

# RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de **28/09/2026**.

AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO COMPOSTO  
BENZOTRIAZOL (BTA) EM SUAS FORMAS LIVRE E  
NANOESTRUTURADA

**THAISA RALHA RODRIGUES**

**SÃO VICENTE – SP**

**2024**

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS

CÂMPUS DO LITORAL PAULISTA

AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE DO COMPOSTO  
BENZOTRIAZOL (BTA) EM SUAS FORMAS LIVRE E  
NANOESTRUTURADO.

**THAISA RALHA RODRIGUES**

**DENIS MOLEDO DE SOUZA ABESSA**

**ROBERTO CARLOS DOMINGUES MARTINS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Câmpus do Litoral Paulista, UNESP, para obtenção do título de Mestra no Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade de Ambientes Costeiros.

**SÃO VICENTE – SP**

**2024**

R696a

Rodrigues, Thaisa Ralha

Avaliação da ecotoxicidade do composto benzotriazol (BTA) em suas formas livre e nanoestruturado. / Thaisa Ralha Rodrigues. -- São Vicente, 2024

45 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, São Vicente

Orientador: Denis Moledo de Souza Abessa

Coorientador: Roberto Carlos Domingues Martins

1. Ecotoxicologia. 2. Nanoestrutura. 3. Anticorrosivo. 4. Echinodermata. 5. Mexilhão. I. Título.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à empresa Smallmatek e a Universidade de Aveiro por fornecerem os materiais necessários e conhecimentos específicos sobre os mesmos que me permitiram realizar este trabalho. Agradeço à Fapesp pelo fomento fornecido durante essa pesquisa de mestrado através da bolsa de processo nº2022/09010-8. À Unesp IB/CLP por ter me fornecido o necessário para que eu sempre pudesse ir atrás dos meus sonhos, desde me tornar bióloga marinha, até mesmo poder me manter e ir aos poucos avançando na carreira acadêmica. Estar nesta universidade sempre havia sido um sonho, desde antes de concluir a escola, quando eu apenas passava pela frente destes muros brancos, os quais hoje posso falar que guardam algumas das melhores lembranças da minha vida e é local de trabalho de diversas pessoas as quais tenho muito carinho.

Gostaria de tomar um parágrafo para agradecer aos pesquisadores prof. Dr. Augusto Cesar e prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Paloma Kachel Gusso Choueri por toda a ajuda prestada, por concederem de seu tempo e esforço para em especial realizarem conosco a coleta dos *E. lucunter* em ambiente natural para a posterior estimulação em laboratório. Sem vocês estes experimentos seriam muito mais difíceis de serem realizados ou até mesmo não teriam sido possíveis, então sou muito grata por todo o apoio que me foi fornecido, vocês para mim são a prova de que ter grupos tão incríveis com quem possa contar é de extrema valia e um grande motivo para ser grata, assim como ninguém faz ciência sozinho e fico feliz por isso. Agradeço também a prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane Angélica Ottoni por todos os seus esforços em caracterizar os nanomateriais aqui no Brasil, por toda a atenção prestada ao meu trabalho, pelas dicas que me forneceu para meu crescimento profissional e pela oportunidade de acompanhar uma pequena parcela deste processo de análises físico-químicas dos compostos. Agradeço também ao meu co-orientador Roberto Martins pela ajuda em adquirir informações importantes sobre os nanomateriais, pela co-orientação, mesmo que a longa distância na maior parte destes anos, sempre esteve preocupado em realizar reuniões quando presente aqui no Brasil e de transmitir à mim o apoio e atenção em me auxiliar nas dúvidas que pudessem vir a surgir, além de fornecer uma outra visão importante para este estudo e texto de dissertação.

Agradeço ao meu orientador Denis Moledo de Souza Abessa por todos os ensinamentos durante não apenas o mestrado, como todo o período que passei no NEPEA desde a graduação. Obrigada pela oportunidade de ampliar um pouco mais meu conhecimento dentro da ecotoxicologia através deste trabalho com os nanomateriais e por todas as experiências que pude vivenciar devido ao vínculo com o laboratório e este projeto, assim como agradeço à seu esforço de sempre nos atualizar sobre diversas destas oportunidades (como foi a participação da SPSAS NanoAgri&Enviro). Também agradeço por toda a paciência com minhas inúmeras perguntas e preocupações excessivas, assim como, pelo apoio sob diversas ideias que me foram surgindo no decorrer destes anos de mestrado e confiança em meu trabalho.

Também devo aproveitar para agradecer ao NEPEA por todos estes anos, por ser o laboratório onde pude conhecer diversas pessoas, as quais (cada uma a sua forma) me ajudaram a lapidar meu amadurecimento profissional e pessoal, caminhos que sei que serão percorridos a vida toda, porém sinto que dei um salto nestes 2 anos e meio de mestrado, além disso sou grata também por toda a ajuda que recebi pelas pessoas do grupo, todos os experimentos que tive algumas mãos me auxiliando e me desafogando das diversas tarefas que estavam à ocorrer durante experimento, sei que as vezes é um pouco chato (principalmente medir parâmetros), então

agradeço muito por sempre se disporem a estarem presentes nestes momentos (Carol, Camila, João Vítor e Maria Luiza que o digam). Agradeço à Mariana Bruni e Juliana Nicolau dos Santos por terem me ensinado os cálculos e dispersões dos nanomateriais e ajudado à melhorar a prática dos ensaios embriolarvais. Em especial, sou grata pela parceria, paciência e amizade das mulheres incríveis com as quais tive o prazer de conviver durante estes anos e que me ajudaram muito a me manter firme mesmo em face às adversidades enfrentadas, então obrigada Carol, Guacira, Isabella, Flávia e Maria Luiza! Vocês foram muito importantes em todo esse processo tanto experimental quanto emocional.

Agradeço também à Vitória Isabela Montanhero Cabrera por todos esses anos de amizade, sei que nem sempre é fácil a convivência diária no CLP comigo, principalmente em períodos de grande estresse e por isso agradeço e fico feliz por ser uma ótima amiga se mantendo ao meu lado mesmo nestes momentos. Espero que nossa amizade possa continuar por muitos anos. Ainda mesmo que tenhamos passado um tempo menor juntas (com certeza menor que os 8 anos de convívio e amizade com a Vitória), agradeço também à Sabrina Vargas, Laura Fernandes da Silva, Maria Clara, Giulia Caldas e Isabelly Anunciato pelos passeios e conversas, as quais são sempre ótimas memórias que guardarei comigo. Agradeço ao Renato Bortolotti por também ter sido meu apoio em momentos difíceis, pela preocupação para comigo e ter me escutado reclamar nas vezes em que os processos pareciam difíceis, agradeço os bons e divertidos momentos juntos.

Porém além de pessoas que a Unesp me permitiu conhecer, sou grata àqueles que estão presentes em outros momentos do meu dia-a-dia e outras situações da minha vida, pessoas as quais também guardo muito carinho e que mesmo sem saberem, sempre me ajudam a tornar meu caminho mais leve e fácil de seguir com sua companhia, brincadeiras, piadas e conversas, assim, agradeço aos meus amigos Pedro Henrique Duarte, Letícia Severo, Rafael Rufino e Rafael Ferreira (desculpe se esqueci alguém) os quais mesmo sem conversas tão frequentes, sei que sempre posso desabafar e me distrair seja conversando ou jogando junto. E claro, um agradecimento muito especial aos meus amigos músicos!! Só de estar junto de vocês batendo papo, cantando e aproveitando seus respectivos shows já me sinto muito mais feliz e pronta para continuar seguindo com meu trabalho nos dias que se sucedem, pois vocês são demais e com certeza muito importantes em minha vida!

Por fim, agradeço àqueles que foram minha base e o maior apoio que pude ter não apenas no mestrado como na minha vida inteira, a minha família! Eu não tenho como agradecer por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim, por sempre apoiarem minhas escolhas e estarem ao meu lado enquanto trilho meu caminho, agradeço a Deus por me permitir ter uma família que me ama tanto assim e que nunca se cansam de demonstrar o orgulho que sentem de mim, o qual espero sempre poder sustentar dando meu melhor em alcançar de forma justa aquilo que almejo. Obrigada ao meu pai por ter aceitado e até oferecido ajuda em tantas situações cansativas para que eu conseguisse realizar meus experimentos com calma e os materiais necessários. Obrigada à minha mãe por ter saído tarde ou até chego mais cedo em seu próprio trabalho extremamente estressante muitas vezes para que eu pudesse ter o conforto de ir para casa junto dela ou chegar mais rápido ao laboratório durante a manhã, por ter sido um pilar tão importante para minha saúde emocional e mental, por todas as conversas e os conselhos sobre diversos aspectos da minha vida, os quais me ajudaram à seguir em frente. E assim finalizo agradecendo a outra parte importante da minha família, meus animais de estimação Sophie, Nina e Ryan (além dos agregados como Ariel (descanse em paz), Bianca, Bernarda, Huguinho e Zezinho), os quais realmente fizeram a diferença com seu amor puro e companhia carinhosa, que foram em muitos momentos minha força e minha felicidade!

## RESUMO

O processo de corrosão metálica (CM) é um dos principais problemas advindo da exposição de superfícies metálicas ao ambiente, causando prejuízos econômicos em escala global. Diversas tecnologias vêm sendo criadas para mitigar os impactos da CM, como o uso de Inibidores de Corrosão (IC). Os IC são amplamente utilizados, porém muitos dos compostos utilizados podem ser liberados no ambiente e causar efeitos tóxicos para a biota, como é o caso do Benzotriazol (BTA), que é persistente e pode alterar o metabolismo hormonal de diversos animais. Nanomateriais manufacturados vêm sendo desenvolvidos com o intuito de lidar de forma eficaz com a CM e diminuir os danos ao ambiente. Nesse contexto, hidróxidos duplos lamelares (LDH) carregados com IC são atualmente considerados alternativas promissoras para este tipo de abordagem. Deste modo, este estudo visou avaliar a toxicidade do BTA na forma livre e nanoestruturada (Mg/Al BTA-LDH) utilizando os embriões de 3 espécies marinhas de invertebrados neotropicais, o ouriço-do-mar (*Echinometra lucunter*), bolacha-do-mar (*Mellita quinquiesperforata*) e mexilhão (*Perna perna*). Os testes de toxicidade consistiram em ensaios de desenvolvimento larval e os resultados foram avaliados por análise de variância, seguido de teste de Dunnett, para determinar as concentrações de efeito observado (CEO) e de efeito não observado (CENO), assim como pelo método dos Probitos para estimar as concentrações efetivas a 50% dos organismos (CE50). Os resultados gerais demonstram que houve a confirmação da hipótese nula para as três espécies utilizadas. Isto é, o desenvolvimento embrionário dos animais expostos ao BTA livre e nanoestruturado foi similar. No entanto, em algumas espécies verificaram-se diferenças entre os testes, denotando o efeito do ambiente no normal desenvolvimento embriolarval. De acordo com a diretiva UE 93/67/EEC os compostos podem ser classificados como "nocivos" (i.e.,  $10 > EC_{50} \geq 100$  mg BTA/L). A nanoestrutura-base (Mg/Al-LDH) vazia por outro lado não induziu toxicidade significativa até a faixa de 100 mg/L, sendo por tal categorizado como "não-tóxico", demonstrando, assim, ser uma boa opção para a imobilização de compostos em nanomateriais. Por fim, este trabalho contribuiu para o avanço no conhecimento sobre a toxicidade do composto 1H-benzotriazol para embriões de espécies marinhas, assim como o composto nanoestruturado se mostrou uma alternativa sustentável, devido à sua baixa toxicidade comparado aos demais trabalhos do grupo de pesquisa com outros compostos para espécies tropicais, apresentando também bons avanços tecnológicos e econômicos.

**Palavras-chave:** toxicidade; corrosão; 1H-1,2,3-Benzotriazol; espécies tropicais; nanoestrutura.

## ABSTRACT

The metallic corrosion (MC) process represents one of the most concerning problems related to the exposure of metal surfaces to the environment, causing economic losses on a global scale. Several technologies have been developed to mitigate the impacts of MC, such as the use of Corrosion Inhibitors (CIs). While CIs are widely used, many of these compounds can be released into the environment and cause toxic effects on biota, such as benzotriazole (BTA). BTA is a persistent substance and can act as an endocrine disruptor for a range of animal species. Manufactured nanomaterials have been developed to effectively deal with corrosion and reduce environmental damage. In this context, lamellar double hydroxides (LDHs) loaded with CIs represent an alternative for this purpose. This study aimed to evaluate the toxicity of benzotriazole in both free (BTA) and nanostructured (Mg/Al-BTA-LDH) forms using embryos of three neotropical marine invertebrate species: sea urchins (*Echinometra lucunter*), sand dollars (*Mellita quinquiesperforata*), and brown mussels (*Perna perna*). The tests consisted of larval development assays for the three selected species, in at least triplicate, following standardized protocols, upon exposure to BTA, Mg/Al-BTA-LDH, and Mg/Al-LDH (raw nanomaterial). The results were analyzed by ANOVA with Dunnett's post hoc test to determine the Lowest Observed Effect Concentration (LOEC) and Non-Observed Effect Concentration (NOEC) values for each chemical and species, as well as by the Probit analysis method to estimate the effective concentration for 50% of organisms ( $EC_{50}$ ). The results showed the acceptance of the null hypothesis for the tested species, i.e., the embryonic development of animals exposed to the free and nanostructured BTA was similar. However, in some species, differences were observed between the tests, highlighting the most likely effect of natural environment on normal embryonic development. According to the EU directive 93/67/EEC, the compounds can be classified as "harmful" (i.e.,  $10 > EC_{50} \geq 100$  mg BTA/L). The empty nanostructure, on the other hand, did not induce significant toxicity up to the range of 100 mg/L, being thus categorized as "non-toxic" according to the same European directive, and demonstrating to be a good option for immobilizing compounds in nanomaterials. In conclusion, this work contributed to advancing knowledge about the toxicity of free and nanostructured forms of BTA on the embryonic development of marine species. The nanostructured compound showed potential as an eco-friendly anticorrosive alternative due to its low toxicity compared to other compounds tested with tropical species, as well as presenting good technological and economic advances.

**Keywords:** Toxicity; corrosion; 1*H*-Benzotriazole; tropical species; nanostructure.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Os passos necessários, de forma resumida, para a realização dos experimentos.	<b>20</b>
<b>Figura 2.</b> Desenvolvimento embriolarval de <i>Mellita quinquiesperforata</i> .	<b>25</b>
<b>Figura 3.</b> Desenvolvimento embriolarval de <i>Echinometra lucunter</i> .	<b>27</b>
<b>Figura 4.</b> Desenvolvimento embriolarval de <i>Perna perna</i> .	<b>29</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Categorização da toxicidade dos nanomateriais.	<b>24</b>
<b>Tabela 2.</b> Valores de CENO, CEO e CE50 em <i>Mellita quinquiesperforata</i> .	<b>26</b>
<b>Tabela 3.</b> Valores de CENO, CEO e CE50 em <i>Echinometra lucunter</i> .	<b>28</b>
<b>Tabela 4.</b> Valores de CENO, CEO e CE50 em <i>Perna perna</i> .	<b>30</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

CM	Corrosão Metálica
IC	Inibidores de Corrosão
BTA	Benzotriazol
NPs	Nanopartículas
LDH	Hidróxidos Duplos Lamelares
Mg	Magnésio
Al	Alumínio
NM	Nanomateriais Manufaturados
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
$\zeta$	Potencial Zeta
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
PdI	Índice de Polidispersão
KCl	Cloreto de Potássio
CE	Concentração Efetiva
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
ANOVA	Análise de Variância de Uma Via
N/D	Não Disponível
SG	Gluconato de Sódio
MBT	2-Mercaptobenzothiazol
Zn	Zinco
NO <sub>2</sub>	Nitrito
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance

## Sumário

1. Introdução.....	12
2. Objetivos .....	17
3. Metodologia .....	18
3.1. Preparo das soluções.....	18
3.2. Caracterização dos Inibidores de Corrosão Dispersos em Solução .....	19
3.3. Avaliação da toxicidade.....	19
3.4. Ensaio de desenvolvimento embriolarval com bolacha-do-mar .....	20
3.5. Ensaio de desenvolvimento embriolarval com ouriço-do-mar .....	21
3.6. Ensaio de desenvolvimento embriolarval com mexilhões .....	22
3.7. Forma de Análise dos Resultados .....	23
4. Resultados .....	24
4.1. Ensaios embriolarvais com <i>Mellita quinquiesperforata</i> .....	24
4.2. Ensaios embriolarvais com <i>Echinometra lucunter</i> .....	26
4.3. Ensaio embriolarval com <i>Perna perna</i> .....	28
5. Discussão.....	31
6. Conclusões .....	36
7. Referências Bibliográficas .....	37

## 1. Introdução

A corrosão (CM), de modo geral, consiste em um processo de destruição total, parcial, superficial de diferentes materiais, especialmente os metálicos. A corrosão metálica (CM) é desencadeada pela ação do ambiente e que pode se dar pelo modo eletroquímico, químico ou eletrolítico. Esse processo pode causar perda total ou parcial irreversível do material metálico (Liu et al., 2021; Jain et al., 2020).

Historicamente, o problema da CM tem afetado mais intensivamente as superfícies que estão em contato direto com o ambiente marinho, considerado altamente corrosivo. Como exemplos, podem ser listados os problemas enfrentados pelos setores petroquímicos, devido à ações corrosivas em dutos, plataformas de exploração de óleo e gás, tanques de estocagem e naval pela degradação das estruturas metálicas em navios (Liu et al., 2021; Soares et al., 2009; Jomdecha et al., 2007).

A CM pode ocorrer de diferentes modos, como generalizada/uniforme, localizada, tensão e estresse, o que torna sua prevenção bastante complexa. A CM localizada é considerada uma das mais danosas, uma vez que, pode ficar restrita a apenas uma área da superfície metálica que pode ser de difícil visualização, tornando mais fácil e rápida a penetração da mesma no metal. Ainda que ocorram inspeções periódicas, é possível que este tipo de corrosão não seja detectado até que ocorra um prejuízo mais grave (Evans, 1951; Jomdecha et al., 2007; Stanaszec- Tomal & Fiertak, 2016).

Diversos trabalhos já demonstraram que a CM é um grave problema para a economia mundial. Segundo Koch et al. (2017) estimativas de gastos globais relacionados ao processo de corrosão já foram capazes de inferir valor médio de 2.5 trilhões de dólares. Fayomi et al (2019) ainda relata que de todo o metal fabricado no mundo, aproximadamente 10% destes são descartados devido aos processos corrosivos. Este custo torna-se um grande problema para os países afetados, por muitas vezes representar até mesmo uma porcentagem alta do PIB de alguns países, o que ocorre com os Estados Unidos, onde o gasto é estimado em 552 bilhões de dólares, o equivalente à 6% de seu PIB (Abdeen et al., 2019). O custo elevado dos processos corrosivos não diz respeito apenas ao dano no material metálico, os danos diretos, como também é calculado por gastos indiretos, como o prejuízo causado durante o período em que o navio fica parado para a manutenção e a perda/atraso do produto transportado (Koch et al., 2017; Abdeen et al., 2019; Jain et al., 2020).

Nem sempre é tecnicamente ou economicamente viável a construção de estruturas com materiais que não sofrem processos corrosivos, dessa forma, diversas tecnologias passaram a ser desenvolvidas e aplicadas, sozinhas ou concomitantemente, na tentativa de impedir ou ao menos mitigar a ação destes processos. Dentre os métodos anticorrosivos que têm sido propostos e investigados, destacam-se a aplicação de sais inorgânicos em revestimentos, utilização de inibidores químicos, uso de modificadores ambientais, assim como, a proteção catódica/aniônica, a qual normalmente é combinada com revestimentos orgânicos (Singh & Bockris, 1996; Lindsay & Lyon, 2010; Jain et al., 2020; Xu et al., 2021; Tedim et al., 2010).

Os compostos inibidores de corrosão (IC) são amplamente utilizados em diversos ramos industriais devido principalmente a sua alta capacidade de proteger o material metálico reduzindo os custos adicionais da corrosão (Jain et al., 2020; Kadhim et al., 2021), podendo ser tanto compostos orgânicos, como os derivados de triazol e thiazol, incluindo o benzotriazol (BTA), quanto inorgânicos, como dicromatos, nitratos e nitritos, ou então até mesmo a junção de mais de um composto em uma mistura anticorrosiva, cujo objetivo principal é “atrasar” ou diminuir os processos de CM em uma estrutura em contato com ambientes potencialmente corrosivos (Palou et al., 2014; Sayin & Karakas., 2013; Sørensen et al., 2009; Lamaka et al., 2007).

Embora os IC sejam amplamente utilizados em superfícies metálicas ao redor do mundo, é conhecido que muitos desses compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, podem ser potencialmente tóxicos para o ambiente e a saúde humana (Singh & Bockris, 1996; Jain et al., 2020; Kaur et al., 2022), levando o uso de tais compostos a não serem recomendados. Assim, a busca por novos IC mais sustentáveis e satisfatoriamente eficientes, ou então alternativas capazes de torná-los mais “ambientalmente amigáveis” tem sido explorada (Rana et al., 2020; Kaur et al., 2022; Martins et al., 2022).

Dentre as novas alternativas para uma eficiente proteção do metal em contato com o meio corrosivo, as nanopartículas (NPs) passaram a ser cada vez mais exploradas devido às propriedades que lhe permitem uma ampla utilização em muitas áreas do conhecimento, desde tratamentos do câncer até “colheita” de energia (Rana et al., 2020). Algumas das vantagens das NPs são baseadas em características como o tamanho de 1-100 nm em ao menos uma dimensão, a alta relação superfície/volume, durabilidade e boa eficácia, além da diversidade de formatos que pode apresentar, como oco, achatado e cônico (RCEP, 2008; Jiang et al., 2019, Fernandes et al. 2020, Rana et al., 2020).

Os Hidróxidos Duplos Lamelares (LDH) constituem um grupo de NPs de argila, material que possui baixa toxicidade, elevada retenção de água e porosidade, e grande superfície interna. Essas NPs são geralmente de tamanho lateral entre 20 e 40 nm e estruturalmente se intercalam em camadas com íons metálicos positivamente carregados, como o magnésio (Mg) e alumínio (Al), os quais constituem neste caso os cátions divalente e trivalente da camada, respectivamente (Chatterjee et al., 2019; Tedim et al., 2010; Sepehr et al. 2017). O funcionamento desse sistema de proteção ativa é realizado por meio da reação direta a um dano na camada de anticorrosivo. De maneira genérica, a ativação das NPs carregadas ocorre pela mudança de pH em algum ponto da superfície metálica ocasionada pelo início do processo de corrosão. Por consequência desta mudança, as NPs carregadas reagem com o metal exposto e formam uma “camada filme”, restringindo a área danificada e protegendo-a da CM (Gao et al., 2020).

O uso de IC conjugados em NPs constitui uma tecnologia recente e inovadora de proteção ativa à superfície metálica com a capacidade de “*self-healing*”, ou seja, voltar ao seu estado inicial após sofrer processos corrosivos por ambientes/compostos estressores e/ou destrutivos. Porém esta capacidade é limitada e nem sempre o material será capaz de retornar ao estado original (Tedim et al., 2010). Também é importante ressaltar que a utilização das NPs carregadas com IC leva a uma maior durabilidade das tintas anticorrosivas, por esta proteção apenas ser ativada e liberada ao entrar em contato com o início do processo de CM, assim como, leva consequentemente à um maior intervalo de tempo entre as manutenções da superfície (Zheludkevich et al., 2010).

A imobilização dos IC pode constituir uma alternativa para diminuir o contato e a toxicidade destes ao ambiente, pois sua incorporação em compostos nanoestruturados reduz a liberação no ambiente, impedindo que as concentrações atinjam os limiares tóxicos e assim diminuindo sua toxicidade (Maia et al., 2012; Tedim et al., 2010). Diferentemente da proteção passiva, que é a mais comum para a proteção em meios aquosos, as nanopartículas carregadas surgem como a possibilidade de construção de um revestimento anticorrosivo “inteligente” capaz de não apenas proteger a superfície metálica, como também ser uma alternativa ambientalmente mais amigável, ou seja, capaz de causar um menor impacto no ambiente de entorno, uma característica especialmente importante quando se diz respeito ao ambiente marinho (Gao et al., 2020).

Recentemente, uma parceria entre a empresa portuguesa Smallmatek Ltda e as Universidades de Aveiro, São Paulo (USP) e Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

(UNESP), no âmbito do projeto NANOGREEN, financiado por fundos portugueses e liderado pela universidade portuguesa, estabeleceu o desígnio de desenvolver nanomateriais inovadores com propriedades anti-corrosivas e traçar os seus perfis ecotoxicológicos avaliando seus riscos para diversos organismos de ambientes temperado e tropical. A novidade do projeto é contribuir para o desenvolvimento de aditivos anticorrosivos de elevado desempenho com avaliação prévia de periculosidade e risco ambiental, feita antes da comercialização de tais produtos. Além disso, este trabalho representa uma contribuição importante para a área de pesquisa, desenvolvimento nanotecnológico e de alternativas mais sustentáveis, visando conceber produtos tecnológicos de menor potencial tóxico.

Dentre os ICs orgânicos selecionados para o desenvolvimento destes novos nanomateriais está o BTA. O BTA é um composto orgânico, possuindo um anel benzênico associado à um anel heterocíclico de 5 membros, sendo três destes átomos de nitrogênio, essas características lhe conferem a capacidade de doar elétrons e alta estabilidade, tornando-o assim extremamente versátil do ponto de vista químico (Yin et al., 2022; Briguglio et al., 2015; Tangtian et al., 2012). Desta forma, o composto é amplamente utilizado em uma gama de finalidades, incluindo estabilizante de polímeros plásticos contra a ação de raios ultravioleta, agente de branqueamento, componente de detergentes, e agente anticorrosivo, (Yin et al., 2022). Dentre os diversos usos do BTA, pode-se destacar sua alta função biocida, sendo exemplo sua atividade como antifúngico, antimicrobiano, antiprotozoário e anti-helmíntico (Briguglio et al., 2015).

O potencial do BTA para a utilização como um IC já foi indicado por Walker (1970), que recomendou esse composto como um importante e efetivo inibidor de corrosão para cobre tanto no ambiente atmosférico quanto no ambiente aquoso, dependendo da concentração, já que quando em pequena quantidade o BTA pode acabar acelerando o processo de corrosão. Logo, devido o BTA ser considerado um composto econômico e altamente eficiente, diversos outros metais além do cobre, como o caso do ferro e alumínio, utilizam deste IC como um de seus principais meios de mitigação aos processos corrosivos. Porém, pelo composto apresentar  $pK_a$  de 8.6 e baixo valor de  $\log K_{ow}$  (1,23), é considerado solúvel; assim, ao interagir com o meio aquático o BTA pode ser facilmente dissolvido, perdendo a eficiência como IC (Hart et al., 2004; Minella et al. 2020; Liu et al., 2021), e tornando-se disponível em meio marinho.

Como notado por Alotaibi et al. (2015) em uma revisão literária que abrangeu a ocorrência do BTA em diversos ambientes naturais, artigos sobre as concentrações de BTA em



diversas áreas naturais são publicados há mais de 25 anos. A partir destes estudos é possível observar que além de estar presente em diversos corpos hídricos e sedimentos, também foram reportados casos em que as concentrações chegaram à ordem de  $\mu\text{g/L}$  para ambientes aquosos, sendo importantes exemplos o trabalho realizado por Liu et al. (2012) em águas residuais de uma unidade de tratamento de esgoto na cidade de Adelaide, Austrália, chegando à valores de  $5.706 \pm 928 \text{ ng/L}$  e  $2.439 \pm 233 \text{ ng/L}$  em amostras coletadas antes e depois do tratamento do efluente, respectivamente, demonstrando sua persistência mesmo após o tratamento terciário. A pesquisa desenvolvida por Loss et al. (2010) em diversas unidades de monitoramento de águas subterrâneas europeias mostrou que o composto é amplamente distribuído, sendo detectado em mais de 50% das estações analisadas, tendo também valor máximo de  $1.032 \text{ ng/L}$ .

Assim, pela capacidade do BTA e seus derivados permanecerem por longos períodos no ambiente em concentrações detectáveis e relevantes, estando presentes em sedimentos, urina e até mesmo águas residuais após o tratamento básico tradicional, este pode ser considerado um composto persistente. A presença em urina humana foi detectada por estudos como Asimakopoulos et al. (2013), onde foi possível verificar que havia níveis de até  $6,4 \text{ ng/ml}$  excretado diariamente. Além disso, em alguns países foi relatada extensiva contaminação entre sua população, sendo o Vietnã, o país com 100% das amostras contaminadas com alguma forma de benzotriazol. Segundo Zhang et al. (2023), para um ser humano de  $58.4 \text{ kg}$  residente de Guangzhou (China), a ingestão diária de BTA pode chegar à  $2.310 \text{ ng/d}$ , sendo as águas superficiais uma das principais formas de contaminação, seja por ingestão ou contato com a pele, representando assim, 15% da fonte de ingestão do composto. Assim, sua presença no ambiente torna-se preocupante, principalmente devido à atual preocupação com sua possível capacidade carcinogênica quando relacionado à efeitos na saúde humana (Yin et al., 2022).

Alguns trabalhos vêm também demonstrando que este composto possui toxicidade para diversos grupos taxonômicos, como microalgas e peixes (Tangtian et al, 2012; Fent et al., 2014). Em Fent et al. (2014), o BTA, livre e em uma forma de estabilizante UV, demonstrou relação antagônica com os receptores de andrógeno, tendo assim uma atividade antiandrogênica para zebrafish em experimentos *in vitro*. Liang et al. (2014), a partir de um conjunto de análises, demonstraram o efeito de desregulação endócrina do composto em peixes machos de *Gobiocypris rarus*, nos quais houve aumento no índice gonadossomático. Ainda em relação à mesma espécie, em outro trabalho, foram observados efeitos adversos

neurotóxicos em fêmeas adultas, onde o BTA foi capaz de ativar proteínas responsáveis por diversos mecanismos celulares, indo desde o próprio ciclo celular até indução de apoptose, e sendo estes efeitos dose dependentes (Liang et al., 2016). Com relação às microalgas e microcrustáceos, Seeland et al. (2012) observaram que para as duas espécies testadas *Desmodesmus subspicatus* e *Lemna minor* houve a inibição do crescimento com valores de CE10 em 1,18 (0,40-3,49) mg/L e 3,94 (1,95-7,98) mg/L, assim como apresentou inibição da reprodução de *Daphnia galeata* à concentrações de CE10: 0,97 (0,08-1,95) mg/L, porém sem grandes efeitos para *Daphnia magna* nas concentrações testadas.

Ao se considerar os trabalhos supracitados e alta produção de BTA ao redor do mundo, nota-se a necessidade de mais estudos sobre a toxicidade deste composto, assim como, a necessidade de novas tecnologias capazes de diminuir sua liberação no meio aquático. À exemplo de sua produção, em 2012, apenas no EUA a utilização de BTA chegou à 850 toneladas, enquanto estimava-se que eram produzidos mundialmente mais de 9.000 toneladas por ano já em 2005 (Giraud et al., 2017; Loi et al., 2013). Logo, como forma a controlar a liberação do BTA ao longo do tempo e mediante a presença de estímulos ambientais associados à corrosão e, assim melhorar a performance anti-corrosiva das tintas marítimas (Deip et al., 2020), e por outra forma, contribuir para mitigar o impacto ambiental dos BTA quando incorporados em tintas, foram desenvolvidos novos nanomateriais manufacturados (NM), através da imobilização do BTA em Zn/Al-LDH e Mg/Al-LDH (Serdechnova et al., 2014; Serdechnova et al., 2016; Martins et al., 2017). No âmbito do projeto transnacional NANOGREEN, estes nanoaditivos (entre muitos outros que vêm sendo desenvolvidos) necessitam de ser amplamente testados, em particular no que diz respeito à sua eventual toxicidade em organismos marinhos, periculosidade ambiental e riscos para o ambiente marinho, tanto no ecossistema tropical (tarefa sob responsabilidade da UNESP) como temperado (tarefa sob responsabilidade da Universidade de Aveiro).

## 2. Objetivos

Para atender a demanda do projeto NANOGREEN e no âmbito da presente dissertação de mestrado, o IC BTA, na sua forma livre, e nanoestruturada (Mg/Al-LDH-BTA), assim como o nanomaterial-base, sem ingrediente ativo, mas estabilizado com o íon nitrato inserido entre as lamelas como o composto estaria, formando Mg/Al-LDH, foram avaliados em termos da sua ecotoxicidade em espécies marinhas neotropicais e subtropicais. O presente trabalho visou responder às questões específicas sobre a exposição e potencial de periculosidade destes novos NM em águas tropicais. Os dados gerados contribuirão para o esforço global da equipe

da UNESP na coleta de dados robustos para avaliação de risco destes nanomateriais em ambiente tropical do Atlântico Sul, cujo objetivo final é promover sustentabilidade das tintas que receberão estes nanoaditivos em consequentemente a proteção dos oceanos, a nível global. Assim, ao considerar os objetivos, as hipóteses do trabalho são:

H0: A toxicidade do composto BTA permanece similar à sua forma livre independentemente da inserção do mesmo ao nanomaterial Mg/Al-LDH;

H1: A toxicidade do composto BTA aumenta em relação à sua forma livre com a inserção do nanomaterial Mg/Al-LDH;

H2: A toxicidade do composto BTA diminui em relação à sua forma livre com a inserção do nanomaterial Mg/Al-LDH.

## 6. Conclusões

A toxicidade do BTA não foi reduzida, nem aumentada, pela versão nanoestruturada para todas as espécies analisadas, levando a rejeição das hipóteses alternativas propostas neste trabalho e creditando como verdadeira a hipótese nula, onde a toxicidade permanece similar entre o composto livre e sua respectiva forma nanoestruturada, pois mesmo que haja indícios de aumento moderado da toxicidade do complexo composto/nanoestrutura para *E. lucunter*, deve-se principalmente à uma possível variação natural de resposta dos indivíduos coletados naqueles respectivos períodos, o que poderá ser melhor aprofundado em trabalhos posteriores.

Quanto à toxicidade dos compostos, este trabalho difere dos demais já realizados pelo nosso grupo de pesquisa com outros compostos nanoestruturados no que diz respeito a toxicidade, o que demonstra que o BTA em Mg/Al-LDH, por apresentar um alto  $CE_{50}$  em comparação aos demais compostos já estudados por nosso grupo (MBT, SG e  $NO_2$ ) em nanoestrutura gêmea de Zn/Al-LDH. Logo, pelo BTA nanoestruturado estar classificado como nocivo para as três espécies até então, aparentando ser um inibidor de corrosão alternativo aos mais tóxicos, como o MBT.

Com relação ao BTA livre, este trabalho auxiliará na melhor compreensão da toxicidade deste composto para espécies tropicais marinhas. Ao que diz respeito à prevenção da corrosão, assim como ganhos tecnológicos e econômicos para a área das indústrias. O BTA nanoestruturado por não apresentar grande toxicidade e ser similar à sua versão livre, caso o comportamento deste se mantenha ao ser incorporado em tinta, poderá vir a ser uma boa escolha, principalmente no que se refere à tentativa de diminuir eventos de manutenções das superfícies metálicas.

## 7. Referências Bibliográficas

Abdeen, D. H., El Hachach, M., Koc, M., & Atieh, M. A. (2019). A review on the corrosion behaviour of nanocoatings on metallic substrates. *Materials*, 12(2), 210.

Alotaibi, M. D., McKinley, A. J., Patterson, B. M., & Reeder, A. Y. (2015). Benzotriazoles in the aquatic environment: a review of their occurrence, toxicity, degradation and analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226, 1-20.

Asimakopoulos AG, Wang L, Thomaidis NS, Kannan K. (2013). Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: a perspective on occurrence, biotransformation and human exposure. *Environ Int* 2013a;59:274–81.

Asimakopoulos AG, Ajibola A, Kannan K, Thomaidis NS. LC–MS/MS determination of 1,2,3-benzotriazoles and 1,3-benzothiazoles in wastewater and sewage sludge. *Sci Total Environ* 2013b;452:163–71.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aquatic Ecotoxicology—Short Term Method Test with Bivalve Embryos (Mollusca—Bivalvae); NBR 16456; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aquatic ecotoxicology - Short-term chronic toxicity - Test method with sea urchin (Echinodermata: Echinoidea); NBR15350; ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brazil, 2023.

Banczek, E. P., Rogero, S. O., Coelho, J. M. S., Bohrer-Morel, M. B., Costa, I., Rogero, J. R., & Pires, M. A. F. (2010). Avaliação da toxicidade do benzotriazol como inibidor de corrosão.

Briguglio, I., Piras, S., Corona, P., Gavini, E., Nieddu, M., Boatto, G., & Carta, A. (2015). Benzotriazole: An overview on its versatile biological behavior. *European journal of medicinal chemistry*, 97, 612-648.

Bengtsson, B. E. (1978). Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests. *Marine pollution bulletin*, 9(9), 238-241.

Beverari, I. (2023). Avaliação ecotoxicológica dos inibidores de corrosão biológicos: Gluconato de Sódio (SG) e Nitrito de Sódio (NO<sub>2</sub>), em suas formas livres e nanoencapsuladas, sobre embriões de ouriço-do-mar (*Echinometra lucunter*). Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso em Ciências Biológicas - Habilitação em Gerenciamento Costeiro) - Instituto de Biociências, Campus do Litoral Paulista, UNESP. São Vicente - SP.

Blaise, C., Gagne, F., Ferard, J.F. & Eullaffroy, P., 2008. Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms. *Environmental Toxicology*, 23, 591–598.

Campos, F., Silva, P. V., Soares, A. M., Martins, R., & Loureiro, S. (2023). Harmonizing nanomaterial exposure methodologies in ecotoxicology: the effects of two innovative nanoclays in the freshwater microalgae *Raphidocelis subcapitata*. *Nanotoxicology*, 17(5), 401-419.

Canesi L. & Corsi, I., 2016. Effects of nanomaterials on marine invertebrates. *Science of the Total Environment*, 565, 933–940.

CEC (COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES). Technical guidance document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances. Part II, environmental risk assessment. Luxembourg: Office for official publication of the European Communities, v. 1488, p. 94, 1996.

Chatterjee, A.; Bharadiya, P.; Hansora, D. Layered double hydroxide based bionanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2019, 177, 19–36.

Damalas, D. E., Bletsou, A. A., Agalou, A., Beis, D., & Thomaidis, N. S. (2018). Assessment of the acute toxicity, uptake and biotransformation potential of benzotriazoles in zebrafish (*Danio rerio*) larvae combining HILIC-with RPLC-HRMS for high-throughput identification. *Environmental science & technology*, 52(10), 6023-6031.

Deip AR, Leal DA, Sakae GH, Maia F, Berton MAC, Ferreira MGS e Marino CEB. Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2020;55(1):66-74. doi:10.1080/1478422X.2019.1671644. Evans, U. R., 1951. Stress Corrosion: Its relation to other types of corrosion. p238.

Fayomi, O. S. I., Akande, I. G., & Odigie, S. (2019, December). Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1378, No. 2, p. 022037). IOP Publishing.

Fent, K., Chew, G., Li, J., & Gomez, E. (2014). Benzotriazole UV-stabilizers and benzotriazole: antiandrogenic activity in vitro and activation of aryl hydrocarbon receptor pathway in zebrafish eleuthero-embryos. *Science of the Total Environment*, 482, 125-136.

Fernandes, M., RB Singh, K., Sarkar, T., Singh, P., & Pratap Singh, R. (2020). Recent applications of magnesium oxide (MgO) nanoparticles in various domains. *Advanced Materials Letters*, 11(8), 1-10.

Figueiredo J., et al., 2019. Toxicity of innovative anti-fouling nano-based solutions to marine species. *Environmental Science: Nano*, 50, 75–87.

Figueiredo, J., Perina, F., Carneiro, D., Muhammad, A. I., Oliveira, T., Rocha, C., Maia, F., Tedim, J., & Martins, R. (2024). Novel benzotriazole-nanomaterials for maritime applications: comparative anti-corrosion performance, environmental behavior, and hazard (FAIR dataset) [Data set]. Zenodo. <https://doi.org/10.5281/zenodo.12964404>

Gao, X., Yan, R., Lv, Y., Ma, H., & Ma, H. (2020). In situ pretreatment and self-healing smart anti-corrosion coating prepared through eco-friendly water-base epoxy resin combined with non-toxic chelating agents decorated biomass porous carbon. *Journal of Cleaner Production*, 266, 121920.

Giraud M, Douville M, Cottin G, Houde M (2017) Transcriptomic, cellular and life-history responses of *Daphnia magna* chronically exposed to benzotriazoles: Endocrine-disrupting potential and molting effects. *PLoS ONE* 12(2): e0171763. doi:10.1371/journal.pone.0171763

Golding, L. A., Angel, B. M., Batley, G. E., Apte, S. C., Krassoi, R., & Doyle, C. J. (2014). *Derivation of a water quality guideline for aluminium in marine waters. Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(1), 141–151. doi:10.1002/etc.2771

Hart, D. S., Davis, L. C., Erickson, L. E., & Callender, T. M. (2004). Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal*, 77, 9–17.

He, T. T., Zhang, T., Liu, S. B., Shi, J. C., Huang, Y. S., Zheng, H. P., & Liu, W. H. (2019). Toxicological effects benzotriazole to the marine scallop *Chlamys nobilis*: a 2-month exposure study. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 10306-10318.

Jain, P., Patidar, B., & Bhawsar, J. (2020). Potential of nanoparticles as a corrosion inhibitor: a review. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 6(2), 1-12.

Jiang, D., Xia, X., Hou, J., Cai, G., Zhang, X., & Dong, Z. (2019). A novel coating system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition for reliable protection of Mg alloy. *Chemical Engineering Journal*, 373, 285-297.

Jomdecha, C., Prateepasen, A., Kaewtrakulpong, P., Thungsuk, P. Corrosion-source location by an FPGA-PC based acoustic-emission system, *IEEE TENCON*, Chiangmai, Thailand, 2004.

Kadar, E., Dashfield, S., & Hutchinson, T. H. (2010). Developmental toxicity of benzotriazole in the protochordate *Ciona intestinalis* (Chordata, Ascidiaceae). *Analytical and bioanalytical chemistry*, 396, 641-647.

Kadhim, A., Al-Amiery, A. A., Alazawi, R., Al-Ghezi, M. K. S., & Abass, R. H. (2021). Corrosion inhibitors. A review. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10(1), 54-67.



Kaur, J., Daksh, N., & Saxena, A. (2022). Corrosion inhibition applications of natural and eco-friendly corrosion inhibitors on steel in the acidic environment: an overview. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(1), 57-74.

Kim, H., Kim, B., Shin, Y. J., Kim, J., Kim, H. J., Kim, K., Kim, P., & Park, K. (2022). Effect of benzotriazole on oxidative stress response and transcriptional gene expression in *Oryzias latipes* and *Danio rerio* embryo. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 252, 109222.

Kim, Y., Son, Y., Bae, S., Kim, T. H., & Hwang, Y. (2022). Particle size and interlayer anion effect on chromate adsorption by MgAl-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 225, 106552.

Kleinhenz, L. S., Nuggeoda, D., Trenfield, M. A., van Dam, R. A., Humphrey, C. L., Mooney, T. J., & Harford, A. J. (2019). Acute and chronic toxicity of magnesium to the early life stages of two tropical freshwater mussel species. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 184, 109638.

Koch, G. Cost of corrosion A.M. El-Sherik (Ed.), *Trends Oil Gas Corros. Res. Technol*, Woodhead Publishing, Boston (2017), pp. 3-30, 10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2

Kwok, K. W., Leung, K. M., Lui, G. S., Chu, V. K., Lam, P. K., Morrirt, D., ... & Crane, M. (2007). Comparison of tropical and temperate freshwater animal species' acute sensitivities to chemicals: implications for deriving safe extrapolation factors. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, 3(1), 49-67.

Lamaka, S. V.; Zheludkevich, M. L.; Yasakau, K. A.; Montemor, M. F.; Ferreira, M. G. S. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 7231–7247.

Liang, X., Wang, M., Chen, X., Zha, J., Chen, H., Zhu, L., & Wang, Z. (2014). Endocrine disrupting effects of benzotriazole in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) in a sex-dependent manner. *Chemosphere*, 112, 154–162. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.106

Liang, X., Martyniuk, C. J., Zha, J., & Wang, Z. (2016). Brain quantitative proteomic responses reveal new insight of benzotriazole neurotoxicity in female Chinese rare minnow (*Gobiocypris rarus*). *Aquatic Toxicology*, 181, 67–75. doi:10.1016/j.aquatox.2016.10.03



Liu, T., Li, W., Zhang, C., Wang, W., Dou, W., & Chen, S. (2021). Preparation of highly efficient self-healing anticorrosion epoxy coating by integration of benzotriazole corrosion inhibitor loaded 2D-COF. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 97, 560-573.

Liu, Y. S., Ying, G. G., Shareef, A., & Kookana, R. S. (2012). Occurrence and removal of benzotriazoles and ultravioleta filters in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Pollution*, 165, 225–232.

Lindsay, R., Lyon, S. B., Introduction to Control of Corrosion by Environmental Control, in: R. A. Cottis et al. (Eds.), *Shreir's Corrosion, Management and Control of Corrosion*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 2010, pp. 2891–2899.

Loi, C. H., Busetti, F., Linge, K. L., & Joll, C. A. (2013). Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water. *Journal of Chromatography A*, 1299, 48-57.

Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., & Gawlik, B. M. (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*, 44, 4115–4126.

Maia F., et al., 2012. Silica nanocontainers for active corrosion protection. *Nanoscale*, 4, 1287–1298.

Martins, R., Oliveira, T., Santos, C., Kuznetsova, A., Ferreira, V., Avelas, F., Caetano, A. P. F., Tedim, J., Ferreira, M., Freitas, R., Soares, A. M. V. M., Loureiro, S. (2017). Effects of a novel anticorrosion engineered nanomaterial on the bivalve *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Science: Nano*, 4(5), 1064-1076.

Martins, R., Figueiredo, J., Sushkova, A., Wilhelm, M., Tedim, J., & Loureiro, S. (2022). "Smart" nanosensors for early detection of corrosion: Environmental behavior and effects on marine organisms. *Environmental Pollution*, 302, 11897

Mello, L.C.; Fonseca, T.G.; Abessa, D.M.S. 2020. Ecotoxicological assessment of chemotherapeutic agents using toxicity tests with embryos of *Mellita quinquesperforata*. *Marine Pollution Bulletin*, 159. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111493>.

Minella M, De Laurentiis E, Pellegrino F, Prozzi M, Dal Bello F, Maurino V, Minero C. Photocatalytic Transformations of 1H-Benzotriazole and Benzotriazole Derivates.

Nanomaterials (Basel). 2020 Sep 14;10(9):1835. doi: 10.3390/nano10091835. PMID: 32937945; PMCID: PMC7560172.

Palou, R. M., Olivares-Xomelt, O., & Likhanova, N. V. (2014). Environmentally friendly corrosion inhibitors. *Developments in corrosion protection*, 431-465.

Pillard, D. A., Cornell, J. S., DuFresne, D. L., & Hernandez, M. T. (2001). Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species. *Water research*, 35(2), 557-560.

Poorbagher, H., Lamare, M. D., & Barker, M. F. (2010). The relative importance of parental nutrition and population versus larval diet on development and phenotypic plasticity of *Sclerasterias mollis* larvae. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 90(3), 527-536.

Poznyak S.K., et al., 2009. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 2353–2362.

Prósperi, V. A.; de Araújo, M. M. S. Teste de toxicidade crônica de curta duração com *Lytechinus variegatus* Lamarck 1816 e *Echinometra lucunter*, Linnaeus 1758 (Echinodermata: Echinoidea). In: NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E. C. P. M.; NIPPER, M. (Ed.), *Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil*. São Paulo: Artes Gráficas e Indústria Ltda , 2002. p. 99-110.

Rana, A., Yadav, K., & Jagadevan, S. (2020). A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. *Journal of Cleaner Production*, 272, 122880.

RCEP, 2008. *Novel Materials in the Environment: The case of nanotechnology*. Royal Commission on Environmental Pollution - Twenty-seventh Report. Cm 7468, London, United Kingdom, Stationery Office Limited, 147 p.

Sampaio, C. F., Gravato, C., de Oliveira, D. P., & Dorta, D. J. (2024). Deleterious effects of benzotriazoles on zebrafish development and neurotransmission: 5-Chloro-benzotriazole versus 1H-benzotriazole. *Science of The Total Environment*, 912, 168741.

Santos, J. V. N. Avaliação da Ecotoxicidade Crônica de 2-Mercaptobenzotiazol Livre e Nanoestruturado em Hidróxidos Duplos Lamelares. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade

de Ambientes Costeiros) - Instituto de Biociências, Campus do Litoral Paulista, UNESP. São Vicente - SP.

Sayın, K., Karakas, D., Quantum chemical studies on the some inorganic corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 77 (2013) 37–45.

Seeland, A., Oetken, M., Kiss, A. et al. Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms. *Environ Sci Pollut Res* 19, 1781–1790 (2012).  
<https://doi.org/10.1007/s11356-011-0705-z>

Shi, Z. Q., Liu, Y. S., Xiong, Q., Cai, W. W., & Ying, G. G. (2019). Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review. *Science of the Total Environment*, 661, 407-421.

Shin, Y. J., Kim, B., Kim, H., Kim, K., Park, K., Kim, J., Kim, H. J. & Kim, P. (2022). 1, 2, 3-benzotriazole adversely affects early-life stage of *Oryzias latipes*. *Science of The Total Environment*, 815, 152846.

Silva, M. B. M. P. Avaliação ecotoxicológica dos inibidores de corrosão biológicos Gluconato de Sódio e Nitrito em suas formas livres e nanoestruturadas em hidróxidos de dupla camada. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade de Ambientes Costeiros) - Instituto de Biociências, Campus do Litoral Paulista, UNESP. São Vicente - SP.

Singh, W. P. & Bockris, J. O. M. 1996. Toxicity issues of organic corrosion inhibitors: Applications of QSAR model. *NACE - International Corrosion Conference Series*, 1996-March, 225/1–225/16.

Soares, C.G., Garbatov, Y., Zayed, A., Wang, G. Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere *Corros. Sci.*, 51 (2009), pp. 2014- 2026.

Stanaszek-Tomal & Fiertak, 2016 E. Stanaszek-Tomal, M. Fiertak Biological corrosion in the sewage system and the sewage treatment plant *Procedia engineering*, 161 (2016), pp. 116-120

Sørensen P.A., et al., 2009. Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6 (2), 135–176.

Tangtian, H., Bo, L., Wenhua, L., Shin, P.K.S., Wu, R.S.S., 2012. Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Ecotox. Environ. Saf.* 80, 327– 332.

Tavares, Y. A., & Borzone, C. A. (2006). Reproductive cycle of *Mellita quinquesperforata* (Leske)(Echinodermata, Echinoidea) in two contrasting beach environments. *Revista Brasileira de Zoologia*, 23, 573-580.

Tedim J., et al., 2010. Enhancement of Active Corrosion Protection via Combination of Inhibitor-Loaded Nanocontainers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(5), 1528– 35.

Trenfield, M. A., Walker, S. L., Tanneberger, C., & Harford, A. J. (2023). Toxicity of Zinc to Aquatic Life in Tropical Freshwaters of Low Hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 42(3), 679-683.

Walker, R. (1970). The use of benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper. *Anti-corrosion methods and materials*, 17(9), 9-15.

Wang, Z., Kwok, K. W., Lui, G. C., Zhou, G. J., Lee, J. S., Lam, M. H., & Leung, K. M. (2014). The difference between temperate and tropical saltwater species' acute sensitivity to chemicals is relatively small. *Chemosphere*, 105, 31-43.

Xing, Y., Luo, J., Zhang, J., Li, B., Gong, X., Liu, Z., & Liu, C. (2017). Effects of single and combined exposures to copper and benzotriazole on *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 186, 108-115.

Xu, L., Xin, Y., Ma, L., Zhang, H., Lin, Z., & Li, X. (2021). Challenges and solutions of cathodic protection for marine ships. *Corrosion Communications*, 2, 33-40.

Yin, W., Shao, H., Huo, Z., Wang, S., Zou, Q., & Xu, G. (2022). Degradation of anticorrosive agent benzotriazole by electron beam irradiation: Mechanisms, degradation pathway and toxicological analysis. *Chemosphere*, 287, 132133.

Zaroni, L. P. (2002) Teste de Toxicidade com embriões de mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1758). *Métodos em Ecotoxicologia Marinha – Aplicações no Brasil*. Cap. VII, pag.83- 97.

Zhang, J., Chen, H., Tong, T., Liu, R., Yan, S., Liang, X., Martyniuk, C. J. & Zha, J. (2023). Comparative toxicogenomics of benzotriazole ultraviolet stabilizers at environmental concentrations in Asian clam (*Corbicula fluminea*): Insight into molecular networks and behavior. *Journal of Hazardous Materials*, 447, 130811.

Zhang, R., Zhao, S., Liu, X., Tian, L., Mo, Y., Yi, X., ... & Zhang, G. (2023). Aquatic environmental fates and risks of benzotriazoles, benzothiazoles, and p-phenylenediamines in a catchment providing water to a megacity of China. *Environmental research*, 216, 114721.

Zheludkevich, M. L.; Shchukin, D. G.; Yasakau, K. A.; Möhwald, H.; Ferreira, M. G. S. Anticorrosion Coatings with Self-Healing Effect Based on Nanocontainers Impregnated with Corrosion Inhibitor. *Chem. Mater.* 2007, 19, 402.

Zheludkevich M., et al., 2010. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corrosion Science*, 52, 602–611.