

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

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO ANTICORROSIVA**  
**EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE TIOUREIAS ASSIMÉTRICAS**  
**DERIVADAS DA BENZIL E FENETILAMINA**

**ARTHUR VALBON RODRIGUES**

**2015**



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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO ANTICORROSIVA**  
**EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE TIOUREIAS ASSIMÉTRICAS**  
**DERIVADAS DA BENZIL E FENETILAMINA**

**ARTHUR VALBON RODRIGUES**

*Sob orientação da Professora*

**Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima**

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


**Seropédica, RJ**  
**Agosto, 2015**

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

ARTHUR VALBON RODRIGUES

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

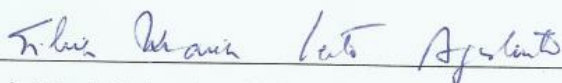
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 04/08/2015



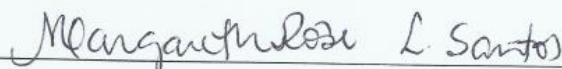
Dr<sup>a</sup> Aurea Echevarria Aznar Neves Lima – Orientador (DEQUIM/ICE/UFRRJ)



Dr<sup>a</sup> Eliane D'Elia – Departamento de Química Inorgânica/IQ/UFRRJ



Dr<sup>a</sup> Silvia Maria Leite Agostinho – Departamento de Química Fundamental/IQ/USP



Dr<sup>a</sup> Margareth Rose L. Santos – Pós-Doutoranda do DEQUIM/ICE/UFRRJ

547  
R696s  
T

Rodrigues, Arthur Valbon, 1990-  
Síntese e avaliação anticorrosiva  
experimental e teórica de tioureias assimétricas  
derivadas da benzil e fenetilamina / Arthur  
Valbon Rodrigues - 2015.  
89 f.: il.

Orientador: Aurea Echevarria Aznar Neves  
Lima.

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

Bibliografia: f. 64-71.

1. Química orgânica - Teses. 2.  
Compostos orgânicos - Teses. 3. Inibidores  
químicos - Teses. 4. Corrosão e anticorrosivos -  
Teses. 5. Eletroquímica - Teses. 6.  
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear -  
Teses. 7. Espectroscopia de infravermelho -  
Teses. I. Lima, Aurea Echevarria Aznar Neves,  
1950-. II. Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por me iluminar e proteger em cada caminho percorrido.

Aos meus próximos pelo apoio, em especial aqueles que nunca mediram nenhum esforço para tornar meus sonhos realidade, meu pai Valmir, mãe Jucilene, avô Nilton, tia Janete e minha prima Maria Eduarda.

Um agradecimento especial a minha avó Marli, por ser simplesmente perfeita.

À Maria Calvi, por ser uma ótima companheira em todos os momentos.

À Professora Aurea Echevarria pela orientação, atenção, formação e confiança, e por ser sempre disposta e paciente.

Agradeço aos meus amigos/professores Glauco Bauerfeldt e Claudio Eduardo, pelas incansáveis conversas e conselhos durante o desenvolver desse trabalho.

Aos meus amigos de república, Wagner e Andrew, pela amizade e parceria.

Ao meu amigo Frederico por fazer parte desta jornada desde a graduação.

Ao meu saudoso amigo Gilson Sacramento, o eterno Gil da Xerox, por toda amizade.

Ao Vitor Almeida pela amizade e pelos espectros de RMN.

Aos amigos de Jerônimo Monteiro – ES.

A todos do grupo de pesquisa NUSQUIMED.

À Margareth pelos conselhos e por tentar me ensinar a ser mais calmo.

À professora Silvia pela atenção incomparável.

À coordenadora da Pós-Graduação Rosane Nora por ser sempre prestativa.

Aos professores do curso de Pós-Graduação pelo empenho.

À UFRRJ, por essa oportunidade.

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Correlação teórico-experimental (Adaptado de Torres, et al., 2014) .....	16
Tabela 2: Pontos de fusão e rendimentos das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias .....	33
Tabela 3: Deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constante de acoplamento ( <i>J</i> , Hz) para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ obtidos em DMSO- $d_6$ .....	34
Tabela 4: Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias nos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ obtidos em DMSO- $d_6$ .....	35
Tabela 5: Principais regiões de absorção no IV para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias. ....	36
Tabela 6: Pontos de fusão e rendimentos das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias.....	36
Tabela 7: Deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constantes de acoplamento ( <i>J</i> , Hz) para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias nos espectros de RMN de $^1\text{H}$ obtidos em DMSO- $d_6$ .....	38
Tabela 8: Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias nos espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ obtidos em DMSO- $d_6$ .....	39
Tabela 9: Principais valores de absorção no IV para as <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias. ....	40
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica das benzil-tioureias em meio de HCl 1 mol.L $^{-1}$ e aço carbono AISI1020.....	42
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica das fenetil-tioureias em meio de HCl 1 mol.L $^{-1}$ e aço carbono AISI 1020.....	45
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Impedância Eletroquímica das benzil-tioureias em meio de HCl 1 mol.L $^{-1}$ e aço carbono AISI 1020.....	49
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Impedância Eletroquímica das fenetil-tioureias em meio de HCl 1 mol.L $^{-1}$ e aço carbono AISI 1020. ....	52
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Resistência de Polarização Linear realizados em aço carbono AISI 1020 em meio ácido.....	55

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Resistência de Polarização Linear realizados em aço carbono AISI 1020 em meio ácido.....	57
Tabela 16: Valores de $K_{ads}$ e $\Delta G_{ads}^0$ , obtidos através da isoterma de Langmuir, para os compostos 4-9. ....	59
Tabela 17: Correlação dos parâmetros teóricos (PM3) com a eficiência de inibição da corrosão (EI) das benzil-tioureias e fenetil-tioureias, feita pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	61

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia (1) e <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (2). .....	1
Figura 2: Custos da corrosão por setor industrial nos Estados Unidos (adaptado de JAMBO & FÓFANO, 2009).....	3
Figura 3: Diagrama de Poubaix para o ferro em água. (Adaptado TAKENO, 2005).....	4
Figura 4: Diagrama que mostra a variação do potencial catódico com densidade de corrente para o aço em água do mar, e correlação da taxa de corrosão medida por perda de massa (Adaptado de SASTRI et al, 2007). .....	5
Figura 5: Curva de polarização em presença de inibidor catódico (Adaptado de (SASTRI et al, 2007). .....	7
Figura 6: Esquema da dupla camada elétrica (Adaptado de SASTRI et al, 2007). .....	8
Figura 7: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. Eletrodo de trabalho ( $E_T$ ), Eletrodo de referência ( $E_R$ ) (WOLYNEC, 2003).....	9
Figura 8: Potenciostato e cela eletroquímica (MATTOS & SILVA, 1983). .....	11
Figura 9: Arranjo esquemático de um potenciostato (WOLYNEC, 2003).....	11
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). .....	12
Figura 11: Esquema típico para medida de impedância eletroquímica (adaptado de WOLYNEC, 2003). .....	14
Figura 12: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013). .....	15
Figura 13: Estrutura das tioureias estudadas por TORRES et al., 2014. ....	16
Figura 14: Estruturas de tioureias que apresentam boa eficiência de inibição da corrosão (adaptado de QURASHI, et al., 2002; TORRES, et al., 2014).....	17
Figura 15: Estruturas de tioureias estudadas como inibidores de corrosão (adaptado de KARTHIK, et al., 2014 & LI, et al., 2012).....	18
Figura 16: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (Adaptado de DALTON et al., 1976). .....	19
Figura 17: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia. (Adaptado de LARSEN et al., 1978). .....	19



Figura 18: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia. (Adaptado de DEBROY et al., 1984). .....	19
Figura 19: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia à partir do isotiocianto de benzila (Adaptado de Johnson & Pavia, 1988). .....	20
Figura 20: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia à partir do 1-(metil-ditiocarbonil)imidazol (Adaptado Mohanta et al. 2000). .....	20
Figura 21: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia à partir do isotiocianto de benzila, onde R corresponde a estrutura da resina (Adaptado de Peng et al. 2004). .....	21
Figura 22: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (Adaptado de LE et al., 2005). .....	21
Figura 23: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (Adaptado de Inamoto et al. 2008). .....	21
Figura 24: Esquema de síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (Adaptado de Samuelsson et al., 2011). .....	22
Figura 25: Síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (Adaptado de ZHENGYI et al., 2013). .....	22
Figura 26: Síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia realizada em duas etapas (Adaptado de ZHENGYI et al., 2013). .....	23
Figura 27: Reação para obtenção da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (Adaptado de MOHANTA et al. 2000). .....	23
Figura 28: Obtenção da <i>N</i> - <i>p</i> -metóxi-fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (Adaptado de Katritzky et al. 2004). .....	24
Figura 29: Esquema reacional da síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (Adaptado de THANIGAIMALAI et al. 2011). .....	24
Figura 30: Esquema geral da síntese da <i>N</i> - <i>p</i> -metoxi-fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (Adaptado de SAVJANI et al. 2013). .....	24
Figura 31: Esquema reacional da síntese da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (Adaptado de NGUYEN et al. 2014). .....	25
Figura 32: Eletrodos utilizados para os ensaios eletroquímicos, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) ( <i>Fonte</i> – PPGQ). .....	29
Figura 33: Retrossíntese para a obtenção das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil e <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias. ....	32
Figura 34: Mecanismo proposto para a obtenção, em solvente aprótico, das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias. ....	32

Figura 35: Mecanismo proposto para a obtenção, em tolueno como solvente, das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias.....	36
Figura 36: Estruturas químicas das tioureias <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias 4, 5 e 6 submetidas à avaliação da atividade anticorrosiva. ....	40
Figura 37: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das tioureias 4-6 dissolvidas em etanol/água. ....	41
Figura 38: Estruturas químicas das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias 7, 8 e 9 submetidas à avaliação da atividade anticorrosiva. ....	43
Figura 39: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das tioureias 7-9 dissolvidos em etanol/água.....	44
Figura 40: Diagramas de impedância do aço carbono em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das .....	47
Figura 41: Diagramas de impedância do aço carbono em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na ausência e presença das feniltioureias 7-9 dissolvidos em etanol/água. ....	51
Figura 42: Gráfico de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na ausência de benzil-tioureias (branco).....	53
Figura 43: Gráficos de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na presença das tioureias 4-6 dissolvidos em etanol/água. ....	54
Figura 44: Gráficos de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L <sup>-1</sup> , na presença das tioureias 7-9 dissolvidos em etanol/água. ....	56
Figura 45: Isoterma de Langmuir para as tioureias 4-9 em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> . ....	58
Figura 46: Orbitais de fronteira simétricos referentes aos compostos 4-9.....	62

## ÍNDICE DE ANEXO

11.1 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (4) obtido em DMSO- $\text{d}_6$ .....	72
11.2 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia (4) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	73
11.3 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia (5) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	74
11.4 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia (5) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	75
11.5 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia (6) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	76
11.6 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia (6) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	77
11.7 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureias (7) obtido em DMSO- $\text{d}_6$ .....	78
11.8 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (7) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	79
11.9 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (8) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	80
11.10 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (8) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	81
11.11 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (9) em DMSO- $\text{d}_6$ .....	82
11.12 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia (9) em $\text{CDCl}_3$ .....	83
11.13 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -benzil-tioureia.....	84
11.14 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia.....	85
11.15 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureia.....	86
11.16 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -fenil- <i>N'</i> -fenetil-tioureia.....	87
11.17 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -( <i>p</i> -metoxi-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia.....	88
11.18 – Espectro de Infravermelho da <i>N</i> -( <i>p</i> -nitro-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureia.....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Clorofórmio Deuterado
<b>pH</b>	potencial hidrogeniônico
<b><i>b<sub>a</sub></i></b>	Coefficiente anódico de Tafel
<b><i>b<sub>c</sub></i></b>	Coefficiente catódico de Tafel
<b>CE</b>	Contra-eletrodo
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacitância de dupla camada
<b><i>d</i></b>	Dupleto
<b><i>E</i></b>	Potencial de eletrodo
<b><i>E<sub>I</sub></i></b>	Eficiência de inibição
<b><i>E<sub>corr</sub></i></b>	Potencial de corrosão
<b>E<sub>R</sub></b>	Eletrodo de referência
<b>E<sub>T</sub></b>	Eletrodo de trabalho
<b><i>I</i></b>	Corrente
<b><i>i</i></b>	Densidade de corrente
<b><i>i<sub>a</sub></i></b>	Densidade de corrente anódica
<b><i>i<sub>c</sub></i></b>	Densidade de corrente catódica
<b><i>i<sub>corr</sub></i></b>	Densidade de corrente de corrosão
<b><i>m</i></b>	Multipleto
<b><i>s</i></b>	Simpleto
<b><i>t</i></b>	Tripleto
<b>δ</b>	Deslocamento químico
<b>R<sub>ct</sub></b>	Resistência a Transferência de Carga
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante de Adsorção
<b>ΔG<sub>ads</sub></b>	Varição da Energia Livre de Gibbs de Adsorção
<b>R<sub>p</sub></b>	Resistência de Polarização

## SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 – Corrosão.....	2
2.1.1 – Relatos Históricos.....	2
2.1.2 – Aspectos econômicos .....	2
2.1.3 – Métodos de controle da corrosão.....	3
2.1.3.1 - Seleção de materiais adequados ao projeto.....	4
2.1.3.2 – Proteção Catódica.....	4
2.1.3.3 – Proteção anódica.....	6
2.1.3.4 – Inibidores de Corrosão.....	6
2.1.4 – Métodos de Avaliação da Atividade Anticorrosiva.....	9
2.1.4.1 – Potencial de Corrosão.....	9
2.1.4.2 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	10
2.1.4.3 – Método de Resistência a Polarização Linear (RPL).....	12
2.1.4.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	14
2.2 – Fenômenos de Adsorção.....	15
2.3 – Modelagem Molecular.....	16
2.2 – Tioureias como inibidores de corrosão.....	17
2.3 – Síntese das Tioureias Benzil e Fenetil-substituídas.....	18
2.3.1 - Síntese das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias.....	19
2.3.2-Síntese das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias .....	23
3 – OBJETIVO GERAL.....	25
3.1 – Objetivos específicos.....	25
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 – Equipamentos.....	26
4.2 – Solventes e reagentes.....	26
4.3 – Sínteses.....	26
4.3.1 – Síntese das Tioureias.....	26
4.3.1.2 – Síntese das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureias.....	26
4.3.1.3 – Síntese das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureias.....	28
4.4 – Ensaio Eletroquímicos.....	29
4.4.1 – Preparo de Soluções.....	30

4.4.2 - Ensaio de Polarização Potenciodinâmica.....	30
4.4.3 - Ensaio de Impedância Eletroquímica.....	30
4.4.4 - Ensaio de Resistência de Polarização Linear.....	30
4.5 – Estudos dos fenômenos de adsorção.....	31
4.6 – Modelagem Molecular.....	31
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1 – Síntese e caracterização estrutural das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureas.....	32
5.2 – Síntese e caracterização das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureas.....	36
5.3 – Ensaio Eletroquímico.....	40
5.3.1 – Polarização Potenciodinâmica.....	40
5.3.1.1- Polarização Potenciodinâmica das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureas.....	40
5.3.1.2- Polarização Potenciodinâmica das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureas.....	43
5.3.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	45
5.3.2.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureas.....	45
5.3.2.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureas.....	50
5.3.3 – Resistência a Polarização Linear.....	53
5.3.3.1 - Resistência a Polarização Linear das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -benzil-tioureas.....	53
5.3.3.2 - Resistência a Polarização Linear das <i>N</i> -( <i>p</i> -X-fenil)- <i>N'</i> -fenetil-tioureas.....	56
5.4 – Fenômenos de adsorção das benzil-tioureas e fenetil-tioureas.....	58
5.5 – Resultados dos cálculos de modelagem molecular.....	60
6 – CONCLUSÕES.....	63
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64
8 – ANEXO.....	71

## RESUMO

Nesse trabalho de dissertação foram sintetizadas seis tioureias assimétricas, derivadas da benzilamina e fenetilamina. A obtenção ocorreu através da reação dos isotiocianatos de fenila *p*-substituídos na presença da benzilamina e fenetilamina em tolueno como solvente através de irradiação em banho de ultrassom, sendo o primeiro relato na literatura dessa metodologia para tais moléculas. Os compostos foram obtidos em alto grau de pureza, sendo necessária apenas uma recristalização em hexano/diclorometano. Os rendimentos foram muitos satisfatórios, variando de 89 – 98%. Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e Infravermelho.

Os compostos sintetizados foram avaliados através das técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Resistência a Polarização Linear quanto à ação como inibidores de corrosão frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>.

A Modelagem Molecular foi utilizada para melhor visualização das estruturas das tioureias e correlacionar os parâmetros teóricos como a energia dos orbitais de fronteiras simétricos, carga de Mulliken no átomo de enxofre e momento dipolar com os resultados experimentais da eficiência anticorrosiva.

De forma geral, todos apresentaram eficiência de inibição à corrosão com características de inibidores mistos com tendência anódica, porém os compostos com substituinte nitro apresentaram menor eficiência, fato esse que pode estar relacionado ao seu poder retirador de elétrons, que conseqüentemente, diminui a densidade eletrônica no possível centro de adsorção química, o enxofre.

Porém, os compostos que não apresentaram substituintes e os que contêm grupo doador de elétrons (OCH<sub>3</sub>) se destacaram como inibidores, dando destaque a *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-feniltiourea, que apresentou eficiência de 95% de inibição da corrosão, pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Assim, as tioureias assimétricas benzil e fenetil-substituídas, especialmente metóxi-fenil substituídas, podem ser consideradas como promissores agentes inibidores da corrosão para o aço-carbono em meio ácido.

**Palavras-chave:** Tiourea, Inibidores Orgânicos de Corrosão, Modelagem Molecular, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Resistência de Polarização Linear.

## ABSTRACT

In this work six asymmetric thiourea, derived from benzylamine and phenethylamine, were synthesized by reaction of *p*-substituted phenyl isothiocyanates in the presence of benzylamine and phenethylamine in toluene as solvent by irradiation in ultrasonic bath, featuring the first report in the literature of the adoption of this method for such molecules. The compounds were obtained in high purity, requiring only one recrystallization from hexane/dichloromethane. Yields were very satisfactory, ranging from 89 to 98%. The compounds were characterized by spectroscopic techniques such as  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance and IR.

The synthesized compounds were evaluated by electrochemical potentiodynamic polarization techniques, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarization Resistance as inhibitors to the corrosion AISI 1020 carbon steel in 1M HCl media.

Molecular modeling was used for better visualization of the thiourea structures and to correlate theoretical parameters such as the energy of the symmetrical frontier orbital, Mulliken charge on the sulfur atom and dipole moment with the experimental results for corrosion efficiency.

In general, all compounds showed corrosion inhibition efficiency with characteristics of mixed inhibitors with anodic trend, however compounds with nitro substituent showed less efficiency, a fact that may be related to their electrons withdrawing potential, which consequently decreases the electron density at the possible center of chemical adsorption, the sulfur atom. However, compounds which showed no substituent and those that contain electron donating group ( $\text{OCH}_3$ ) stood out as inhibitors, highlighting *N*- (*p*-methoxyphenyl) -*N'*-phenethylthiourea, which showed 95% efficiency corrosion inhibition, from Electrochemical Impedance spectroscopy.

Thus, the asymmetric thiourea benzyl and phenethyl-substituted, especially methoxy-substituted phenyl, can be considered as promising corrosion inhibitors for carbon steel in acid.

**Keywords:** Thiourea, Organic Corrosion Inhibitors, Molecular Modeling, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Linear Polarization Resistance.



## 1-INTRODUÇÃO

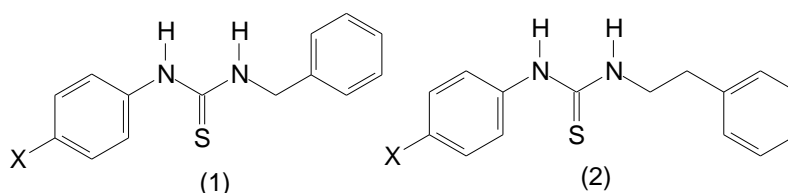
A corrosão, sem dúvida, é um dos maiores problemas enfrentados na indústria petrolífera desde a exploração até o refino. O desgaste de máquinas e equipamentos, decorrentes do processo corrosivo, acarreta um grande impacto seja em termos econômicos, operacionais e de segurança (SANTOS, 2008).

Uma das técnicas mais utilizadas na indústria é a utilização de inibidores de corrosão, que podem ser orgânicos e inorgânicos.

Os inibidores orgânicos mais eficientes são os que apresentam átomos de O, N e S, em suas estruturas, pois têm pares de elétrons livres que podem ser coordenados aos orbitais *d* do metal. A maior eficiência é observada quando o composto apresenta simultaneamente átomos de N e S. Além disso, a capacidade de inibição é reforçada pela interação dos orbitais  $\pi$  presentes na molécula do inibidor e os orbitais *d* do metal (TORRES, et al., 2014).

A eficácia dos inibidores orgânicos depende essencialmente de sua capacidade de ser adsorvido na superfície metálica. A adsorção destes compostos é influenciada pela estrutura eletrônica da molécula inibidora, fatores estéricos, aromaticidade e densidade eletrônica no sítio doador (SHUKLA & QURAIISHI, 2009).

Dentre vários compostos que contêm N e S, a tioureia e seus derivados tem sido estudada a mais de quatro décadas (TORRES, et al., 2014), e desde então é considerada um bom inibidor de corrosão, principalmente em meio ácido (LI, et al., 2012). Sendo assim, no presente trabalho foram sintetizadas tioureias assimétricas derivadas da benzilamina e fenetilamina e isotiocianatos *p*-fenil-substituídos. Na Figura 1 é possível observar a estrutura química da *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureia e da *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureia.



**Figura 1:** Estrutura molecular da *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureia (1) e *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureia (2).

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – Corrosão**

#### **2.1.1 – Relatos Históricos**

A palavra corrosão é tão antiga quanto a terra, vulgarmente chamada de ferrugem, é um fenômeno indesejável que destrói o brilho e a beleza dos objetos, e também diminui a vida útil dos materiais (AHMAD, 2006).

Assim como nos dias de hoje, o homem sempre buscou alternativas para aumentar a vida útil dos metais; existem dois relatos no Velho Testamento onde Noé utilizava betume para calafetar e, assim, proteger sua arca. Adicionalmente, romanos limpavam os armamentos constantemente e impregnavam-nos com óleos vegetais e betuminosos para protegê-los da corrosão atmosférica (JAMBO e FOFANO, 2009).

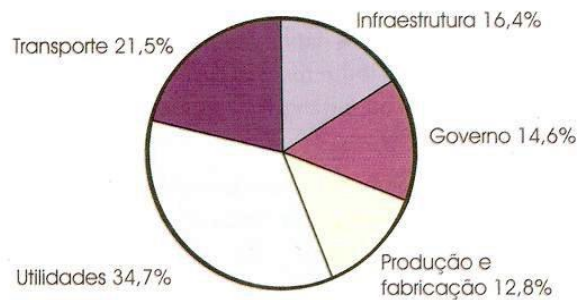
Mesmo existindo registros históricos da observação da corrosão por vários escritores, filósofos e cientistas, houve pouca curiosidade sobre as causas do mecanismo da corrosão, até que um artigo pioneiro foi publicado por Robert Boyle que tinha como título “*Mechanical Origin of Corrosiveness*”, no ano de 1675. As contribuições mais importantes foram mais tarde feitas por Michael Faraday, que estabeleceu uma relação entre atividade química e corrente elétrica (AHMAD, 2006).

O impulso para promover o desenvolvimento e a pesquisa sobre o fenômeno corrosivo foi dado pela “*British Association for the Advancement of Science*” que começou a financiar testes com peças ferrosas sob atmosferas úmidas e salinas no ano de 1837. De fato, o maior problema da corrosão diz respeito ao fator monetário. O valor gasto anualmente com a reposição de peças que foram corroídas é exorbitante.

Em 2011, o custo com corrosão no Brasil representou um valor de 80,5 bilhões de dólares (MACEDO, 2011).

#### **2.1.2 – Aspectos econômicos**

Existem três principais motivos para a que ocorra o estudo da corrosão: economia, segurança e conservação. Os resultados mais desastrosos se encontram nas falhas prematuras de pontes ou estruturas devido à corrosão, resultando assim em acidentes que causam ferimentos ou até mesmo mortes (SCHWEITZER, 2010). A Figura 2 mostra os custos diretos com corrosão nos EUA.



**Figura 2:** Custos da corrosão por setor industrial nos Estados Unidos (adaptado de JAMBO & FÓFANO, 2009).

Os setores citados acima compreendem as seguintes estruturas:

- Infraestrutura: Pontes, oleodutos, portos, tanques de estocagem de produtos perigosos, ferrovias e aeroportos;
- Utilidades: tubulações de gás natural, tratamento e distribuição de água, plantas de produção de energia e telecomunicações;
- Transporte: automóveis, aeronaves, navios, motores, trens entre outros meios de transporte;
- Produção industrial: produção e exploração de petróleo, mineração, indústria de alimentos, farmácia, polpa e papel, agrícola, equipamentos eletrônicos e demais produtos industrializados de utilidade doméstica;
- Governo: equipamentos militares e armazenamento de material nuclear.

Como exemplos de perdas indiretas estão às paralisações acidentais para substituição de tubos corroídos; perda do produto, como perda de óleo, água, gás, soluções, através das tubulações corroídas; perda de eficiência como, por exemplo, produtos de corrosão em trocadores de calor; incrustações nas superfícies de aquecimento das caldeiras, ocasionando assim, um maior consumo de combustível; entupimento ou perda de carga em tubulações de água, gerando um maior custo com bombeamento devido à deposição de produtos de corrosão; contaminação de produtos causada pelos resíduos de corrosão (GENTIL, 2012).

### 2.1.3 – Métodos de controle da corrosão

A proteção da corrosão refere-se a uma situação onde todas as variáveis de um sistema corrosivo devem ser avaliadas, e a modificação da superfície metálica ou do meio pode levar a proteção desse material. Essa proteção pode ser obtida de diversas formas, como seleção adequada do metal, proteções catódicas e anódicas e utilização de inibidores de corrosão.

### 2.1.3.1 - Seleção de materiais adequados ao projeto

Na construção civil ou em qualquer seguimento que utilize metais é necessário cuidado na escolha do material, pois o meio de trabalho influencia diretamente na durabilidade do metal, sendo esse o primeiro passo para que um projeto não tenha problemas com corrosão. Mas, nem sempre se pode escolher o mais adequado, devido ao alto custo, dessa forma, é escolhido um material secundário, que por sua vez será mais vulnerável a sofrer processos corrosivos, necessitando de medidas que possam proteger esse material, de forma que aumente sua vida útil (JAMBO & FÓFANO, 2009).

### 2.1.3.2 – Proteção Catódica

Esse método de proteção consiste em: (1) aplicar uma corrente impressa; e (2) utilização de um anodo de sacrifício.

O princípio da proteção catódica pode ser bem aplicado a aço carbono a partir do estudo do diagrama de Pourbaix do ferro em água, onde é plotado  $E$  (potencial) vs pH mostrado na Figura 3, onde pode ser observado regiões de imunidade (1), corrosão (2) e passivação (3) (SASTRI et al, 2007).

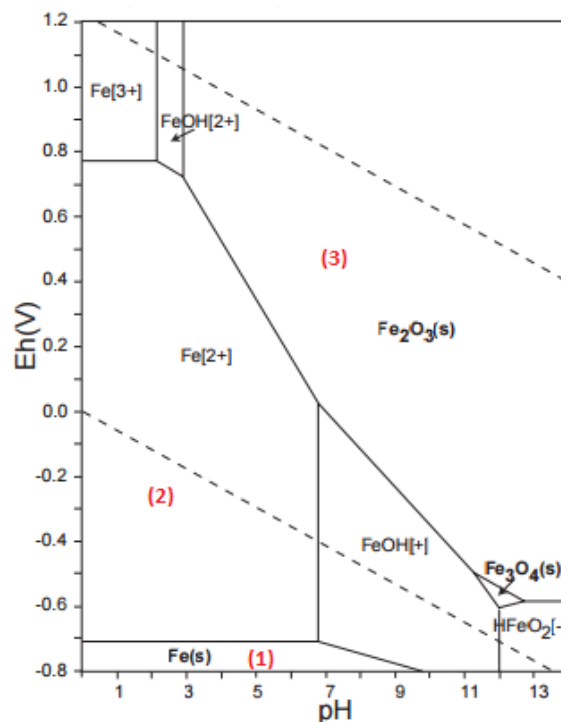
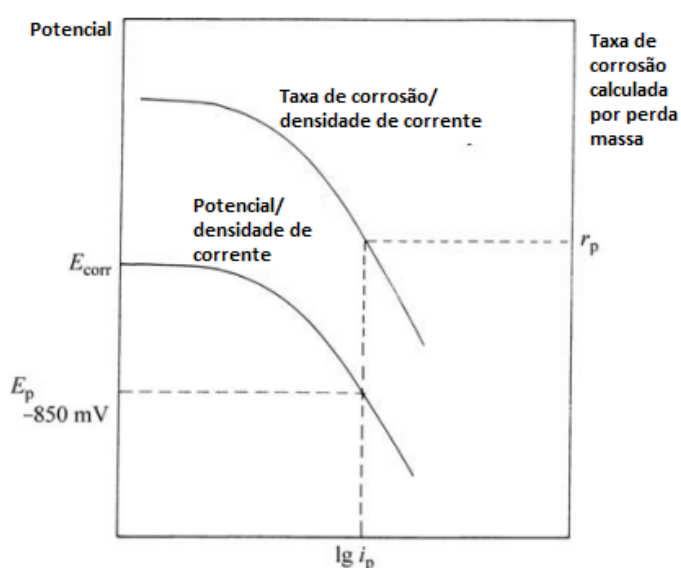


Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o ferro em água. (Adaptado TAKENO, 2005).

Em potenciais mais negativos haverá aumento das reações catódicas e diminuição das reações anódicas levando o ferro à imunidade. Quando se aplica potenciais positivos o sistema é perturbado, levando o ferro a passivação, diminuindo a taxa de reação.

A Figura 4 mostra um exemplo prático da aplicação de potencial catódico em aço carbono imerso em água do mar que faz com que a taxa de corrosão diminua, onde temos a taxa de corrosão máxima permitida ( $r_p$ ), densidade de corrente de corrosão ( $i_p$ ) e potencial de proteção ( $E_p$ ). Nesse caso específico, a faixa de potencial de proteção está de -800 até -900 mV (SASTRI et al, 2007).



**Figura 4:** Diagrama que mostra a variação do potencial catódico com densidade de corrente para o aço em água do mar, e correlação da taxa de corrosão medida por perda de massa (Adaptado de SASTRI et al, 2007).

Este método de combate a corrosão pode apresentar algumas vantagens e desvantagens, entre as vantagens estão: saída ajustável, disponibilidade de grande corrente, aplicável em estruturas “nuas” ou mal revestidas, aplicável em estruturas não isoladas. Entre as desvantagens destaca-se a necessidade de potência constante, realização frequente de inspeções e manutenções, possíveis interferências catódicas e necessidade de técnicos experientes (SASTRI et al, 2007).

O sistema do anodo de sacrifício nada mais é que uma célula galvânica em que o anodo é feito de um material mais ativo que a estrutura que se deseja proteger.

No caso do aço, magnésio e zinco são anodos comumente utilizados em operações subterrâneas e zinco e alumínio em operações em água do mar. Algumas vantagens da

utilização de anodos de sacrifício é que não se necessita de corrente externa, baixa manutenção, fácil instalação, pequena interferência catódica e inspeções menos frequentes que a técnica anterior (SASTRI et al, 2007).

Em grandes navios, por exemplo, onde não se podem utilizar materiais nobres e caros utiliza-se o aço, que é atacado pela água do mar. Também não é possível utilizar inibidores de corrosão em toda água do mar, a pintura (efeito barreira) pode ser prejudicada pela ação de choques mecânicos e envelhecimento. Como solução para todos esses inconvenientes é utilizada a proteção catódica, que é um processo eletroquímico que por meio de polarização leva o metal a imunidade (JAMBO & FÓFANO, 2009).

### **2.1.3.3 – Proteção anódica**

Na discussão do diagrama de Pourbaix ( $E$  vs  $pH$ ) pode-se ter uma previsão termodinâmica das reações para o ferro em água, onde é possível notar que a aplicação de altos potenciais positivos pode levar o metal a regiões de passivação, reduzindo a taxa de corrosão. Mas, para que a taxa de corrosão seja reduzida o filme passivante deve ser isolante e resistir a falhas mecânicas, para isso o potencial de passivação deve ser mantido, pois um desvio resultaria em corrosão severa do metal (SASTRI et al, 2007).

A proteção anódica é muito utilizada para Fe, Ni, Al, Ti, Mo, Zr, Hf, e Nb e suas ligas. Os ambientes utilizados podem variar de altamente ácidos a altamente alcalinos, algumas vantagens dessa técnica é o baixo custo de operação e condições controladas. A falha na alimentação elétrica pode ser prejudicial e a inaplicabilidade a líquidos orgânicos é uma desvantagem óbvia (SASTRI et al, 2007).

### **2.1.3.4 – Inibidores de Corrosão**

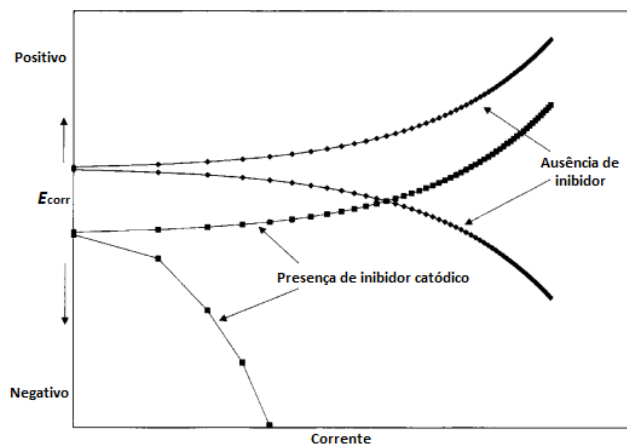
Inibidor de corrosão é uma substância química que, quando adicionada a um ambiente corrosivo, resulta na diminuição da taxa de corrosão a níveis aceitáveis. São usados geralmente em baixas concentrações, e um inibidor não deve apenas inibir a corrosão, mas também deve ser “amigo” do meio ambiente, no sentido de não causar complicações a sua natureza (SASTRI et al, 2007).

Um inibidor pode funcionar de duas maneiras, modificando o meio onde foi adicionado, levando o mesmo a ser menos corrosivo, e em outros casos, pode atuar na superfície do metal. Assim, com base nesses dois modos de interação, os inibidores podem ser divididos em duas grandes classes, os “modificadores do meio” e os “adsorção” (SASTRI et al, 2007).

O inibidor que atua modificando o meio simplesmente interage com a substância agressiva do meio, reduzindo seu poder de ataque ao metal. Um exemplo são os sequestrantes de oxigênio em meio básico ou neutro, como a hidrazina. Também existem os biocidas, que são utilizados para inibir corrosão microbiológica (SASTRI et al, 2007).

No caso do inibidor que se adsorve a superfície do metal sua atuação pode ser dividida em duas etapas: o transporte do inibidor até a superfície do metal e a interação metal/superfície. Mas, nesse contexto o mais importante é a interação metal/superfície, e dependendo de qual reação o inibidor vai suprimir ele poderá ser classificado nas seguintes classes: inibidores catódicos, anódicos ou mistos (inibindo reações anódicas e catódicas) (SASTRI et al, 2007).

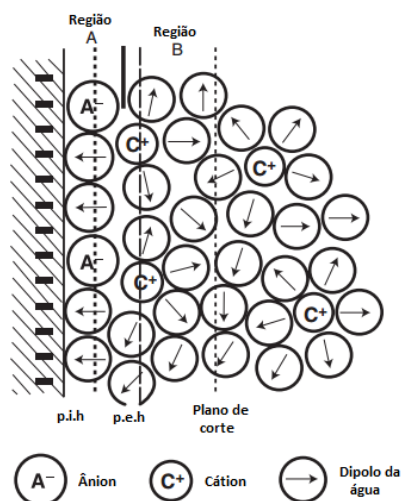
Os inibidores catódicos inibem reações de evolução de hidrogênio em meio ácido, e redução de oxigênio em meio neutro ou alcalino. Um exemplo da atuação de um inibidor catódico pode ser observado na Figura 5, onde foi feita a polarização tanto em áreas anódicas quanto catódicas em torno do potencial de corrosão, na ausência e presença de inibidor, e é facilmente visualizado o decréscimo da corrente no ramo catódico da curva de polarização, mostrando que o inibidor inibiu apenas reações catódicas.



**Figura 5:** Curva de polarização em presença de inibidor catódico (Adaptado de (SASTRI et al, 2007)).

Os inibidores anódicos são mais eficientes em pH na faixa de 6,5 – 10,5. Em geral, os oxianions como os cromatos, molibidatos são muito efetivos como inibidores anódicos. Esses oxianions são basicamente para reparar os defeitos do filme passivo de oxido de ferro na superfície do metal. Por fim, os inibidores do tipo misto são geralmente representados por compostos orgânicos (SASTRI et al, 2007).

Frente à discussão de inibidores corrosão que se adsorvem na superfície do metal, é importante destacar a dupla camada elétrica, que consiste em planos de Helmholtz interiores (p.i.h) e exteriores (p.e.h), e a distribuição de ânions, cátions e dipolos da água estabelecidos entre o metal e o meio. O esquema da dupla camada elétrica pode ser observado na Figura 6.



**Figura 6:** Esquema da dupla camada elétrica (Adaptado de SASTRI et al, 2007).

Quando um inibidor de corrosão é adicionado ao meio, a estrutura da dupla camada elétrica sofre alteração, pois com a adsorção do inibidor as moléculas de água (quando em meio aquoso) são deslocadas da superfície metálica. A adsorção de um inibidor pode ser determinada pelo potencial eletrocinético ou por determinação da capacitância antes e depois da adsorção do inibidor, considerando o sistema como um capacitor de placas paralelas. Para que a adsorção do inibidor seja efetiva, as forças de interação inibidor/metal devem ser maiores que as forças de interação eletrólito/metal (SASTRI et al, 2007).

As adsorções envolvidas podem ser químicas ou físicas. Inibidores que apresentam fisissorção podem ser desorvidos com facilidade, ao passo que a quimissorção caracteriza uma interação mais efetiva que dificilmente apresentará desorção. Essas adsorções podem ser melhores interpretadas com a utilização de uma isoterma de adsorção específica para cada caso, mas esse tópico será discutido posteriormente (SASTRI et al, 2007).



## 2.1.4 – Métodos de Avaliação da Atividade Anticorrosiva

Atualmente existem diversas técnicas que se mostram eficientes para caracterizar a atividade anticorrosiva, e para o estudo do mecanismo do processo anticorrosivo. Dentre as várias técnicas, destacam-se as técnicas eletroquímicas como a Polarização Potenciodinâmica, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Resistência de Polarização Linear.

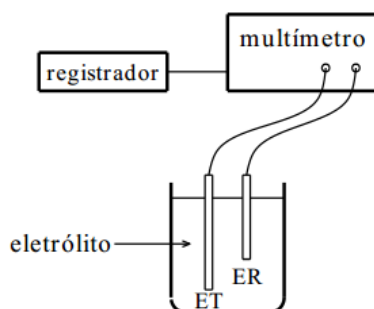
### 2.1.4.1 – Potencial de Corrosão

Quando um metal é mergulhado numa solução eletrolítica inicia-se de forma rápida uma troca de íons metálicos entre a fase aquosa e a fase metálica. A velocidade de troca não é a mesma em ambas as direções. Sendo assim, irá predominar a direção que diminua a energia livre do sistema.

A solução vai sendo carregada positivamente à medida que íons metálicos são dissolvidos para o meio, e a superfície metálica fica cada vez mais negativa, devido ao excesso de elétrons deixados no metal. Com isso, cria-se então uma diferença de potencial na interface metal-solução. O valor desse potencial dependerá do metal e do eletrólito ao qual ele está submerso (ALBERTI, 2004).

Em técnicas experimentais, o potencial de um eletrodo não pode ser medido diretamente em termos absolutos. No entanto, pode ser medida a diferença de potencial entre dois eletrodos, o eletrodo de referência ( $E_R$ ) e o eletrodo de trabalho ( $E_T$ ) (ALBERTI, 2004). Os mais importantes eletrodos de referência utilizados nas medições eletroquímicas são os eletrodos de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre, pois apresentam um potencial estável (WOLYNEC, 2003).

Para fazer a medida deste potencial com relação a um eletrodo de referência, é necessário utilizar um multímetro de alta impedância acoplado a um registrador, como pode ser observado na Figura 7 (MENNUCCI, 2006).



**Figura 7:** Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. Eletrodo de trabalho ( $E_T$ ), Eletrodo de referência ( $E_R$ ) (WOLYNEC, 2003).

Após a medida do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) diversas informações podem ser extraídas desse valor, dentre elas, a caracterização do tipo de inibidor de corrosão, 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 aumento do  $E_{\text{corr}}$  enquanto os inibidores catódicos promovem uma diminuição do  $E_{\text{corr}}$  (MENNUCCI, 2006).

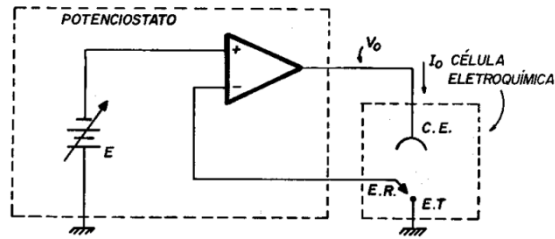
#### **2.1.4.2 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica**

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal apresenta muito interesse tanto prático, quanto teórico, principalmente, quando se faz a investigação em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão. Porém, para se aplicar experimentalmente um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é necessária uma fonte de energia externa, e essa deve ser estável e bem controlada (WOLYNEC, 2003).

O potenciostato se mostra como uma ferramenta eficaz, que além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também possibilita medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador (WOLYNEC, 2003). As curvas de polarização potenciodinâmica são nada menos que representações gráficas da relação entre o potencial e a corrente, de uma interface (CASCUDO, 1997).

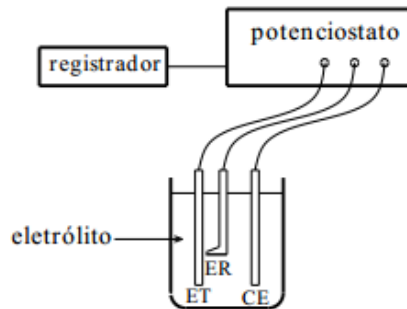
Na Figura 8 é possível observar uma cela eletroquímica composta por três eletrodos, que são: o eletrodo de trabalho ( $E_T$ ), constituído do material cujo comportamento deseja-se conhecer; eletrodo de referência ( $E_R$ ), em relação ao qual irá se medir o potencial do eletrodo de trabalho e o contra eletrodo ( $C_E$ ), geralmente constituído de material quimicamente inerte e condutor, que propicia o fluxo de corrente elétrica no eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar (MATTOS & SILVA, 1983).

Na Figura 8, o tracejado a esquerda, está representando o potenciostato e as devidas ligações com a cela eletroquímica. É possível observar que ele é constituído, basicamente, por dois elementos: uma fonte de tensão variável e um amplificador operacional. O funcionamento do potenciostato é dado da seguinte forma: o operador seleciona a tensão  $E$  que deseja aplicar a cela e o amplificador tem a função de ajustar o potencial do contra-eletrodo a fim de que, o potencial final do eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho seja igual a  $E$  (MATTOS & SILVA, 1983).



**Figura 8:** Potenciostato e célula eletroquímica (MATTOS & SILVA, 1983).

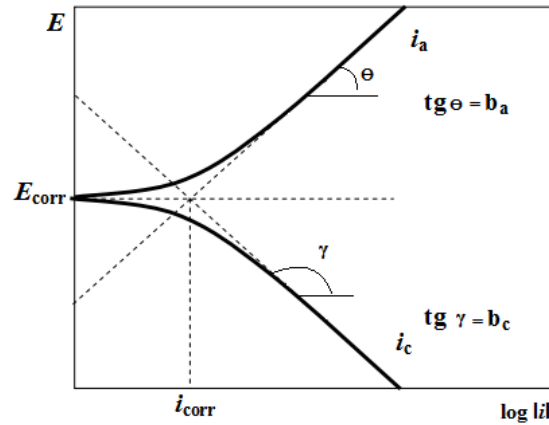
A Figura 9 mostra o arranjo esquemático de um potenciostato para a obtenção das curvas de polarização.



**Figura 9:** Arranjo esquemático de um potenciostato (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização são muito úteis para o estudo da corrosão, principalmente quando se quer avaliar o desempenho de um inibidor. Fornecem, também, outros dados relativos ao mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito, dentre eles os coeficientes anódicos ( $b_a$ ) e catódicos ( $b_c$ ) de Tafel, as densidades de corrente de corrosão  $i_{corr}$ , sendo  $i_a$  a densidade de corrente anódica e  $i_c$  a densidade de corrente catódica (MENNUCCI, 2006).

A equação de Tafel é de natureza logarítmica, assim, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico  $E \times \log |\Delta i|$ , para facilitar a obtenção da  $i_{corr}$ , determinada 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).

Na curva de polarização, é possível observar diversos comportamentos durante as polarizações anódicas e catódicas, tais como, como a densidade de corrente e a resistência a polarização  $R_p$ . O valor de  $R_p$  é dado pela razão entre a variação do potencial ( $\Delta E$ ) e a variação da corrente ( $\Delta I$ ), conforme Equação 1 (SANTOS, 2013).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Equação 1}$$

A densidade de corrente,  $i_{corr}$ , pode ser calculada pela Equação 2.

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

A  $R_p$  é expressa em ohm,  $i_{corr}$  é obtida em  $\mu A/cm^2$ , e  $b_a$  e  $b_c$  (em módulo) são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

Para fins de comparação de desempenho de diferentes inibidores, podem ser observados os valores de densidade de corrente nas polarizações com e sem inibidores de corrosão (GENTIL, 2012).

#### 2.1.4.3 – Método de Polarização Linear (RPL)

Esse método determina a resistência efetiva na interface metal-solução, em frequências baixas, nas quais a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente. A RPL está relacionada com taxa de corrosão generalizada dos metais no potencial de corrosão, ou próximo dele. Ela tem como base a

equação de *Stern & Geary* para determinação da taxa de corrosão. A Equação 4 é obtida pela derivada da equação de Wagner-Traud com relação à  $\Delta E$  (FERREIRA, 2012).

$$\Delta i = i^* \left[ \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) - \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \right] \quad \text{Equação 3}$$

onde  $i^*$  é a densidade de corrente de corrosão,  $b_a$  e  $b_c$  são declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente.  $\Delta E$  é a variação do potencial em torno do potencial de corrosão ( $\Delta E = E - E_{corr}$ ),  $\Delta i$  é a variação entre a densidade corrente anódica e catódica.

Derivando a Equação 3 com relação  $\Delta E$  a obtemos a equação de *Stern & Geary* (WOLYNEC, 2003).

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i^* \left[ \frac{2,303}{b_a} \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{b_a} \right) - \frac{2,303}{b_c} \exp \left( \frac{2,303 \Delta E}{b_c} \right) \right] \quad \text{Equação 4}$$

No potencial de corrosão  $E_{corr}$ , ou seja, para  $\Delta E = 0$ :

$$\left( \frac{d\Delta i}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} = 2,303 i^* \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Ou seja:

$$i^* = \frac{b_a |b_c|}{2,303 (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$$R_p = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad \text{Equação 7}$$

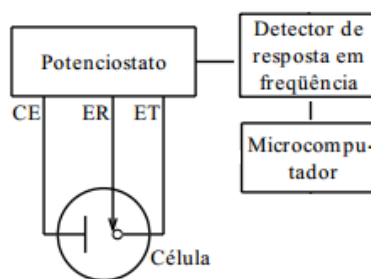
onde  $R_p$  é a resistência de polarização,  $R_p$  é a tangente à curva experimental traçada pelo gráfico  $E$  vs  $\Delta i$  (WOLYNEC, 2003).

O método de polarização linear apresenta uma grande vantagem quando comparada ao método de extrapolação de Tafel, pois não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de  $\Delta E$  (em módulo) até 50 mV, ou menores, são suficientes. Assim, o sistema sofre menos perturbações, envolvendo menores correntes e os problemas com queda ôhmica são menos acentuados.

### 2.1.4.3 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em se aplicar um potencial de eletrodo de corrente alternada, com diferentes valores de frequências. O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens em relação às técnicas que utilizam corrente contínua, dentre elas: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida (WOLYNEC, 2003).

O esquema utilizado para a medida de impedância eletroquímica pode ser observado na Figura 11.

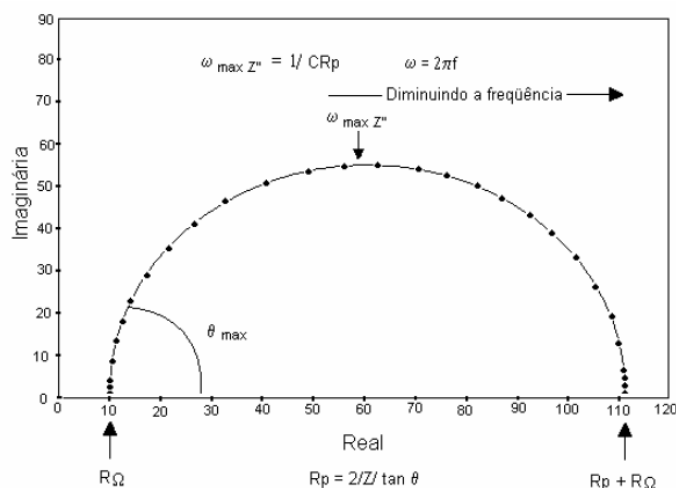


**Figura 11:** Esquema típico para medida de impedância eletroquímica (adaptado de WOLYNEC, 2003).

Como pode ser observado na Figura 11, a corrente alternada com uma dada frequência é programada pelo microprocessador e aplicada no eletrodo de trabalho, através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência e encaminhada para o microprocessador.

Existem várias representações gráficas para dados obtidos através desse método entre elas estão os gráficos de Nyquist.

O diagrama de Nyquist (Figura 12) apresenta o componente imaginário da impedância ( $Z''$ ) contra o componente real da impedância ( $Z'$ ), tendo as frequências ( $\omega$ ) como parâmetros.



**Figura 12:** Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013).

## 2.2 – Fenômenos de Adsorção

A adsorção de um inibidor (adsorbato) a superfície metálica (adsorvente) pode ser descrita através de mecanismos físicos ou químicos. Tal adsorção é comumente definida pelo grau de cobertura ( $\Theta$ ), que é dado pela Equação 8.

$$\Theta = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de sítios ativos ocupados}}{\text{n}^{\circ} \text{ total de sítios ativos na superfície}} \quad \text{Equação 8}$$

O grau de cobertura ( $\Theta$ ) pode ser definido por diversas técnicas, entre elas: variação na resistência de polarização de uma superfície na presença e na ausência de inibidor medido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

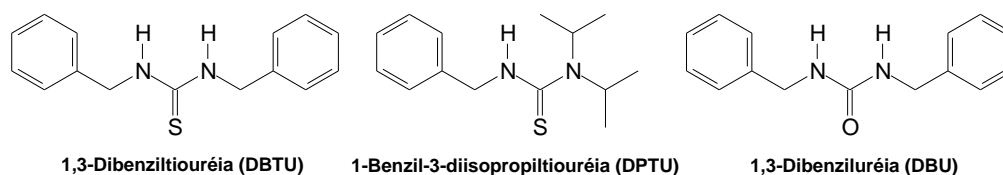
Alguns parâmetros básicos sobre a interação entre um inibidor e a superfície metálica podem ser fornecidos pela isoterma de adsorção que, por exemplo, podem ser a isoterma de Frumkin, Langmuir, Temkin, Freundlich, Bockris-Swinkels e Flory-Huggins, dependendo da característica de cada inibidor (LI, et al., 2010).

### 2.3 – Modelagem Molecular

A modelagem molecular tem sido extensivamente utilizada na predição e correlação da eficiência de inibição com a estrutura molecular do inibidor (TORRES, et al 2014).

Com o auxílio desta técnica tem sido estudados vários parâmetros físico-químicos como a energia do orbital de fronteira ocupado de mais alta energia ( $E_{LUMO}$ ), energia do orbital de fronteira desocupado de mais baixa energia ( $E_{HOMO}$ ), a diferença de energia entre esses orbitais ( $\Delta E_{LUMO - HOMO}$ ), momento de dipolo ( $\mu$ ) e carga de Mulliken nos átomos envolvidos na interação com o metal (CM).

Torres & Colaboradores, 2014, descreveram um estudo teórico de três tioureias (DBTU, DPTU e DBU) que podem ser vistas na Figura 13, na qual foi evidenciado que a modelagem molecular é uma eficiente ferramenta para obtenção de parâmetros físico-químicos que podem auxiliar na previsão do comportamento dessas moléculas como inibidores de corrosão. Na Tabela 1 é possível observar a correlação entre os dados experimentais e teóricos.



**Figura 13:** Estrutura das tioureias estudadas por TORRES et al., 2014.

**Tabela 1:** Correlação teórico-experimental (Adaptado de Torres, et al., 2014)

Tiouréia	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (Debye)	Eficiência (%) <sup>a</sup>
DBTU	-5,606	-0,680	4,926	5,242	96
DPTU	-5,578	-0,979	4,599	4,212	97
DBU	-6,624	-0,447	6,177	3,464	65

<sup>a</sup>Eficiência obtida pela técnica de Impedância Eletroquímica na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



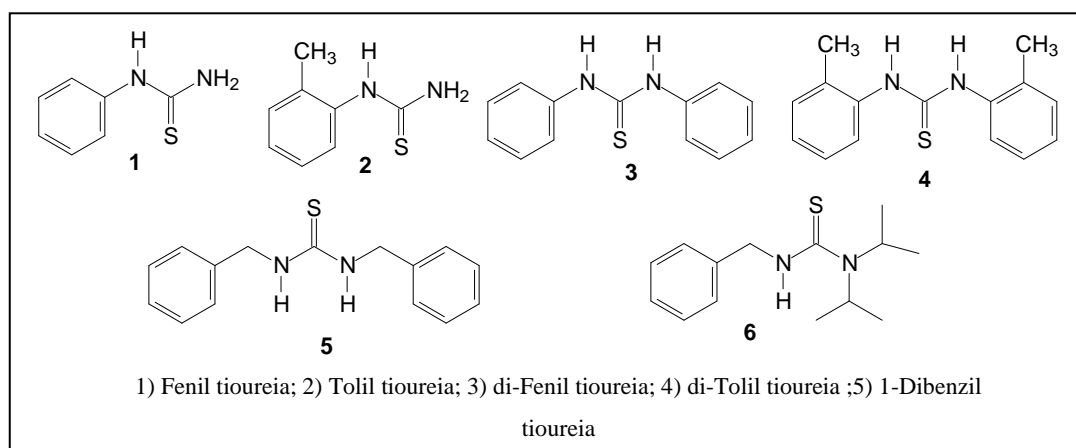
Na Tabela 1 é possível observar a correlação entre a ( $\Delta E_{\text{LUMO}} - \text{HOMO}$ ) e a eficiência de inibição, onde os inibidores mais eficientes apresentaram menores valores de  $\Delta E$ , e também, quanto maior o momento dipolar da molécula maior a eficiência de inibição da corrosão.

## 2.2 – Tioureias como inibidores de corrosão

Gentil (2012) mostra alguns exemplos de inibidores orgânicos que formam “películas” por adsorção, e exemplifica, dizendo que elas podem ser formadas por coloides, sabões de metais pesados e compostos que contenham átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre em sua estrutura. Dentre esses inibidores são citados os aldeídos, aminas e compostos heterocíclicos nitrogenados, como ureias e tioureias substituídas.

Considerando esses compostos, a tiouréia se destaca como inibidor de corrosão em meio ácido há mais de 50 anos, devido a sua estrutura rica em heteroátomos e sua boa eficiência de inibição (CAVALLARO, et al., 1963).

Dentre os inúmeros estudos presentes na literatura, foram destacadas algumas tioureias que tem estruturas moleculares com características similares às que foram estudadas nesse trabalho e, na Figura 14 é possível observar um conjunto de tioureias com atividades anticorrosivas comprovadas.



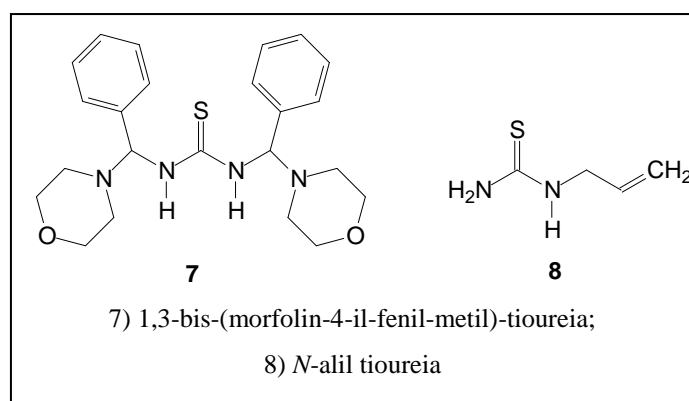
**Figura 14:** Estruturas de tioureias que apresentam boa eficiência de inibição da corrosão (adaptado de QURAIISHI, et al., 2002; TORRES, et al., 2014).

Os compostos **1**, **2**, **3**, **4** estudados por Quraishi e colaboradores, 2002, se mostraram muito eficientes como inibidores de corrosão em meio ácido, apresentando

aproximadamente 95% de inibição com a utilização do composto **4**, pela técnica de polarização potenciodinâmica.

Torres e Colaboradores, 2014, relataram os compostos **5** e **6** como eficientes inibidores de corrosão, mostrando que suas eficiências de inibição podem chegar a 96 e 97%, respectivamente, pela técnica de impedância eletroquímica.

Na Figura 15 são mostradas outras duas tioureias que também foram estudadas recentemente como inibidores de corrosão, as quais apresentaram altas eficiências de inibição.



**Figura 15:** Estruturas de tioureias estudadas como inibidores de corrosão (adaptado de KARTHIK, et al., 2014; LI, et al., 2012)

Karthik e colaboradores, 2014, estudaram o composto **7** como inibidor de corrosão e relataram sua eficiência de 91% de inibição em meio de 10% de HCl.

Li e colaboradores, 2012, apresentaram a o composto **8** como um eficiente inibidor da corrosão em meio de ácido fosfórico, apresentando eficiência de 96%, pela técnica de impedância eletroquímica.

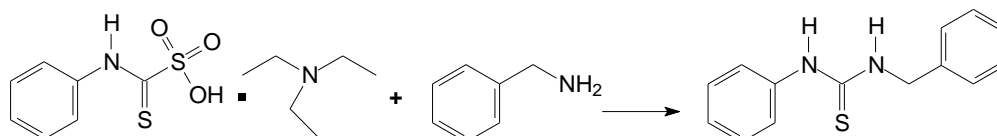
Assim, de acordo com os resultados apresentados acima, foi possível constatar que tanto as tioureias alifáticas quanto as aromáticas são, de fato, ótimos inibidores da corrosão em meio ácido, pois apresentaram alta eficiência de inibição da corrosão através de diferentes técnicas de avaliação.

### 2.3 – Síntese das Tioureias Benzil e Fenetil-substituídas

As tioureias benzil e fenetil substituídas foram as moléculas alvo deste trabalho de Dissertação. Assim, os principais métodos de preparação dessas tioureias serão apresentados a seguir.

### 2.3.1 - Síntese das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas

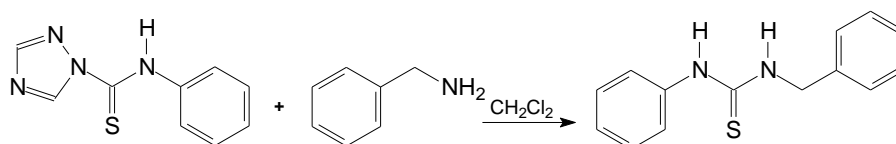
A síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia foi descrita na literatura por Dalton et al. desde 1976, onde a mistura reacional é composta por um sal formado a partir da trietilamina e 1-fenilamina-1-tioxi-ácido metanossulfônico reagindo, assim, com a benzilamina obtendo a *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia como produto da reação, como pode ser observado na Figura 16.



**Figura 16:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (Adaptado de DALTON et al., 1976).

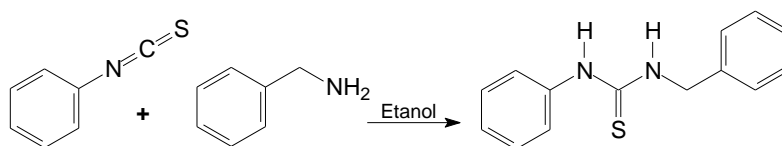
Ademais, os autores descreveram a formação da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia através da reação entre o isotiocianato de fenila e benzilamina, na presença de um sal de ácido sulfuroso e trietilamina.

Em 1978, Larsen et al. descreveram uma metodologia onde a mistura, em diclorometano, de 1-(feniltiocarbomil)-1,2,4-triazol e benzilamina foi submetida a agitação por uma noite, após isso levada a -20 °C, e assim pode ser observada a formação de cristais incolores da tioureia (Figura 17).



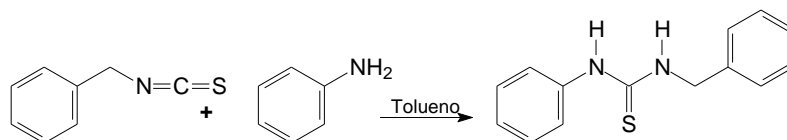
**Figura 17:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia. (Adaptado de LARSEN et al., 1978).

Debroy et al., em 1984, descreveram a síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia a partir do isotiocianato de fenila e benzilamina, a reação foi realizada sob agitação a temperatura ambiente utilizando etanol como solvente (Figura 18).



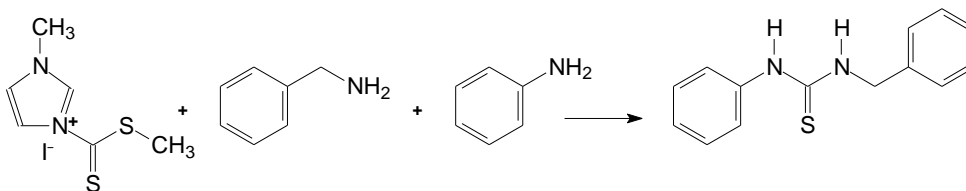
**Figura 18:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia. (Adaptado de DEBROY et al., 1984).

Johnson & Pavia (1988) apresentaram uma metodologia de síntese onde o isotiocianato de benzila. O tolueno foi evaporado à pressão reduzida e o produto obtido recristalizado em solvente apropriado. A reação para a obtenção da tioureia pode ser observado na Figura 19:



**Figura 19:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia à partir do isotiocianato de benzila (Adaptado de Johnson & Pavia, 1988).

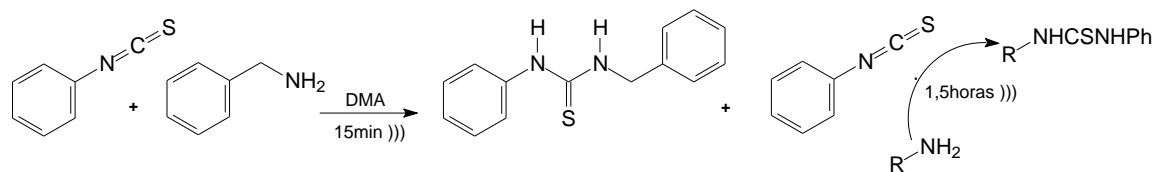
Mohanta et al. (2000) descreveram a síntese de tioureia a partir sal do 1-(metil-ditiocarbonil)imidazol com anilina em condições equimolares, sob refluxo por 1,5 horas em presença de etanol. A reação foi acompanhada por CCD (Cromatografia em Camada Delgada) seguida pela adição de benzilamina, também em condição equimolar, mantida em refluxo por mais 2,5 horas, quando o *N*-fenilditio-carbamato foi totalmente consumido foi obtida a *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia, como observado na Figura 20:



**Figura 20:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia à partir do 1-(metil-ditiocarbonil)imidazol (Adaptado Mohanta et al. 2000).

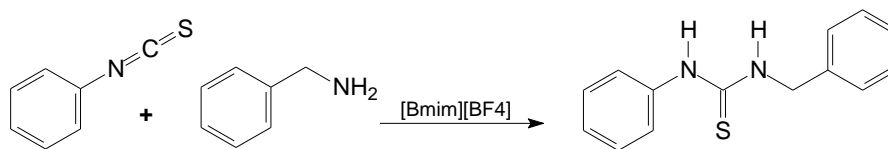
Em 2004, foi descrita uma metodologia de síntese que se aproxima da utilizada nesse trabalho de dissertação, onde Peng & colaboradores realizam a síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia a partir da mistura de reação composta por isotiocianato de fenila, em excesso, e benzilamina, na presença de *N,N'*-dimetilacetamida submetida a irradiação de ultrassom por 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, foi adicionada uma “resina sequestrante”, cuja estrutura possui vários grupos amino, e a mistura foi submetida novamente a banho de ultrassom durante 1,5 horas, para que o isotiocianato residual fosse sequestrado. Após todo isotiocianato removido pela resina, a suspensão foi

filtrada. O solvente foi removido à pressão reduzida e o produto obtido recristalizado com o solvente adequado. O esquema utilizado para essa síntese é ilustrado na Figura 21.



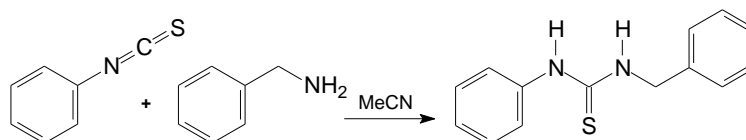
**Figura 21:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia à partir do isotiociano de benzila, onde R corresponde a estrutura da resina (Adaptado de Peng et al. 2004).

Em 2005, Le et al., descreveram a formação da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia a partir da reação do isotiocianato de fenila e benzilamina na presença do líquido iônico [Bmim][BF<sub>4</sub>], sendo que a mistura de reação foi agitada por 25 minutos a temperatura ambiente. O produto foi extraído com éter, evaporado e recristalizado. O esquema da reação pode ser observado na Figura 22.



**Figura 22:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (Adaptado de LE et al., 2005).

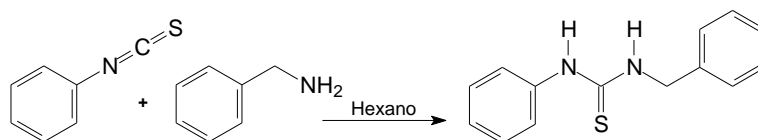
Inamoto et al., 2008, sintetizaram a *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia a partir da reação do isotiocianato de fenila com benzilamina, em presença de acetonitrila, a mistura de reação foi levada a agitação por 2 horas a temperatura ambiente, após isso o solvente foi evaporado a pressão reduzida e o precipitado lavado com água, etanol, hexano e recristalizado em hexano/acetona. O esquema da reação pode ser observado na Figura 23.



**Figura 23:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (Adaptado de Inamoto et al. 2008).

Inamoto et al., 2008, também sintetizaram a *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-benzil-tioureia através da reação da benzilamina e o 4-metoxi-fenil-isotiocianato, em 1 hora de refluxo em acetonitrila.

Samuelsson et al., 2011, descreveram uma metodologia de síntese onde o isotiocianato de fenila reage com a benzilamina utilizando hexano como solvente. Após uma hora de agitação a temperatura ambiente o produto obtido foi filtrado e lavado com hexano (Figura 24).



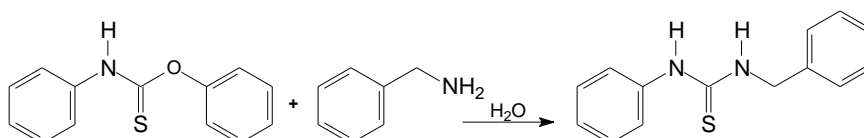
**Figura 24:** Esquema de síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (Adaptado de Samuelsson et al., 2011).

Aguiar et al., 2011, relataram a síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia e da *N*-(*p*-metóxi-fenil)-*N'*-benzil-tioureia a partir da reação da anilina e *p*-metóxi-anilina, respectivamente, e o extrato orgânico da semente do *Carica papaya* (que contém isotiocianato de benzila) por 14 horas de refluxo em hexano como solvente. Ainda nesse mesmo trabalho, o grupo relatou a síntese da *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-benzil-tioureia, à partir da *p*-nitro-anilina e o extrato orgânico da semente do *C. papaya*, em presença de *t*-butanol em 16 horas de refluxo.

Em 2011, Thanigaimalai et al. sintetizaram a *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia a partir do isotiocianato de fenila e benzilamina, a mistura reacional foi submetida à agitação por 4 horas em temperatura ambiente na presença de acetonitrila.

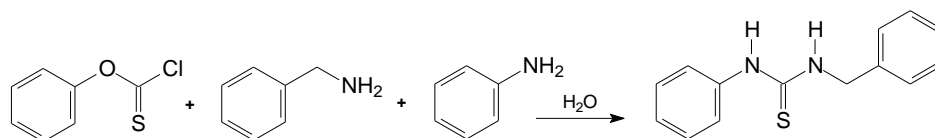
Em 2012, Strukil et al. realizaram a síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia e outras tioureias por maceração, onde o isotiocianato de fenila e as aminas adequadas foram macerados por 10 minutos na ausência de solvente.

Finalmente, em 2013 Zhengyi et al., relataram, pela primeira vez, a reação da benzilamina com *N*-fenil-*O*-fenil-tiocarbamato na presença de água como solvente. A mistura foi aquecida a refluxo por 1 hora (Figura 25). Outras tioureias foram obtidas nas mesmas condições.



**Figura 25:** Síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (Adaptado de ZHENGYI et al., 2013).

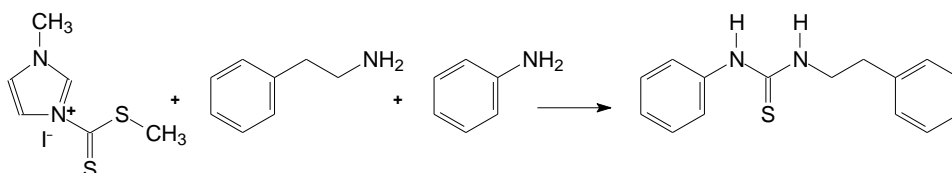
Zhengyi et al. (2013) também relataram a síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia em duas etapas, onde na primeira etapa ocorre a reação da anilina com o cloreto de tiocarbamoíla em agitação por 1 hora em meio aquoso. Posteriormente, adicionou-se benzilamina ao meio reacional que foi refluxado por 1 hora obtendo-se o produto desejado (Figura 26).



**Figura 26:** Síntese da *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia realizada em duas etapas (Adaptado de ZHENGYI et al., 2013).

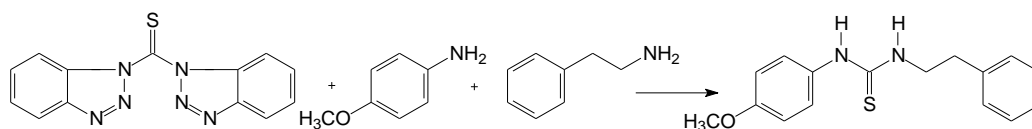
### 2.3.2-Síntese das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias

Mohanta et al., 2000, sintetizam a *N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureia a partir sal do 1-(metil-ditiocarbonil)imidazol com anilina em condição equimolar, sob refluxo por 1,5 horas em presença de etanol, a reação foi acompanhada por CCD, seguida pela adição de fenetilamina, mantida em refluxo por mais 2,5 horas, quando o *N*-fenilditio-carbamato foi totalmente consumido e obteve-se a *N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureia (Figura 27).



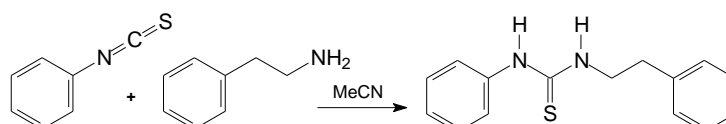
**Figura 27:** Reação para obtenção da *N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureia (Adaptado de MOHANTA et al. 2000).

Katritzky et al. (2004) sintetizaram a *N*-(*p*-metóxi-fenil)-*N'*-fenetil-tioureia, de duas formas diferentes, a principal, onde foi obtido o melhor rendimento foi realizada a partir da mistura do bis-bezotriazolil-metanotiona com a fenetil tiouréia em quantidades equimolares. Essa mistura foi agitada por 36 horas a temperatura ambiente e, em seguida, foi adicionado trietilamina e a *p*-metoxi-anilina (que irá compor a outra parte da tiouréia), sendo agitada por mais 36 horas. Após evaporação do solvente o óleo remanescente foi dissolvido em acetato de etila e lavado com HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, solução aquosa de carbonato de sódio e água. A fase orgânica, após tratamento adequado forneceu a tiouréia, conforme Figura 28.



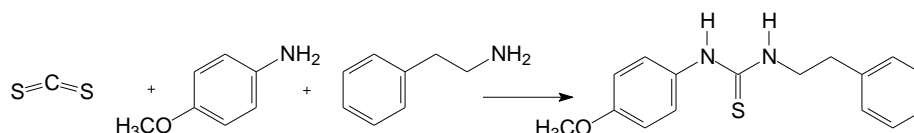
**Figura 28:** Obtenção da *N-p*-metóxi-fenil-*N'*-fenetil-tiourea (Adaptado de Katritzky et al. 2004).

Thanigaimalai et al., (2011) e Zhang et al. (2012), também sintetizaram a *N*-fenil-*N'*-fenetil-tiourea a partir do isotiocianato de fenila e fenetilamina, a mistura reacional foi submetida à agitação por 4 horas em temperatura ambiente na presença de acetonitrila e THF, respectivamente. A mesma reação foi realizada com clorofórmio como solvente (Hisaki et al., 2007) e em diclorometano (Pingaew et al., 2013) em 30 minutos e 2 horas sob refluxo, respectivamente (Figura 29).



**Figura 29:** Esquema reacional da síntese da *N*-fenil-*N'*-fenetil-tiourea (Adaptado de THANIGAIMALAI et al. 2011).

Em 2013, Savjani et al., sintetizaram a *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea em 3 etapas, na primeira etapa ocorreu a reação da *p*-metoxi-anilina com o dissulfeto de carbono em presença de DMSO e NaOH, a mistura foi levada a agitação por 30 minutos, após isso no mesmo meio reacional foi realizada a adição de dimetil sulfato, gota a gota, e submetido a agitação por 45 minutos, e posteriormente deixado na geladeira por uma noite. O produto obtido foi o metil-fenil-carbamaditioato que foi filtrado e recristalizado em metanol. Na terceira etapa o produto obtido na reação anterior foi misturado a fenetilamina, para então obter-se a *N*-(*p*-metóxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (Figura 30).

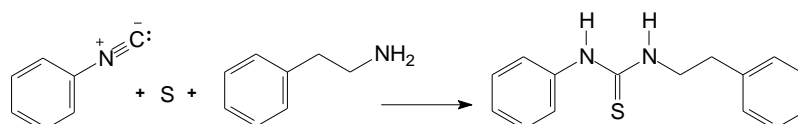


**Figura 30:** Esquema geral da síntese da *N-p*-metóxi-fenil-*N'*-fenetil-tiourea (Adaptado de SAVJANI et al. 2013).



Recentemente, Liu et al., 2014, realizaram a síntese da *N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureia também a partir da reação da fenetilamina e isotiocianato de fenila, utilizando THF frio como solvente, submetendo à mistura a agitação por 12 h.

Ainda em 2014, Nguyen et al., descrevem a síntese de uma forma antes não descrita na literatura, onde o meio reacional foi composto por isocianeto de fenila, fenetilamina e enxofre elementar. Essa mistura foi agitada a temperatura ambiente por 1 hora, e, se necessário, pode ser feita a adição de tolueno para auxiliar na agitação (Figura 31).



**Figura 31:** Esquema reacional da síntese da *N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureia (Adaptado de NGUYEN et al. 2014)

### 3 – OBJETIVO GERAL

Este trabalho de Dissertação tem como objetivo geral a busca de novos inibidores orgânicos da corrosão do aço carbono em meio ácido.

#### 3.1 – Objetivos específicos

1. Sintetizar *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias e *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias onde X = H, OCH<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>;
2. Calcular parâmetros físico-químicos teóricos das tioureias sintetizadas, através de métodos semi-empíricos de modelagem molecular, para previsão e correlação com a atividade anticorrosiva experimental;
3. Avaliar a atividade anticorrosiva das tioureias sintetizadas através de técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica, Resistência a Polarização Linear e Impedância Eletroquímica.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Equipamentos

- 1) Espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE – 400 e 500 MHz.
- 2) Balança analítica da marca Ohaus.
- 3) Banho de ultrassom da marca Ultra Cleaner, 1400.
- 4) Potenciostato Autolab PGSTAT 302N Potentiostat/galvanostat para a realização dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância e Resistência de Polarização Linear.
- 5) Infravermelho da PerkinElmer.
- 6) Ponto de fusão da marca Fisatom.

### 4.2 – Solventes e reagentes

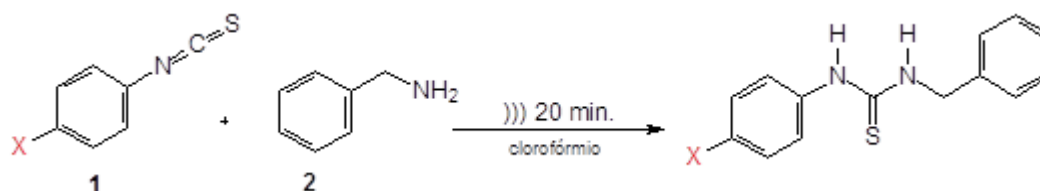
Os solventes utilizados foram obtidos junto a Vetec, são eles: etanol, diclorometano, clorofórmio, todos de grau PA.

Os isotiocianatos e as aminas utilizadas nas sínteses das tioureias foram obtidas junto a Sigma Aldrich.

### 4.3 – Sínteses

#### 4.3.1 – Síntese das Tioureias

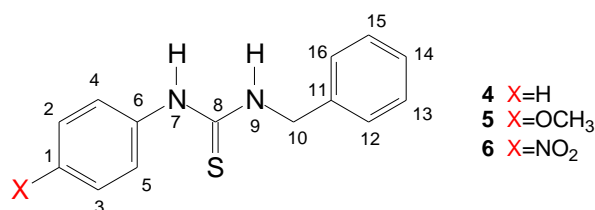
##### 4.3.1.2 – Síntese das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias



Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de clorofórmio ambos anidros e 0,02 mol dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos (**1**), e posteriormente, 0,02 mol de benzilamina (**2**). A mistura foi submetida a irradiação de ultrassom por 20 minutos sem aquecimento, sendo observada a precipitação do produto após esse tempo. O produto

então foi filtrado e levado em estufa a 100 °C para secar e recristalizado em hexano/diclorometano o rendimento obtido foi de 89-95%.

### Caracterização espectroscópica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas

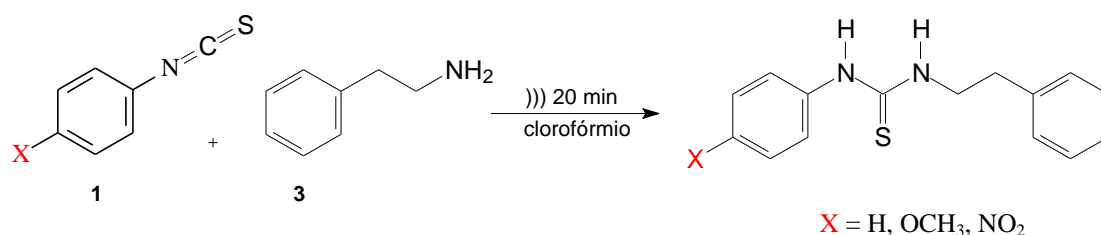


*N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (**4**). Sólido branco; ponto de fusão: 155 °C (literatura: 152-153 °C, AGUIAR, et al. 2011); rendimento: 95%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,62 (s, 1H, H-7), 8,16 (s, 1H, H-9), 7,41 (d, 2H, *J* = 8 Hz, H-4, H-5), 7,32 (m, 6H, H-2, H-3, H-12, H-13, H-15, H-16), 7,25 (m, 1H, H-1), 7,11 (m, 1H, H-14), 4,73 (d, 2H, *J* = 5 Hz, H-10); <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 180,8 (C-8), 139,2 (C-11), 138,0 (C-6), 128,7 (C-12, C-16), 128,3 (C-13, C-15), 127,5 (C-14), 126,9 (C-1), 124,3 (C-2, C-3), 123,4 (C-5, C-4), 47,2 (C-10).

*N*-(*p*-metóxi-fenil)-*N'*-benzil-tioureia (**5**). Sólido branco; ponto de fusão: 108-109 °C (literatura: 108-109 °C, AGUIAR, et al. 2011); rendimento: 89%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,42 (s, 1H, H-9), 7,94 (s, 1H, H-7), 7,31 (m, 4H, H-12, H-13, H-15, H-16), 7,23 (d, 3H, *J* = 8,5 Hz, H-4, H-5, H-14); 6,90 (d, 2H, *J* = 8,5 Hz, H-2, H-3), 4,70 (d, 2H, *J* = 5 Hz, H-10), 3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 181,1 (C-8), 156,7 (C-1), 139,3 (C-11), 131,6 (C-6), 128,2 (C-12, C-16), 127,3 (C-13, C-15), 126,8 (C-14), 126,2 (C-5), 126,1 (C-4), 114,0 (C-3), 113,6 (C-2), 47,3 (C-10), 55,2 (OCH<sub>3</sub>).

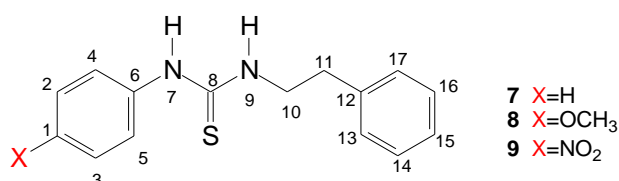
*N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-benzil-tioureia (**6**). Sólido amarelo claro; ponto de fusão: 155 °C (literatura: 163°C, INAMOTO, et al. 2008); rendimento: 90%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10,23 (s, 1H, H-7), 8,67 (s, 1H, H-9), 8,18 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-4, H-5); 7,85 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-2, H-3); 7,35 (d, 4H, *J* = 4,5 Hz, H-12, H-13, H-15, H-16); 7,28 (m, 1H, H-14); 4,75 (s, 2H, H-10); <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 180,1 (C-8), 146,4 (C-6), 141,9 (C-1), 138,2 (C-11), 128,4 (C-4, C-5); 127,6 (C-2, C-3); 127,1 (C-12, C-16); 124,5 (C-13, C-15); 120,6 (C-14), 47,2 (C-10).

### 4.3.1.3 – Síntese das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas



Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de clorofórmio anidro e 0,02 mol dos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos (**1**), e posteriormente 0,02 mol de fenetilamina (**3**), a mistura foi submetida a irradiação de ultrassom por 20 minutos sem aquecimento, sendo logo após observada a precipitação do produto. O produto então foi filtrado e levado em estufa á 100 °C para secar, e recristalizado em hexano/diclorometano, o rendimento obtido foi de 90-98%.

### Caracterização espectroscópica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas



*N*-fenil-*N'*-fenetil-tioureas (**7**). Sólido branco; ponto de fusão: 112 °C (literatura: 112-113°C, IWAKURA & NABEYA, 1956); rendimento: 90%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,56 (s, 1H, H-7), 7,70 (s, 1H, H-9), 7,30 (m, 9H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-13, H-14, H-16, H-17), 7,09 (m, 1H, H-15), 3,69 (m, 2H, H-10), 2,86 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H-11); RMN <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 180,2 (C-8), 139,4 (C-12), 139,1 (C-6), 128,7 (C-13, C-17), 128,5 (C-14, C-15, C-16), 126,2 (C-1), 124,2 (C-2, C-3), 123,1 (C-4, C-5), 45,4 (C-10), 34,5 (C-11).

*N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (**8**). Sólido branco; ponto de fusão: 111 °C (literatura: 104-105°C, KATRITZKY et al. 2003); rendimento: 98%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9,35 (s, 1H, H-9), 7,44 (s, 1H, H-7), 7,30 (m, 2H, H-13, H-17), 7,21 (M, 3H, H-14, H-15, H-16); 7,14 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H-4, H-5), 6,87 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-2, H-3), 3,65 (m, 2H, H-10), 2,83 (t, *J* = 8 Hz, 2H, H-11), 3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 180,5 (C-8), 156,6 (C-1), 139,4 (C-12), 131,5 (C-6), 128,1 (C-13, C-17), 128,4 (C-

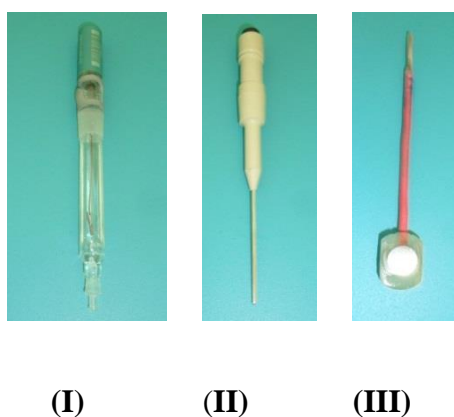
14, C-16), 126,2 (C-15), 125,9 (C-4, C-5), 114,0 (C-3, C-2), 45,4 (C-10), 34,6 (C-11), 55,3 (OCH<sub>3</sub>).

*N*-(*p*-nitro-*fenil*)-*N'*-*fenetil*-tiourea (**9**). Sólido amarelo claro; ponto de fusão: 148 °C (literatura: 145°C, ICHIRO et al. 2007); rendimento: 95%; RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 10,27 (s, 1H, H-7), 8,30 (s, 1H, H-9), 8,15 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-2, H-3); 7,74 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-4, H-5); 7,28 (m, 5H, H-13, H-14, H-15, H-16, C-17); 3,73 (m, 2H, H-10); 2,89 (t, 2H, *J* = 8 Hz, H-11); <sup>13</sup>C DEPTQ 135 (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 179,9 (C-8), 144,6 (C-6), 142,8 (C-1), 138,3 (C-12), 129,3 (C-13, C-17); 129,0 (C-14, C-16); 127,3 (C-2, C-3); 125,8 (C-15); 122,5 (C-4, C-5), 46,6 (C-10), 34,6 (C-11).

#### 4.4 – Ensaios Eletroquímicos

Todos os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,6 cm<sup>2</sup>, densidade 7,86 g/cm<sup>3</sup> Figura 32 (GOULART, et al., 2013).

Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente. Inicialmente foi testada a solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções em diferentes concentrações de cada inibidor dissolvido em etanol/água (7:3) em meio ácido.



**Figura 32:** Eletrodos utilizados para os ensaios eletroquímicos, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (Fonte – PPGQ).

As curvas de polarização potenciodinâmica, os diagramas de impedância eletroquímica e de resistência de polarização linear foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador equipado com o *software* NOVA 1.9.

#### 4.4.1 – Preparo de Soluções

Em balão volumétrico de 50 mL preparou-se uma solução estoque em etanol/água 7:3 na concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> da substância a ser testada. Posteriormente, esta solução foi diluída às concentrações  $7,5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2,5 \times 10^{-4}$  e  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> em solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e etanol/água 7:3. O volume final foi de 40 mL. O procedimento foi realizado para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas (**4**, **5** e **6**) e para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas (**7**, **8** e **9**).

#### 4.4.2 - Ensaio de Polarização Potenciodinâmica

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizadas varreduras de potencial entre -200 a 200 mV em torno do potencial de corrosão, na velocidade de 1 mV/s (GOULART, et al., 2013). Os ensaios foram feitos em triplicata.

#### 4.4.3 - Ensaio de Impedância Eletroquímica

As medidas da espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um intervalo de frequência na faixa de 10 kHz – 100 mHz e amplitude de 10 mV.

Para os cálculos da eficiência de inibição ( $\eta_{EIE}$ ) à corrosão pela técnica de impedância eletroquímica foi utilizada a Equação 9 (GOULART, et al., 2013).

$$P (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde,  $R_{ct}$  e  $R_{ct}^0$  são as resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

#### 4.4.4 - Ensaio de Resistência de Polarização Linear

Nos ensaios de resistência a polarização linear (RPL) foram realizadas varreduras de potencial entre -10 a 10 mV em torno do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram feitos em triplicata e o cálculo da eficiência de inibição à corrosão utilizando a Equação 10 (GOULART, et al., 2013).

$$\eta = \frac{Rp(\text{inib}) - Rp(\text{b})}{Rp(\text{inib})} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $R_{p(\text{inib})}$  e  $R_{p(b)}$  é a resistência de polarização na presença e ausência de inibidor, respectivamente.

#### 4.5 – Estudos dos fenômenos de adsorção

Os dados experimentais utilizados para os cálculos da isoterma foram extraídos do experimento de impedância eletroquímica. Onde, pelo valor da  $R_{ct}$  e  $R_{ct}^0$ , que são respectivamente, a resistência de transferência de carga na presença e ausência de inibidor, foi possível calcular o  $\Theta$  pela Equação 11 (GOULART, et al., 2013).

$$\Theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad \text{Equação 11}$$

O ajuste dos dados obtidos para a isoterma de Langmuir pode ser observado no gráfico plotado a partir de  $C/\Theta$  versus  $C$ , onde  $C$  é a concentração do inibidor da corrosão em  $\text{mol.L}^{-1}$ , obtendo-se, assim, os valores de  $r$  e  $a$ . A partir do valor de  $\Theta$  e da concentração de inibidor, calculou-se a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) pela Equação 12 (GOULART, et al., 2013).

$$K_{ads} = \frac{1}{\frac{C}{\Theta} - C} \quad \text{Equação 12}$$

Uma vez o valor de  $K_{ads}$  determinado, pode-se determinar a energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G_{ads}^0$ ) do fenômeno de adsorção, de acordo com a Equação 13 (GOULART, et al., 2013):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(K_{ads} 55,55) \quad \text{Equação 13}$$

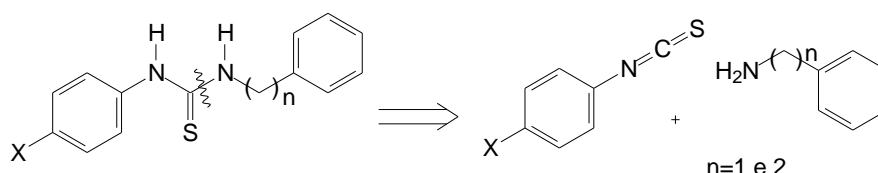
Onde,  $R$  é a constante universal dos gases  $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $T$  temperatura em 298 Kelvin e 55,55 é a concentração da água em solução, expressa em  $\text{mol.L}^{-1}$ .

#### 4.6 – Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos foram realizados através do método semi-empírico PM3 (Parametric Model 3) do programa Spartan-PRO. O computador utilizado foi um Ultrabook Samsung Series 5, equipado com HD-500 GB, processador Core-i3 e 10 GB de memória RAM.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tioureias assimétricas *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil e *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias, já descritas na literatura (conforme citado na Introdução), foram obtidas através de metodologia inédita utilizando a irradiação de ultrassom, à temperatura ambiente, em apenas 20 minutos em bons rendimentos (89-95%). A Figura 33 mostra a análise retrossintética proposta para a obtenção das tioureias assimétricas derivadas da benzilamina e fenetilamina.

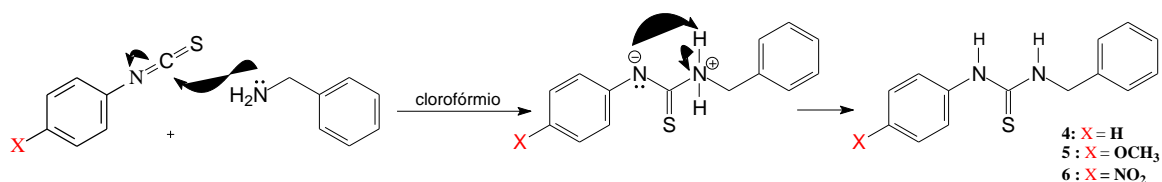


**Figura 33:** Retrossíntese para a obtenção das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil e *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias.

### 5.1 – Síntese e caracterização estrutural das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias

As *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias foram preparadas de forma satisfatória, com rendimentos que variaram de 89-95%, através da reação entre a benzilamina e os respectivos isotiocianatos *p*-fenil-substituídos, em tolueno como solvente e, sob irradiação em banho de ultrassom. A utilização dos isotiocianatos como reagentes foi relacionada com a sua polifuncionalidade, pois apresentam dois centros eletrofílicos, e um nucleofílico em seu grupo funcional (-N=C=S), o que possibilita reações frente nucleófilos e eletrófilos.

A benzilamina possui um par de elétrons livres no átomo de nitrogênio do grupamento amino, estando espaçado por um grupo metilênico em relação ao anel aromático, não havendo conjugação com o anel aromático. Portanto, a reação entre a amina e o isotiocianato ocorreu de forma rápida e eficiente. A Figura 34 mostra o mecanismo sugerido.



**Figura 34:** Mecanismo proposto para a obtenção, em solvente aprótico, das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias.

A Tabela 2 mostra os pontos de fusão (PF) e os rendimentos das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias obtidas neste trabalho através da irradiação em banho de ultrassom.



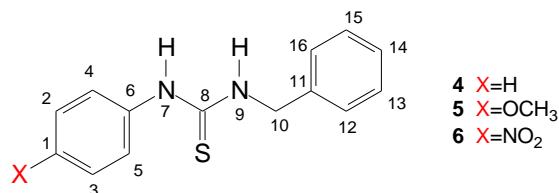
**Tabela 2:** Pontos de fusão e rendimentos das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas

Composto	PF (°C)	Rendimento (%)
4	154-155	95
5	108-109	89
6	153-155	90

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais na faixa de  $\delta$  8,17-6,89, referentes aos deslocamentos químicos de hidrogênios aromáticos, em função da natureza eletrônica dos substituintes na posição *para*. Observaram-se, ainda, sinais relativos a hidrogênios ligado aos nitrogênios na faixa de  $\delta$  10,23-7,74 e sinais de referentes aos hidrogênios metilênicos (H-10) entre  $\delta$  4,74-4,71. Na tiourea que possui o substituinte metóxi foi observado um sinal referente ao deslocamento químico da metila em  $\delta$  3,73.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono ligado ao enxofre (C=S) na faixa de  $\delta$  181,77-180,11 e, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre  $\delta$  156,67-113,63. Foi observado, também, um sinal referente ao deslocamento químico do carbono metilênico entre  $\delta$  47,21-47,25 e, quando o grupo metóxi estava presente como substituinte foi assinalado um sinal em  $\delta$  55,24 referente ao carbono da metila. Os deslocamentos químicos obtidos para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas estão presentes nas Tabela 3 e Tabela 4:

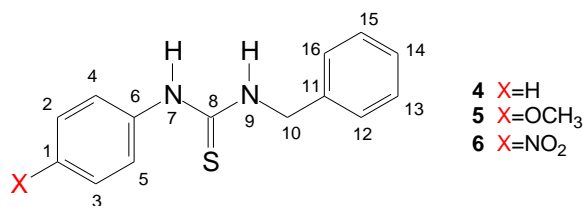
**Tabela 3:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constante de acoplamento ( $J$ , Hz) para as  $N$ -( $p$ -X-fenil)- $N'$ -benzil-tioureias nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	4	5	6
H			
7	9,62 (s, <sup>a</sup> 1H)	7,94 (s, 1H)	10,23 (s, 1H)
9	8,16 (s, 1H)	9,42 (s, 1H)	8,67 (s, 1H)
4,5	7,41 (d, $J$ 8, <sup>b</sup> 2H)	-	-
12, 13, 15 e 16	-	7,31 (m, 4H)	7,35 (d, $J$ 4,5, 4H)
4, 5	-	-	8,18 (d, $J$ 9, 2H)
4, 5 e 14	-	7,23 (d, $J$ 8,5, 3H)	-
2 e 3	-	6,90 (d, $J$ 8,5, 2H)	7,85 (d, $J$ 9, 2H)
2, 3, 12, 13, 15 e 16	7,32(m, 6H)	-	-
1	7,25 (m, 1H)	-	-
14	7,11 (m, 1H)	-	7,28 (m, 1H)
10	4,73 (d, $J$ 5, 2H)	4,70 (d, $J$ 5, 2H)	4,75 (s, 2H)
OCH <sub>3</sub>	-	3,73 (s, 3H)	-

<sup>a</sup>Feição do sinal; <sup>b</sup>constante de acoplamento em Hz.

**Tabela 4:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	4	5	6
C			
8	180,8	181,1	180,11
11	139,15	139,30	138,21
6	138,04	131,55	146,36
2 e 3	-	-	127,63
12 e 16	128,69	128,23	127,13
4 e 5	-	-	128,40
13 e 15	128,30	127,33	124,52
5	-	126,16	-
4	-	126,11	-
14	127,45	126,78	120,61
1	126,90	156,67	141,88
2	124,34	113,63	-
3	123,36	113,99	-
10	47,16	47,25	47,21
OCH <sub>3</sub>	-	55,24	-

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), e apresentam bandas características de amina secundária na faixa de  $3363\text{ cm}^{-1}$  a  $3379\text{ cm}^{-1}$ , bandas de estiramento C-H de carbono aromático em torno de  $3100\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que indica a ligação entre o carbono e o enxofre (C=S). Na Tabela 5 é possível observar as principais bandas de absorção no infravermelho, obtidas para as tioureas benzil substituídas.

**Tabela 5:** Principais regiões de absorção no IV para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas.

Composto	X	Frequência de absorção (cm <sup>-1</sup> )					
		$\nu$ N-H	$\nu$ C-H	$\nu$ C=C	$\nu$ C-X	$\delta$ C-H	$\nu$ C=S
4	H	3363	3144	1537	-	742	1244
5	OCH <sub>3</sub>	3379	3184	1587-1502	1026	736	1236
6	NO <sub>2</sub>	3363	3159	1591-1535	1336	752	1242

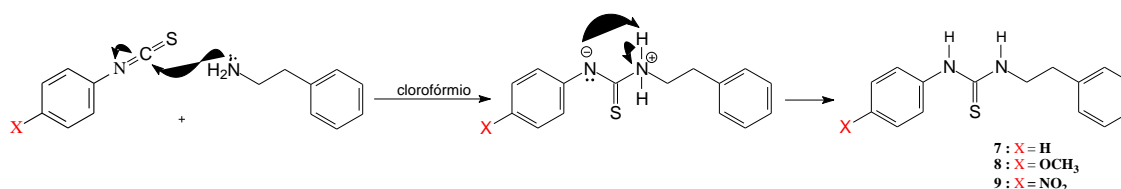
## 5.2 – Síntese e caracterização das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas

Posteriormente, foram preparadas três *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas onde X = H, OCH<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>, a partir da reação do isotiocianatos *p*-fenil-substituídos com fenetilamina, também em tolueno como solvente e em banho de ultrassom. As fenetil-tioureas foram obtidas em ótimos rendimentos na faixa de 90-98%. A Tabela 6 mostra os pontos de fusão (PF) e os rendimentos das *N*-*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas obtidas neste trabalho.

**Tabela 6:** Pontos de fusão e rendimentos das *N*-*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas.

Composto	PF (°C)	Rendimento (%)
7	112	90
8	111	98
9	148	95

O mecanismo de reação sugerido para a obtenção das fenetil-tioureas pode ser observado na Figura 35.



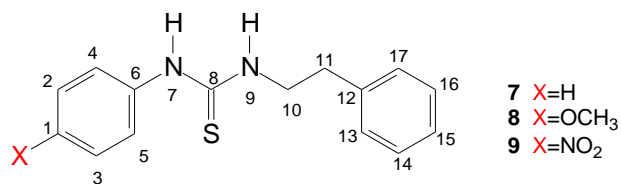
**Figura 35:** Mecanismo proposto para a obtenção, em tolueno como solvente, das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas.

Nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, foram observados sinais na faixa de  $\delta$  8,16-6,86, referentes aos deslocamentos químicos de hidrogênios aromáticos, refletindo a natureza eletrônica dos substituintes na posição *para*. Observaram-se, ainda, sinais relativos a

hidrogênios ligado aos nitrogênios na faixa de  $\delta$  10,17-7,70 e, sinais de referentes aos hidrogênios metilênicos (H-10 e H-11) em  $\delta$  3,73-2,83. Na tioureia que possui o substituinte metóxi foi observado um sinal referente ao deslocamento químico da metila em  $\delta$  3,73.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono ligado ao enxofre (C=S) entre  $\delta$  180,53-179,91 e, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre  $\delta$  156,59-114,00. Foram observados, também, sinais referentes aos deslocamentos químicos de carbonos metilênicos na faixa de  $\delta$  46,55-34,56 (C-10 e C-11) e, quando o grupo metóxi estava presente como substituinte foi atribuído um sinal em  $\delta$  55,26 referente ao carbono da metila. Os deslocamentos químicos obtidos para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas estão presentes nas Tabela 7 e 8.

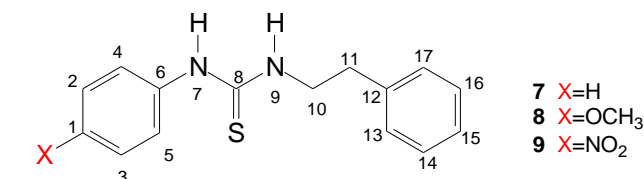
**Tabela 7:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constantes de acoplamento ( $J$ , Hz) para as  $N$ - $p$ -X-fenil)- $N'$ -fenetil-tioureias nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	7	8	9
H			
7	9,56 (s, <sup>a</sup> 1H)	7,44 (s, 1H)	10,27 (s, 1H)
9	7,70 (s, 1H)	9,35 (s, 1H)	8,30 (s, 1H)
13 e 17	-	7,3 (m, 2H)	-
1, 2, 3, 4, 5, 13, 14, 16 e 17	7,30 (m, 9H)	-	-
14, 15, 16	-	7,21 (m, 3H)	-
4, 5	-	7,14 (d, $J$ 9, <sup>b</sup> 2H)	7,74 (d, $J$ 9, 2H)
2 e 3	-	6,87 (d, $J$ 9, 2H)	8,15 (d, $J$ 9, 2H)
13, 14, 15, 16 e 17	-	-	7,28 (m, 5H)
15	7,09 (m, 1H)	-	-
10	3,69 (m, 2H)	3,65 (m, 2H)	3,73 (m, 2H)
11	2,86 (t, $J$ 8, 2H)	2,83(t, $J$ 8, 2H)	2,89 (t, $J$ 7,5, 2H)
OCH <sub>3</sub>	-	3,73 (s, 3H)	-

<sup>a</sup>Feição do sinal; <sup>b</sup> constante de acoplamento em Hz.

**Tabela 8:** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para as *N-p-X-fenil*)-*N'*-benzil-tioureias nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos em  $\text{DMSO-d}_6$ .



Composto	7	8	9*
C			
8	180,24	180,53	179,91
12	139,36	139,38	138,31
6	139,06	131,46	144,57
13 e 17	128,73	128,71	129,28
14, 15 e 16	128,46	-	-
14 e 16	-	128,42	129,02
15	-	126,17	125,82
1	126,23	156,59	142,82
2 e 3	124,24	114,00	127,33
4 e 5	123,10	125,94	122,49
10	45,39	45,44	46,55
11	34,47	34,62	34,56
$\text{OCH}_3$	-	55,26	-

\*Espectro obtido em  $\text{CDCl}_3$

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), e apresentaram bandas características de amina secundária na faixa de  $3371$  a  $3375\text{ cm}^{-1}$ , bandas de estiramento C-H de carbono aromático em torno de  $3100\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda em torno de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que indica a ligação entre o carbono e o enxofre (C=S). Na Tabela 9 é possível observar as principais bandas de absorção no infravermelho, obtidas para as tioureias.

**Tabela 9:** Principais valores de absorção no IV para as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias.

Composto	X	Frequência de absorção (cm <sup>-1</sup> )					
		$\nu$ N-H	$\nu$ C-H	$\nu$ C=C	$\nu$ C-X	$\delta$ C-H	$\nu$ C=S
7	H	3371	3178	1589-1525	-	752	1255
8	OCH <sub>3</sub>	3373	3149	1589-1506	1031	742	1236
9	NO <sub>2</sub>	3375	3165	1608-1515	1294	742	1249

### 5.3 – Ensaios Eletroquímicos

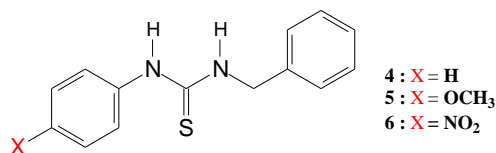
Três técnicas eletroquímicas foram utilizadas para a avaliação da eficiência de inibição da corrosão das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias **4**, **5** e **6**, e *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias **7**, **8** e **9**, sendo elas a Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Resistência de Polarização Linear.

Os compostos foram dissolvidos etanol/água tridestilada na proporção de 7:3, e as determinações foram realizadas em aço AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, conforme detalhado na parte experimental.

#### 5.3.1 – Polarização Potenciodinâmica

##### 5.3.1.1- Polarização Potenciodinâmica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias

As tioureias assimétricas **4**, **5** e **6** (Figura 36) se diferenciam por seus substituintes, com característica de doador de elétrons no caso do X = OCH<sub>3</sub>, característica “neutra” no caso do X = H, e retirador de elétrons quando X = NO<sub>2</sub>, todos na posição *para* do anel aromático ligado ao nitrogênio.

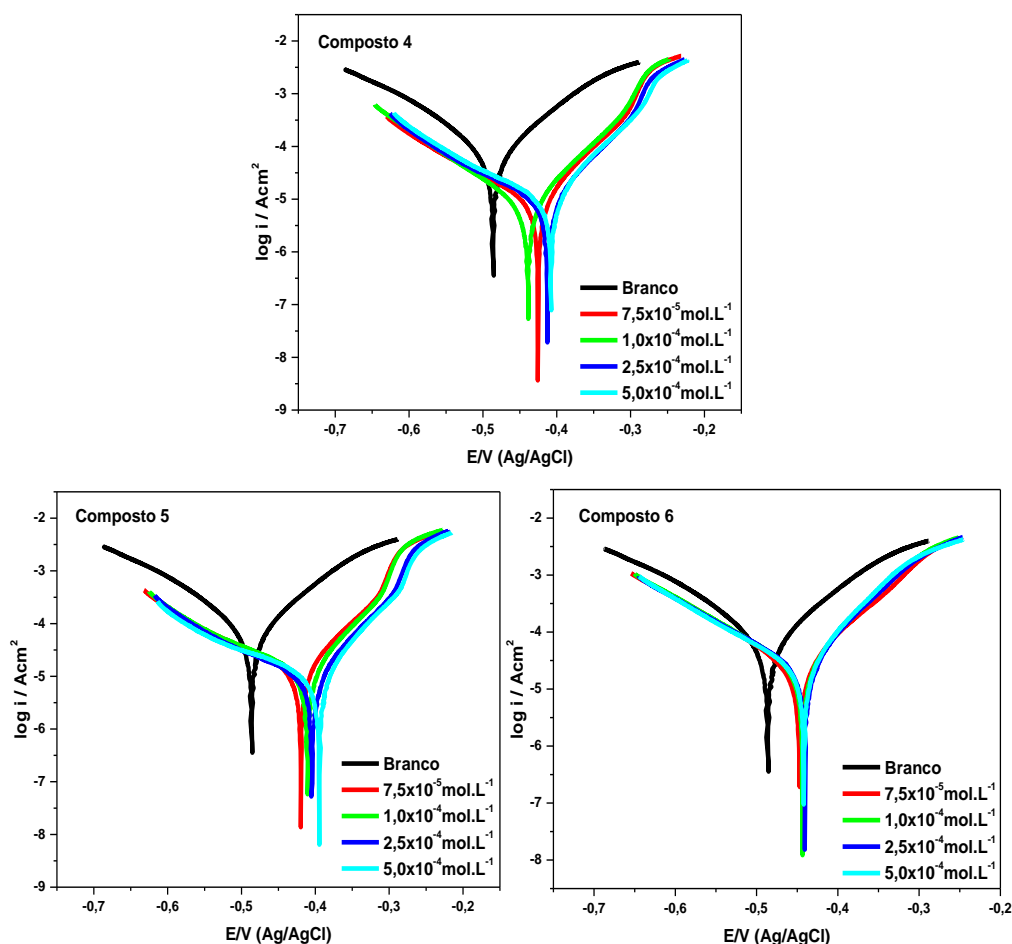


**Figura 36:** Estruturas químicas das tioureias *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureias **4**, **5** e **6** submetidas à avaliação da atividade anticorrosiva.

As curvas de polarização para o eletrodo de aço carbono em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações (7,5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 2,5x10<sup>-4</sup>, 5,0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) das tioureias **4**, **5** e **6**, dissolvidas em etanol/água, são mostradas na Figura 37.



O ensaio de polarização do composto **4** já havia sido estudado por Shetty & Shetty, 2008, porém em condições experimentais diferentes das estudadas neste trabalho.



**Figura 37:** As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, na ausência e presença das tioureas **4-6** dissolvidas em etanol/água.

Observando as curvas de polarização pode-se notar que os valores da densidade de corrente da corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) diminuíram com adição dos compostos dissolvidos em etanol/água, quando comparado com o branco. A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença dos inibidores pode ser devido à adsorção de moléculas das tioureas sobre a superfície do aço carbono.

De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promoveu uma redução tanto da densidade de corrente anódica quanto na catódica e, um deslocamento da  $E_{\text{corr}}$  na direção anódica. Estes resultados indicaram que a adição das benzil-tioureas na solução reduziu a oxidação do aço e retardou a evolução catódica de hidrogênio.

Sendo assim, as tioureias podem ser classificadas como inibidores de corrosão mistos com tendência anódica, em meio ácido.

Na Tabela 10 foi possível observar os parâmetros eletroquímicos assim como a eficiência de inibição para as benziltioureias, obtidos pelo ensaio de polarização potenciodinâmica utilizando o método da extrapolação das retas de Tafel.

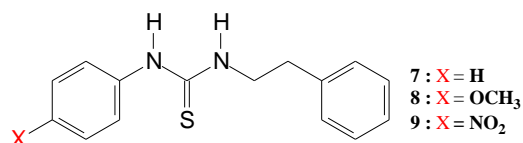
**Tabela 10:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica das benzil-tioureias em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e aço carbono AISI1020.

Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ vs. Ag/AgCl (mV)	$j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	Eficiência (η %)
<b>Branco</b>	-	-487	111,1	102	92	-
	7,5x10 <sup>-5</sup>	-426	21,2	214	83	81
	1,0x10 <sup>-4</sup>	-440	15,0	132	79	86
<b>4</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	-413	20,3	221	81	82
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-408	25,4	281	81	77
	7,5x10 <sup>-5</sup>	-420	37,1	335	96	67
<b>5</b>	1,0x10 <sup>-4</sup>	-412	33,1	340	86	70
	2,5x10 <sup>-4</sup>	-405	23,1	306	80	79
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-391	24,1	363	74	78
<b>6</b>	7,5x10 <sup>-5</sup>	-448	44,5	141	79	60
	1,0x10 <sup>-4</sup>	-444	51,5	168	76	54
	2,5x10 <sup>-4</sup>	-441	52,0	186	72	53
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-443	51,9	188	71	53

Nessa técnica foi possível observar que os compostos **4** e **5** apresentaram melhor eficiência de inibição da corrosão, quando comparados ao composto **6**, que tem presente em sua estrutura o grupo nitro (NO<sub>2</sub>), que por sua vez é retirador de elétrons por efeito indutivo e de ressonância, fazendo com que a densidade eletrônica distribuída nessa molécula seja diminuída, dessa forma disponibilizando menor densidade eletrônica para favorecer a interação com o metal.

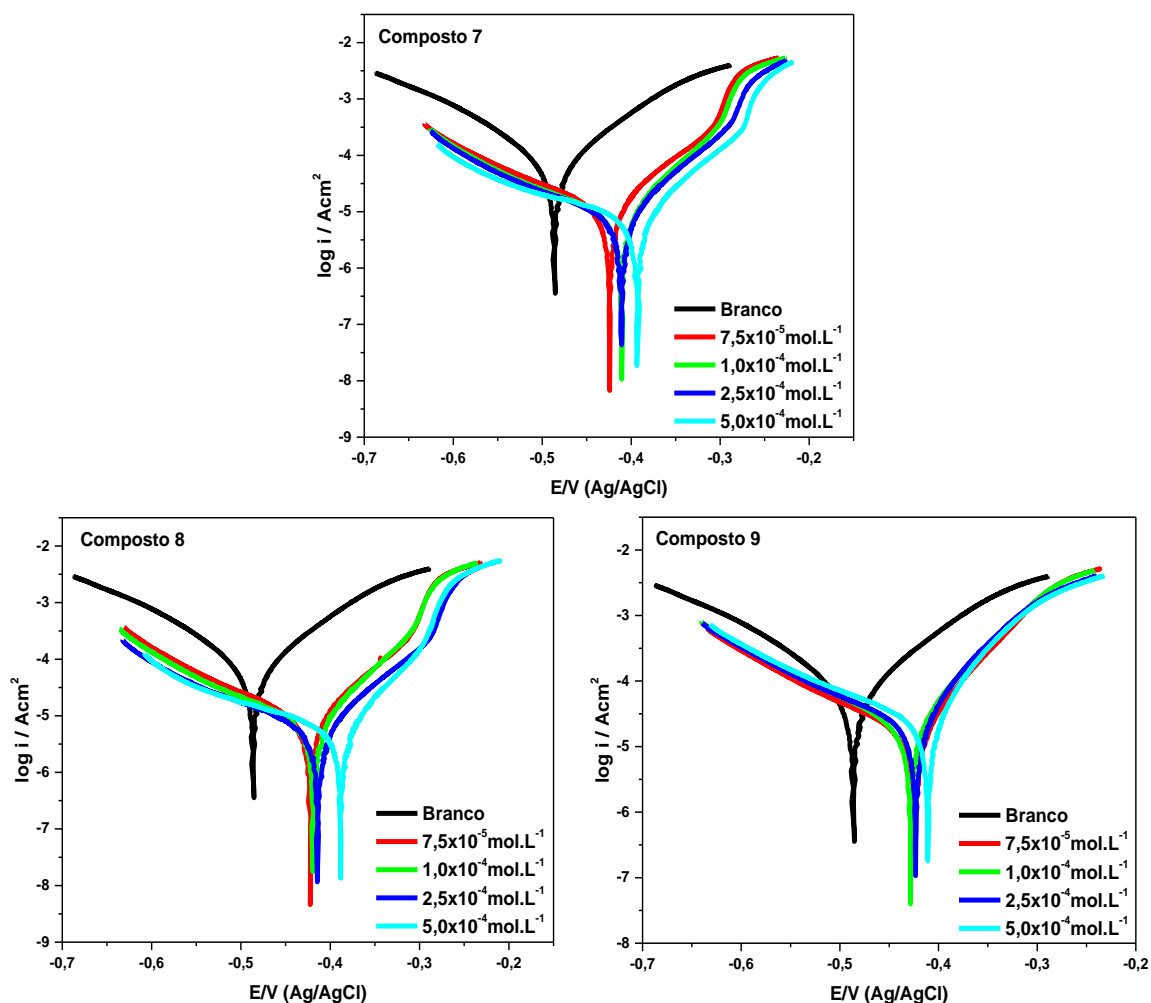
### 5.3.1.2- Polarização Potenciodinâmica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias

Assim como as tioureias anteriores (**4**, **5** e **6**), as *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias (Figura 38) se diferenciam por seus substituintes, com característica de doador de elétrons no caso do X = OCH<sub>3</sub>, característica “neutra” no caso do X = H, e retirador de elétrons quando X = NO<sub>2</sub>, todos na posição *para* do anel aromático ligado ao nitrogênio. Porém, as tioureias **7**, **8** e **9** possuem dois carbonos metilênicos, ao invés de um como nas benzil-tioureias.



**Figura 38:** Estruturas químicas das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureias **7**, **8** e **9** submetidas à avaliação da atividade anticorrosiva.

As curvas de polarização para o eletrodo do aço carbono em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, nas diferentes concentrações (7,5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup>, 2,5x10<sup>-4</sup>, 5,0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) das tioureias **7**, **8** e **9**, dissolvidas em etanol/água, são mostradas na Figura 39.



**Figura 39:** As curvas de polarização do aço carbono em  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , na ausência e presença das tioureias 7-9 dissolvidos em etanol/água.

De forma semelhante às benzil-tioureas (4, 5 e 6), as fenetil-tioureas (7, 8 e 9) apresentaram diminuição da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) na presença de inibidores, quando comparado com o branco. Também, pode ser observado a redução da densidade de corrente anódica e catódica, e um deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para direção anódica, podendo, assim, ser classificadas como inibidores mistos de corrosão, com tendência anódica, em meio ácido.

Na Tabela 11 foi possível observar os parâmetros eletroquímicos assim como a eficiência de inibição para as feniltioureas, obtidos pelo ensaio de polarização potenciodinâmica utilizando o método da extrapolação das retas de Tafel.

**Tabela 11:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica das feniltioureas em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e aço carbono AISI 1020.

Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ vs. Ag/AgCl (mV)	$j_{corr}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	Eficiência ( $\eta$ %)
<b>Branco</b>	-	-487	111,1	102	92	-
	7,5x10 <sup>-5</sup>	-425	27,4	239	93	75
	1,0x10 <sup>-4</sup>	-412	19,6	298	77	82
<b>7</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	-411	19,4	305	85	82
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-394	19,9	447	88	83
	7,5x10 <sup>-5</sup>	-423	19,1	206	88	83
<b>8</b>	1,0x10 <sup>-4</sup>	-420	16,7	241	81	85
	2,5x10 <sup>-4</sup>	-414	17,0	398	103	85
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-389	13,6	422	73	88
	7,5x10 <sup>-5</sup>	-424	35,7	225	65	68
	1,0x10 <sup>-4</sup>	-429	43,5	199	69	61
<b>9</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	-424	48,2	263	63	57
	5,0x10 <sup>-4</sup>	-411	49,5	260	57	56

Na Tabela 11 foi possível observar que os compostos **7** e **8** apresentaram melhor eficiência de inibição da corrosão, quando comparados ao composto **9**, que tem presente em sua estrutura o grupo nitro (NO<sub>2</sub>), retirador de elétrons por efeito indutivo e de ressonância. Também foi possível observar uma maior eficiência do composto **8** em comparação ao **7**, provavelmente devido a presença do grupo metoxila (OCH<sub>3</sub>), que é doador de elétrons por efeito de ressonância, o que aumenta a densidade eletrônica da molécula favorecendo a interação da molécula com o metal.

### 5.3.2 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Assim como para a Polarização Potenciodinâmica, os ensaios de Impedância Eletroquímica foram feitos utilizando eletrodo de trabalho de aço carbono em HCl 1,0

mol.L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações ( $7,5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  e  $2,5 \times 10^{-4}$ ,  $5,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>) das tioureias **7**, **8** e **9**, dissolvidos em etanol:água.

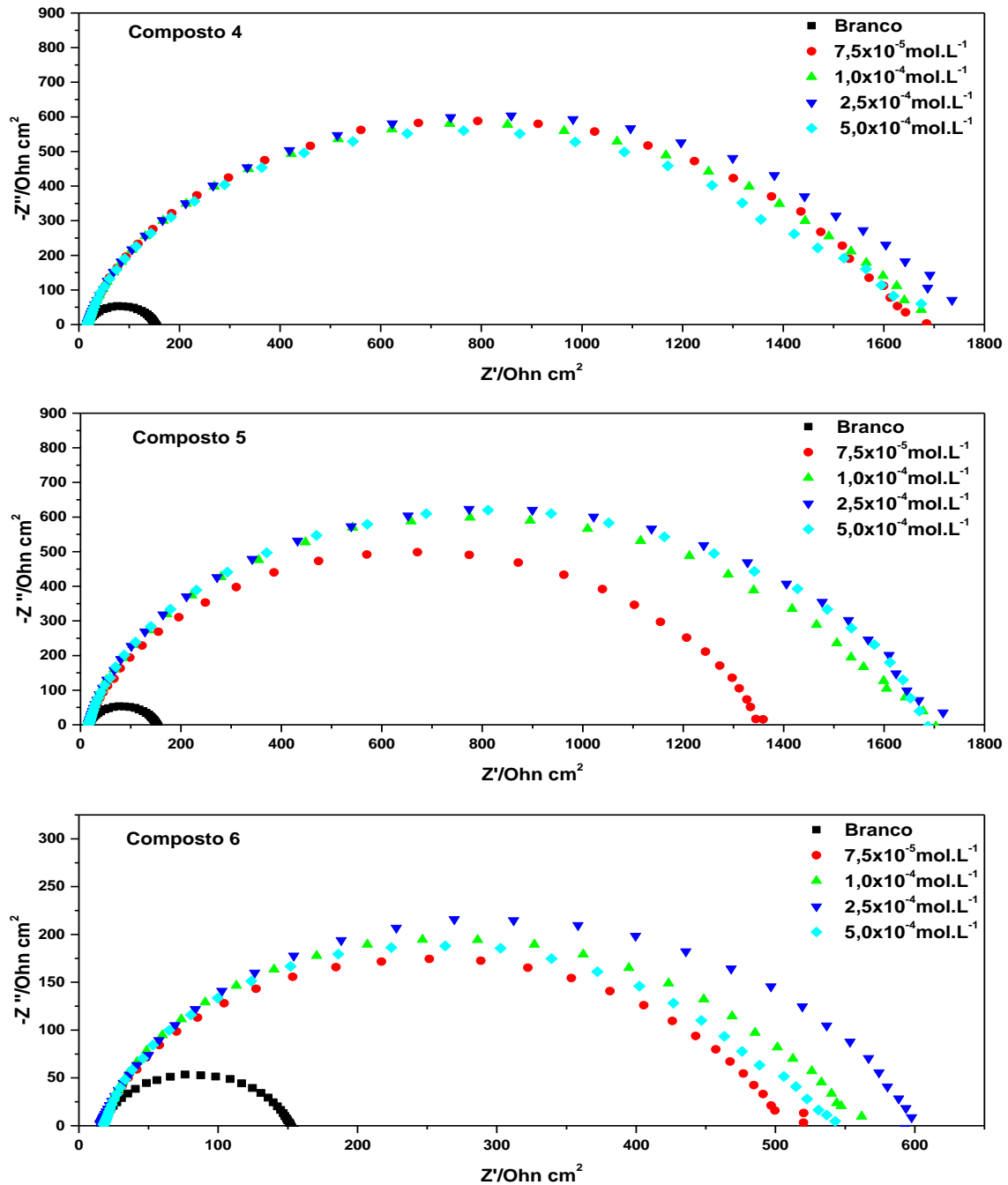
Os ensaios de Impedância Eletroquímica foram realizados em um potencial de circuito aberto ( $E_{cp}^0$ ). A eficiência de inibição da corrosão foi calculada de acordo com a Equação 9.

$$P (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde,  $R_{ct}$  e  $R_{ct}^0$  são as resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

### **5.3.2.1 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas**

Os diagramas de Impedância Eletroquímica foram obtidos a partir dos valores  $E_{corr}$  em diferentes concentrações das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-benzil-tioureas (**4**, **5** e **6**) e, avaliados em gráficos de Nyquist, conforme são mostrados na Figura 40.



**Figura 40:** Diagramas de impedância do aço carbono em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, na ausência e presença das benzil-tioureas **4-6** dissolvidos em etanol/água.

Os dados obtidos a partir dos diagramas de impedância eletroquímica das benzil-tioureas estão listados na Tabela 12, bem como os valores de  $C_{dl}$  na presença e ausência de inibidor, assim como seus desvios médios na análise das três repetições realizadas para cada concentração.

A capacitância de dupla camada foi calculada a partir da parte imaginária da EIS, obtidas em altas frequências (10kHz), pois nessas frequências a presença de processos faradaicos são menores.

Essa metodologia foi utilizada, pois quando foi considerada a frequência onde o componente imaginário é máximo a capacitância de dupla camada aumentou com a presença do inibidor, que pode ser caracterizado pela existência de processos faradaicos, provavelmente consequência da adsorção da tiouréia protonada, aumentando a densidade carga na interface metal/solução. A  $C_{dl}$  foi calculada utilizando a seguinte equação:

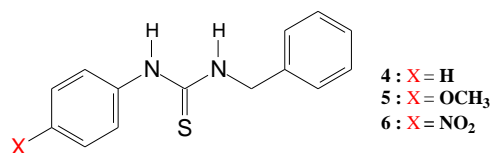
$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z_{im} A} \quad \text{Equação 14}$$

onde,  $f$  é a frequência de 10000 Hz,  $Z_{im}$  é a componente imaginária na frequência de 10000 Hz, e  $A$  é a área do eletrodo em  $cm^2$ .

O aumento de  $R_{ct}$  e o decréscimo da  $C_{dl}$  indicam que estas tioureias inibem a corrosão em aço carbono por um mecanismo de adsorção.



**Tabela 12:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Impedância Eletroquímica das benzil-tioureas em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e aço carbono AISI 1020.



Inibidor	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> <sup>a</sup> (Ω)	Cdl (μF.cm <sup>-2</sup> )	Desvio Médio <sup>b</sup>	Eficiência (η %)
<b>Branco</b>	-	151,86	19,3	±0,3	-
<b>4</b>	7,5x10 <sup>-5</sup>	1685,07	12,4	±0,5	91
	1,0x10 <sup>-4</sup>	1674,49	12,8	±0,3	91
	2,5x10 <sup>-4</sup>	1735,54	15,5	±1,1	91
	5,0x10 <sup>-4</sup>	1674,53	13,6	±0,5	91
<b>5</b>	7,5x10 <sup>-5</sup>	1344,76	13,1	±0,4	89
	1,0x10 <sup>-4</sup>	1703,23	13,3	±0,2	91
	2,5x10 <sup>-4</sup>	1722,34	12,4	±0,5	91
	5,0x10 <sup>-4</sup>	1687,06	11,3	±0,1	91
<b>6</b>	7,5x10 <sup>-5</sup>	520,14	20,8	±0,1	71
	1,0x10 <sup>-4</sup>	561,89	18,8	±1,2	73
	2,5x10 <sup>-4</sup>	592,94	18,1	±1,3	74
	5,0x10 <sup>-4</sup>	542,82	19,3	±1,6	72

<sup>a</sup>Resistência de transferência de carga, <sup>b</sup>Desvio médio da Cdl.

Nos diagramas de Nyquist da amostra **4** foi possível observar que não ocorreu aumento da eficiência de inibição com o aumento da concentração de inibidor.

No entanto, para o composto **5** observou-se nos diagramas que ocorreu um aumento da eficiência de inibição na mudança de concentração 7,5x10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> para 2,5x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, porém nas maiores concentrações o composto **5** se mostrou similar ao **4**.

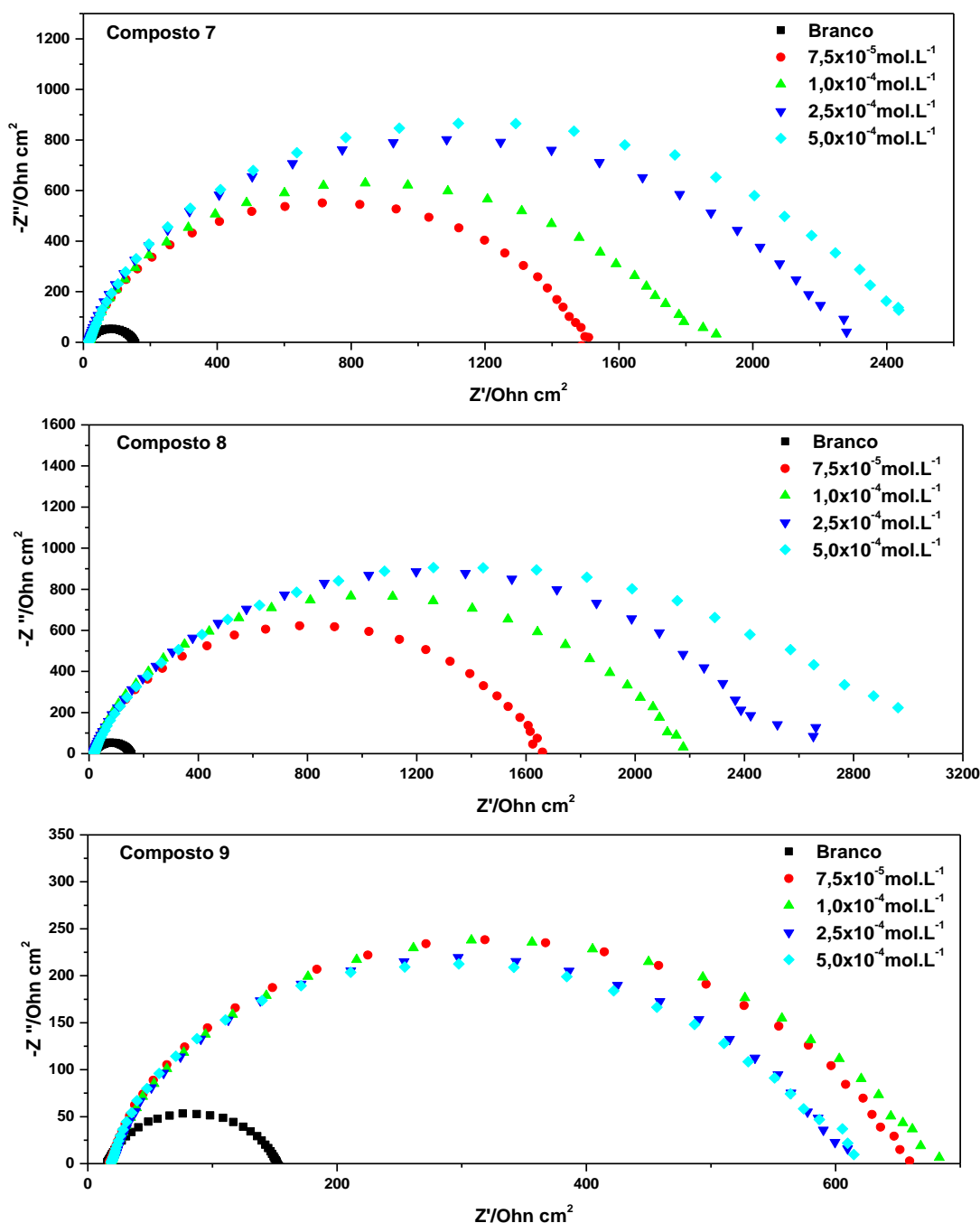
O composto **6** apresentou menor eficiência de inibição da corrosão quando comparado com **4** e **5**, esse fato deve estar relacionado a presença do grupo nitro no anel aromático, que apresenta efeito retirador de elétrons por efeito indutivo e de ressonância.

Dessa forma, diminuindo a densidade eletrônica no enxofre, principal responsável pelo efeito de quelação.

No composto **6** a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração, mas na maior concentração ocorreu um decréscimo da eficiência, tal fato pode estar relacionado a presença de H<sub>2</sub>S, que é um subproduto de redução da tiouréia, onde os íons HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup> teria um grau de “moleza” comparável ao das tioureias e, portanto, competiria pelo sitio de ocupação na superfície do metal para formar FeS, que em seguida dissolve-se facilmente promovendo uma corrosão mais rápida (DONNELLY, *et. al.* 1974).

#### **5.3.2.2 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das *N*-(*p*-X-fenil)-*N*'-fenetil-tioureias**

Os diagramas de Impedância Eletroquímica em diferentes concentrações das *N*-(*p*-X-fenil)-*N*'-fenetil-tioureias (**7**, **8** e **9**) e, avaliados em gráficos de Nyquist estão mostrados na Figura 41.



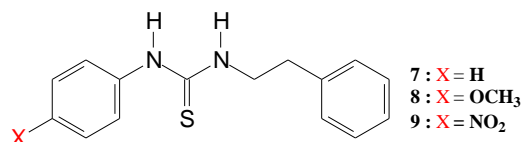
**Figura 41:** Diagramas de impedância do aço carbono em HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , na ausência e presença das feniltioureas **7-9** dissolvidos em etanol/água.

Nos ensaios de impedância eletroquímica dos compostos 7 e 8 não foi possível obter um semicírculo completo em todos experimentos, então para determinar o valor de  $R_{ct}$  foram feitas extrapolações das curvas no programa Nova 1.9. Uma vez determinada a  $R_{ct}$ , os cálculos de eficiência de inibição foram realizados, e listados na Tabela 13.

Os valores de  $C_{dl}$ , calculados com a equação 14, assim como para as benzil-tioureas, diminuíram com o aumento da concentração das fenetil-tioureas (Tabela 13). Porém, de modo geral, as fenetil-tioureas apresentaram menores valores de  $C_{dl}$  para

todos os compostos, principalmente para o composto 7, que foi exatamente o que apresentou a melhor eficiência de inibição considerando-se todos os compostos estudados.

**Tabela 13:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Impedância Eletroquímica das fenetil-tioureas em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e aço carbono AISI 1020.



Inibidor	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> <sup>a</sup> (Ω)	C <sub>dI</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	Desvio médio <sup>b</sup>	Eficiência (η %)
Branco	-	151,86	19,3	-	-
7	7,5x10 <sup>-5</sup>	1509,17	10,3	±0,5	90
	1,0x10 <sup>-4</sup>	1890,03	10,2	±0,5	92
	2,5x10 <sup>-4</sup>	2336,94	10,0	±0,5	94
	5,0x10 <sup>-4</sup>	2426,14	9,4	±0,5	94
8	7,5x10 <sup>-5</sup>	1160,95	11,5	±0,4	91
	1,0x10 <sup>-4</sup>	2176,17	10,7	±0,7	93
	2,5x10 <sup>-4</sup>	2488,64	9,8	±0,8	94
	5,0x10 <sup>-4</sup>	2859,43	7,2	±0,6	95
9	7,5x10 <sup>-5</sup>	659,47	17,5	±1,6	77
	1,0x10 <sup>-4</sup>	683,20	17,2	±0,7	78
	2,5x10 <sup>-4</sup>	609,59	16,4	±1,1	75
	5,0x10 <sup>-4</sup>	609,67	18,8	±0,4	75

<sup>a</sup>Resistência de transferência de carga. <sup>b</sup>Desvio médio da Cdl.

Os compostos **7** e **8**, principalmente, apresentaram um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de inibidor, e a máxima eficiência em ambos os casos foi observada na maior concentração de inibidor (5,0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>). O composto **8** apresentou eficiência um pouco maior que o **7**, possivelmente devido a presença do grupo metoxila (doador de elétrons por ressonância), que contribui com o aumento da densidade

eletrônica no enxofre, com isso, favorecendo o processo de adsorção química com o metal, que será discutido mais adiante.

### 5.3.3 – Resistência a Polarização Linear

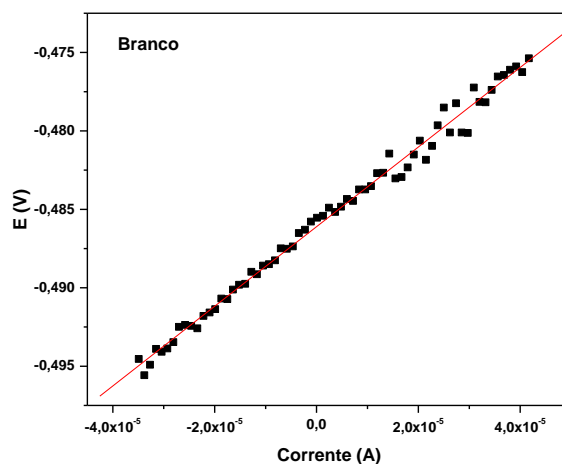
Os ensaios de Resistência a Polarização Linear foram realizados utilizando eletrodo de trabalho de aço carbono em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações (7,5x10<sup>-5</sup>, 1x10<sup>-4</sup> e 2,5x10<sup>-4</sup>, 5,0x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) das tioureias **7**, **8** e **9**, dissolvidas em etanol:água. O cálculo da eficiência de inibição à corrosão foi realizado utilizando a Equação 10.

$$\eta = \frac{R_p(\text{inib}) - R_p(\text{b})}{R_p(\text{inib})} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $R_{p(\text{inib})}$  e  $R_{p(\text{b})}$  é a resistência de polarização na presença e ausência de inibidor, respectivamente.

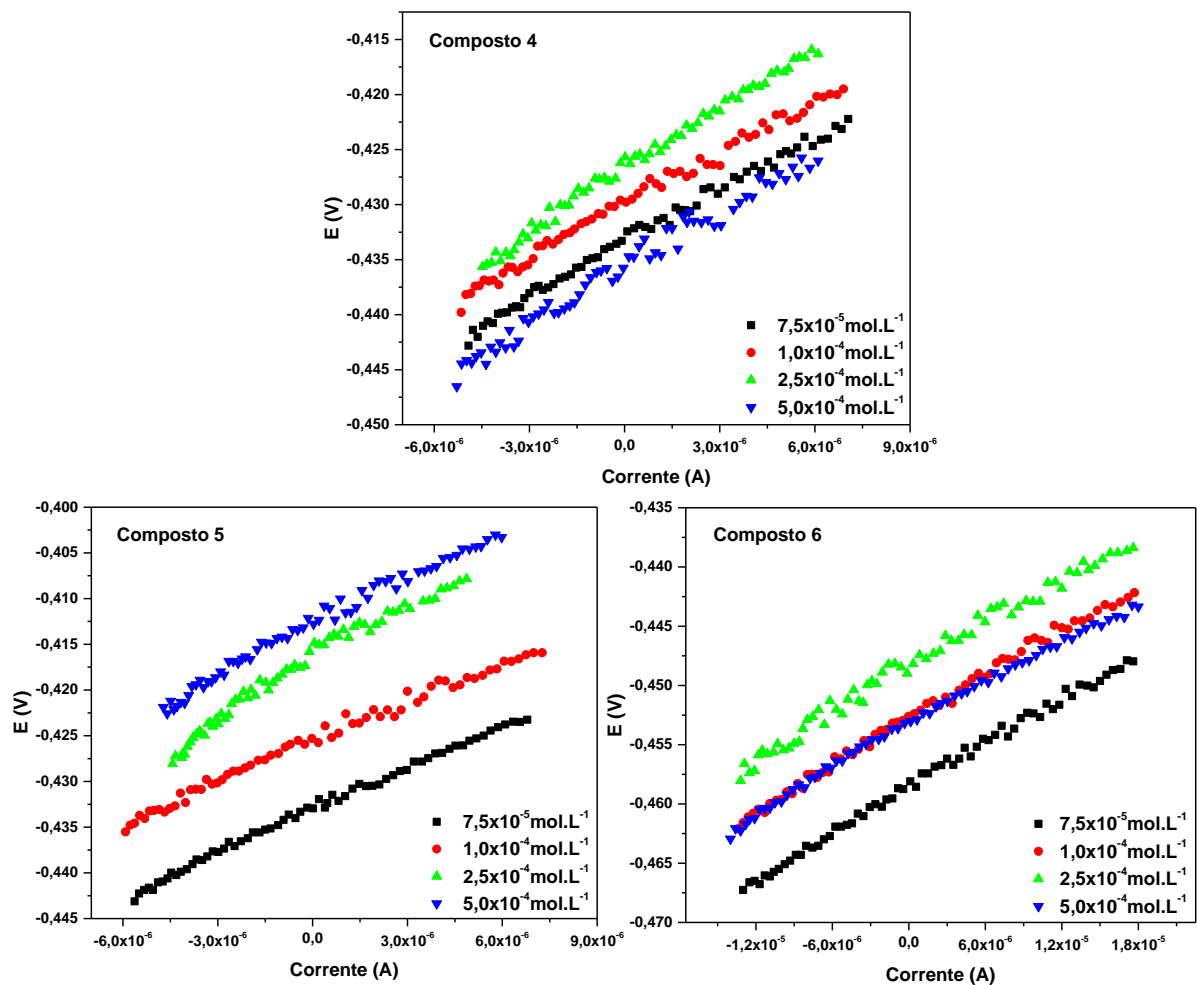
#### 5.3.3.1 - Resistência a Polarização Linear das *N*-(*p*-X-fenil)-*N*'-benzil-tioureias

Na Figura 42 é apresentado o gráfico do ensaio de RPL utilizando eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> na ausência de inibidor (Branco).



**Figura 42:** Gráfico de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, na ausência de benzil-tioureias (branco).

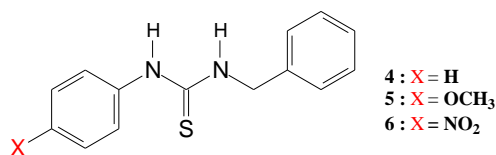
Os gráficos de RPL obtidos em diferentes concentrações para as benzil-tioureias (**4**, **5** e **6**) estão dispostos da Figura 43.



**Figura 43:** Gráficos de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , na presença das tioureias **4-6** dissolvidos em etanol/água.

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas de resistência de polarização linear das benzil-tioureas estão listados na Tabela 14.

**Tabela 14:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Resistência de Polarização Linear realizados em aço carbono AISI 1020 em meio ácido.



Inibidor	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	r <sup>a</sup>	R <sub>p</sub> (Ω) <sup>b</sup>	Eficiência (η %)
Branco	-	0,99559	253,79	-
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,99662	1615,89	84
	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,99581	1584,63	84
4	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,99632	1868,09	86
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,99068	1726,29	85
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,99784	1559,63	84
5	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,99498	1454,04	83
	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,98753	2117,06	88
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,99284	1787,62	86
6	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,99797	634,50	60
	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,99773	635,91	60
	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,99384	625,04	60
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,99751	598,09	58

<sup>a</sup>Coefficiente de Correlação Linear, <sup>b</sup> Resistência de Polarização

Na Tabela 14 é possível observar os dados obtidos através dos gráficos da Figura 43 para as benzil-tioureias **4**, **5** e **6**. A eficiência de inibição se caracteriza pela diferença entre a R<sub>p</sub> do experimento na presença e ausência de inibidor, e quanto maior o coeficiente angular da reta, maior a Resistência de Polarização.

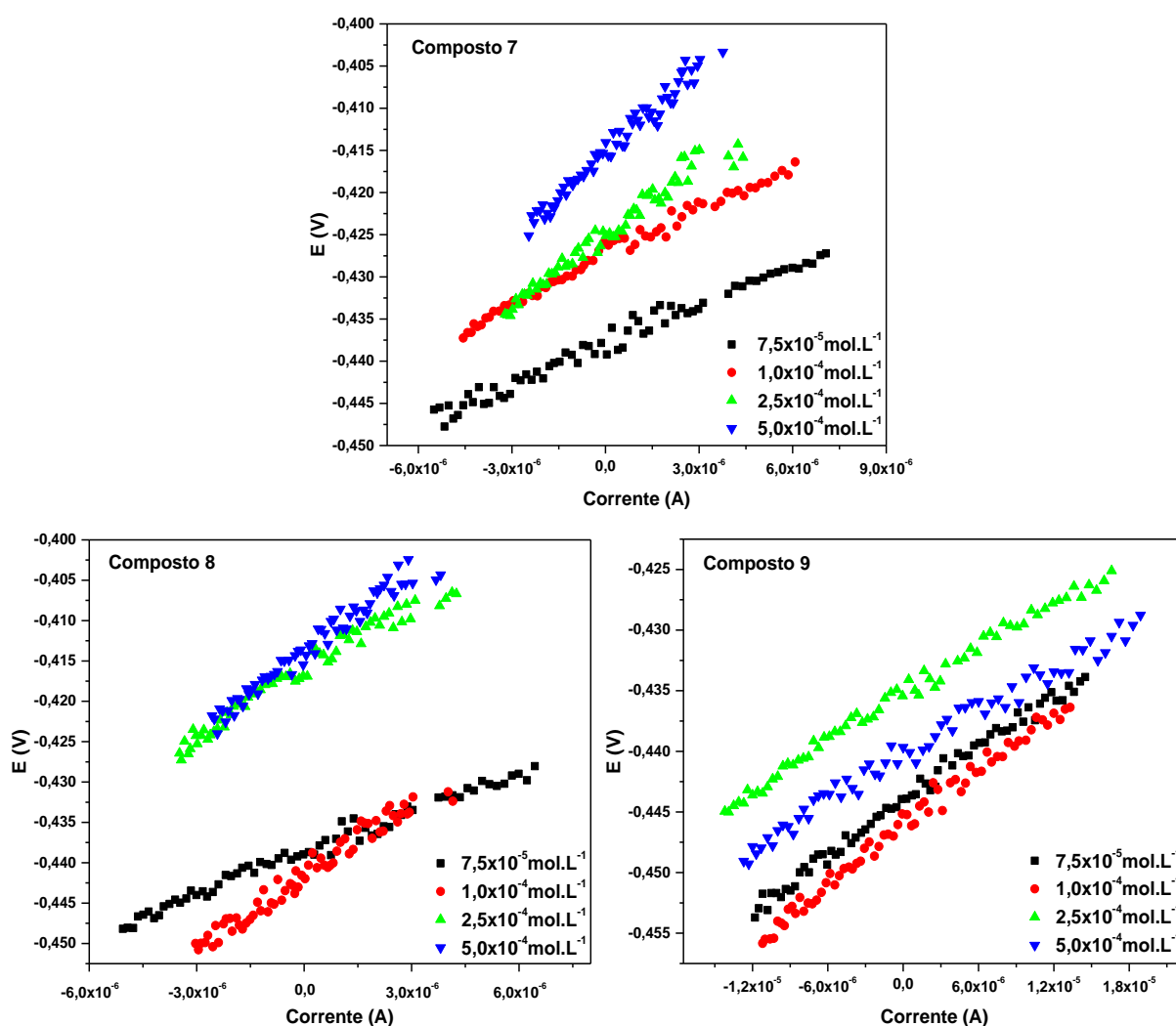
Um discreto aumento na eficiência de inibição foi observado com o aumento da concentração nos compostos **4** e **5**, porém a maior eficiência observada ocorreu na concentração 2,5x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

O decréscimo na eficiência da inibição na concentração mais alta (5x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) pode ser devido a presença de H<sub>2</sub>S por decomposição da tioureia em meio ácido (DONNELLY, *et. al.* 1974).

A menor eficiência observada para o composto **6** pode estar relacionada a presença do grupo nitro ao anel aromático, como citado anteriormente.

### 5.3.3.2 - Resistência a Polarização Linear das *N*-(*p*-X-fenil)-*N'*-fenetil-tioureas

Os gráficos de RPL obtidos em diferentes concentrações das fenetil-tioureas (**4**, **5** e **6**) estão dispostos da Figura 44.

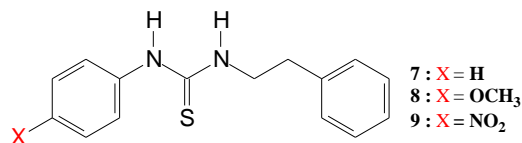


**Figura 44:** Gráficos de resistência de polarização linear do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, na presença das tioureas **7-9** dissolvidos em etanol/água.

Os parâmetros obtidos nos experimentos de resistência de polarização linear para as fenetil-tioureas estão listados na Tabela 15.



**Tabela 15:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de Resistência de Polarização Linear realizados em aço carbono AISI 1020 em meio ácido.



Inibidor	Concentração (mol.L <sup>-1</sup> )	r <sup>a</sup>	R <sub>p</sub> (Ω) <sup>b</sup>	Eficiência (η %)
<b>Branco</b>	-	0,99559	253,79	-
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,98952	1566,45	84
	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,9930	1856,18	86
<b>7</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,98347	2735,27	91
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,98681	3447,27	93
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,99164	1684,91	85
	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,98206	2938,05	91
<b>8</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,98466	2666,88	90
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,98142	3252,15	93
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,99607	737,38	66
	1,0x10 <sup>-4</sup>	0,99446	793,24	68
<b>9</b>	2,5x10 <sup>-4</sup>	0,99563	641,04	60
	5,0x10 <sup>-4</sup>	0,99104	606,16	58

<sup>a</sup>Coefficiente de Correlação Linear, <sup>b</sup>Resistência de Polarização.

Assim como para as benzil-tioureas, foi possível observar um aumento na eficiência de inibição da corrosão com o aumento da concentração com exceção do composto **9**. Os compostos **7** e **8** apresentaram eficiências similares nas maiores concentrações, o que evidencia que a presença do grupo metoxila ao anel aromático do composto **8** não contribuiu para o seu melhor desempenho, avaliado pela técnica de RPL.

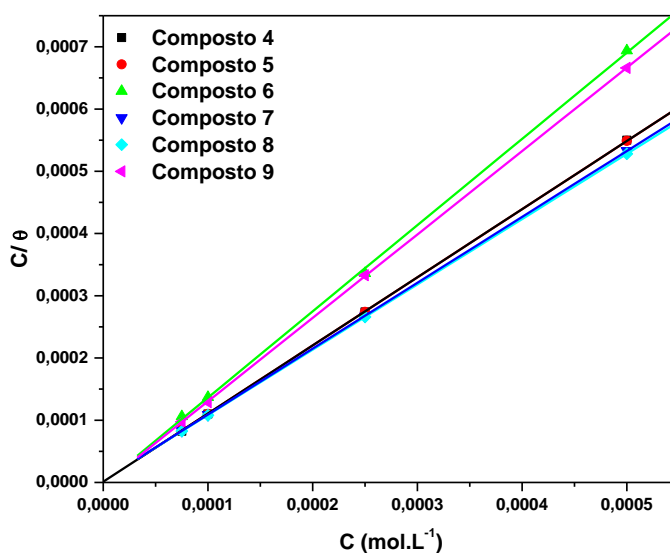
O composto **9** foi o menos eficiente quando comparado aos anteriores, provavelmente, devido a presença do grupo nitro presente no anel aromático ligado ao nitrogênio. O decréscimo da eficiência observado no composto **9**, em concentrações elevadas, pode estar relacionado à presença de produtos de degradação da tiouréia, que contribuem para uma corrosão mais acelerada (DONNELLY, *et. al.* 1974).

De forma geral, foi possível observar tanto pela técnica de impedância eletroquímica quanto pela resistência de polarização linear, uma melhor eficiência de inibição para as fenetil-tioureias quando comparada às benzil-tioureias, apesar de estruturas muito semelhantes, se diferenciam pelo número de carbonos metilênicos.

#### 5.4 – Fenômenos de adsorção das benzil-tioureias e fenetil-tioureias

Em estudos já realizados por Torres et al., 2014, sobre isotermas de adsorção apresentadas pelas tioureias e seus derivados em aço carbono, observou-se o melhor ajuste quando utilizada a isoterma de Langmuir e, foi observado um alto coeficiente de correlação linear ( $r$ ) próximo de 1, e declives ( $a$ ) em torno de 1,03. Com isso, esse comportamento sugere que esses compostos foram adsorvidos à superfície do aço por uma isoterma de adsorção de Langmuir, indicando a ausência de interação entre as moléculas adsorvidas (TORRES, et al., 2014).

Assim, para todas as tioureias estudadas foi confeccionado um gráfico  $C/\theta$  versus  $C$  que geraram valores de coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e inclinação da reta ( $a$ ), que evidenciaram que a escolha da isoterma de Langmuir foi adequada. Na Figura 45 é possível observar diagrama obtido.



**Figura 45:** Isoterma de Langmuir para as tioureias 4-9 em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Na Tabela 16 é possível observar os dados obtidos a partir das retas da Figura 45, assim como, o resultado dos cálculos de  $K_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}^0$ .

**Tabela 16:** Valores de  $K_{ads}$  e  $\Delta G^0_{ads}$ , obtidos através da isoterma de Langmuir, para os compostos **4-9**.

Composto	$r^a$	$a^b$	$K_{ads} (L.mol^{-1})^c$	$\Delta G^0_{ads} (kJ.mol^{-1})^d$
<b>4</b>	1,00	1,09	$4,14 \times 10^4$	-36,27
<b>5</b>	0,9999	1,09	$4,17 \times 10^4$	-36,29
<b>6</b>	0,9997	1,38	$1,16 \times 10^4$	-33,12
<b>7</b>	0,9999	1,05	$3,68 \times 10^4$	-35,98
<b>8</b>	1,00	1,04	$2,99 \times 10^4$	-35,47
<b>9</b>	0,9999	1,34	$3,48 \times 10^4$	-35,84

<sup>a</sup>Coefficiente de correlação linear; <sup>b</sup>inclinação da reta; <sup>c</sup>constantes de adsorção; <sup>d</sup>variação de energia livre de Gibbs padrão de adsorção.

Os coeficientes de correlação linear foram na faixa de 0,9997 à 1,00, e as inclinações das retas 1,04 à 1,38, demonstrando que a adsorção das tioureias estudadas em solução de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> em aço carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir. Nos compostos **6** e **9**, foi observado um valor de inclinação da reta bem maior que 1, o que pode ser consequência da possível existência de mais de um sítio de adsorção nessa molécula, que pode ser comprovado estudando a Isoterma de Langmuir modificada proposta por SILVA, 1997.

Os altos valores de  $K_{ads}$  e valores negativos de  $\Delta G^0_{ads}$  sugerem um processo de adsorção espontânea desses compostos na superfície do metal. Valores de  $\Delta G^0_{ads}$  maiores que -20 kJ mol<sup>-1</sup> indicam um processo de fisissorção, que ocorre através de uma interação eletrostática inibidor/superfície e valores em torno de -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou mais negativos caracterizam um processo de quimissorção, que ocorre através da transferência de carga do inibidor para a superfície metálica através de uma ligação coordenada inibidor/metal (AHAMAD et al. 2010, WEI-HUA et al. 2008, BEHPOURA et al. 2010 & ZADEH et al. 2013).

Dessa forma, os valores de  $\Delta G^0_{ads}$  calculados para esses compostos sugerem que as tioureias interajam com o metal por ambas as interações, tanto física quanto química.

O possível mecanismo de quimissorção pode ser relacionado com os pares de elétrons livres do nitrogênio e enxofre, e elétrons  $\pi$  dos grupos fenilas, que interagem com os orbitais  $d$  do ferro, na superfície do metal (WEI-HUA et al. 2008).

O mecanismo de fisissorção pode estar relacionado com a protonação das moléculas de tiouréia em meio ácido, formando cátions, e promovendo, assim, uma

interação eletrostática do enxofre e/ou nitrogênio carregado positivamente com a superfície negativa do aço.

### 5.5 – Resultados dos cálculos de modelagem molecular

A diferença entre os níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira pode ser utilizada para prever o potencial de inibição da corrosão. Eficientes inibidores de corrosão são compostos orgânicos podem doar elétrons a orbitais *d* desocupados da superfície do metal, formando uma ligação covalente coordenada, e também, podem receber elétrons livres da superfície metálica, por retrodoação (AMIN, et al, 2010).

Assim, quanto mais alta a energia do HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal e, quanto mais baixa a energia do LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ), maior será a facilidade da molécula inibidora receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO ( $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ ), maior será a eficiência de inibição da corrosão.

De acordo com AMIN, et al (2010), a presença do átomo de enxofre nas moléculas aumenta o seu poder de adsorção ao metal, quando comparado com moléculas que não o possuem. Além disso, o autor destaca que, quanto maior a carga de Mulliken (CM) sobre esse átomo, maior é a eficiência de inibição desta molécula.

YURT, et al. (2006), mostrou em seu trabalho que o aumento do momento dipolo ( $\mu$ ) está diretamente relacionado com o potencial de inibição, ou seja, quanto maior o valor do ( $\mu$ ), maior será a eficiência do inibidor.

Na Tabela 17 observa-se os valores obtidos para os coeficientes dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, CM e  $\mu$ , através dos cálculos de Modelagem Molecular, para as benzil-tioureas e fenetil-tioureas. A eficiência de inibição utilizada para a comparação foi referente ao ensaio de impedância eletroquímica feito em concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Tabela 17:** Correlação dos parâmetros teóricos (PM3) com a eficiência de inibição da corrosão (EI) das benzil-tioureas e fenetil-tioureas, feita pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

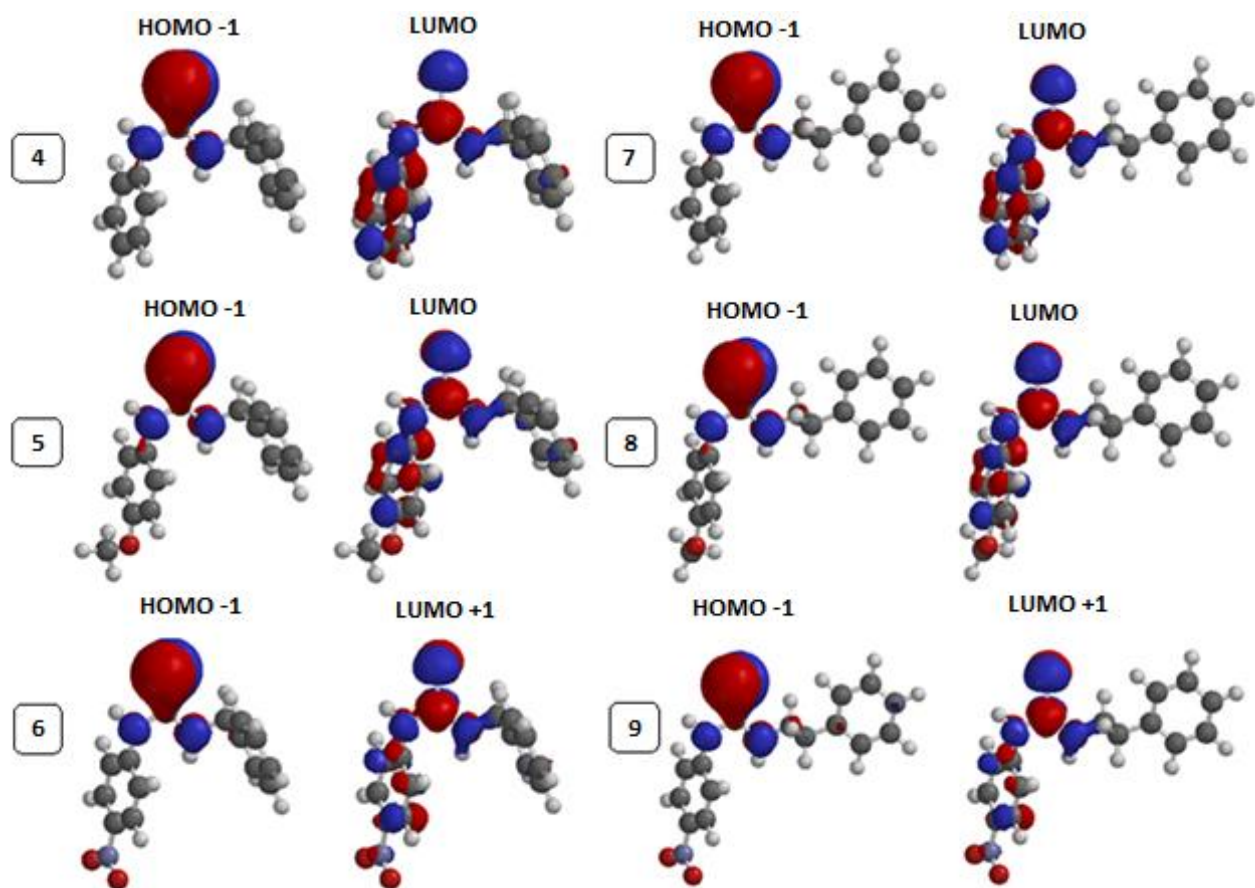
Composto	$E$ (eV)		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}(-1)}$ (eV)	CM (eV)	$\mu$ (D)	Eficiência ( $\eta$ %)
	HOMO(-1)	LUMO				
<b>4</b>	-8,855	-0,660	8,195	-0,339	6,09	91
<b>5</b>	-8,814	-0,601	8,213	-0,343	6,16	91
<b>6</b>	-9,255	-0,967	8,288 <sup>a</sup>	-0,304	2,22	72
<b>7</b>	-8,890	-0,668	8,222	-0,332	5,90	94
<b>8</b>	-8,862	-0,611	8,251	-0,336	6,06	95
<b>9</b>	-9,296	-1,004	8,292 <sup>a</sup>	-0,297	2,00	75

<sup>a</sup>Diferença de energia calculada a partir de LUMO+1 e HOMO-1.

Na Tabela 17, foi possível observar que os cálculos utilizando o PM3 geraram dados de carga de Mulliken (CM) e momento de dipolo ( $\mu$ ) que se correlacionaram bem com os resultados experimentais. A pequena diferença entre  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}(-1)}$  dos compostos **4** e **5**, assim como dos **7** e **8**, pode ser justificado pela pequena diferença da eficiência de inibição experimental entre essas substâncias.

Quando os cálculos de  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$  foram feitos com a escolha dos HOMO e LUMO um desvio foi encontrado no valor da diferença  $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ , para os compostos **6** e **9**, que apresentaram valores de  $\Delta E$  um pouco menor que os demais, quando se esperaria um valor maior. Mas, esse desvio foi corrigido escolhendo novos orbitais de fronteira, tendo em vista que ocorre doação e retrodoação composto/metal, existe a necessidade da simetria entres orbitais HOMO e LUMO. Assim, após a escolha de orbitais simétricos observou-se uma correlação entre os resultados teóricos e os experimentais.

Na Figura 46 é possível observar os orbitais simétricos, selecionados para realização dos cálculos de  $\Delta E_{\text{HOMO}(-1)\text{-LUMO}}$  e  $\Delta E_{\text{HOMO}(-1)\text{-LUMO}(+1)}$  (no caso dos compostos **6** e **9**).



**Figura 46:** Orbitais de fronteira simétricos referentes aos compostos 4-9.

Na Figura 46 é possível observar também que os orbitais de fronteira escolhidos se localizam sobre o átomo de enxofre, o que confirma a proposta de que o enxofre é o possível centro de adsorção da molécula, doando elétrons através do HOMO-1 e, por retrodoação recebendo elétrons no mesmo átomo através do LUMO ou LUMO+1.

## 6 – CONCLUSÕES

A síntese das tioureias foi realizada com metodologia inédita, via banho de ultrassom em apenas 20 minutos, mostrando-se eficiente, apresentando ótimos rendimentos.

Os testes eletroquímicos realizados com as tioureias para avaliação da atividade anticorrosiva apresentaram bons resultados, tanto na Resistência de Polarização Linear quanto na Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, resultados que, de forma geral, seguiram a mesma tendência, confirmando, assim, a eficiência dessa classe como inibidores de corrosão.

Os cálculos de modelagem molecular, que incluíram a escolha de orbitais de fronteira simétricos, foram eficientes mostrando que os parâmetros teóricos como  $\Delta E_{\text{HOMO}(-1)\text{-LUMO}}$  e  $\Delta E_{\text{HOMO}(-1)\text{-LUMO}(+1)}$ , momento dipolar e carga de Mulliken podem ser utilizados para prever a atividade anticorrosiva, pois mostraram-se bem correlacionados com os dados experimentais.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L. C. S.; VIANA, G. M.; ROMUALDO, M. V. S.; COSTA, M. V.; BONATO, B. S.; *A simple and green procedure for the synthesis of N-benzylthioureas*. Letters in Organic Chemistry, 8, 540-544, 2011.

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A.; *Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions*. Corrosion Science, 52, 933-942, 2010.

AHMAD, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, 2006 Ed. Elsevier Science & Technology Books.

ALBERTI, E.L. *Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas*. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2004.

AL-HUMAIDAN, A.Y.; NASR-EL-DIN, H.A. *Optimization of Hydrogen Sulfide Scavengers Used During Well Stimulation*, Society of Petroleum Engineers, SPE 50765, Texas, 1999.

AMIN, M.A.; KHALED, K.F.; MOHSEN, Q.; ARIDA, H.A. *A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids*. Corrosion Science, 52, 1684-1695, 2010.

BAKER PETROLITE, *Hydrogen Sulfide Scavengers*, Technical Bulletin, Baker Hughes, BPTB 1039, 1999.

BEHPOURA, M.; GHOREISHIA, S.M.; MOHAMMADI, N.; SOLTANI, N.; SALAVATI-NIASARI, M.; *Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel*. Corrosion Science, 52, 4046-4057, 2010.



CAVALLARO, L.; FELLONI, L.; TRABANELLI, G.; PULIDORI, F.; *Potentiodynamic Measurement of Polarization Curves on ARMCO Iron in Acid Medium in The Presence of Thiourea Derivatives*, *Electrochimica Acta*, 8, 521-527, 1963.

DALTON, J.R.; KIRKPATRICK, A.; MACLAREN, J.A.; *The reaction of isocyanates and isothiocyanates with bisulfite salts*. *Australian Journal of Chemistry*, 29, 2201-5, 1976.

DEBROY, A.; MAZUMDAR, S. N.; BARUA, P. D.; MAHAJAN, M. P.; *Desulfurization of N,N'-diarylthioureas by lead tetraacetate oxidation*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 57, 315-16, 1984.

DIMMOCK, J. R.; VASHISHTHA, S. C.; STABLES, J. P. *Ureylene anticonvulsants and related compounds*. *Pharmazie*, 57, 490-494, 2000.

DONNELLY, B.; DOWNIE, T.C.; GRZESKOWIA, R.; HAMBURG, H.R.; SHORT, D. *A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea*. *Corrosion Science*, 14, 597-606, 1974.

FERREIRA, L.R.M; *Avaliação da Corrosão por Fluxo do Aço AISI 1020 em Solução de NaHCO<sub>3</sub> Saturada de CO<sub>2</sub>*. Tese de Doutorado, UFPR, 2012.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

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

ICHIRO, H.; SHIN-ICHI, S.; KEIJI H.; YOSHITO T.; *Synthesis and anion-selective complexation of homobenzyllic tripodal thiourea derivatives*. *European Journal of Organic Chemistry*, 4, 607-615, 2007.

INAMOTO, K.; HASEGAWA, C.; HIROYA, K.; DOI, T.; *Palladium-catalyzed synthesis of 2-substituted benzothiazoles via a c-h functionalization/intramolecular c-s bond formation process*. Organic Letters, 10, 5147, 2008.

IWAKURA, Y.; NABEYA, A.; *The ring-opening of ethylenimine compounds*. Nippon Kagaku Zasshin, 77, 773-8, 1956.

JAMBO, HERMANO C.M.; FÓFANO. F. *Corrosão – Fundamentos, monitoração e controle*, 2009 Ed. Ciência Moderna.

JOHNSON, G.; PAVIA, M. R.; *Substituted 2-aminobenzothiazoles and derivatives useful as cerebrovascular agents*. European Patent Application, 282971, 1988.

KATRITZKY, A. R.; LEDOUX, S.; WITEK, R. M.; NAIR, S. K.; *1-(Alkyl/arylthiocarbamoyl)benzotriazoles as stable isothiocyanate equivalents: synthesis of di- and trisubstituted thioureas*. Journal of Organic Chemistry, 69, 2976-2982, 2003.

KARTHIK, D.; TAMILVENDAN, D.; PRABHU, G. V.; *Study on the inhibition of mild steel corrosion by 1,3-bis-(morpholin-4-yl-phenyl-methyl)-thiourea in hydrochloric acid medium*. Journal of Saudi Chemical Society, 18, 835-844, 2014.

LARSEN, C.; STELIOU, K.; HARPP, D. N.; *Thiocarbonyl transfer reagents*. Journal of Organic Chemistry, 43, 337-9, 1978.

LE, Z. G.; CHEN, Z. C.; HU, Y.; ZHENG, Q. G.; *Organic reactions in ionic liquids: ionic liquid-promoted efficient synthesis of disubstituted and trisubstituted thioureas derivatives*. Chinese Chemical Letters, 16, 201-204, 2005.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. *Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H3PO4 solution*, Corrosion Science, 55, 280-288, 2012.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. *Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution*. Corrosion Science, 52, 3413-3420, 2010.

LIU, H.; WANG, L.; LI, Y.; LIU, J.; AN, M.; ZHU, S.; CAO, Y.; JIANG, Z.; ZHAO, M.; CAI, Z.; DAI, L.; NI, T.; LIU, W.; CHEN, S.; WEI, C.; ZANG, C.; TIAN, S.; YANG, J.; WU, C.; ZHANG, D.; LIU, H.; JIANG, Y. *Structural optimization of berberine as a synergist to restore antifungal activity of fluconazole against drug-resistant Candida albicans*. ChemMedChem, 9, 207-216, 2014.

MATTOS, O.R.; SILVA, M.S. *Um potenciostato/galvanostato rápido de projeto nacional*. COPPE – UFRJ, 1983.

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.

MOHANTA, P.K.; DHAR, S.; SAMAL, S.; ILA, H.; JUNJAPPA, H.; *1-(Methyldithiocarbonyl)imidazole: a useful thiocarbonyl transfer reagent for synthesis of substituted thioureas*. Tetrahedron, 56, 629-637, 2000.

NGUYEN, T. B.; ERMOLENKO, L.; AL-MOURABIT, A.; *Three-component reaction between isocyanides, aliphatic amines and elemental sulfur: preparation of thioureas under mild conditions with complete atom economy*. Synthesis, 46, 3172-3179, 2014.

PENG, S.; SONG, G.; XU, X.; *Ultrasound-promoted scavenging: a rapid parallel purification for solution phase combinatorial synthesis*. Journal of Chemical Research, 261-263, 2004.

QURAIISHI, M.A.; ANSARI, F.A.; JAMAL, D. *Thiourea derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in formic acid*. Materials Chemistry and Physics, 77, 687-690, 2002.

RAMANATHAN, V.L. *Corrosão e seu controle*, Ed. Hemus, 2004.

SANTOS, A.O. *Estudos da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando à aplicação em hastes de bombeiro de petróleo*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos – UNIT, 2008.

SANTOS, C.F.; *Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(x-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas*. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2013.

SASTRI, V.S.; GHALI, E.; ELBOUJDANI, M.; *Corrosion Prevention and Protection*, 2007, Ed. John Wiley & Sons Ltd.

SAVJANI, J. K.; GAJJAR, A. K.; SAVJANI, K. T.; CHAUHAN, N.; *Imidazolidine-2-thione and imidazole-2-thione derivatives and process for their preparation*. Indian Patent Application, Patente 2010MU00583, 2013.

SCHWEITZER, PHILIP A. *Fundamentals of corrosion*, 2010, Ed. CRC Press.

SHETTY, S.D.; SHETTY, P.; *Inhibition of mild steel corrosion in acid media by N-benzyl-N'-phenyl thiourea*. Indian Journal of Chemical Technology, 15, 216-220, 2008.

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.

SILVA, A. B.; AGOSTINHO, S. M. L.; BARCIA, O. E.; CORDEIRO G. G. O.; D'ELIA, E. *The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid*. Corrosion Science, 48, 3668-3674, 2006.

SILVA, M. *Estudo comparativo do comportamento eletroquímico do níquel e do cobre em ausência e presença de surfactantes aniônicos*. Dissertação IQUSP, 1997.

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

STRUKIL, V.; IGRC, M. D.; FÁBIÁN, L.; ECKERT-MAKSIĆ, M.; CHILDS, S. L.; REID, D. G.; DUER, M. J.; HALASZ, I.; MOTTILLOE, C.; FRISCIĆ, T. *A model for a solvent-free synthetic organic research laboratory: click-mechanosynthesis and*

*structural characterization of thioureas without bulk solvents*. Green Chemistry, 14, 2462, 2012.

TAKENO, N.; *Atlas of Eh-pH diagrams*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.

THANIGAIMALAI, P.; LEE, K.; SHARMA, V. K.; JOO, C.; CHO, W.; ROH, E.; KIM, Y.; JUNG, S. *Structural requirement of phenylthiourea analogs for their inhibitory activity of melanogenesis and tyrosinase*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 21, 6824-6828, 2011.

TORRES, V.V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E. *Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution*. Corrosion Science, 79, 108-118, 2014.

TUNG, N.P.; HUNG, P.V.; TIEN, H.D.; LOI, C.M. *Study of Corrosion Control Effect of H<sub>2</sub>S Scavengers in Multiphase Systems*, Society of Petroleum Engineers, SPE 65399, Texas, 2001.

VEGA-PÉREZ, J. M.; PERIÑÁN, I.; ARGANDOÑA, M.; VEGA-HOLM, M.; PALONIETO, C.; BURGOS-MORÓN, E.; LÓPEZ-LÁZARO, M.; VARGAS, C.; NIETO, J. J.; IGLESIAS-GUERRA, F.; *Isoprenyl-thiourea and urea derivatives as new farnesyl diphosphate analogues: Synthesis and in vitro antimicrobial and cytotoxic activities*. European Journal of Medicinal Chemistry, 58, 591-612, 2012.

WEI-HUA, L.; QIAO, H.; SHENG-TAO, Z.; CHANG-LING, P.; BAO-RONG, H.; *Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium*. Journal Applied Electrochemistry, 38, 289-295, 2008.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, EdUSP, 2003.

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

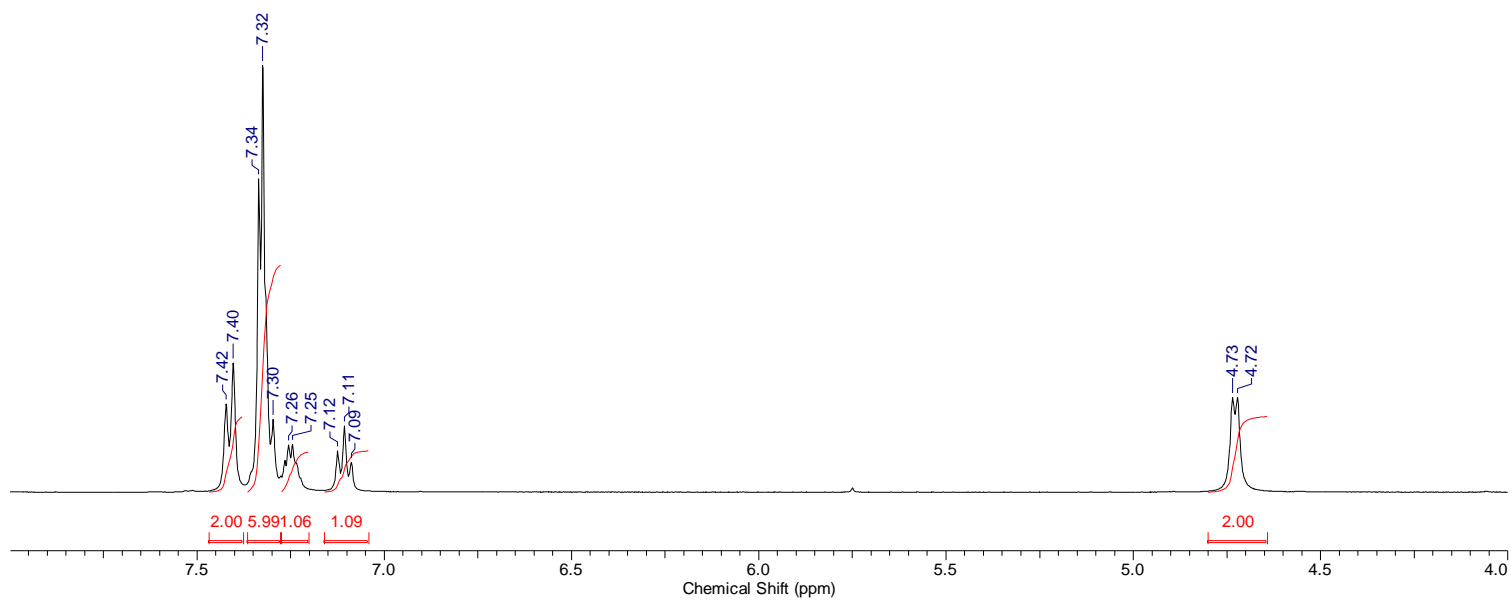
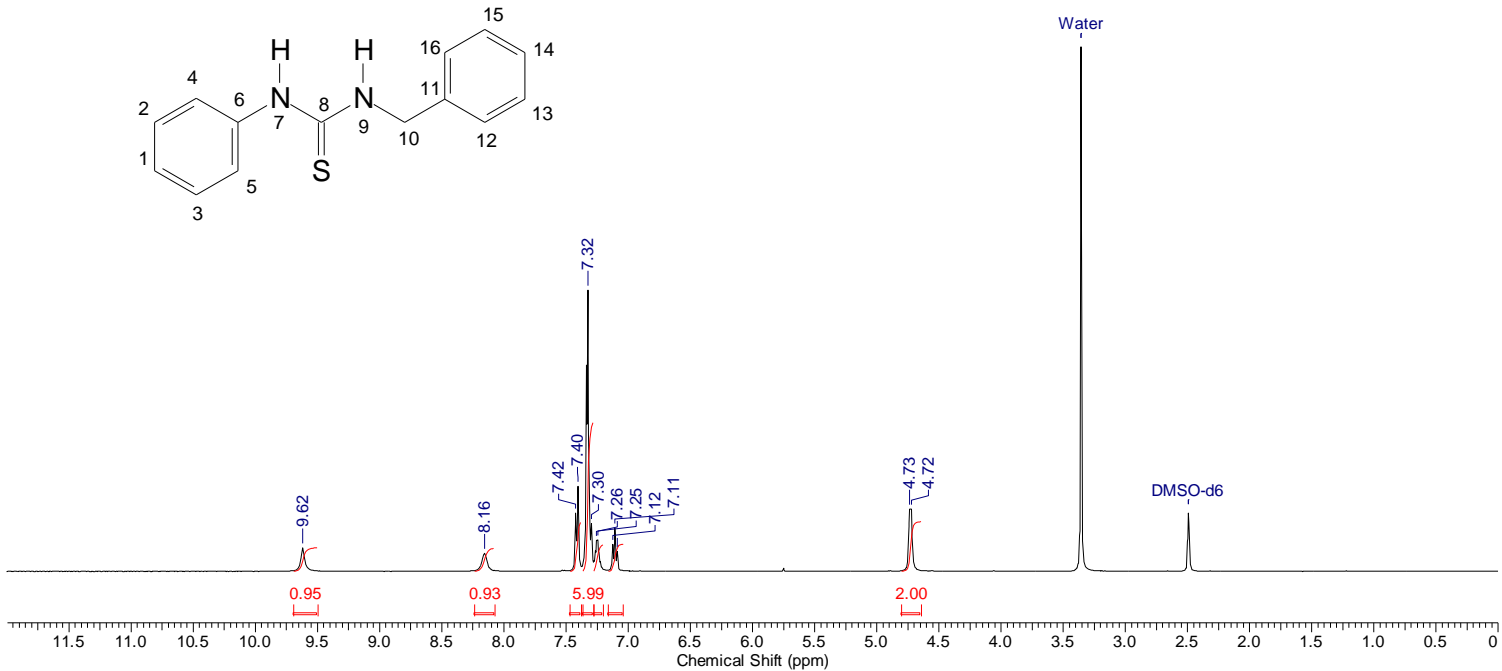
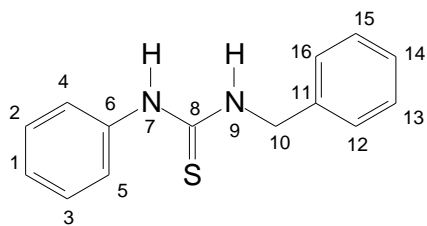
ZADEH, A. R. H.; DANAEE, I.; MADDAHY, M. H.; *Thermodynamic and adsorption behaviour of medicinal nitramine as a corrosion inhibitor for AISI steel alloy in HCl solution*. Journal of Materials Science and Technology, 29, 884-892, 2013.

ZHANG, D.; LIU, H.; JIANG, Y.; JIANG, Z.; WANG, L.; ZHU, S.; LI, P.; XIE, W.; CAO, Y.; AN, M.; CAI, Z.; ZHAO, M.; LI, Y.; NITING, J.; DAI, L.; LIU, W.; ZANG, C.; TIAN, S.; Faming Zhuanli Shenqing, Patente 102603553, 2012.

MACEDO, J. *Corrosão - Custo x Prevenção*, Faculdade SENAI de Tecnologia 2011.

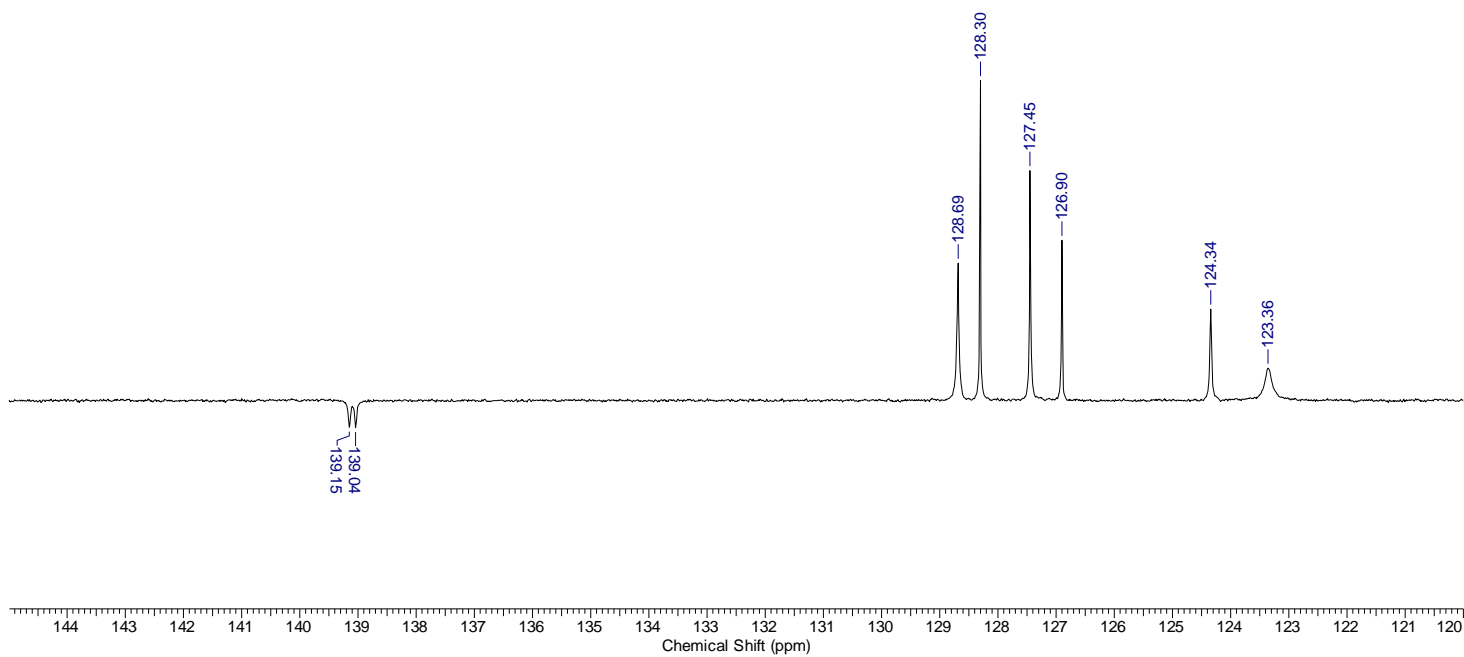
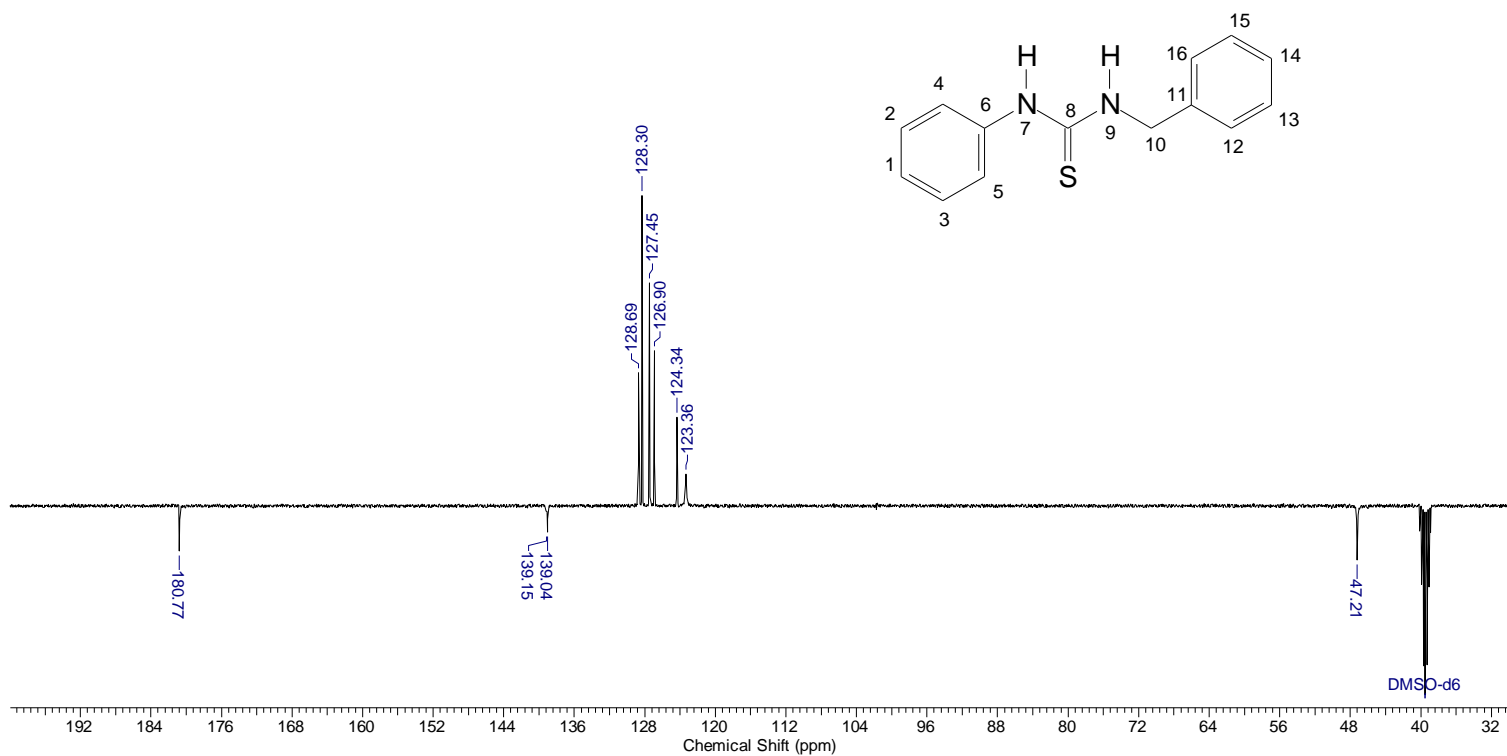
## **8 – ANEXO**

### 11.1 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (4) obtido em $\text{DMSO-d}_6$ .

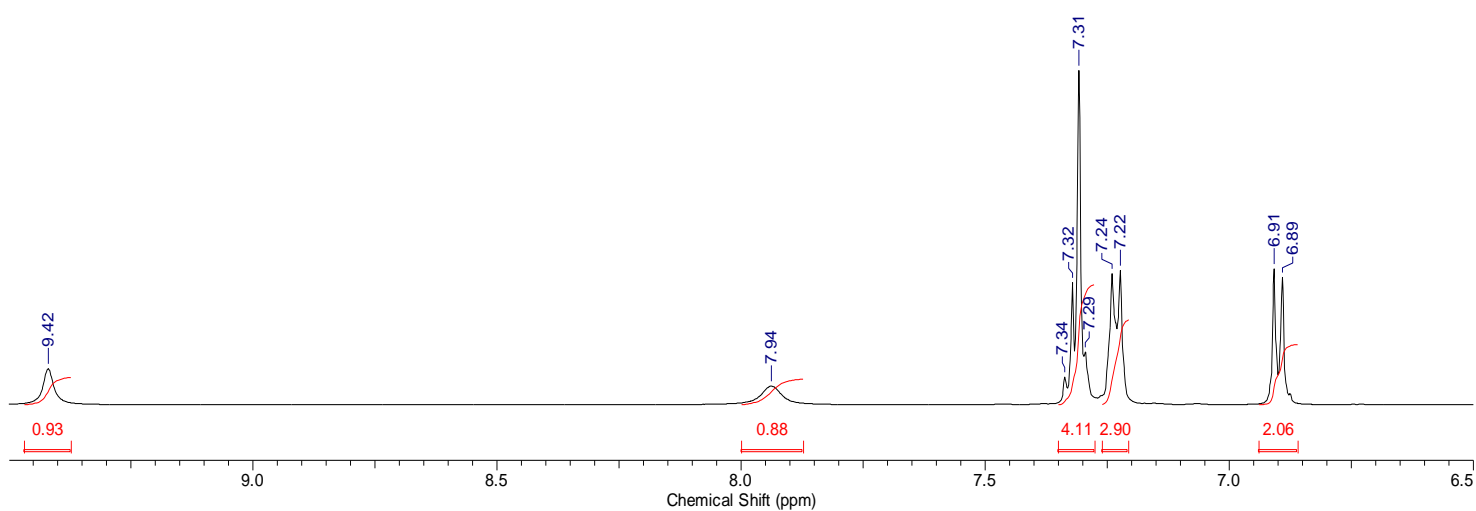
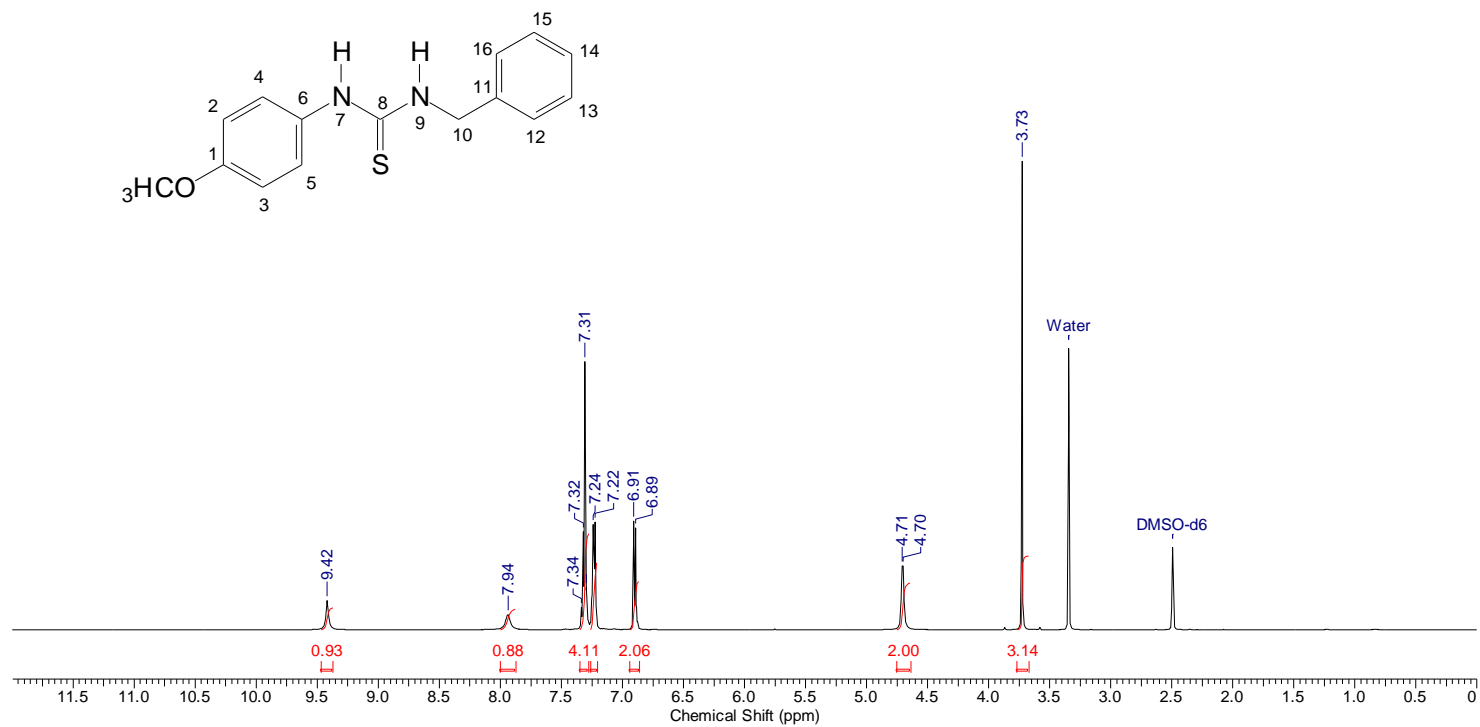




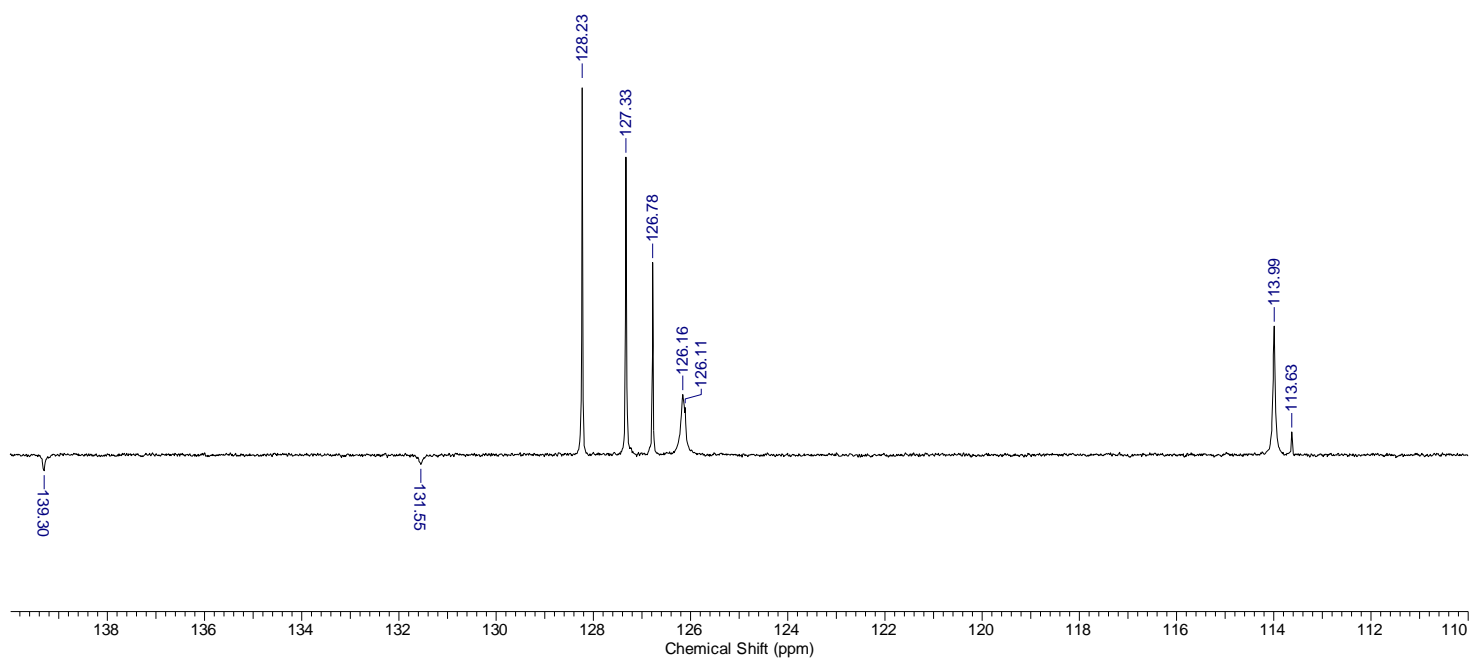
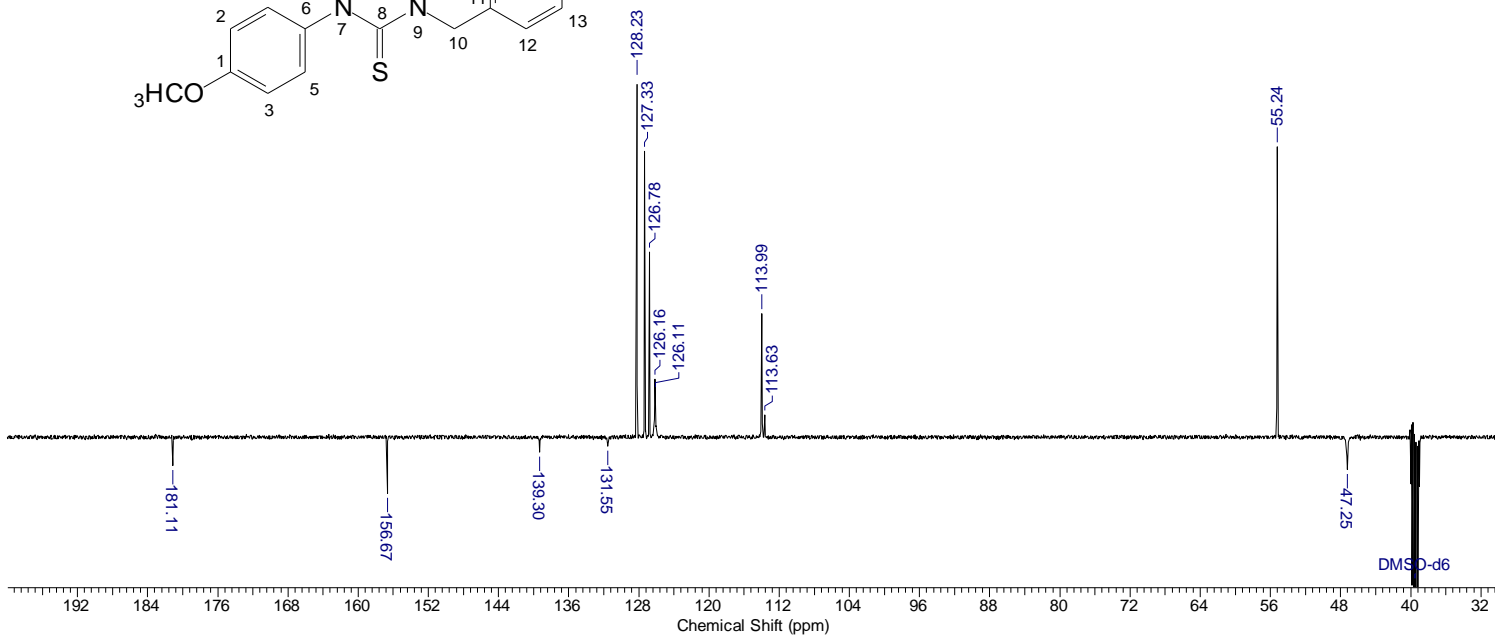
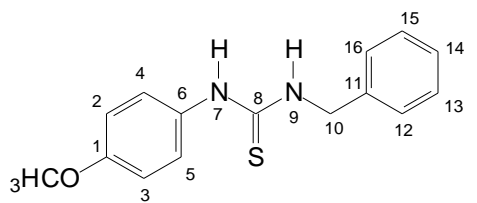
## 11.2 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ *N*-fenil-*N'*-benzil-tioureia (4) em $\text{DMSO-d}_6$ .



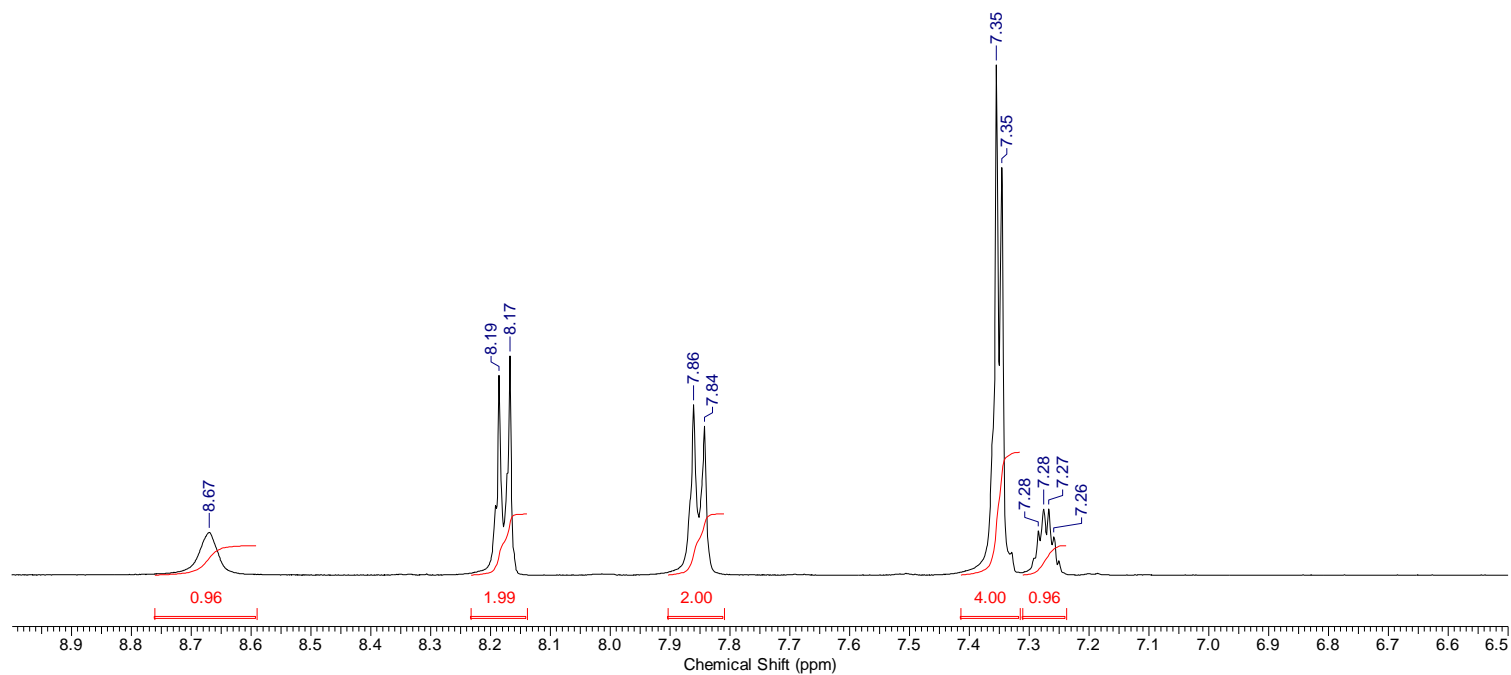
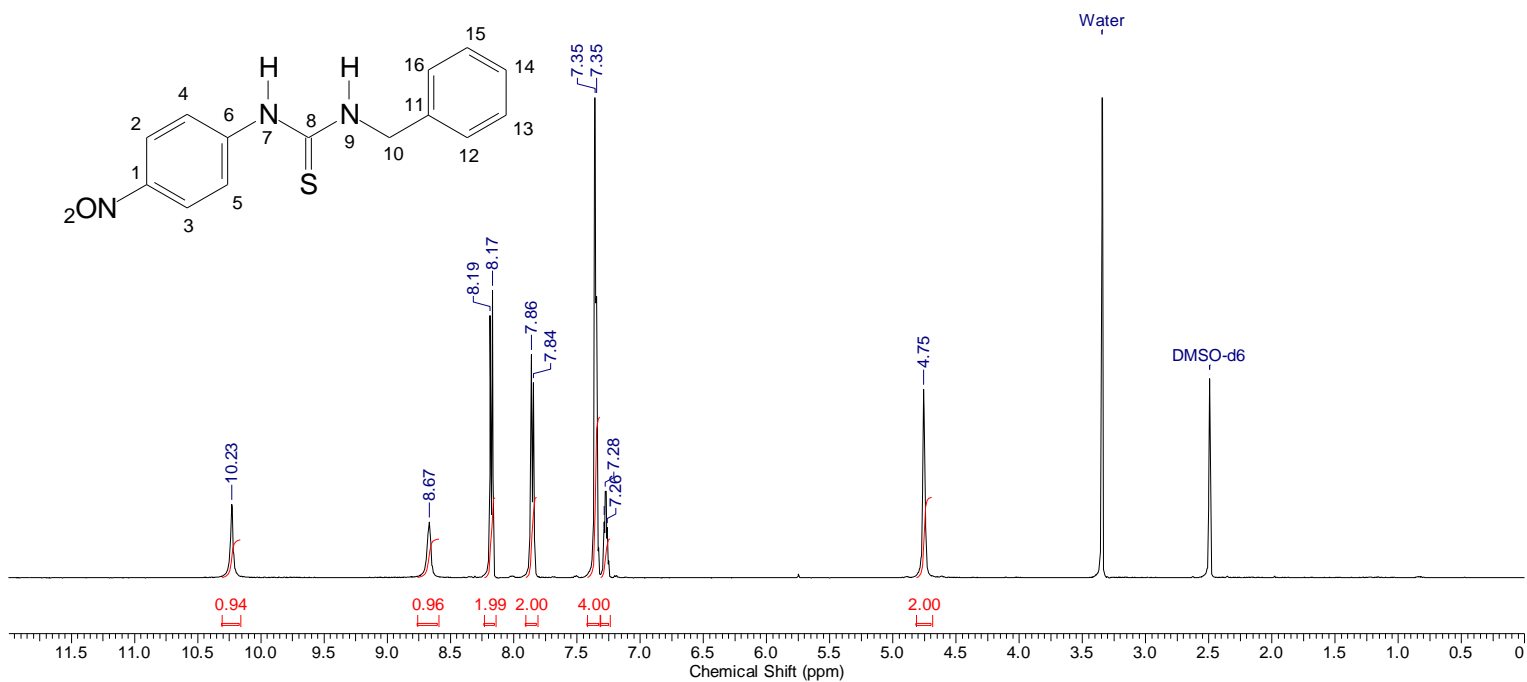
### 11.3 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-benzil-tiourea (5) em $\text{DMSO-d}_6$



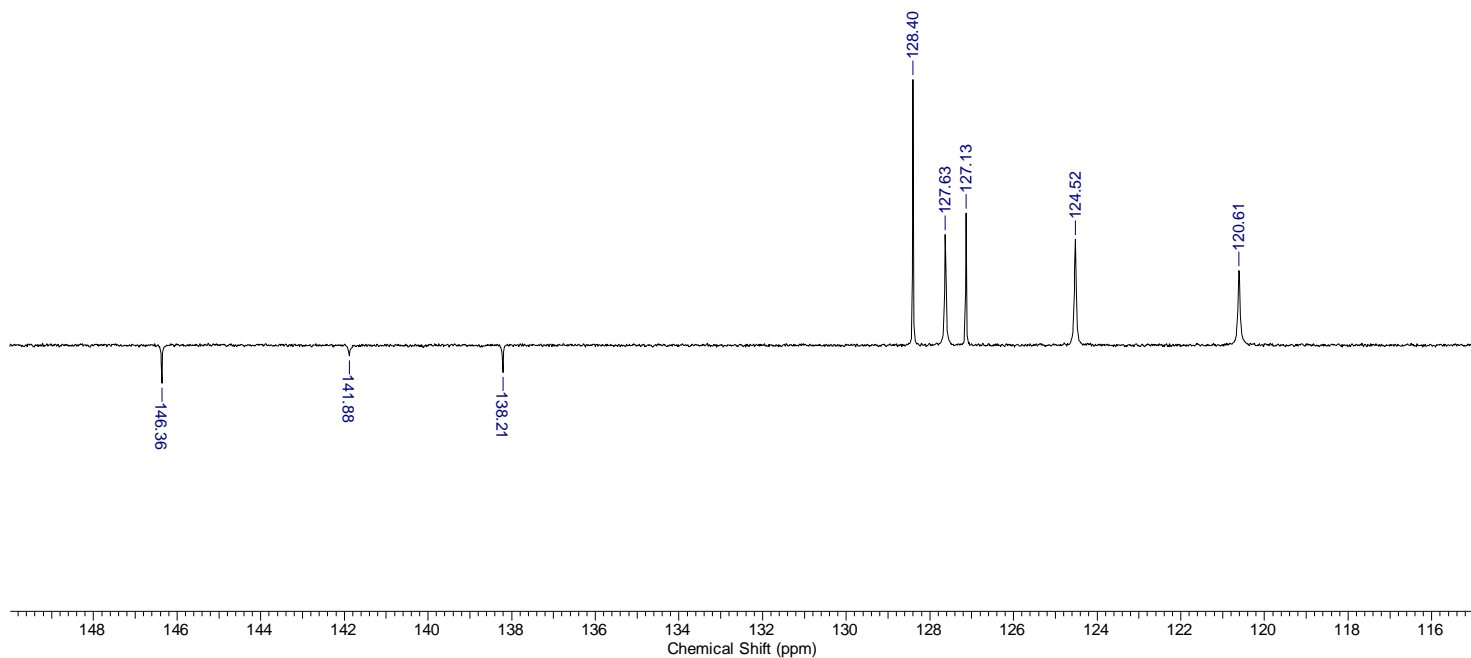
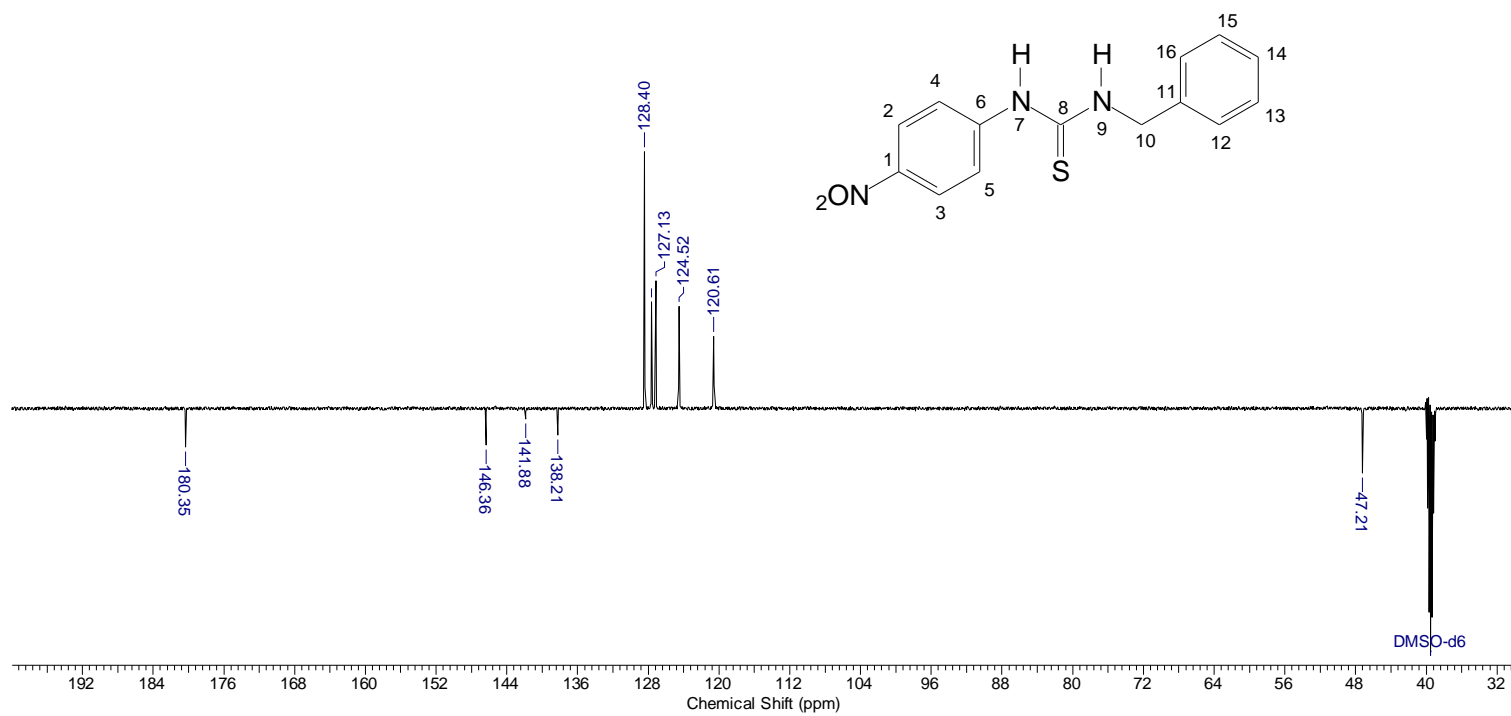
11.4 – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-benzil-tioureia (5) em  $\text{DMSO-d}_6$



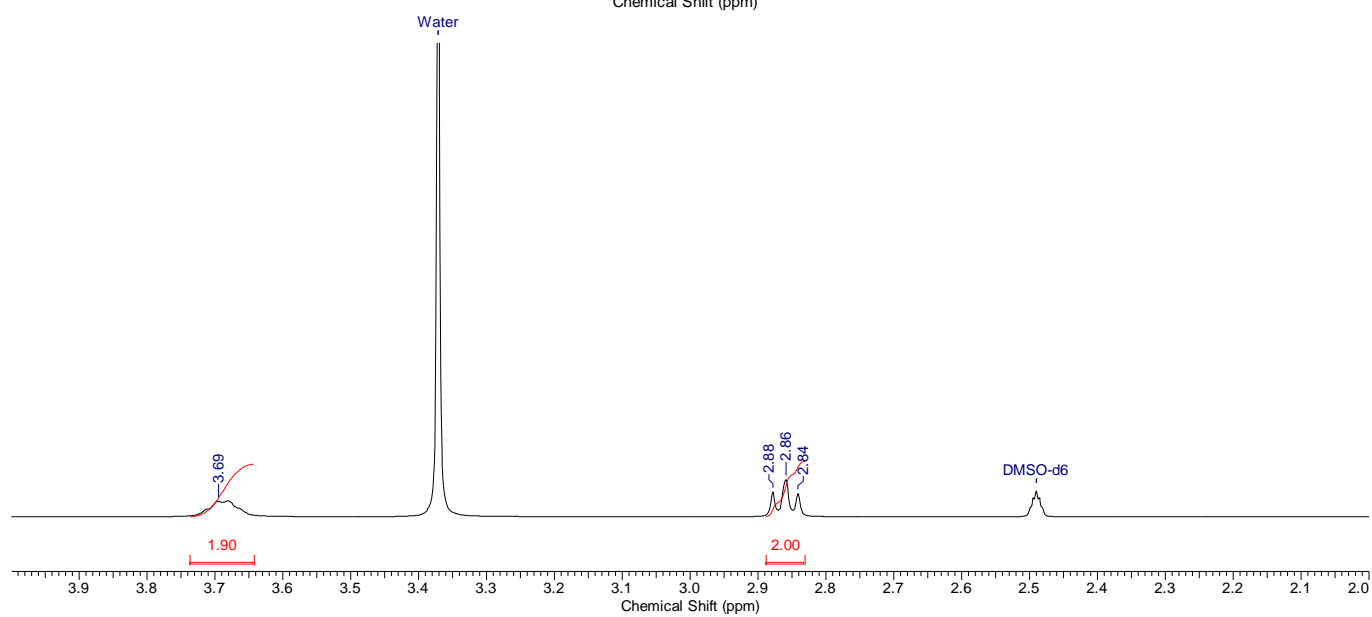
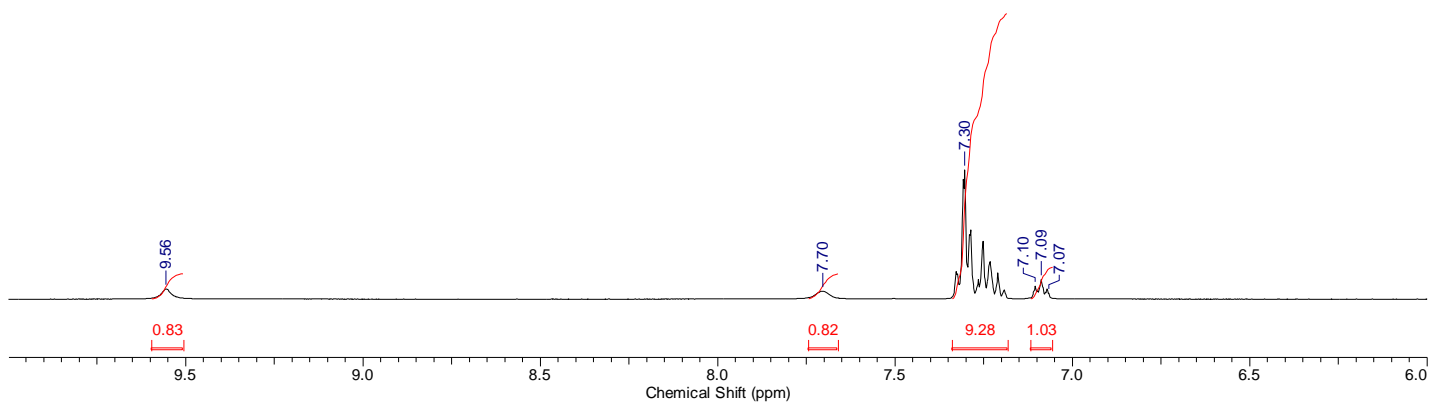
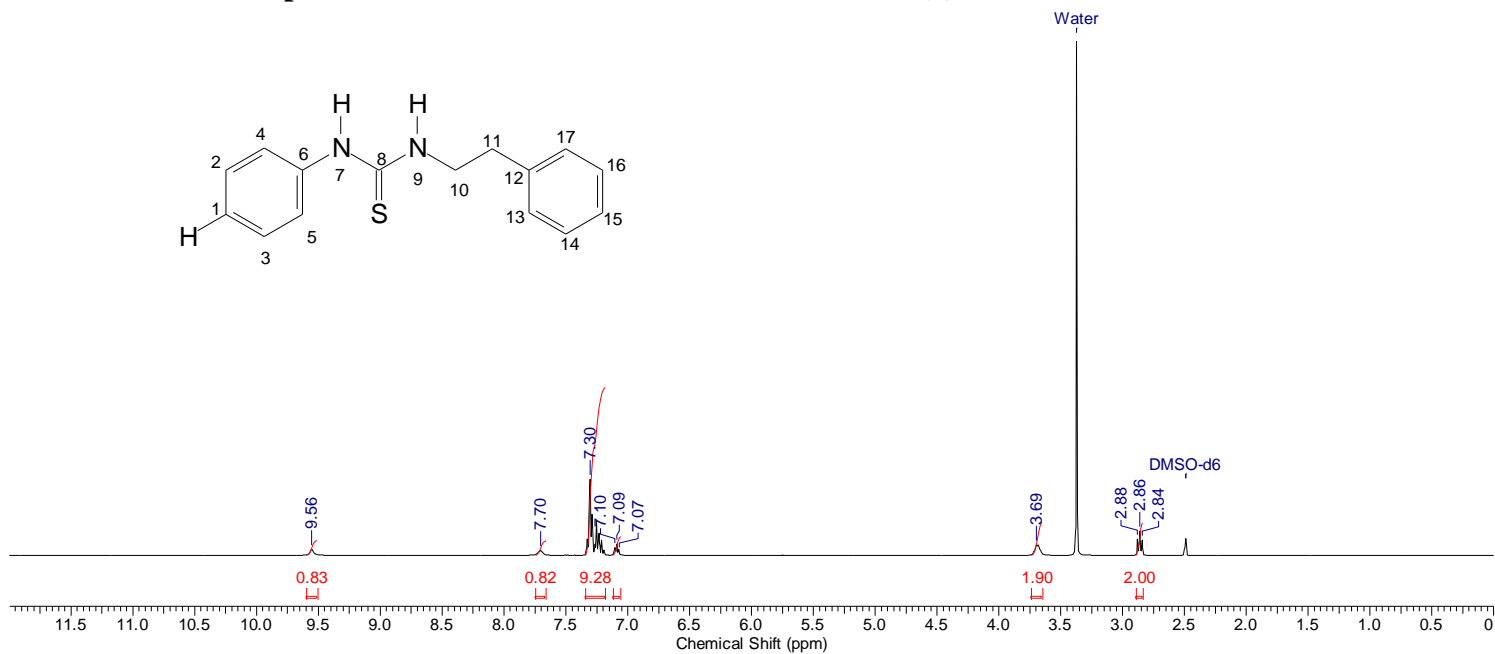
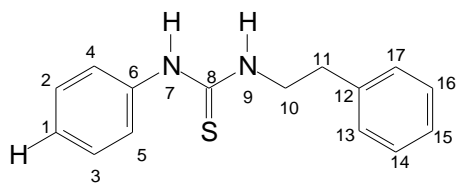
### 11.5 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-benzil-tioureia (6) em $\text{DMSO-d}_6$



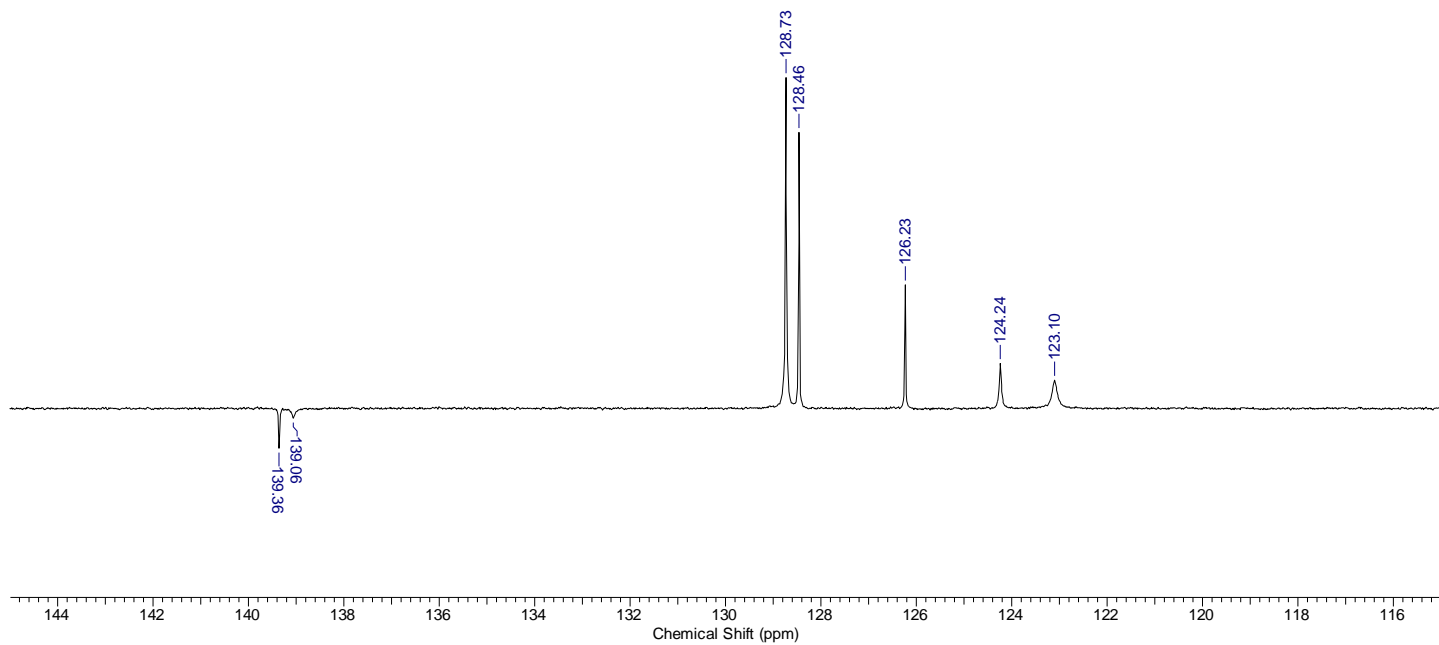
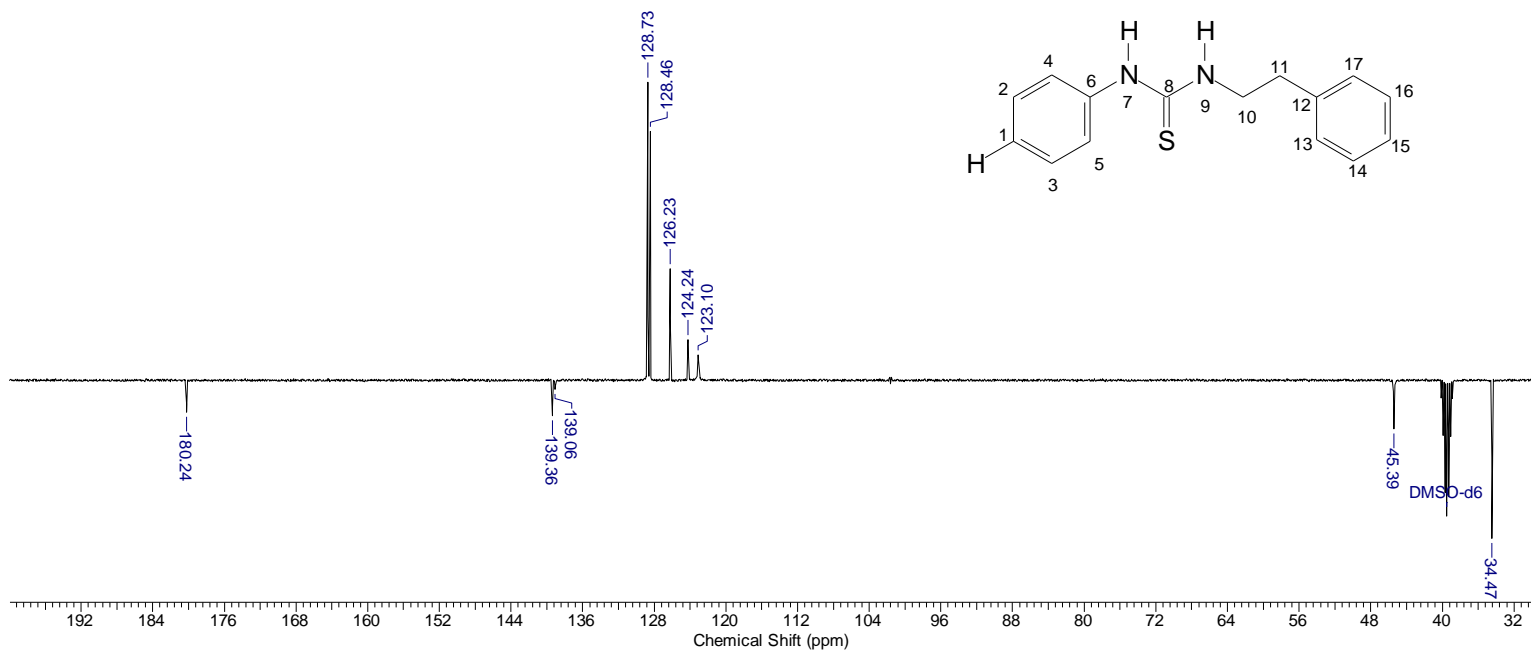
# 11.6 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-benzil-tiourea (6) em $\text{DMSO-d}_6$



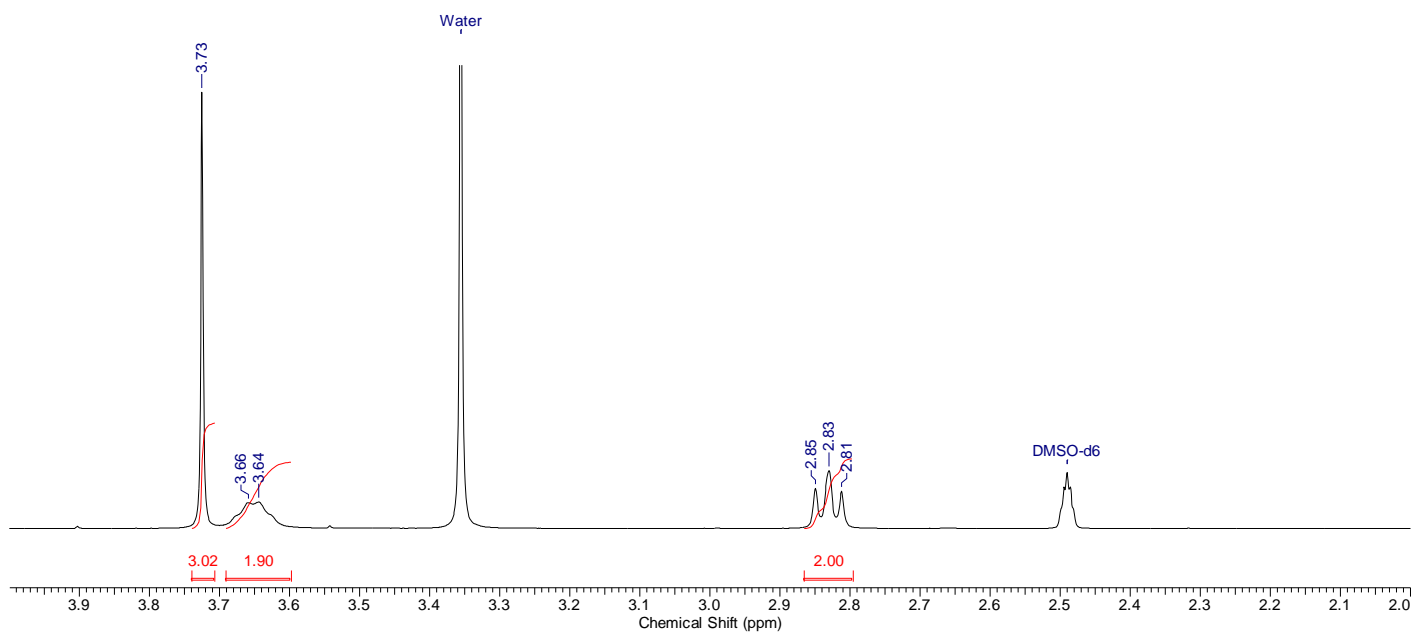
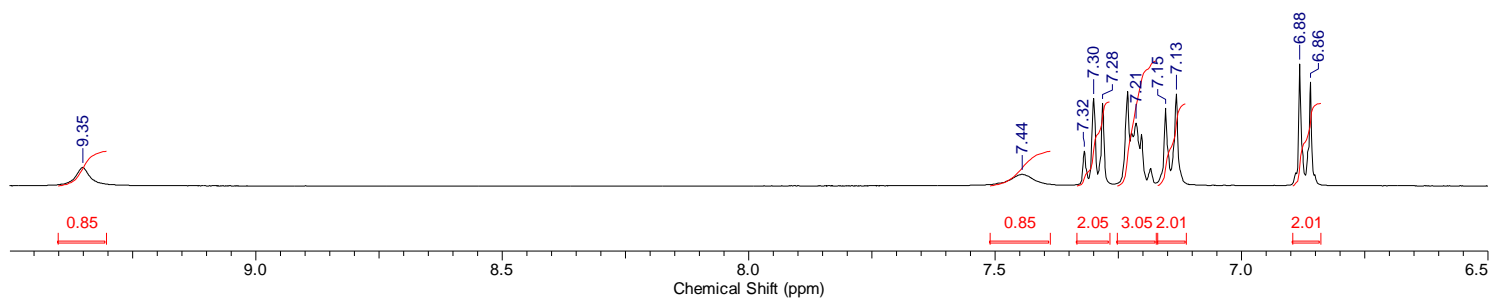
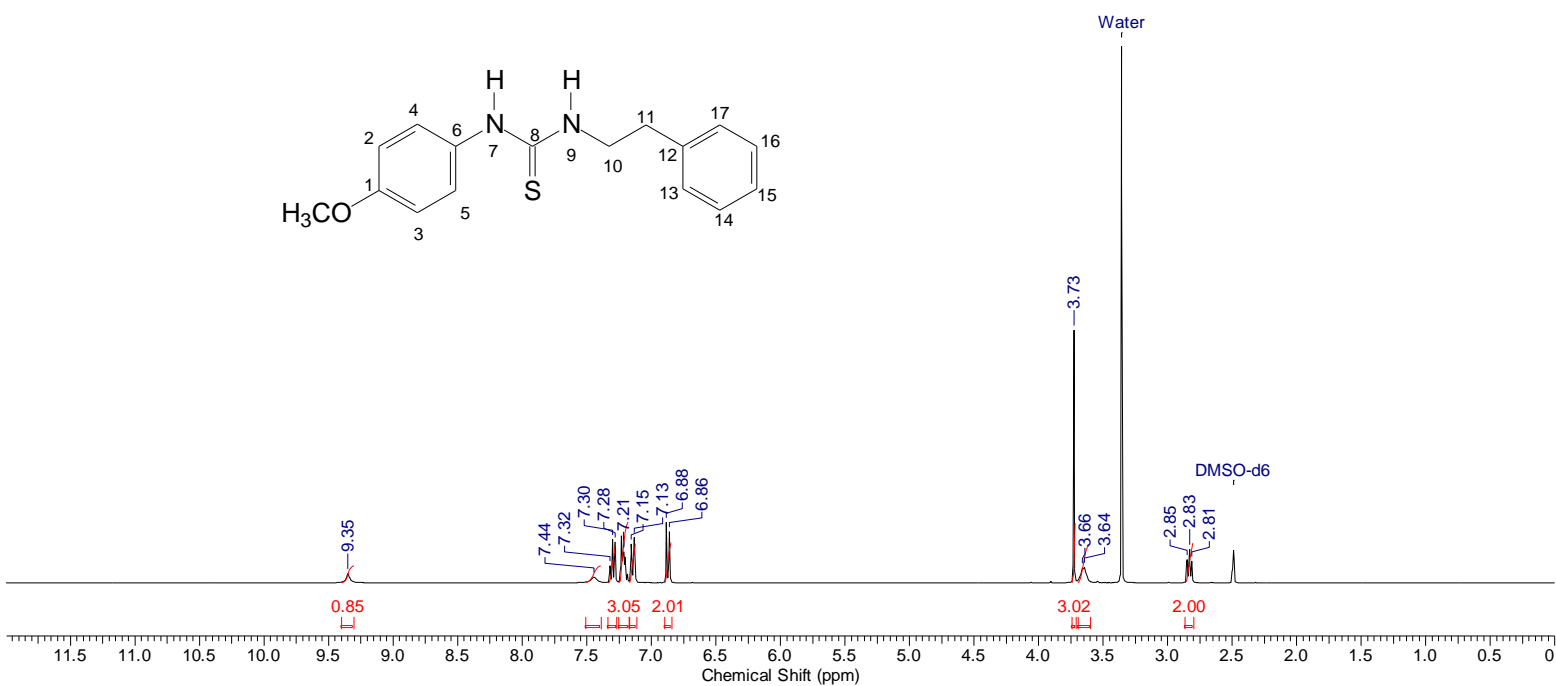
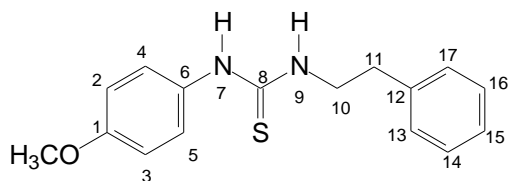
### 11.7 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ N-fenil-N'-fenetil-tioureias (7) obtido em DMSO- $d_6$ .



# 11.8 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ *N*-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (7) em $\text{DMSO-d}_6$

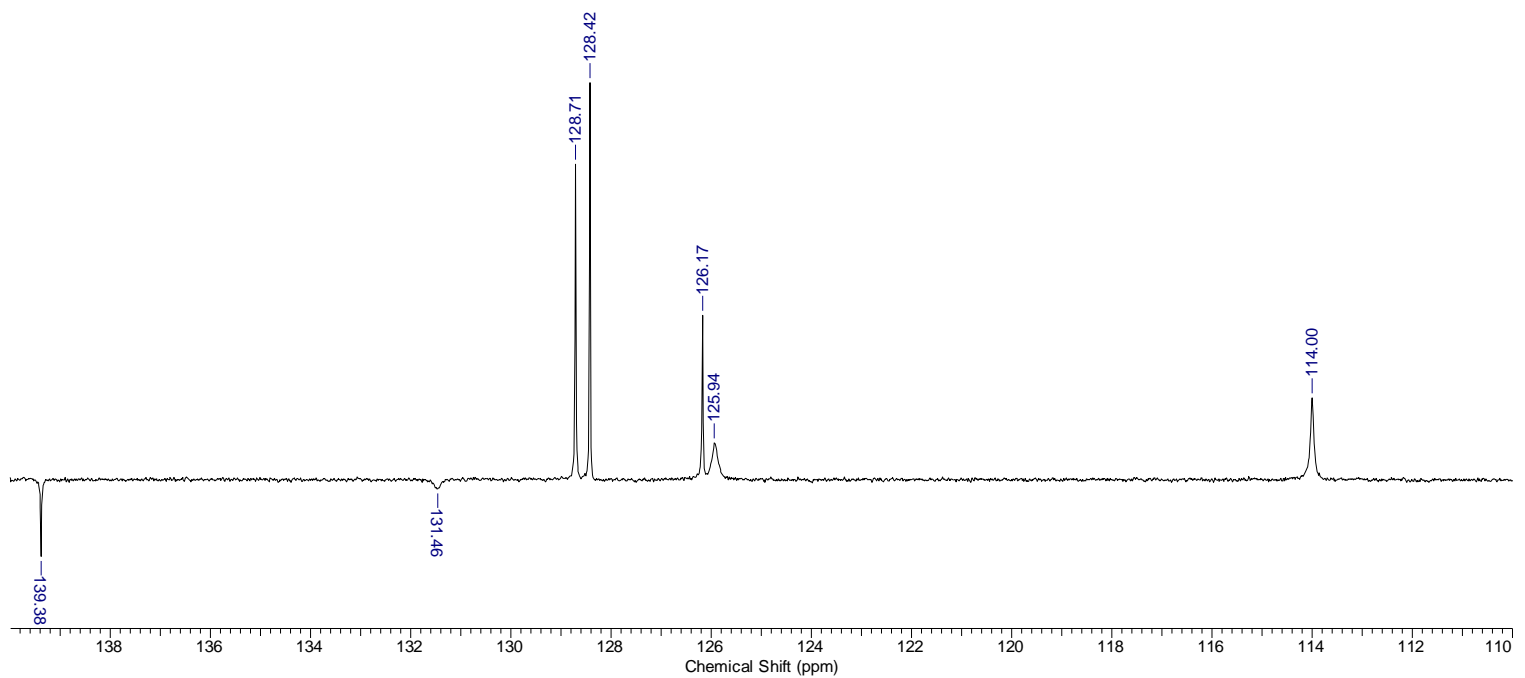
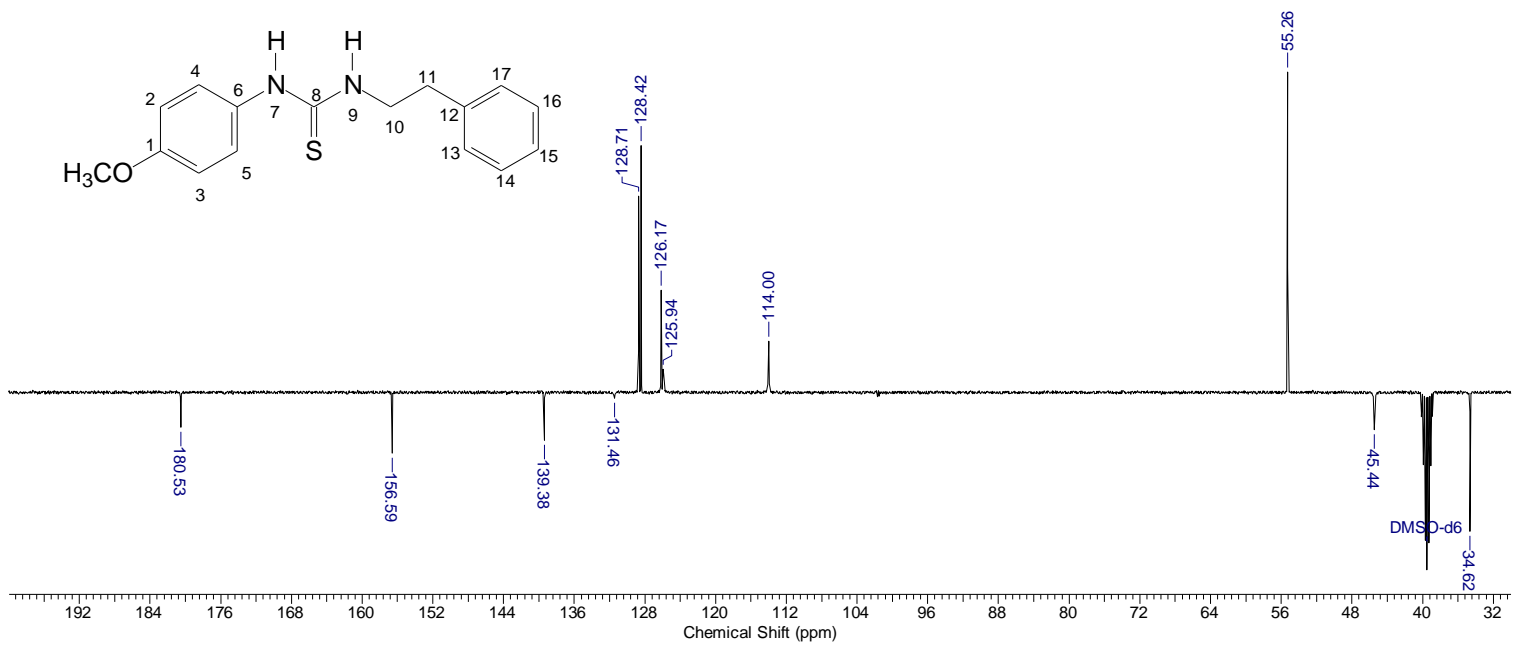
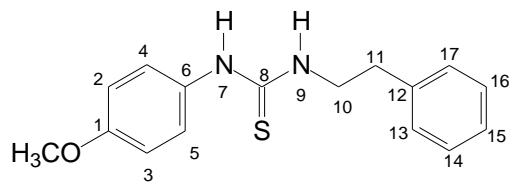


### 11.9 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (8) em $\text{DMSO-d}_6$

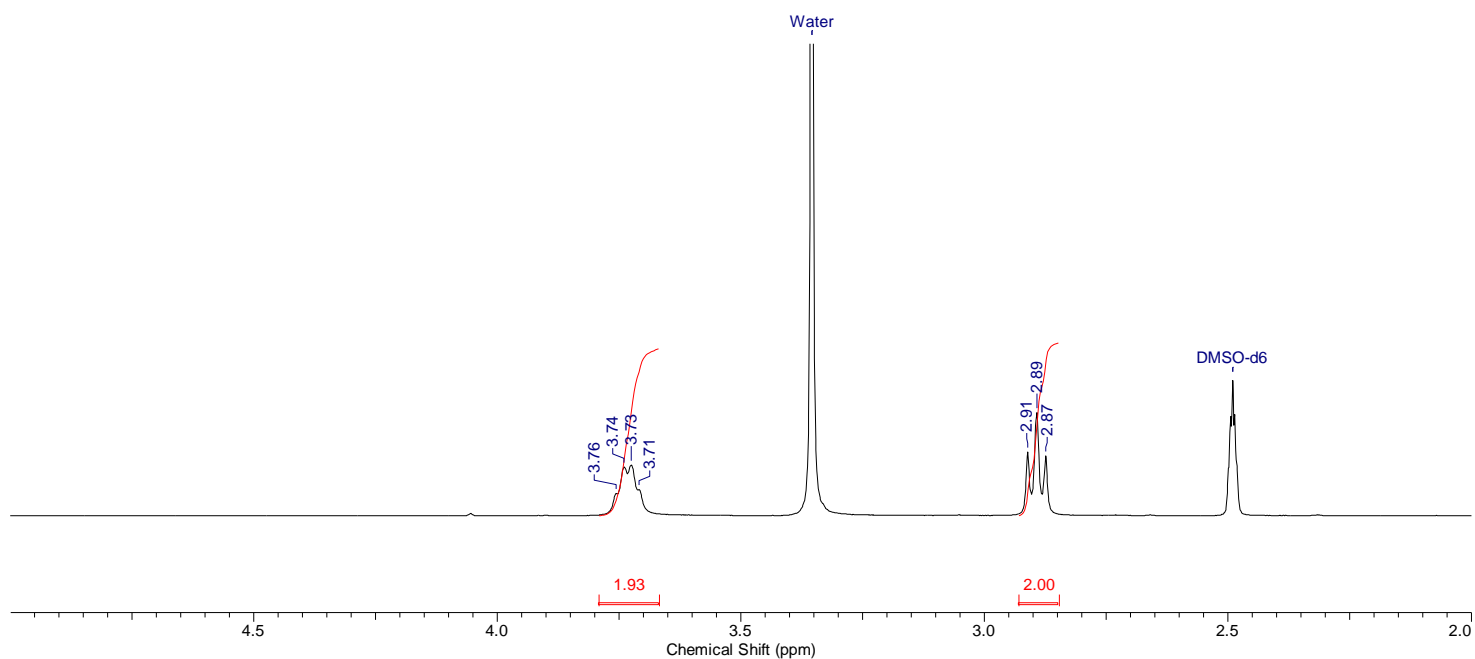
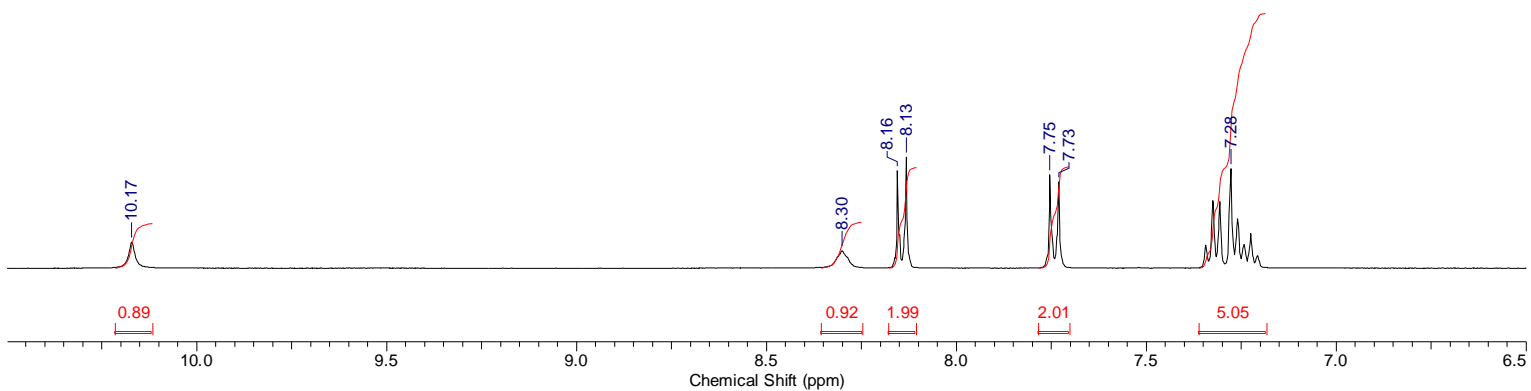
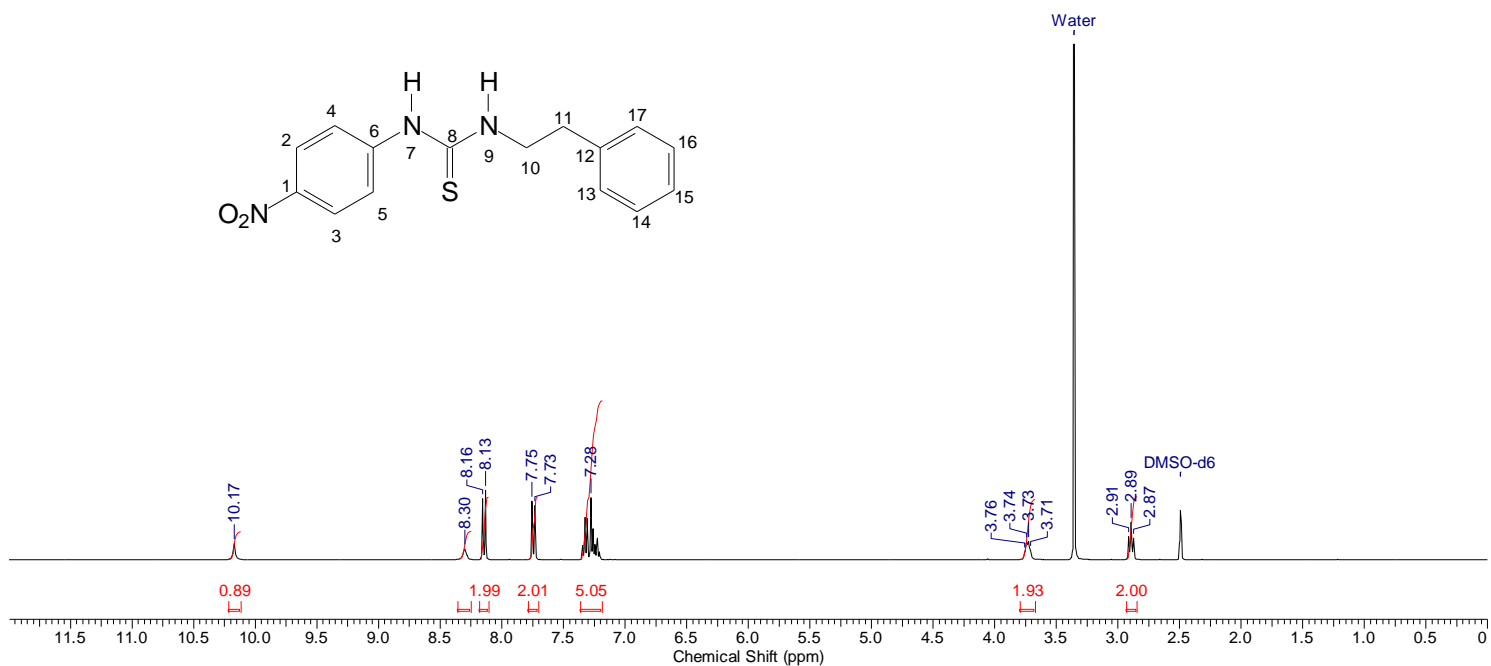
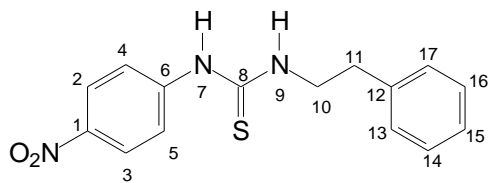




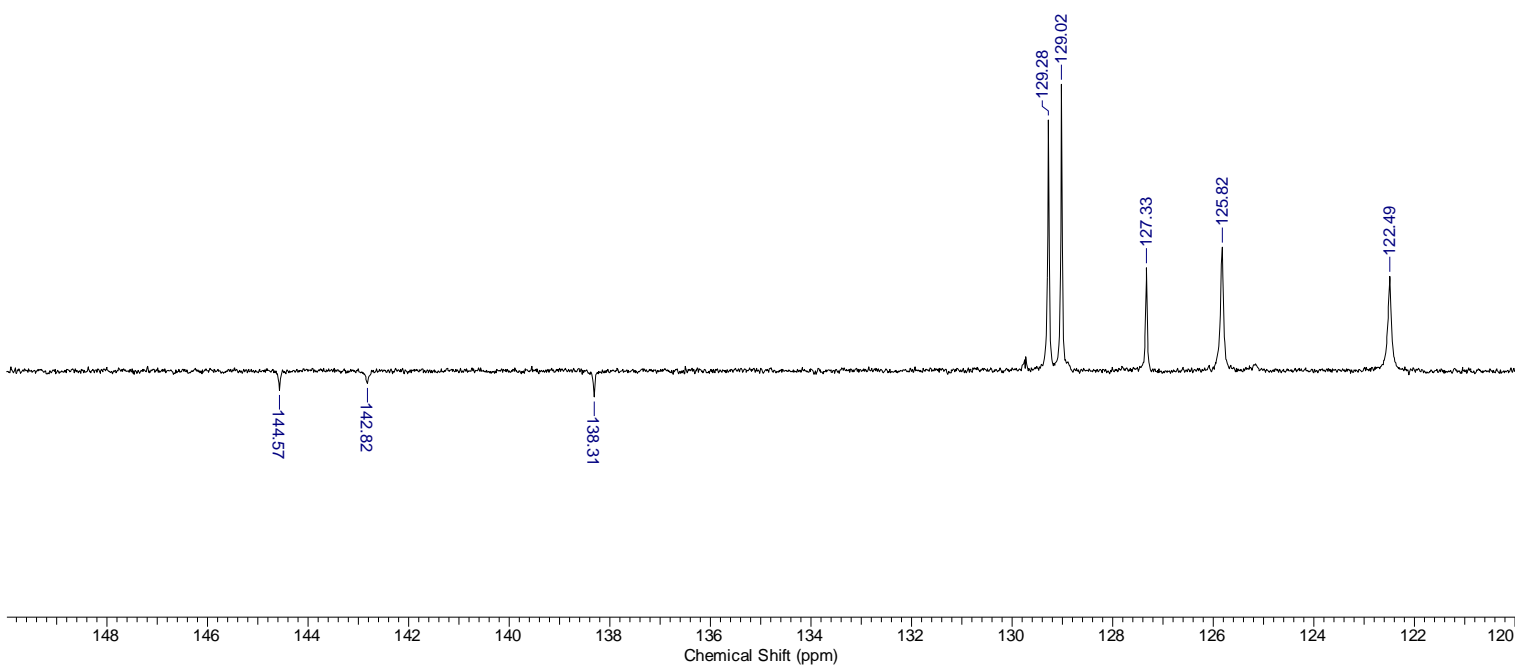
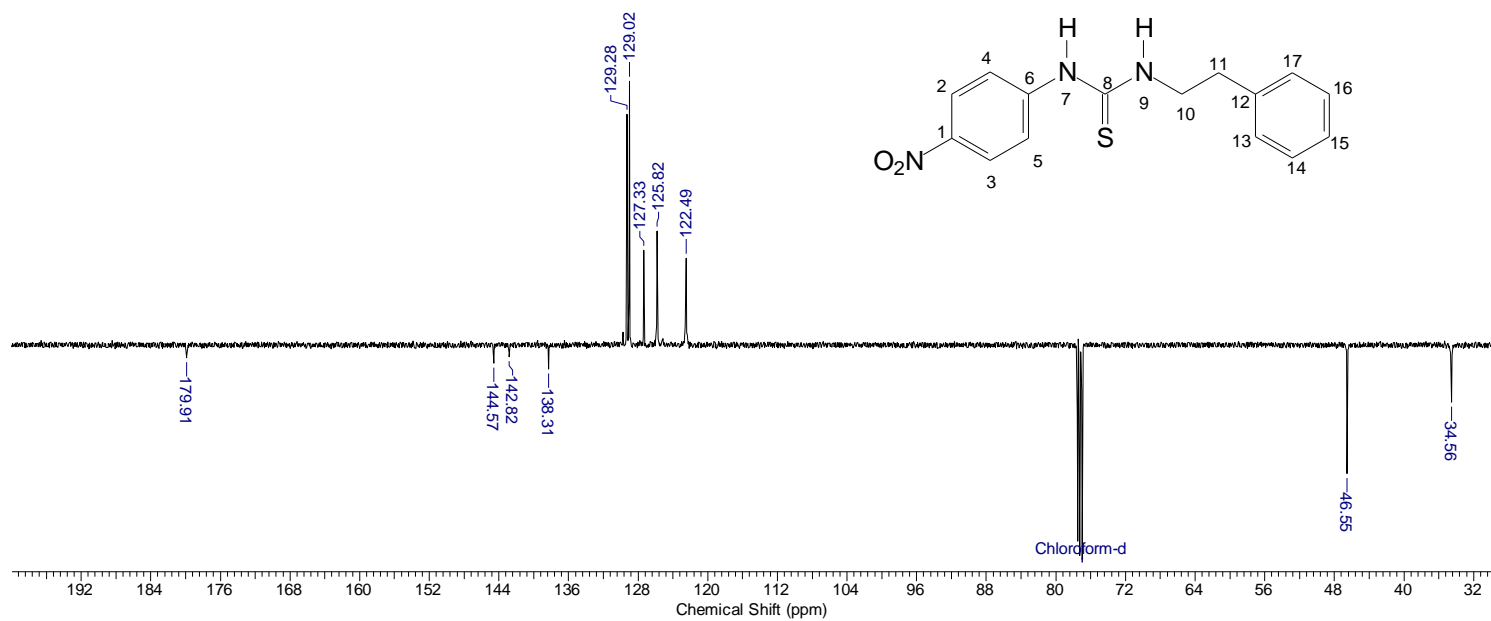
### 11.10 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (8) em DMSO- $\text{d}_6$



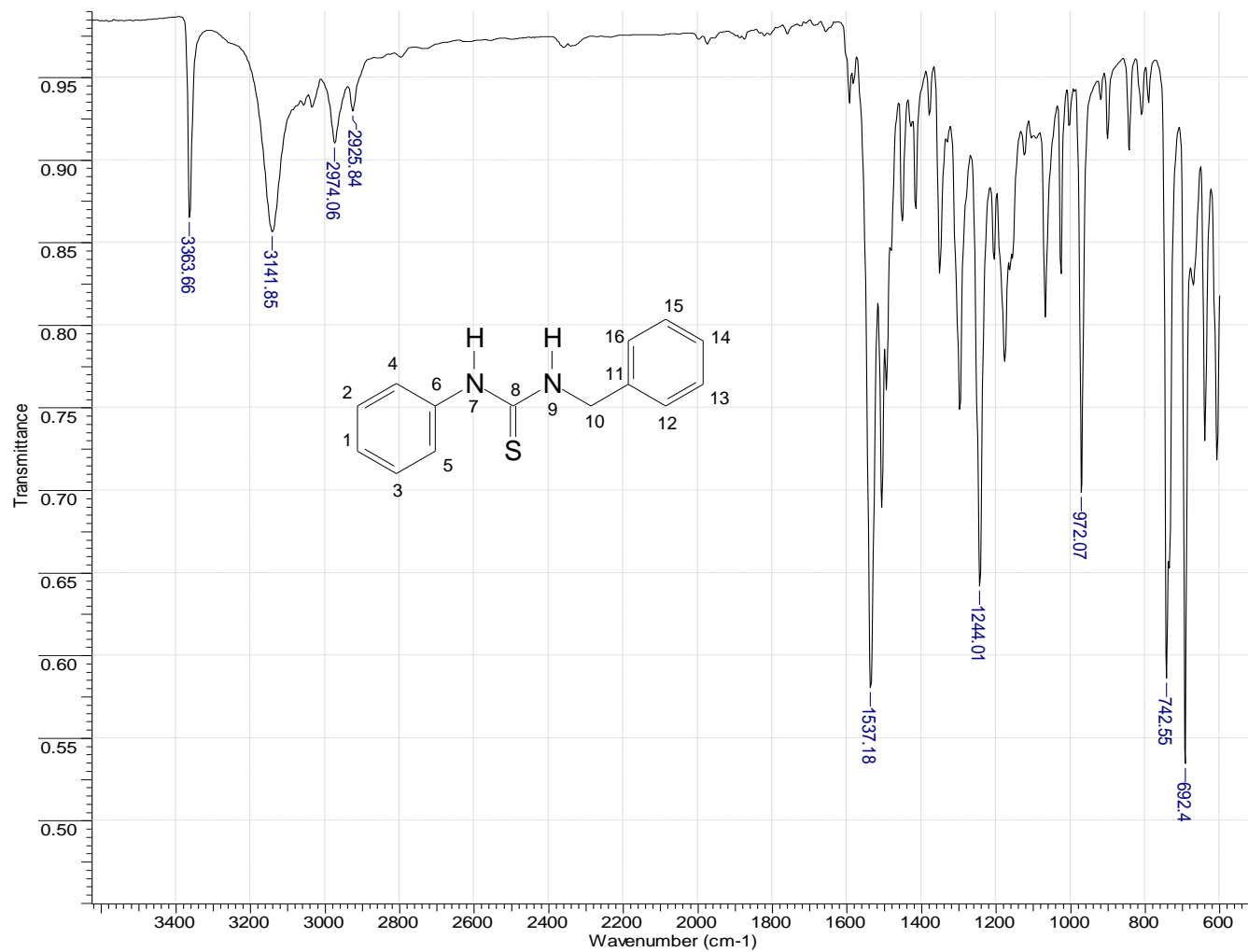
### 11.11 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (9) em DMSO- $d_6$



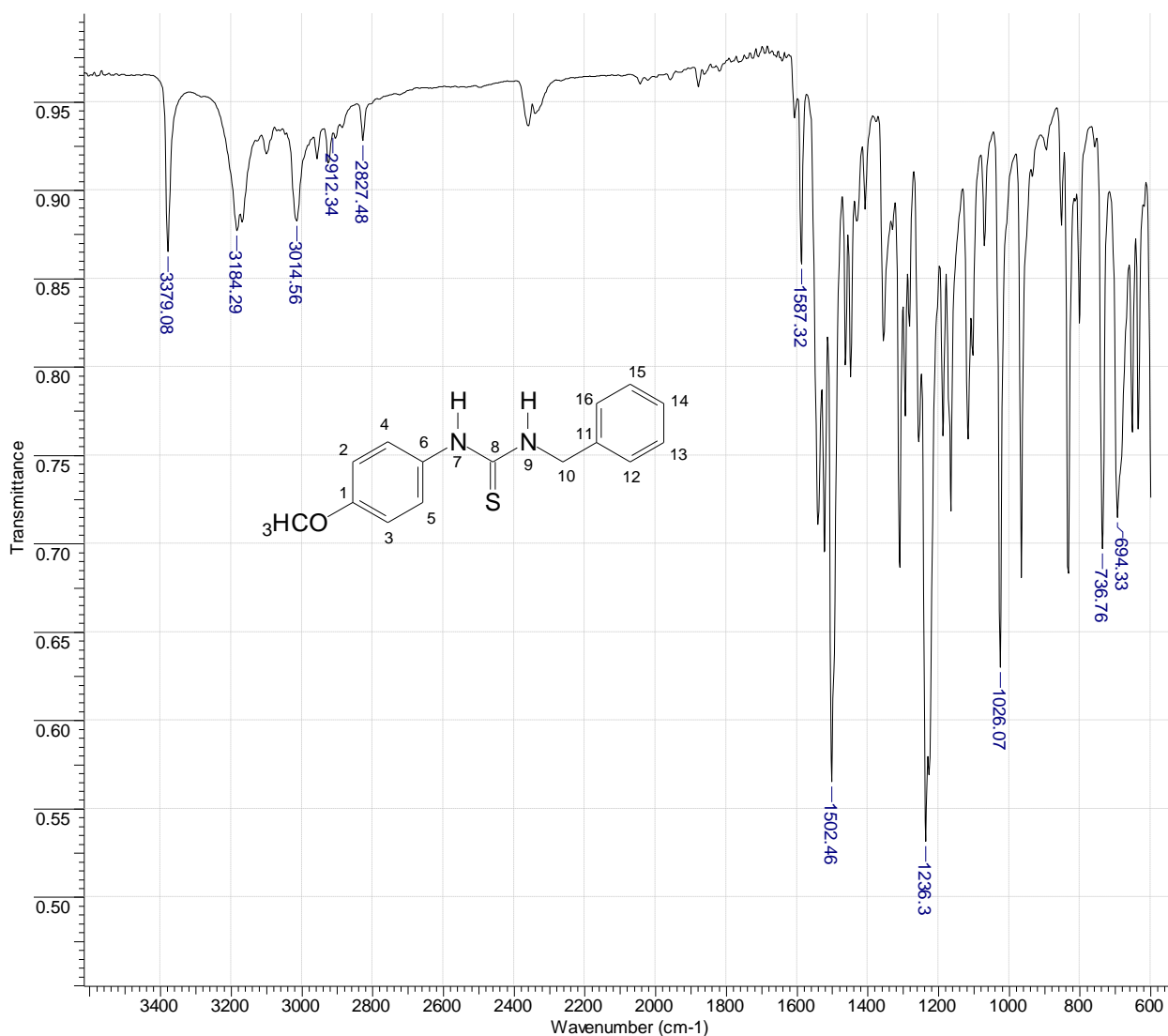
### 11.12 – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea (9) em $\text{CDCl}_3$



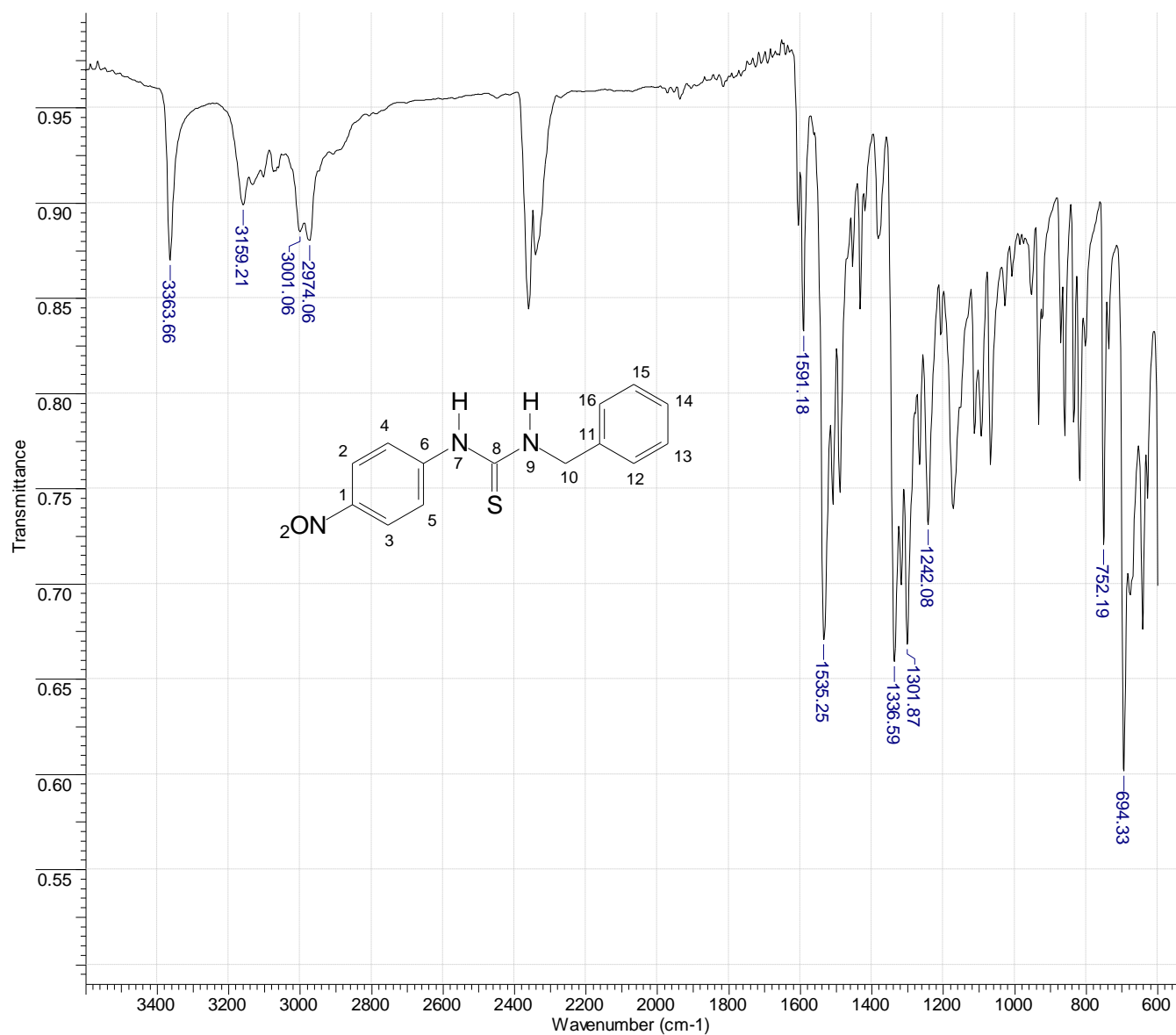
### 11.13 – Espectro de Infravermelho da *N*-fenil-*N'*-benzil-tiourea



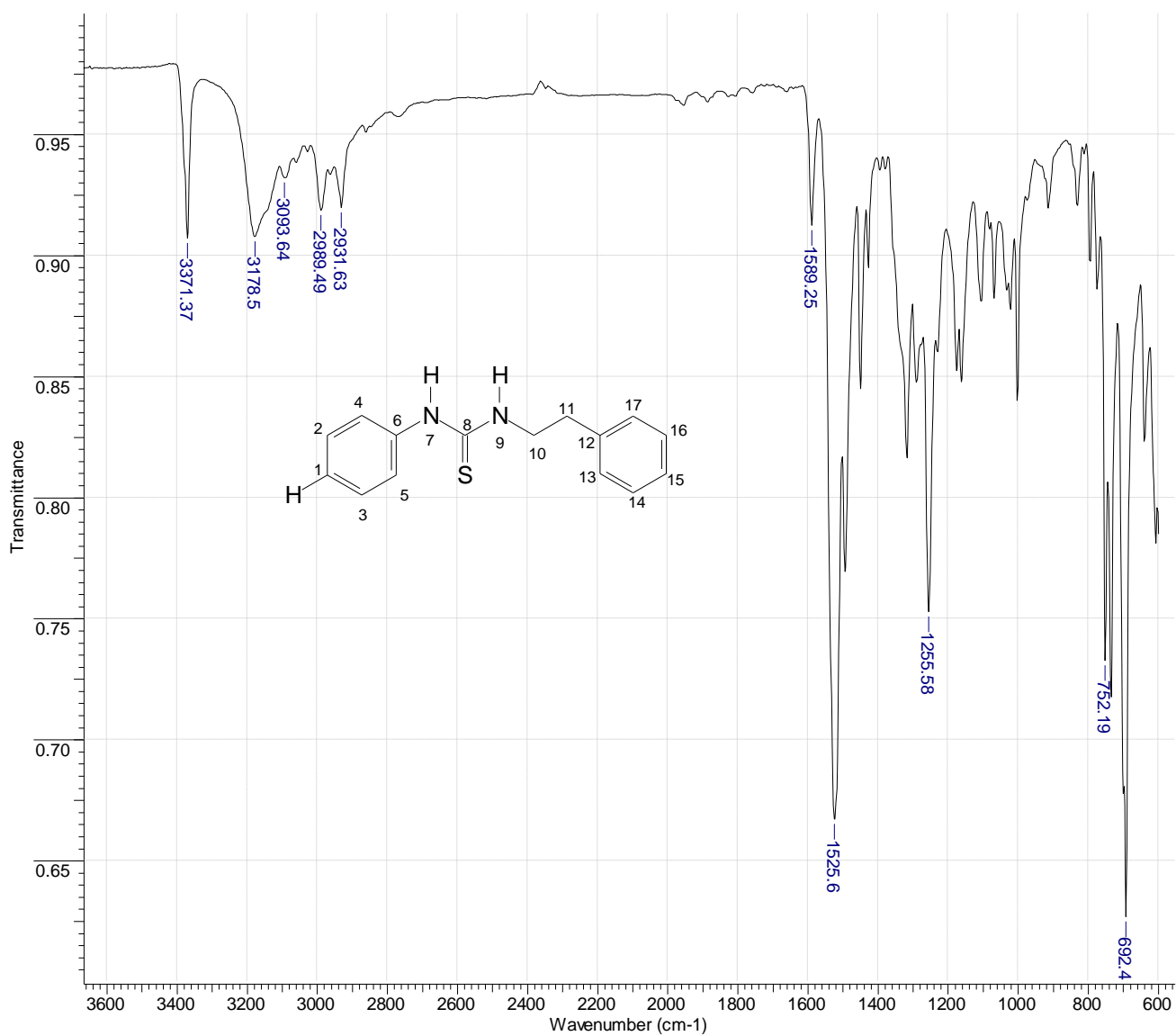
### 11.14 – Espectro de Infravermelho da *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N*'-benzil-tiourea



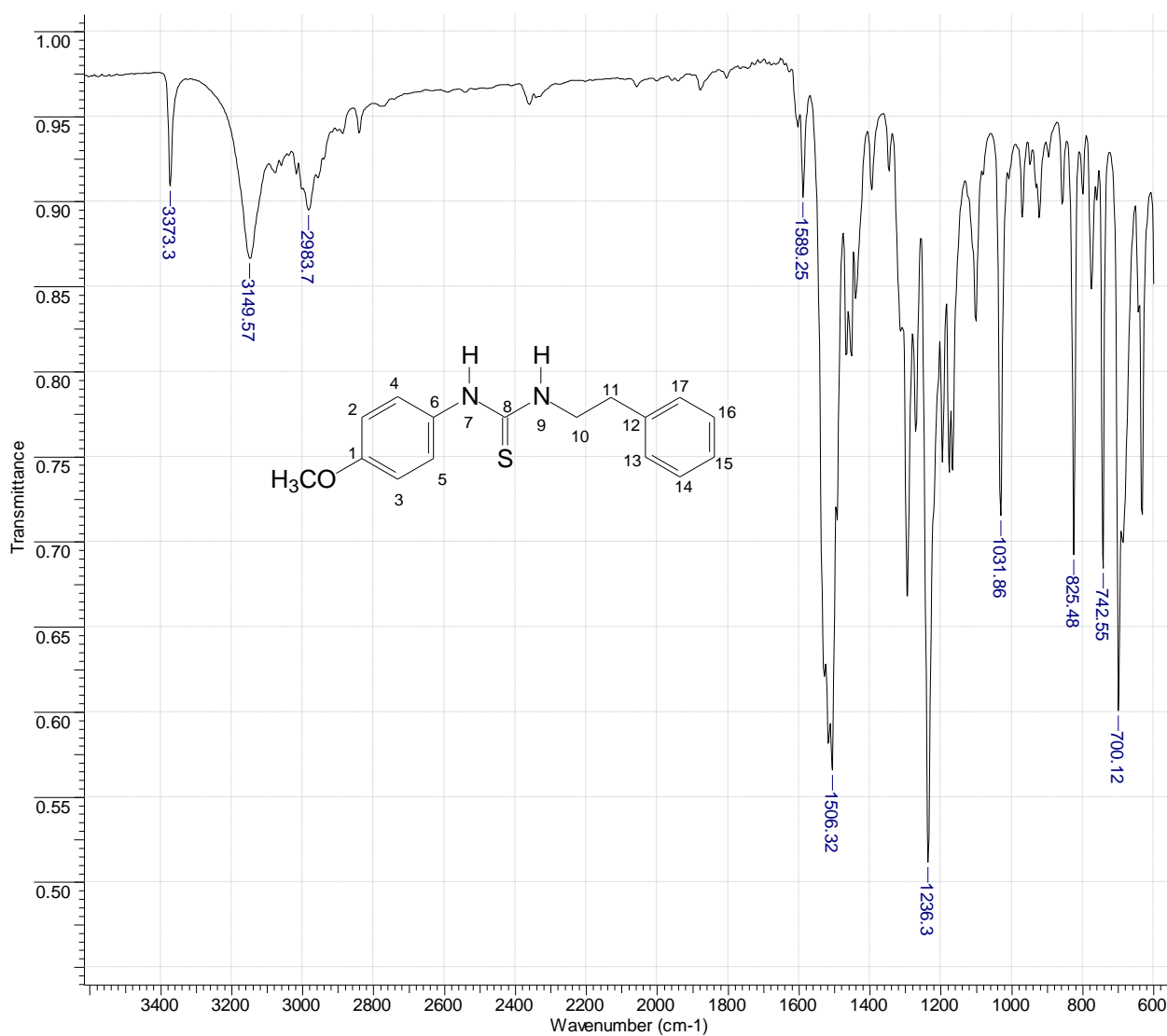
### 11.15 – Espectro de Infravermelho da *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-benzil-tiourea



### 11.16 – Espectro de Infravermelho da *N*-fenil-*N'*-fenetil-tiourea



### 11.17 – Espectro de Infravermelho da *N*-(*p*-metoxi-fenil)-*N'*-fenetil-tiourea





### 11.18 – Espectro de Infravermelho da *N*-(*p*-nitro-fenil)-*N'*-fenetil-tioureia

