

## Artigo

**Novas Formulações de Tiossemicarbazonas e Extrato Vegetal de *Talinum triangulare* com Potencial Atividade Anticorrosão****de Albuquerque, M. A.; Goulart, C. M. ; Amorim, A. P. O.; de Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.***Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 734-745. Data de publicação na Web: 8 de junho de 2013<http://www.uff.br/rvq>**New Thiosemicarbazone and *Talinum triangulare* Vegetal Extract Formulations with Potential Anti-corrosion Activity**

**Abstract:** Corrosion is a process arising out of a chemical action of the environment on a particular material, causing its deterioration. It may occur in metals, concrete, organic polymers, and others. A promising alternative to prevent corrosion is the use of organic inhibitors. The search for new agents or formulations that enable the diminishing of corrosion effects is evidently necessary; therefore, this work evaluated 3 new formulations which contained thiosemicarbazones 4-hydroxy,3-methoxybenzaldehyde-thiosemicarbazone, 4-ethoxybenzaldehyde-thiosemicarbazone and 4-hydroxybenzaldehyde-thiosemicarbazone with the crude extract of *Talinum triangulare* leaves in ethyl acetate, aiming at the  $Fe^{2+}$  ion chelation for an anticorrosive action. UV-Vis spectroscopy was used to evaluate the formation of  $Fe^{2+}$  ion complexes; also, to determine the respective coordination numbers with the thiosemicarbazones. Results indicated the increase of the thiosemicarbazone anticorrosive action, which had been evaluated by molecular modeling and potentiodynamic polarization, when there were crude extract of *T. triangulare* leaves in the formulation.

**Keywords:** Thiosemicarbazones; *Talinum triangulare*; anti-corrosion effect.

**Resumo**

A corrosão é um processo resultante da ação química do meio ambiente sobre determinado material, causando sua deterioração. Pode ocorrer em metais, no concreto, em polímeros orgânicos, entre outros materiais. Uma alternativa promissora para prevenir a corrosão é o uso de inibidores orgânicos. Assim, é necessária a busca por novos agentes ou formulações que possibilitem a diminuição dos efeitos provocados pela corrosão. Neste trabalho foram avaliadas 3 novas formulações contendo as tiossemicarbazonas do 4-etóxi-benzaldeído, 4-hidróxi-benzaldeído e 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído, com o extrato bruto das folhas em acetato de etila da espécie *Talinum triangulare*, quanto à ação quelante de íons  $Fe^{2+}$ , como agentes contra a corrosão. A espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada para avaliação da formação de complexo com íons  $Fe^{2+}$ , bem como para a determinação dos respectivos números de coordenação com as tiossemicarbazonas. Os resultados indicaram o aumento da ação anticorrosiva das tiossemicarbazonas, avaliadas previamente por modelagem molecular e polarização potenciodinâmica, em formulações contendo o extrato bruto das folhas de *T. triangulare*.

**Palavras-chave:** Tiossemicarbazonas; *Talinum triangulare*; efeito anticorrosivo.

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

✉ [echevarr@ufrj.br](mailto:echevarr@ufrj.br)

DOI: [10.5935/1984-6835.20130052](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130052)

## Novas Formulações de Tiossemicarbazonas e Extrato Vegetal de *Talinum triangulare* com Potencial Atividade Anticorrosão

Mariana A. de Albuquerque, Carla M. Goulart, Ana Paula de O. Amorim,  
Márcia Cristina C. de Oliveira, Aurea Echevarria\*

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

\* [echevarria@ufrj.br](mailto:echevarria@ufrj.br)

*Recebido em 21 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 16 de abril de 2013*

1. Introdução
2. Parte Experimental
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

### 1. Introdução

Ao longo dos anos a sociedade vem contabilizando grandes prejuízos causados pelos processos corrosivos. A corrosão é um fenômeno espontâneo resultante da ação do meio ambiente sobre um determinado material, provocando sua deterioração. Pode atingir diversos tipos de materiais, como o concreto, polímeros orgânicos e, principalmente, os metais.<sup>1</sup> Assim, ocorre com frequência em automóveis, equipamentos eletrônicos, oleodutos, gasodutos, pontes e edifícios, etc., afetando a sociedade de uma forma geral.

Estima-se que 3,5 % do PIB (produto interno bruto) seja gasto com os prejuízos e a prevenção da corrosão nos países industrializados.<sup>1,2</sup> Outro agravante é a possibilidade de acidentes e perda de vidas humanas, devido à falta de segurança dos equipamentos danificados.

A indústria é o setor mais afetado. Estruturas metálicas de aplicação industrial são frequentemente expostas a meios que facilitam os processos corrosivos, como por exemplo, a água do mar e o solo, sendo danificadas antes do tempo previsto, o que gera paralisações para a substituição de peças.<sup>3</sup>

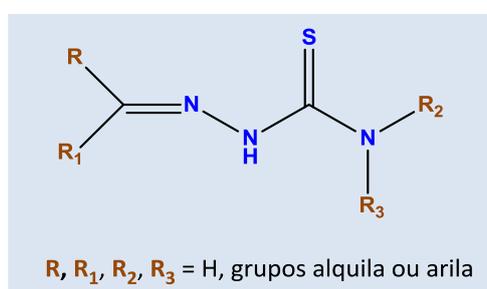
Em razão dos prejuízos causados, é importante o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de proteção contra a corrosão. Uma alternativa que tem se mostrado promissora é o uso de inibidores orgânicos. Tais inibidores são substâncias que, quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Atuam via adsorção na superfície do metal, formando um filme uniforme, que gera uma barreira ao ambiente corrosivo.<sup>4</sup> O processo de adsorção química envolve a formação de uma ligação covalente coordenada entre inibidor e metal, através da transferência de elétrons do

composto orgânico inibidor para a superfície metálica. Desse 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.<sup>5</sup>

A eficiência dos inibidores orgânicos de corrosão é relacionada à presença de funções polares, com átomos de enxofre, oxigênio e/ou nitrogênio na estrutura da molécula, além de elétrons  $\pi$ . O grupo funcional polar é normalmente considerado o centro de quelação no processo de adsorção química.<sup>6</sup>

O estudo e a avaliação de novos inibidores orgânicos de corrosão vêm ganhando cada vez mais destaque, tanto para compostos sintéticos quanto para extratos vegetais. Dentre os compostos sintéticos, uma classe que apresentou resultados expressivos de eficiência é a das tiossemicarbazonas.

Tiossemicarbazonas são compostos obtidos a partir da reação de condensação entre tiossemicarbazidas e aldeídos ou cetonas.<sup>7</sup> A estrutura química geral desta classe é mostrada na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura geral das tiossemicarbazonas

Uma característica de grande importância das tiossemicarbazonas é a presença de átomos de enxofre e nitrogênio na estrutura, o que confere a capacidade de formar complexos com diversos metais, justificando sua eficiência em inibir a corrosão.<sup>8</sup> Recentes publicações destacaram a capacidade quelante das tiossemicarbazonas<sup>8,9</sup> e sua atuação frente à corrosão de alumínio,<sup>10,11</sup> níquel<sup>12</sup> e aço carbono.<sup>13</sup>

Nas últimas décadas, a pesquisa no campo de inibidores de corrosão tem focado a redução de custos de produção, o aumento da eficiência e a utilização de inibidores ecologicamente corretos, obedecendo aos princípios da Química Verde.<sup>14</sup> A utilização de extratos vegetais na inibição da corrosão surgiu, no início do século XXI, como uma alternativa para atender as necessidades da indústria e reduzir o impacto ambiental.

Diversas plantas são ricas em compostos contendo anéis aromáticos, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, capazes de complexarem-se com metais e reduzir os processos corrosivos. Extratos vegetais de *Aloe vera*, *Ginkgo*, lavanda, *henna*, pimenta preta, café, azeitona, manga, laranja, maracujá e caju se mostraram eficientes inibidores da corrosão de metais.<sup>15-22</sup>

*Talinum triangulare* (Figura 2), conhecida popularmente no Brasil como João Gomes e caruru do Pará, é um vegetal bastante apreciado na culinária dos estados do Amazonas e Pará. Em sua composição química são encontrados fenóis, flavonoides e catequinas,<sup>23</sup> que são classes de compostos com elevada capacidade de formação de complexos com metais. A capacidade de complexação dessa espécie vegetal com íons ferro já foi descrita na literatura.<sup>23</sup>



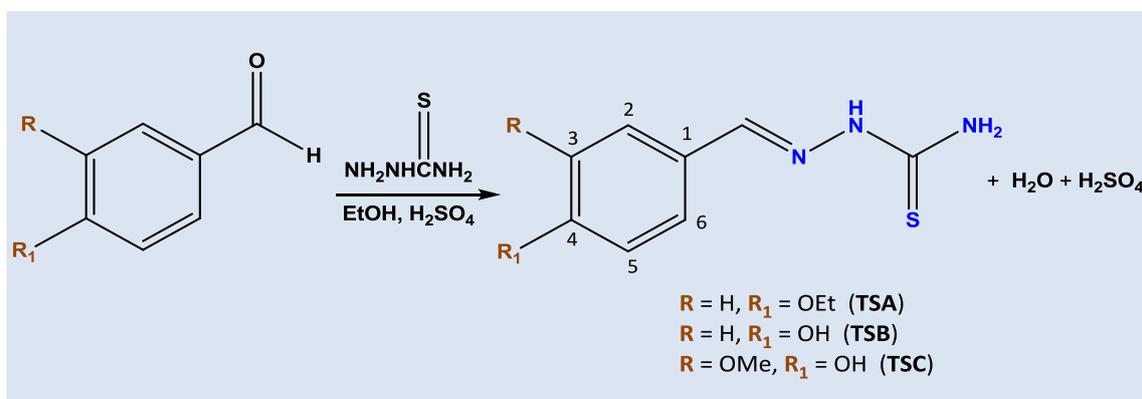
Figura 2. *Talinum triangulare*. Foto de M. C. C. Oliveira

O objetivo deste trabalho foi avaliar, utilizando método espectrofotométrico na região do ultravioleta-visível e por modelagem molecular, o efeito quelante de formulações contendo tiossemicarbazonas, com ação anticorrosiva já investigada,<sup>24</sup> e o extrato bruto das folhas em acetato de etila da espécie vegetal *T. triangulare* frente à íons  $Fe^{2+}$  visando sua potencial ação anticorrosiva.

As tiossemicarbazonas foram obtidas a partir da reação equimolar entre benzaldeídos substituídos (4 mmols) e a tiossemicarbazida, na presença de etanol (20 mL) e gotas de ácido sulfúrico concentrado (Esquema 1). A mistura resultante foi agitada a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora. O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada delgada com acetato de etila/hexano na proporção de 7:3 como fase móvel, e a revelação foi realizada em câmara ultravioleta (254 nm), modelo BOIT-LUB01, marca Boitton. O solvente foi evaporado à pressão reduzida e o sólido resultante foi recristalizado em metanol.<sup>24</sup>

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Síntese



Esquema 1. Síntese das tiossemicarbazonas

### Caracterização das tiossemicarbazonas

**TSA:** Sólido branco,  $R_f$ : 0,38 (acetato de etila/hexano 7:3); rendimento: 81 %, p.f.: 155-157 °C (lit.: 152 °C)<sup>25</sup>

Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3390 e 3290 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3192 ( $\nu$  NH hidrazínico); 2968 ( $\nu$   $\text{CH}_3$ ); 2925 e 2856 ( $\nu$   $\text{CH}_2$ ); 1527 ( $\nu$  C=N); 1062 ( $\nu$  C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,33 (1H, s, NH), 8,13 (1H, s, CH=N), 7,74 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-2 e H-6), 6,96 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-3 e H-5), 4,07 (2H, q,  $J = 8,0$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1,34 (3H, t,  $J = 8,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 178,1 (C=S), 160,5 (C-4), 142,8 (C=N), 129,4 (C-2 e C-6), 127,0 (C-1), 115,0 (C-3 e C-5), 63,7 ( $\text{OCH}_2$ ), 15,0 ( $\text{CH}_3$ ).

**TSB:** Sólido amarelo,  $R_f$ : 0,75 (acetato de etila/hexano 7:3); rendimento: 65 %, p.f.: 225-227 °C (lit.: 230 °C)<sup>26</sup>

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3473 e 3361 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3190 ( $\nu$  NH hidrazínico); 1512 ( $\nu$  C=N); 1238 ( $\nu$   $\text{ArC-O}$ ); 1099 ( $\nu$  C=S).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 11,25 (1H, s, NH), 9,89 (1H, s, OH), 8,06 e 7,83 (2H, 2 s largos, 1H cada,  $\text{NH}_2$ ), 7,94 (1H, s, CH=N), 7,76 – 7,78 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-3 e H-5), 7,60 – 7,62 (2H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-2 e H-6).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 177,9 (C=S), 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).

**TSC:** Sólido amarelo pálido,  $R_f$ : 0,70 (acetato de etila/hexano 7:3); rendimento: 64 %, PF: 193-195 °C (lit.: 194-195 °C)<sup>27</sup>

Infravermelho (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3437 e 3278 ( $\nu$   $\text{NH}_2$ ); 3155 ( $\nu$  NH hidrazínico); 1516 ( $\nu$  C=N); 1276 ( $\nu$   $\text{ArC-O}$ ); 1114 ( $\nu$  O- $\text{CH}_3$ ); 1060 ( $\nu$  C=S); 1031 (confirmação Ar-O-C).

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, 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, CH=N), 7,46-7,47 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-2), 7,01-7,04

(1H, dd,  $J = 8,0$  e 2,0 Hz, H-6), 6,76-6,78 (1H, d,  $J = 8,0$  Hz, H-5), 3,82 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ): 177,8 (C=S), 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 ( $\text{OCH}_3$ ).

## 2.2. Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos de modelagem molecular foram realizados por método semiempírico, utilizando o hamiltoniano AM1 do programa SPARTAN-PRO.<sup>28</sup> 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 ( $\Delta E_{\text{LUMO} - \text{HOMO}}$ ) e o momento de dipolo ( $\mu$ ) das tiossemicarbazonas. Foi utilizada a palavra-chave DIPOLE para o cálculo do momento de dipolo.

## 2.3. Identificação e Preparação do Extrato de *T. triangulare*

O material vegetal para estudo da espécie *T. triangulare* coletado em Seropédica-RJ foi identificado pelo Professor Msc. Pedro Germano Filho (Instituto de Biologia, Departamento de Botânica – UFRRJ). Uma exsiccata dessa espécie (SBR 26906) está depositada no Herbário RBR, IB-UFRRJ.

As folhas foram separadas do caule e secas em estufa a 50 °C, trituradas em liquidificador caseiro (1497 g) e submetidas à maceração dinâmica em acetato de etila, por 5 dias, com volume suficiente para deixar o material submerso e mudança do solvente a cada 48 h. A solução extrativa foi concentrada em evaporador rotatório fornecendo 31 g (2 % de rendimento) do respectivo extrato de coloração verde.

## 2.4. Determinação do Efeito Quelante das Tiossemicarbazonas, Extrato de *T. triangulare* E Formulações frente ao $\text{Fe}^{2+}$

Para avaliar o efeito quelante frente ao  $\text{Fe}^{2+}$  foram utilizadas soluções em água destilada (5,0 mL) contendo alíquotas das soluções-estoque de tiossemicarbazonas ( $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em metanol) e do extrato bruto em acetato de etila ( $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ) necessárias para obter as concentrações finais para os ensaios de  $3,75 \times 10^{-6}$ ,  $7,50 \times 10^{-6}$ ,  $15,00 \times 10^{-6}$  e  $30,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para as tiossemicarbazonas e  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mg mL}^{-1}$  para o extrato de *T. triangulare*. As soluções combinadas contendo o extrato de *T. triangulare* e as tiossemicarbazonas, nas mesmas concentrações descritas acima, foram avaliadas como formulações. A cada solução foi adicionada solução de  $\text{FeSO}_4$  ( $16,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água destilada tendo uma concentração final de  $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . As determinações espectrofotométricas foram obtidas em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu Mini UV-Vis 1240) com as soluções contidas em cubeta de quartzo (1,7 mL). Os ensaios para determinação do efeito quelante foram realizados em triplicata.

A habilidade das amostras em formar quelantes com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi calculada usando a equação 1 e expressa em porcentagem.<sup>29</sup>

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

### 2.5. Determinação da estequiometria do complexo Tiossemicarbazona – $\text{Fe}^{2+}$

Para determinar a estequiometria do complexo L-M foram usadas às técnicas de razão molar e de Mollard ( $\text{Fe}^{2+} 25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizando-se a equação 2.<sup>30</sup> As absorvâncias foram medidas em espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu Mini UV-Vis 1240) com as soluções contidas em cubeta de quartzo (1,7 mL).

$$l/m = C_l \times A_m / C_m \times A_l \quad (2)$$

onde:  $l/m$  = razão entre ligante e metal,  $C_l$  = concentração do ligante,  $C_m$  = concentração

do metal,  $A_l$  = absorvância do ligante e  $A_m$  = absorvância do metal.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Síntese, Modelagem Molecular e Avaliação da Atividade Anticorrosão

As tiossemicarbazonas, **TSA**, **TSB** e **TSC**, foram preparadas a partir dos benzaldeídos substituídos correspondentes e a tiossemicarbazida, em quantidades equimolares, em etanol como solvente na presença de gotas de ácido sulfúrico concentrado como catalisador à temperatura ambiente. Os rendimentos obtidos foram de 81 % (**TSA**), 65 % (**TSB**) e 64 % (**TSC**) e os produtos finais foram purificados por recristalização em metanol.

A Modelagem Molecular é uma importante ferramenta que pode ser utilizada para a pré-seleção de compostos com possível atividade anticorrosiva. As tiossemicarbazonas sintetizadas foram submetidas a estudos de Modelagem Molecular através do programa SPARTAN-PRO com o uso do método semiempírico, sendo calculadas as energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) e o momento de dipolo. Os resultados teóricos obtidos foram comparados aos resultados da di-orto-toliltioureia (Figura 3), um potente agente inibidor de corrosão utilizado na indústria.<sup>1</sup>

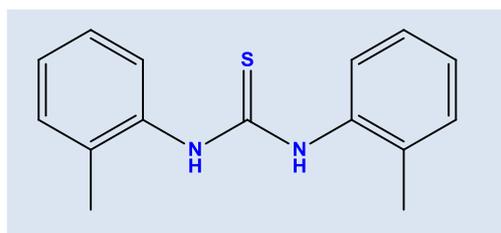


Figura 3. Estrutura molecular da di-orto-toliltioureia

De acordo com a Teoria do Orbital de Fronteira, apenas os orbitais moleculares de fronteira estão envolvidos nas interações entre as moléculas. Dessa forma, para a análise do processo de quelação durante a adsorção química, o HOMO e o LUMO de ambos os reagentes (inibidor e metal) devem ser considerados.<sup>5</sup> A diferença entre os níveis de energia desses orbitais é um fator relevante 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.

Quanto mais baixa a energia do LUMO, maior a facilidade da molécula inibidora receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior será o potencial de inibição.<sup>31</sup>

O momento de dipolo é uma medida da assimetria da distribuição de carga na molécula.<sup>32</sup> Quanto maior o momento de dipolo, maior a eficiência de inibição da corrosão.<sup>33</sup> A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para os parâmetros teóricos calculados para as tiossemicarbazonas e di-*orto*-toliltioureia.

**Tabela 1.** Parâmetros teóricos calculados para as tiossemicarbazonas e para a di-*orto*-toliltioureia

Inibidor	<i>E</i> (eV)		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	$\mu$ (D)
	HOMO	LUMO		
<b>TSA</b>	-8,400	-0,419	7,981	6,57
<b>TSB</b>	-8,441	-0,471	7,970	6,70
<b>TSC</b>	-8,452	-0,505	7,947	7,72
di- <i>orto</i> -toliltioureia	-8,240	-0,360	7,880	4,60

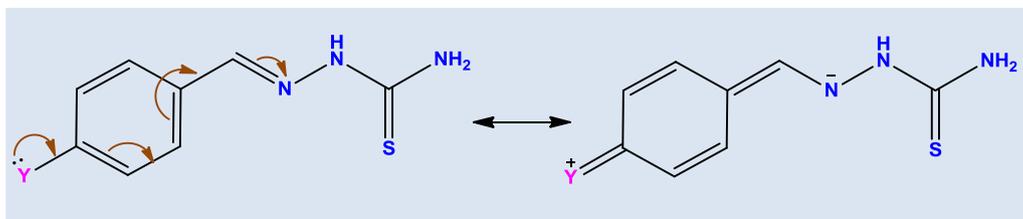
De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que as tiossemicarbazonas estudadas apresentam as energias dos orbitais moleculares de fronteira bem semelhantes aos da di-*orto*-toliltioureia, indicando um possível comportamento similar quanto à suas atuações como inibidores de corrosão. Os valores de momentos dipolares ( $\mu$ ) obtidos para todas as tiossemicarbazonas avaliadas neste trabalho foram maiores, quando comparados aos da di-*orto*-toliltioureia indicando uma possível maior eficiência quanto ao efeito de inibição da corrosão.

A avaliação experimental do efeito anticorrosivo para **TSA**, **TSB** e **TSC** foi realizada utilizando-se a técnica de polarização potenciodinâmica frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 0,5 % de ácido clorídrico. As três tiossemicarbazonas apresentam como única diferença estrutural os substituintes no anel aromático, mas todos doadores de elétrons,

mostrando resultados muito similares nos ensaios de polarização potenciodinâmica. As curvas obtidas nos ensaios de polarização potenciodinâmica apresentaram decréscimos tanto nas curvas anódicas quanto catódicas indicando diminuição na densidade de corrente. Entretanto, o decréscimo observado nas curvas anódicas foi mais acentuado e as três tiossemicarbazonas promoveram um aumento do potencial de corrosão. Essas observações indicam que **TSA**, **TSB** e **TSC** atuam como inibidores anódicos de corrosão.<sup>24</sup> Os resultados mostram que a **TSC** apresentou maior efeito de inibição da corrosão alcançando 96,4 % de eficiência na maior concentração ensaiada ( $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>). A ordem de eficiência de inibição observada para os ensaios de polarização potenciodinâmica foi de **TSA** < **TSB** < **TSC**, ou seja, 86,3, 96,0 e 96,4 %, respectivamente, estando de acordo com os resultados obtidos por Modelagem Molecular.

A eficiência dos inibidores de corrosão é afetada pela densidade eletrônica no centro de quelação. Observando-se as estruturas de ressonância do Esquema 2, é possível perceber que a presença de grupos

substituintes doadores de elétrons na posição *para* no anel aromático, aumenta a densidade eletrônica no átomo de nitrogênio do grupo azometino (C=N), facilitando a adsorção na superfície metálica.



**Esquema 2.** Estruturas de ressonância das tiossemicarbazonas com grupos doadores de elétrons na posição *para* ao grupo azometino

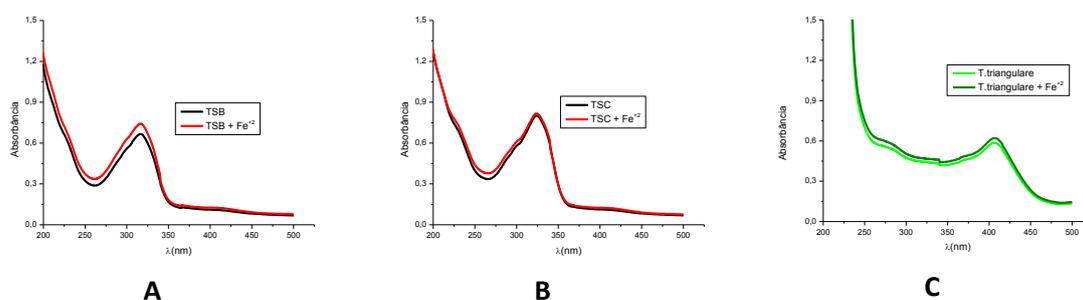
### 3.2. Determinação do Efeito Quelante das Tiossemicarbazonas, Extrato de *T. triangulare* e Formulações frente ao $Fe^{2+}$

Estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa em produtos naturais da UFRRJ revelaram que o extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare* é rico em compostos da família das fioftinas,<sup>34</sup> classe de metabólitos especiais que possui a habilidade de formar complexos metálicos. Esse fato foi determinante na escolha do extrato para compor a formulação com as tiossemicarbazonas.

A avaliação da capacidade de complexação entre as tiossemicarbazonas, o extrato bruto de *T. triangulare* e íons  $Fe^{2+}$  foi realizada através da espectrofotometria de UV-vis.<sup>30,35</sup> Os espectros foram obtidos para

soluções contendo tiossemicarbazonas, tiossemicarbazonas- $Fe^{2+}$ , extrato vegetal, extrato vegetal- $Fe^{2+}$ , formulações e formulações- $Fe^{2+}$  em diferentes concentrações. Após a avaliação das curvas obtidas pode-se observar que as concentrações mais adequadas para avaliação da formação de complexo foram  $15$  e  $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para as tiossemicarbazonas,  $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para o  $Fe^{2+}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mg mL}^{-1}$  para o extrato vegetal.

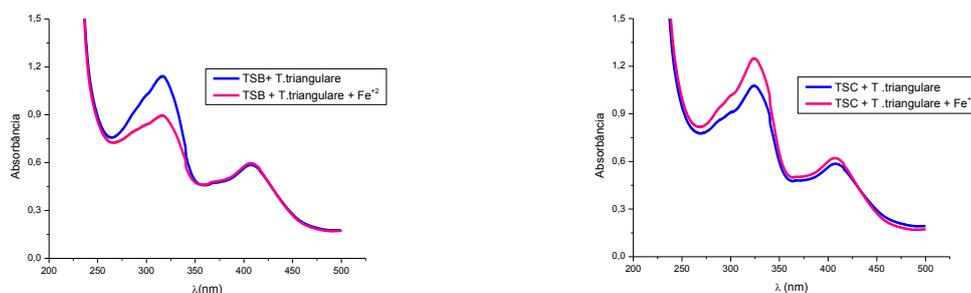
A partir da sobreposição dos espectros, pode ser observado que as tiossemicarbazonas **TSB** e **TSC** apresentaram efeito quelante discreto frente aos íons  $Fe^{2+}$ . O extrato bruto das folhas de *T. triangulare* também apresentou efeito quelante discreto, conforme pode ser observado na Figura 4 (4A para **TSB**, 4B para **TSC** e 4C para o extrato).



**Figura 4.** Espectros de UV-vis obtidos para **TSB**, **TSC** e extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare* na presença e ausência dos íons  $Fe^{2+}$

No entanto, quando foram avaliadas as formulações contendo a mistura das tiossemicarbazonas **TSB**, **TSC** e o extrato, pode-se observar a potencialização do efeito quelante através do efeito hipocrômico na absorção relativa à complexação com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  para **TSB** e hiperocrômico para **TSC**, sendo

que ambos os efeitos são característicos da interação entre ligantes orgânicos e metais.<sup>30,35</sup> A Figura 5 mostra a sobreposição dos espectros para as formulações de **TSB** (5A) e de **TSC** (5B) com o extrato de *T. triangulare*, na ausência e presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Figura 5.** Espectros de UV-vis obtidos para as formulações contendo a mistura de **TSB** ou **TSC** ( $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) com extrato das folhas de *T. triangulare* ( $5 \times 10^{-3} \text{ mg mL}^{-1}$ ) na presença e ausência dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3,75 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ )

O efeito quelante das tiossemicarbazonas e das formulações na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  foram avaliados, também, através da equação 1<sup>29</sup> (Experimental) e, expresso em percentual com relação às soluções correspondentes na ausência do  $\text{Fe}^{2+}$ . A Tabela 2 mostra os valores percentuais referentes ao efeito quelante das tiossemicarbazonas e das formulações contendo o extrato das folhas de *T. triangulare*. Analisando-se os resultados, observa-se que a tiossemicarbazona **TSA** apresentou efeito quelante significativo na concentração de  $15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto **TSB** e **TSC** apresentaram melhor resultado na concentração de  $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . No entanto, os resultados obtidos para as formulações mostraram que aquela contendo a **TSA** teve o efeito quelante reduzido nas duas concentrações, enquanto que o melhor resultado envolveu a formulação com **TSC** na concentração de  $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  com efeito quelante que passou de 50 % para 85 %.

### 3.3. Determinação da estequiometria do complexo tiossemicarbazona – $\text{Fe}^{2+}$

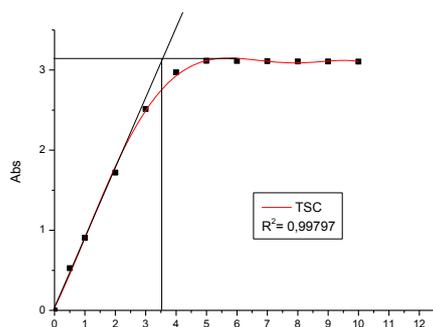
A estequiometria dos complexos das tiossemicarbazonas com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  foi investigada através de metodologias simples visando confirmar o efeito quelante desses ligantes orgânicos. Assim, foram utilizados os métodos da razão molar, onde se mantém constante a concentração do metal variando a concentração do ligante, e o de Mollard<sup>30</sup> onde se aplica a equação 2 (Experimental).

A maioria dos complexos formados pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$  apresenta geometria octaédrica, distorções tetragonais e possuem número de coordenação 6. Entretanto, outros complexos estáveis de  $\text{Fe}^{2+}$  são formados com ligantes bidentados apresentando número de coordenação 3.<sup>36,37</sup> A estequiometria determinada para as tiossemicarbazonas com  $\text{Fe}^{2+}$  foi igual a 3 em ambos os métodos utilizados. A Figura 6 mostra os gráficos obtidos de absorbância *versus* razão molar ligante:metal, confirmando o número de coordenação 3 para os complexos de  $\text{Fe}^{2+}$  com as tiossemicarbazonas.

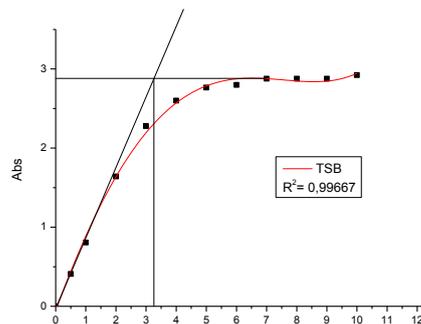
**Tabela 2.** Valores (%) do efeito quelante das tiossemicarbazonas e das formulações contendo o extrato em acetato de etila das folhas de *T. triangulare*

Tiossemicarbazona	Efeito quelante (%)	Formulações	Efeito quelante (%)
TSA <sup>a</sup>	60	FTSA <sup>c</sup>	1
TSA <sup>b</sup>	13	FTSA <sup>d</sup>	3
TSB <sup>a</sup>	11	FTSB <sup>c</sup>	21,6
TSB <sup>b</sup>	48	FTSB <sup>d</sup>	11
TSC <sup>a</sup>	2	FTSC <sup>c</sup>	16
TSC <sup>b</sup>	50	FTSC <sup>d</sup>	85

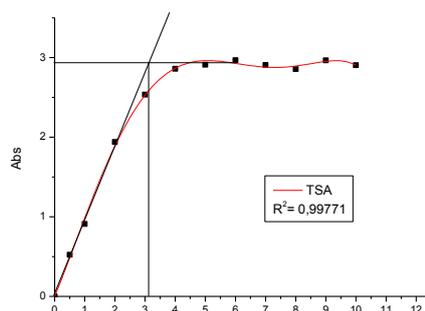
<sup>a</sup>Concentração:  $15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>concentração:  $30 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>; <sup>c</sup>concentração da tiossemicarbazona  $15 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e extrato das folhas de *T. triangulare*  $5 \times 10^{-3}$  mg mL<sup>-1</sup>; <sup>d</sup>concentração da tiossemicarbazona  $30 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e extrato das folhas de *T. triangulare*  $5 \times 10^{-3}$  mg mL<sup>-1</sup>.



Razão Molar (complexo: metal)



Razão Molar (complexo: metal)



Razão Molar (complexo: metal)

**Figura 6.** Determinação da estequiometria metal-ligante pelo método razão molar

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos por cálculos teóricos mostraram que a tiossemicarbazona **TSC** apresenta maior momento dipolar e, dentre as formulações com o extrato vegetal em acetato de etila das folhas de *T. triangulare*, a formulação contendo a **TSC** apresentou maior efeito quelante. Esses resultados indicam a potencialização do efeito quelante da **TSC** pelo extrato de *T. triangulare* sugerindo um potencial efeito anticorrosivo.

#### Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Gentil, V.; *Corrosão*, 5a. ed., LTC: Rio de Janeiro, 2007.
- <sup>2</sup> Rieder, E. S.; Brusamarello, V.; Bianchi, A. L.; Balbinot, A. *Revista Matéria* **2009**, *14*, 1000. [[Link](#)]
- <sup>3</sup> Rossi, C. G. F. T.; Scatena Júnior, H.; Maciel, M. A. M.; Dantas, T. N. C. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 1128. [[CrossRef](#)]
- <sup>4</sup> Avci, G. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112*, 234. [[CrossRef](#)]
- <sup>5</sup> Fang, J.; Li, J. J. *Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *593*, 179. [[CrossRef](#)]
- <sup>6</sup> Souza, F. S.; Spinelli, A. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 642. [[CrossRef](#)]
- <sup>7</sup> Tenório, R. P.; Góes, A. J. S.; Lima, J. G.; Faria, A. R.; Alves, A. J.; Aquino, T. M. *Quím. Nova* **2005**, *28*, 1030. [[CrossRef](#)]
- <sup>8</sup> Lobana, T. S.; Sharma, R.; Bawa, G.; Khanna, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 977. [[Crossref](#)]
- <sup>9</sup> Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 197. [[Crossref](#)]
- <sup>10</sup> Khaled, K. F. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2905. [[Crossref](#)]
- <sup>11</sup> Pinto, G. M.; Nayak, J.; Shetty, A. N. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 628. [[CrossRef](#)]
- <sup>12</sup> Khaled, K. F. *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*, 5375. [[CrossRef](#)]
- <sup>13</sup> Jacob, K. S.; Parameswaran, G. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 224. [[CrossRef](#)]
- <sup>14</sup> Garai, S.; Garai, S.; Jaisankar, P.; Singh, J. K.; Elango, A. *Corros. Sci.* **2012**, *60*, 193. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Abiola, O. K.; James, A. O. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 661. [[Crossref](#)]
- <sup>16</sup> Deng, S.; Li, X. *Corros. Sci.* **2012**, *55*, 407. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Halambek, J.; Berković, K.; Vorkapić-Furač, J. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 3978. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Ostovari, A.; Hoseinieh, S. M.; Peikari, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S. J. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1935. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Raja, P. B.; Sethuraman, M. G. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2977. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Torres, V. V.; Amado, R. S.; Sá, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 2385. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> El-Etre, A. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 578. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>22</sup> Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E.; *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2341. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Amorim, A. P. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- <sup>24</sup> Goulart, C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2010. [[Link](#)]
- <sup>25</sup> Ide, M.; *Yamanouchi Pharmaceutical Co. JP 26004523 B4* **1951**. (CA 99168-23-7)
- <sup>26</sup> Aslam, M. A. S.; *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 5473. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>27</sup> Yi, W.; *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 1273. [[CrossRef](#)]

- <sup>28</sup> Ashassi-Sorkhabi, H.; Shaabani, B.; Seifzadeh, D. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*, 3446. [[CrossRef](#)]
- <sup>29</sup> Lim, T. Y.; Lim, Y. Y.; Yule, C. M. *Food Chem.* **2009**, *114*, 594. [[CrossRef](#)]
- <sup>30</sup> Junior, J. D. I.; Crouch, S. R.; *Spectrochemical Analysis*, 1988, Prentice-Hall, Inc: New Jersey, cap. 13.
- <sup>31</sup> Amin, M. A.; Khaled, K. F.; Mohsen, Q.; Arida, H. A. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 1684. [[CrossRef](#)]
- <sup>32</sup> Kandemirli, F.; Sagdinc, S. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 2118. [[CrossRef](#)]
- <sup>33</sup> Stoyanova, A.; Petkova, G.; Peyerimhoff, S. *D. Chem. Phys.* **2002**, *279*, 1. [[CrossRef](#)]
- <sup>34</sup> Carvalho, M. G.; Oliveira, M. C. C.; Amorim, A. P. O.; Junior, A. R. C.; *Resumos da 3<sup>rd</sup> Brazilian Conference on Natural Products*, Ouro Preto, Brasil, 2011.
- <sup>35</sup> Ewing, G. W.; *Métodos Instrumentais de Análise Química*, 2a. ed., vol. 1, Edgard Blücher: São Paulo, 1980.
- <sup>36</sup> Lee, J. D. Em *Química Inorgânica Não Tão Concisa*; Lee, J. D., ed.; Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2001, cap. 24.
- <sup>37</sup> Farias, R. F. Em *Química de Coordenação: Fundamentos e Atualidades*; Farias, R. F., ed.; Ed. Átomo: Campinas, 2009, cap. 8.