_{dc} diminuem com o aumento da concentração de inibidor. O aumento do valor de R_{tc} pode ser atribuído à formação de uma película protetora na interface metal/solução. A

diminuição nos valores de C_{dc} pode ser causada por uma diminuição na constante dielétrica e/ou por um aumento na espessura dos componentes elétricos da camada dupla, o que indica que os inibidores atuam por meio de adsorção na superfície do metal.³⁶

A tiossemicarbazona **2** mostrou-se mais ativa, em todas as concentrações avaliadas, que a tiossemicarbazida **1**. Assim como na polarização potenciodinâmica, a diferença entre os dois inibidores foi discreta na maior concentração. Em concentrações mais baixas o composto **2** apresentou percentuais de inibição bem superiores ao composto **1**. Analisando as Tabelas 2 e 3 nota-se que as duas técnicas eletroquímicas apresentaram resultados similares e coerentes em relação ao aumento da concentração.

3.3. Modelagem Molecular

A utilização de cálculos químico-quânticos é uma importante ferramenta no estudo da correlação entre estrutura molecular e eficiência de inibição da corrosão. Além disso, o estudo teórico permite a pré-seleção de compostos com características estruturais necessárias para atuação como inibidores orgânicos de corrosão.³⁷

Os orbitais moleculares de fronteira estão envolvidos na interação entre os reagentes. Assim, HOMO e LUMO de ambos os reagentes são considerados ao analisar os processos de quelação da adsorção química. A diferença entre os níveis de energia desses orbitais é importante para o potencial de inibição.³⁸ Eficientes inibidores orgânicos de corrosão são compostos que podem doar elétrons aos orbitais *d* vazios do metal, formando uma ligação covalente coordenada, e também podem receber elétrons livres da superfície metálica.³⁹ Quanto maior for a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal. Quanto menor for a energia do LUMO, mais facilmente o inibidor pode receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre HOMO e LUMO, maior será o potencial de inibição.⁴⁰ O momento de dipolo, μ , é outro parâmetro importante na avaliação da capacidade de adsorção do inibidor. Segundo a literatura, quanto maior o momento de dipolo, maior a eficiência de inibição da corrosão.⁴¹ A Tabela 4 mostra os valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E_{LUMO-HOMO}$, energia de ionização e momento de dipolo calculados pelo método semi-empírico AM1.

Tabela 4. Parâmetros químico-quânticos obtidos para os compostos **1** e **2**

Inibidor	E (eV)		$\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$	Energia de Ionização (eV)	μ (D)
	HOMO	LUMO			
1	-8,638	-0,449	8,189	8,638	2,375
2	-8,329	-0,708	7,621	8,329	3,945

Os resultados de modelagem molecular se mostraram de acordo com os obtidos pelas técnicas eletroquímicas. A tiossemicarbazona **2**, que apresentou o maior momento de dipolo, apresentou, também, maior eficiência de inibição da corrosão em todas as concentrações avaliadas experimentalmente. A energia de ionização obtida para a

tiossemicarbazona **2** foi menor do que a obtida para a tiossemicarbazida **1**, o que indica que a tiossemicarbazona **2** tem mais facilidade em transferir elétrons para o metal, o que facilita o processo de adsorção. Além disso, a diferença de energia entre os orbitais moleculares de fronteira é menor na tiossemicarbazona **2**, o que novamente a

indica como inibidor mais potente e corrobora os resultados obtidos pelas técnicas experimentais.

3.4. Eficiência de Inibição x Estrutura Molecular

Ambas as técnicas eletroquímicas indicaram o composto **2** como mais ativo. Tal fato pode ser explicado com base na estrutura molecular dos compostos. Os dois compostos apresentam dois anéis aromáticos, sendo um dos anéis com um grupo OCH₃ em posição *para* ao nitrogênio ligado ao grupo C=S, além do mesmo número de átomos de nitrogênio e enxofre. No entanto, a tiossemicarbazona (**2**) possui o grupo azometino (C=N) em conjugação com a porção estirila. Na tiossemicarbazida **1** o sistema conjugado é menor, uma vez que no lugar do grupo azometino está um nitrogênio hidrazínico, e na mesma posição da porção estirila está um grupo fenila. A presença dos grupos azometino e estirila promove um aumento na conjugação, uma diminuição da diferença de energia entre HOMO e LUMO e um aumento no momento de dipolo, o que gera um aumento na eficiência de inibição. Tal fato sugere que, além do grupo C=S, os grupos azometino e estirila também estão envolvidos no processo de adsorção.

4. Conclusão

Os compostos 1-*N*-fenil-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazida (**1**) e cinamaldeído-4-*N*-(*p*-metóxi-fenil)-tiossemicarbazona (**2**) atuaram como eficientes inibidores orgânicos de corrosão para aço carbono AISI 1020 em meio ácido. As técnicas eletroquímicas mostraram um aumento da eficiência em função do aumento da concentração. Todas as técnicas utilizadas indicaram que a tiossemicarbazona (**2**) atua de forma mais eficaz que a tiossemicarbazida (**1**). Os resultados obtidos por modelagem molecular

se mostraram de acordo com os obtidos experimentalmente.

Referências Bibliográficas

- ¹ Šarkanj, J.; Molnar, M.; Čačić, M.; Gille, L. *Food Chem.* **2013**, *139*, 488. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² He, J.; Wang, X.; Zhao, X.; Liang, Y. J.; He, H.; Fu, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *54*, 925. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³ Siwek, A.; Staczek, P.; Stefańska, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5717. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴ Kumar, R. S.; Idhayadhulla, A.; Nasser, A. J. A.; Selvin, J. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 804. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵ Thomas, K. D.; Adhikari, A. V.; Telkar, S.; Chowdhury, I. H.; Mahmood, R.; Pal, N. K.; Row, G.; Sumesh, E. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5283. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁶ Reis, C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
- ⁷ Da Silva, A. P.; Martini, M. V.; de Oliveira, C. M. A.; Cunha, S.; de Carvalho, J. E.; Ruiz, A. L. T. G.; da Silva, C. C. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2987. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Kesel, A. J. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 1656. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Zhao, Z.; Shi, Z.; Liu, M.; Liu, X. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 7730. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Qin, Y.; Xing, R.; Liu, S.; Li, K.; Meng, X.; Li, R.; Cui, J.; Li, B.; Li, P. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 2664. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ De Oliveira, R. B.; de Souza-Fagundes, E. M.; Soares, R. P. P.; Andrade, A. A.; Krettli, A. U.; Zani, C. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 1983. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Jacob, K. S.; Parameswaran, G. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 224. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Khaled, K. F. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 5375. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Poornima, T.; Nayak, J.; Shetty, A. N. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 3688. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Badr, G. E. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2529. [[CrossRef](#)]

- ¹⁶ Orysyk, S. I.; Bon, V. V.; Obolentseva, O. O.; Zborovskii, Y. L.; Orysyk, V. V.; Pekhnyo, V. I.; Staninets, V. I.; Vovk, V. M. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *382*, 127. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Youssef, N. S.; El-Seidy, A. M. A.; Schiavoni, M.; Castano, B.; Ragaini, F.; Gallo, E.; Caselli, A. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *714*, 94. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ El-Metwally, N. M.; Al-Hazmi, G. A. A. *Spectrochim. Acta A* **2013**, *107*, 289. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 977. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Musa, A. Y.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; Takriff, M. S. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 660. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Arab, S. T.; Emran, K. M. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 1022. [[CrossRef](#)]
- ²² Wolyneć, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Edusp: São Paulo, 2003.
- ²³ Goulart, C. M.; Esteves-Souza, A.; Martinez-Huitle, C. A.; Rodrigues, C. J. F.; Maciel, M. A. M.; Echevarria, A. *Corros. Sci.* **2013**, *67*, 281. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Khaled, K. F. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2905. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Dos Reis, C. M.; Pereira, D. S.; Paiva, R. O.; Kneipp, L. F.; Echevarria, A. *Molecules* **2011**, *16*, 10668. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Dilovic, I.; Rubcic, M.; Vrdoljak, V.; Pavelic, S. K.; Kralj, M.; Piantanida, I.; Cindric, M. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 5189. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Sriam, D.; Yogeewari, P.; Dhakla, P.; Senthilkumar, P.; Banerjee, D.; Manjashetty, T. H. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 1152. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁸ Bayol, E.; Gürten, T.; Gürten, A. A.; Erbil, M. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 624. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Chauhan, L. R.; Gunasekaran, G. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 1143. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Ashassi-Sorkhabi, H.; Shaabani, B.; Seifzadeh, D. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3446. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Perez, N.; *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers: Boston, 2004. [[CrossRef](#)]
- ³² Behpour, M.; Ghoreishi, S. M.; Mohammadi, N.; Soltani, N.; Salavati-Niasari, M. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 4046. [[CrossRef](#)]
- ³³ Şafak, S.; Duran, B.; Yurt, A.; Türkoğlu, G. *Corros. Sci.* **2012**, *54*, 251. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Khaled, K. F. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1811. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Tebbji, K.; Faska, N.; Tounsi, A.; Oudda, H.; Benkaddour, M.; Hammouti, B. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *106*, 260. [[CrossRef](#)]