

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE DE DERIVADOS DO IMIDAZOL E BENZOTRIAZOL PARA
FORMULAÇÕES INOVADORAS NA PROTEÇÃO DE BRONZE UTILIZADO EM
OBRAS DE ARTE

Dissertação de Mestrado

Débora Kélen Silva da Conceição

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre, março de 2019.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DÉBORA KÉLEN SILVA DA CONCEIÇÃO

**SÍNTESE DE DERIVADOS DO IMIDAZOL E BENZOTRIAZOL PARA
FORMULAÇÕES INOVADORAS NA PROTEÇÃO DE BRONZE UTILIZADO
EM OBRAS DE ARTE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Coorientador: Prof. Dr. Tiago Falcade

Porto Alegre, março de 2019.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais foram devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (março de 2017) e (março de 2019), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Henri Stephan Schrekker e Coorientação do Professor Doutor Tiago Falcade. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Angélica Venturini
Moro

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Profa. Dra. Silvia M. Mesquita
Tamborim

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker

Prof. Dr. Tiago Falcade

Débora Kélen Silva da Conceição

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker pelos ensinamentos e pela oportunidade de realizar este projeto no Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise - TECNOCAT.

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade pelas aulas de eletroquímica prestadas e dedicação ao desenvolvimento deste projeto.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Aos colegas dos laboratórios TECNOCAT e LABECORR pelos momentos de aprendizado e distração, especialmente a Júlia pela atenção e disponibilidade durante a prática dos experimentos no laboratório e a Kauana pelo trabalho realizado e dedicação ao projeto.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da UFRGS, pelo apoio e ensinamentos prestados.

Ao Alessandro Dallegrove pelo apoio e realização das análises de CLAE-MS.

Ao Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) estabelecido na Itália, mais especificamente a Gabriella Di Carlo pelas análises complementares de corrosão e a Maria Grazia Raucci pelas análises de citotoxicidade das moléculas.

E a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste projeto.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE ESQUEMAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	02
2.1 PROTEÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL.....	02
2.2 CORROSÃO EM OBRAS DE ARTE DE BRONZE.....	05
2.3 BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO COBRE.....	08
2.4 TOXICIDADE DO BENZOTRIAZOL.....	11
2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO.....	12
2.6 USO DE BIOPOLÍMEROS.....	13
2.7 CINÉTICA ELETROQUÍMICA.....	14
3 OBJETIVOS.....	18
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	21
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	21
4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	22
4.2.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO O ÂNION CLORETO.....	22
4.2.2 TROCA IÔNICA DO ÂNION DO CLORETO DE 1-ÁCIDO ETANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO PELO ÂNION N(Tf)₂⁻.....	25
4.2.3 TROCA IÔNICA DO ÂNION DO CLORETO DE 1-ÁCIDO BUTANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO PELO ÂNION N(Tf)₂⁻.....	26
4.3 SÍNTESE DOS DERIVADOS DO BENZOTRIAZOL.....	27
4.3.1 CONVERSÃO DE ÁLCOOIS EM TOSILATOS/MESILATOS SEGUIDA DE ALQUILAÇÃO VIA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA.....	27

4.3.2 PROTEÇÃO, DESPROTEÇÃO SEGUIDA DE ALQUILAÇÃO VIA CATÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE FASE.....	31
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS DERIVADOS DO BENZOTRIAZOL.....	33
4.4.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	33
4.4.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS SEQUENCIAL.....	35
4.5 ANÁLISES DE CITOTOXICIDADE DO BIS(TRIFLUORMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-ÁCIDO N-BUTANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO E DO TRIETILMONOMETIL ÉTER 1 E 2-BENZOTRIAZOL.....	35
4.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	37
4.6.1 PREPARO DOS DISCOS DE BRONZE.....	37
4.6.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	38
4.7 ANÁLISES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DA LIGA DE BRONZE C83600.....	39
4.8 ANÁLISES COMPLEMENTARES DE CORROSÃO ACELERADA.....	39
4.8.1 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA UTILIZANDO O BIS(TRIFLUORMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-ÁCIDO ETANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO.....	40
4.8.2 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA UTILIZANDO O DERIVADO DO BENZOTRIAZOL.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	41
5.2 SÍNTESE DO TRIETILMONOMETIL ÉTER 1- E 2-BENZOTRIAZOL E DO DIETILMONOMETIL ÉTER 1- E 2-BENZOTRIAZOL.....	43
5.3 ENSAIOS DE CORROSÃO.....	48
5.3.1 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA EM VAPOR DE HCL PARA O BIS(TRIFLUORMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-ÁCIDO-ETANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO.....	48
5.3.2 TESTE DE CORROSÃO ACELERADA EM VAPOR DE HCL PARA O TRIETILMONOMETIL ÉTER 1- E 2-BENZOTRIAZOL.....	52
5.4 TESTES DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....	53
5.5 ANÁLISES ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA SUPERFÍCIE DA LIGA APÓS PROCESSO CORROSIVO POR POLARIZAÇÃO.....	60

5.6 TESTES DE CITOTOXICIDADE DO BIS(TRIFLUORMETILSULFONIL)IMIDA DE 1-ÁCIDO-BUTANÓICO-3-METIL-IMIDAZÓLIO.....	62
5.7 TESTES DE CITOTOXICIDADE DO TRIETILMONOMETIL ÉTER 1- E 2- BENZOTRIAZOL.....	63
6 CONCLUSÕES.....	65
7 PERSPECTIVAS.....	67
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
ANEXOS.....	74
Espectros de ¹ H RMN e ¹³ C RMN dos compostos sintetizados e cromatogramas e espectros de massas da mistura de isômeros N1 e N2.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química de compostos orgânicos utilizados como inibidores de corrosão para o cobre.....	2
Figura 2. Estrutura química do benzotriazol.....	3
Figura 3. Formas tautoméricas do benzotriazol.....	9
Figura 4. Complexo Cu-BTA quimicamente adsorvido na superfície de cobre, postulado por Cotton.....	9
Figura 5. Cu(I)BTA estrutura em CuO_2 , proposta por Roberts.....	10
Figura 6. Estrutura da primeira camada quimicamente adsorvida, proposta por Fang e colaboradores.....	10
Figura 7. Cu(I)-Cl-BTA estrutura em meio contendo íons cloreto, proposta por Hashemi e Hogarth.....	10
Figura 8. Estrutura química da quitosana.....	14
Figura 9. Estrutura química da celulose.....	14
Figura 10. Estrutura química do polieletrólito NaCMC.....	14
Figura 11. Estrutura da dupla camada elétrica.....	15
Figura 12. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos.....	15
Figura 13. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama monologarítmico.....	17
Figura 14. Fluxograma dos sistemas dos testes eletroquímicos.....	37
Figura 15. Célula eletroquímica de três eletrodos.....	39
Figura 16. Ambiente de tratamento para degradação acelerada.....	39
Figura 17. LI como aditivo em quitosana.....	48
Figura 18. a) LI como aditivo para a dissolução da quitosana antes da exposição a vapores de HCl e b) após 3 h de exposição c) microscopia óptica mostrando a degradação do substrato.....	49
Figura 19. 10% do LI como aditivo ao BTA para a camada de proteção em matriz de quitosana.....	50
Figura 20. 2% do LI como aditivo ao BTA para a camada de proteção em matriz de quitosana e microscopia óptica.....	50
Figura 21. 2% do trietilmonometil éter 1- e 2-benzotriazol como aditivo ao BTA para a camada de proteção em matriz de quitosana.....	51

Figura 22. Curvas de polarização potenciodinâmica do substrato sem nenhum tratamento e da matriz de biopolímero de NaCMC.....	53
Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmica da matriz de biopolímero de NaCMC com e sem adição de 2% e 10% de TriBTA.	54
Figura 24. Curvas de polarização potenciodinâmica da matriz de biopolímero de NaCMC com mistura 1% e 2% de TriBTA e o LI.....	55
Figura 25. Gráfico de dispersão do E_{corr} para os diferentes sistemas testados.....	56
Figura 26. Gráfico de dispersão do j_{corr} para os diferentes sistemas testados.....	57
Figura 27. Gráfico de dispersão do β_a para os diferentes sistemas testados.....	58
Figura 28. Gráfico de dispersão do β_c para os diferentes sistemas testados.....	58
Figura 29. Imagem de MEV da liga de bronze após processo corrosivo.....	59
Figura 30. Imagem de MEV da liga de bronze após processo corrosivo. a) Imagem de MEV por elétrons secundários após polarização; b) Imagem em EDS evidenciando as diferentes fases na microestrutura do material.....	60
Figura 31. a) Imagem por interferometria da liga de bronze após o processo corrosivo; b) Ataque metalográfico em solução ácida de $FeCl_3$ (Microscópio 20 X).....	61
Figura 32. Concentrações de 10, 100, 200, 350 e 500 do LI avaliado em um período de 1 dia e 5 dias.....	62
Figura 33. Concentrações de 10, 100, 200, 350 e 500 do Tri-BTA avaliado em um período de 1 dia e 5 dias.....	63
Figura 34. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (4)	73
Figura 35. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluorsulfonilimida) de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (7)	75
Figura 36. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Cloreto de 1,3-ácido etanóico-imidazólio (6)	76
Figura 37. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Cloreto de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio (5).....	77
Figura 38. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio (8).....	78
Figura 39. Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluormetilsulfonil)imida de lítio.....	79
Figura 40. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(12)>N2(13).....	79
Figura 41. a) Espectro de 1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(12)=N2(13).....	80

Figura 42. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(14)>N2(15).....	81
Figura 43. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(14)=N2(15).....	82
Figura 44. a) Cromatograma gerado na análise da mistura N1=N2 b) Cromatograma gerado na análise da mistura N1>N2 c) Sobreposição dos cromatogramas.....	83
Figura 45. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1=N2, íon molecular referente ao isômero N2.....	84
Figura 46. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1=N2, íon molecular referente ao isômero N1.....	85
Figura 47. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1>N2, íon molecular referente ao isômero N1.....	85

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reação de redução do oxigênio dissolvido na solução.....	7
Esquema 2. Reações anódicas envolvendo íons cloreto em meio neutro.....	8
Esquema 3. Reações de equilíbrio em pH muito baixo (forma protonada BTAH^+) e em meio básico (forma desprotonada BTA^-).....	11
Esquema 4. Equação complexa de Butter-Volmer.....	16
Esquema 5. Equação de Butter-Volmer simplificada quando $\eta_a > 0,03 \text{ V}$	16
Esquema 6. Equação de Butter-Volmer simplificada quando $\eta_a < -0,03 \text{ V}$	16
Esquema 7. Equação de Tafel.....	17
Esquema 8. Reações de síntese para obtenção dos LI para a preparação de filmes protetores a base de biopolímero.....	19
Esquema 9. Reações de troca iônica para a obtenção dos LI como potenciais aditivos anticorrosivos para o bronze em matriz de biopolímeros.....	19
Esquema 10. Derivado do BTA como potencial antioxidante inovador e de baixa toxicidade, usando grupamento de trietilenoglicol (mistura de isômeros - rota 2).....	19
Esquema 11. Derivado do BTA como potencial antioxidante inovador e de baixa toxicidade, usando grupamento de dietilenoglicol (mistura de isômeros - rota 1).....	20
Esquema 12. Reação de síntese do LI cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (4).....	22
Esquema 13. Reação de síntese do LI cloreto de 1-ácido <i>n</i> -butanóico-3-metil-imidazólio (5).....	23
Esquema 14. Reação de síntese do LI cloreto de 1,3-ácido dietanóico-imidazólio (6).....	24
Esquema 15. Reação de troca iônica do ânion do cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (7).....	25
Esquema 16. Reação de troca iônica do ânion do cloreto de 1-ácido <i>n</i> -butanóico-3-metil-imidazólio (8).....	26

Esquema 17. Conversão do trietilmonometil éter em <i>p</i> -toluenosulfonil trietilmonometil éter (9).....	27
Esquema 18. Conversão do dietilmonometil éter em <i>p</i> -toluenosulfonil dietilmonometil éter (10).....	28
Esquema 19. Conversão do trietilmonometil éter em metanosulfonil trietilmonometil éter (11).....	28
Esquema 20. Síntese da mistura do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando mesilato.....	29
Esquema 21. Síntese do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando tosilato, mistura N1(12)/N2(13).....	30
Esquema 22. Síntese da mistura do dietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando tosilato.....	30
Esquema 23. Reação <i>N</i> -sulfonil proteção.....	31
Esquema 24. Reação de desproteção, seguida de alquilação via catálise de transferência de fase.....	32
Esquema 25. Reações de alquilação do metil-imidazol.....	41
Esquema 26. Reações de troca iônica utilizando sal de lítio em meio aquoso.....	42
Esquema 27. Mecanismo SN_2 para preparo da mistura N1(12)/N2(13) (Rota 1).....	43
Esquema 28. Mecanismo conversão de álcool em tosilato para preparo do agente alquilante Rota 1.....	43
Esquema 29. Mecanismo de síntese da mistura do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando mesilato.....	44
Esquema 30. Mecanismo de <i>N</i> -sulfonil proteção (Rota 2).....	45
Esquema 31. Mecanismo da reação de alquilação via catálise de transferência de fase (Rota 2).....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e coloração das pátinas naturais formadas em esculturas produzidas em bronze C83600.....	6
Tabela 2. Valores de m/z obtidos a partir do espectro de massas.....	47
Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização E_{OCP} , j_{corr} , β_a e β_c para todos os sistemas estudados por ensaios de polarização potenciodinâmica.....	52
Tabela 4. Valores das rugosidades após processo corrosivo.....	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

(NTf₂⁻): ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

MS: Espectrometria de massas, do inglês *mass spectrometry*

QTOF: Espectrômetro de massas híbrido de quadrupolo e tempo de voo, do inglês *hybrid quadrupole time-of-flight*

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Espectroscopia Dispersiva de Energia, do inglês *energy dispersive spectroscopy*

DFT: Teoria da Densidade Funcional, do inglês *density functional theory*

LI: Líquido(s) Iônico(s)

OCP: Potencial de Circuito Aberto, do inglês *open circuit potencial*

THF: Tetrahidrofurano

BTA: Benzotriazol

NaCMC: Carboximetilcelulose de sódio, do inglês *sodium carboxymethylcellulose*

TBAB: Brometo de tetra-*n*-butilamônio

DMSO: Dimetil sulfóxido

EDTA: Ácido etilenodiamino tetracético

INCRA: International Copper Research Association

CCD: Cromatografia de camada delgada

IPCB: Instituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali

CNR: Consiglio Nazionale delle Ricerche

pH: Potencial hidrogeniônico

t_a: Temperatura ambiente

DQO: Demanda Química de Oxigênio

Ts: Ânion tosilato

d: Duplete

s: Singleto

t: Tripleto

m: Multipleteo

ESI: Ionização por eletronebulização, do inglês *electrospray ionization*

m/z: Razão massa/carga

β_a : Declive de Tafel anódico

β_c : Declive de Tafel catódico

RESUMO

Muitas esculturas, presentes em museus ou expostas em ambientes abertos, são constituídas por ligas metálicas como o bronze. Visando a proteção de objetos metálicos de bronze, é importante o estudo de compostos com atividade inibidora de corrosão para ligas dessa classe. Portanto, neste trabalho foram utilizadas duas estratégias para a obtenção de substâncias que tenham potencialidade em atuar como inibidores de corrosão. A primeira estratégia foi realizar a síntese de líquidos iônicos imidazólicos, por meio de reações de alquilação do metil-imidazol utilizando cadeias de ácido carboxílico, e, subsequentemente, a troca iônica do ânion cloreto pelo ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida. O uso de ácidos orgânicos na síntese dos sais imidazólicos visou favorecer a dissolução na matriz de quitosana, além da tendência do uso de sais imidazólicos na proteção de superfícies metálicas. Devido a preocupação crescente com a toxicidade do benzotriazol, que é um dos inibidores de corrosão tradicionais para o bronze, a segunda estratégia foi realizar a síntese de derivados do benzotriazol, com baixa toxicidade, por meio de reações utilizando grupamentos di e trietileno glicol. Os compostos sintetizados foram testados quanto a sua atividade inibidora na corrosão da liga de bronze C83600, contendo estanho, zinco e chumbo como principais elementos da liga. O comportamento da liga metálica sem e com a presença do derivado do BTA (TriBTA) foi observado por meio do monitoramento do potencial de circuito aberto e por polarização potenciodinâmica. O filme para aplicação no substrato foi preparado utilizando o TriBTA solubilizado em uma matriz de biopolímero (celulose) em uma mistura de água e etanol de 1:1. O uso de 2% e 10% do TriBTA na mistura não demonstrou atividade inibidora da corrosão na liga e resultados semelhantes foram observados no teste de exposição do substrato de bronze a vapores de ácido clorídrico. Com a adição de 2 % de BTA ao TriBTA (2%), observou-se que a densidade de corrente de corrosão sofreu alteração, o que está de acordo com os testes de corrosão acelerada (exposição à vapores de HCl) que demonstraram a possibilidade de uso do derivado como aditivo ao BTA. Visando obter um inibidor eficiente e capaz de dissolver a quitosana foi utilizado o líquido iônico bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-ácido etanoico-3-metil-imidazólio. Nos testes de exposição à vapores de ácido clorídrico o filme funcionou como uma camada protetiva contra a corrosão apenas quando o BTA é adicionado a mistura. Com o intuito de substituir o uso do BTA, foi, então, testada a mistura do derivado do BTA (TriBTA 1%) com o líquido iônico (bis(trifluormetilsulfonil)imida 1%) e, observou-se uma melhora na inibição da corrosão pela diminuição da densidade de corrente de corrosão. O aumento das concentrações para 2 % de cada composto não resultou em melhora dos resultados para os parâmetros eletroquímicos. A morfologia e a microestrutura da liga foram observadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica e o perfil topográfico foi observado por interferometria, após os ensaios de corrosão. Os resultados indicaram que a liga metálica de bronze C83600 sofre corrosão em determinadas áreas de maior concentração de chumbo. Resultados de citotoxicidade para o derivado do benzotriazol (TriBTA) e para o bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio (LI) demonstraram a viabilidade celular expressa em % de redução Alamar Blue.

ABSTRACT

Many sculptures, present in museums or exposed in open environments, are made up of metallic alloys such as bronze. In order to protect bronze objects, it is important to study compounds with corrosion inhibiting activity for alloys of this class. This study explored two strategies to obtain substances that have the potential to act as corrosion inhibitors. The first strategy involved the synthesis of imidazolium ionic liquids functionalized with carboxylic acid groups, which was planned by the alkylation of methylimidazole and the subsequent chloride anion exchange by the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. The use of organic acids in the synthesis of imidazole salts was aimed at favoring dissolution in the chitosan matrix, in addition to the tendency of the use of imidazole salts in the protection of metallic surfaces. Due to increasing concern with the toxicity of benzotriazole, which is one of the traditional corrosion inhibitors for bronze, the second strategy pursued the synthesis of less toxic benzotriazole derivatives by means of its functionalization with di and triethylene glycol groups. The synthesized compounds were tested for their inhibitory activity in the corrosion of the C83600 bronze alloy, containing tin, zinc and lead as the main alloying elements. Monitoring the open circuit potential and potentiodynamic polarization in an aqueous 3.5% sodium chloride solution provided initial information about the corrosion inhibition capacity of the synthesized substances. Initially, the triethylene glycol-functionalized benzotriazole was used in concentrations of 2 and 10 % in relation to the biopolymer matrix (cellulose and chitosan) and solubilized in a water and ethanol mixture of 1:1. The results were not significant for inhibition of alloy corrosion and a similar result were observed in the exposure of the bronze substrate to hydrochloric acid vapors. After the addition of 2% BTA to the potential inhibitor (2%), the corrosion current density changed significantly, which was in agreement with the accelerated corrosion test that demonstrated the possibility of using the derivative as additive. In order to obtain an efficient inhibitor capable of dissolving the chitosan, the ionic liquid were used. The results of acid vapor exposure tests were satisfactory only when these ionic liquids were applied as an additive to BTA. Substitution of BTA by the BTA derivative (1%) and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (1%) was then tested, an improvement in corrosion inhibition was observed by the reduction of corrosion current density. When the concentrations were raised to 2% of each compound, did not result in improved results for the electrochemical parameters. The morphology and microstructure of the alloy were observed by scanning electron microscopy and optical microscopy, and the topographic profile was observed by interferometry after the corrosion tests. These analyses indicated that the C83600 bronze alloy underwent corrosion in certain areas with a higher lead concentration. Cytotoxicity results for the triethylene glycol-functionalized benzotriazole (TriBTA) and for 1-butanoic acid-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (LI) demonstrated cell viability expressed as % of reduction in Alamar Blue.

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas para conservação do patrimônio cultural são de suma relevância no mundo. Neste contexto é constante a busca por materiais inovadores e metodologias para desenvolver estratégias de proteção das obras de arte. Dessa forma, o estudo de novos produtos para limpeza, proteção e conservação de artefatos de bronze tem grande relevância, sendo um campo muito amplo em desenvolvimento.^{1,2} O bronze é uma classe de ligas metálicas compostas de cobre, estanho, zinco e outros elementos de liga em menores quantidades. As variações nas quantidades desses elementos influenciam as características da obra de arte de bronze como: cor, temperatura de fusão e resistência à corrosão/oxidação.³

O processo de produção de uma obra de arte de bronze pode apresentar como última etapa a aplicação da pátina, que é utilizada para dar a aparência final da obra. Em função dos diferentes tipos de pátina aplicados, estudos mostram como ocorre o processo corrosivo de acordo com a composição da superfície da liga de bronze.⁴ As obras de arte de bronze, portanto, são susceptíveis a processos corrosivos em virtude da exposição de suas superfícies a intempéries, ao desgaste físico que ocorre com o passar dos anos e a composição do tipo de pátina aplicada. As obras de arte podem ser mantidas em ambientes internos de museus e outros centros de exposição, mas é comum esculturas de bronze permanecerem em ambientes externos como praças, ruas, parques. Os íons presentes no meio externo ao qual a obra está exposta podem influenciar no tipo de corrosão e em um ambiente urbano e industrial existe a presença de íons sulfato em grande quantidade devido às emissões atmosféricas, já o ambiente marinho provoca a corrosão pela presença dos íons cloretos. Este último ambiente é considerado o ambiente mais agressivo para obras de arte de bronze, pois a presença dos íons cloreto desencadeia um processo cíclico e irreversível de corrosão conhecido como doença do bronze.⁵ Este é um processo danoso a obra de arte, prejudicando a aparência e comprometendo a conservação da obra.

O grande desafio para os conservadores é a falta de metodologias de conservação pré- estabelecidas que sejam eficientes. O uso de biopolímeros para formar camadas passivas de proteção é prejudicado pela instabilidade da camada protetiva que acaba envelhecendo e formando microporos que permitem o ataque

de espécies corrosivas.⁶ Neste sentido, se faz necessário a adição de inibidores para tornar esta camada de proteção mais eficiente por longo período de tempo.

Alguns compostos orgânicos comumente utilizados como inibidores de corrosão para o cobre estão sendo estudados em diferentes meios corrosivos⁷. Estes compostos são aminas, aminoácidos, bases de Schiff, inibidores verdes (compostos naturais, inibidores farmacêuticos) (**Figura 1**), compostos orgânicos com heteroátomos como o grupo dos azóis (tiazóis, tiadiazóis, imidazóis e benzotriazóis) e monocamadas organizadas.^{1,8,9} Sendo assim, vários estudos usam derivados do imidazol e benzotriazol como inibidores de corrosão para o cobre, os quais utilizam métodos eletroquímicos de análise para verificar o potencial de inibição das substâncias e a partir dos resultados obtidos, aperfeiçoarem as condições de uso de acordo com a concentração do inibidor. Estes estudos também simulam o meio de exposição dinâmico (no caso de equipamentos industriais que operam com vazão de produto em contato com a liga metálica) ou estático, analisam o ambiente particular de exposição, buscando o uso eficiente e sustentável desses inibidores.¹⁰ O benzotriazol (**Figura 2**) é o inibidor de corrosão tradicionalmente usado, no entanto estudos buscam encontrar inibidores eficientes, porém menos tóxicos, e para isso outros derivados e seus mecanismos de adsorção/inibição estão sendo avaliados.^{11,12,13,14}

Visando contribuir para as pesquisas nesta área, neste trabalho uma nova classe de derivados do benzotriazol funcionalizados com éter monometílico de di e trietilenoglicol foi sintetizada. Estes produtos foram testados quanto a citotoxicidade e foram realizados testes eletroquímicos para verificar a atividade inibidora à corrosão do bronze. Paralelo a isto, foram sintetizados líquidos iônicos a partir do metil imidazol e então foi testada a atividade anticorrosiva destes compostos no bronze.

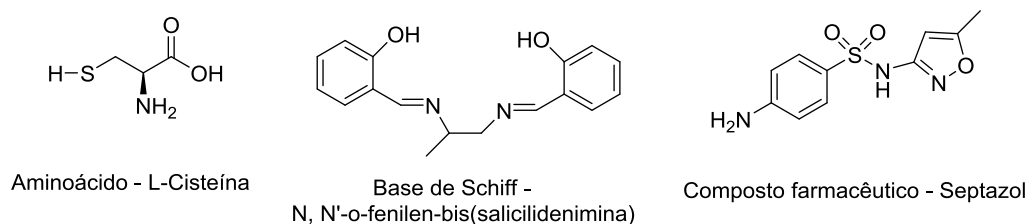
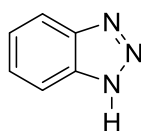


Figura 1. Estrutura química de compostos orgânicos utilizados como inibidores de corrosão para o cobre.



Benzotriazol

Figura 2. Estrutura química do benzotriazol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROTEÇÃO DO PATRIMÔNIO CULTURAL

A proteção/conservação das obras de arte envolve conceitos importantes que foram desenvolvidos ao longo dos anos. A conservação compreende todas as medidas que tenham como objetivo a salvaguarda do patrimônio cultural. Ela pode ser preventiva ou curativa, a primeira objetiva minimizar e/ou evitar futuras deteriorações (controle das condições ambientais, armazenamento, embalagem, transporte e outros), já a segunda visa interromper um processo danoso e reforçar sua estrutura. A restauração envolve ações quando o bem perde parte do seu significado ou função, normalmente estas ações modificam o aspecto do artefato.¹⁵ Com isso, tem-se priorizado a conservação preventiva, para reduzir correções posteriores que comprometem a estrutura do material.

Diante do exposto, é importante identificar qual a real necessidade de determinado artefato, ou seja, em que estágio de deterioração ele se encontra, para que a escolha da ação envolva uma intervenção mínima e o restauro/conservação não altere as características originais da obra, mantendo, assim, sua identidade. Conhecer o ambiente de exposição faz parte da identificação do processo corrosivo instaurado, pois ajuda na identificação dos principais agravantes na deterioração de uma obra. Portanto, o campo de abrangência dos estudos é significativo, requer o entendimento amplo. No caso de estudos antropológicos, onde há datação de objetos, é possível entender um determinado momento histórico e seus aspectos sociais, culturais e econômicos, com isso, extrair informações sobre os hábitos das pessoas, entender a expressão de movimentos

políticos, conhecer materiais disponíveis para a produção dos artefatos e técnicas de produção da arte.¹⁶

Sendo assim, no caso de superfícies metálicas como o bronze é importante analisar a composição da liga de cobre, bem como a sua microestrutura, e, assim, entender quais fases são mais susceptíveis ao processo corrosivo e, qual o tipo de corrosão ocorre. Portanto, a prevenção/conservação está ligada às condições ambientais menos agressivas ao material, mas também é importante conhecer o material para entender como ocorre o processo de degradação e reduzir sua velocidade de avanço a taxas aceitáveis. Para conservação de artefatos de bronze é necessário compreender quais são os produtos gerados durante a formação das pátinas naturais, que são óxidos formados na superfície do bronze em atmosfera contendo umidade e dos componentes das pátinas artificiais, que podem ser criadas pelo procedimento químico de finalização da superfície para dar efeito visual especial.¹⁷ O estudo das camadas de pátina formadas e seu efeito protetor considera sua morfologia e mecanismos de formação. Estes estudos apresentam o óxido de cobre I como camada interessante de ser preservada, pois se forma na interface com o metal e pode funcionar como camada protetiva. No entanto, a identificação de oxicloretos de cobre (atacamita e suas formas alotrópicas) sugere sintomas de doença do bronze, sendo necessário sua remoção. Os métodos de conservação podem requerer em sua etapa inicial a limpeza da obra de arte de bronze, para remoção são utilizados os métodos mecânicos (vibração, ferramentas abrasivas, água a alta pressão ou laser) e os métodos químicos, utilizando reagentes como o sal de Rochelle (tartarato de sódio), ácido etilenodiamino tetracético (EDTA) e outros. A solução é normalmente aplicada utilizando compressas, escova ou imersão.¹⁸ Quando se quer evitar a dissolução de qualquer das pátinas formadas, natural ou artificial, os métodos de proteção utilizam ceras, lacas e inibidores dissolvidos em etanol, ceras e lacas.^{17,19}

O uso de lacas como camada protetiva foi desenvolvido nos anos 60, baseado em pesquisas do *International Copper Research Association* (INCRA) que se transformou na *International Copper Association* (ICA) em 1989. As pesquisas deram origem ao composto chamado de Paraloid B-44 que é um copolímero de metacrilato de etila e acrilato de butila em tolueno, etanol e até mesmo misturado com benzotriazol (BTA). O produto que resultou de testes e

marcas comerciais com o nome de Inctalac tem sido empregado internacionalmente desde a sua disponibilidade. Embora tenha sido formulado para superfícies limpas e polidas, tem sido usado para esculturas e monumentos expostos ao ar livre contendo pátina em sua superfície. Muitas formulações foram desenvolvidas e o uso de solventes foi a grande preocupação, pois a mistura contendo 17% de resina acrílica, possui 83% de solventes (24,1% de tolueno, 56,7% de xileno e 2% de acetona). Foram testados vários antioxidantes como aditivos e o BTA se mostrou eficiente e é usado na mistura. Regulações ambientais têm propostas de reduzir os compostos orgânicos voláteis, sendo necessário substituir o uso de solventes voláteis, inflamáveis e tóxicos, por filmes de proteção metálica a base de água.²⁰ Nesta perspectiva, é importante a substituição do Inctalac pelo benzotriazol dissolvido em misturas como etanol e água e biopolímeros. Sendo assim, se faz necessário o uso de técnicas para proteção menos invasivas e que restrinjam o uso de produtos químicos prejudiciais para as pessoas envolvidas (pesquisadores, restauradores) e para o meio ambiente.²¹

2.2 CORROSÃO EM OBRAS DE ARTE DE BRONZE

Dentre os fenômenos de corrosão em metais a forma mais comum ocorre em meio aquoso, em torno de 90% de incidência. A corrosão que ocorre quando o metal está exposto ao ambiente externo envolve a condensação da umidade na superfície do metal. A reação que ocorre na superfície metálica se dá pela passagem de corrente elétrica através da superfície do metal, sendo considerada uma reação eletroquímica por natureza.²²

Considerando que a eficiência dos inibidores de corrosão depende da temperatura, da concentração do inibidor, do pH, do tipo de inibidor e da condição do ambiente corrosivo, além das características intrínsecas da liga a ser protegida, é necessário entender o processo corrosivo instaurado em uma obra para poder preservá-la.⁷ Um estudo realizado utilizando uma coleção privada de objetos de bronze, descobertos enterrados em uma área na antiga Pérsia, mostra que os fatores endógenos (elementos de liga, método de manufatura, forma e dimensão) e os fatores exógenos (composição do solo, porosidade, umidade, condutividade e

profundidade de enterro do objeto) influenciam o processo corrosivo. As pátinas formadas nestes objetos foram classificadas em pátinas tipo I: ainda é possível identificar a forma do objeto e a superfície original; e pátinas tipo II: não é possível identificar a superfície original, devido a depósitos macroscópicos em cavidades e fendas ou perdas devido a corrosão generalizada e dissolução do metal.¹⁶ Robbiola e colaboradores observaram que nas ligas de cobre e estanho ocorre a dissolução preferencial do estanho, de modo que a oxidação subsequente do substrato é dificultada. Isto leva a formação de pátinas tipo I com a formação de uma dupla camada, sendo a mais interna de óxido cuproso e a externa enriquecida em estanho. Dependendo da quantidade de oxigênio disponível e do pH, o filme de óxido cuproso pode ser oxidado a óxido cúprico.^{23,24}

Artefatos modernos de bronze têm como característica a formação de uma camada de pátina natural. Esta camada é composta por complexos de cobre resultantes da exposição a umidade e outros íons presentes na atmosfera (**Tabela 1**). A formação destes complexos varia muito em função da composição da liga, das características metalúrgicas e das condições ambientais.⁴ Um estudo realizado no Canadá, investigou as causas de corrosão em esculturas de bronze dos séc. XIX e XX, guardadas na Galeria Nacional. Nas áreas de corrosão generalizada foi identificado, principalmente, a pátina verde. Eles concluíram que o ambiente atual não foi responsável pelas alterações superficiais das esculturas, portanto condições passadas de armazenamento, resíduos de pátina artificial (pátina aplicada pelo artista para dar aparência final desejada à obra) e resíduos da moldagem foram as principais causas da condição atual das esculturas.²⁵

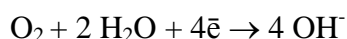
Tabela 1. Composição e coloração das pátinas naturais formadas em esculturas produzidas em bronze C83600.⁴

Pátinas Naturais	Composição	Coloração
Atacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
Nantoquita	CuCl	Coloração esverdeada
Antlerita	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$	
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	

Cuprita	Cu ₂ O	Coloração avermelhada
Posnjakite	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·(H ₂ O)	
Brochantita	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆	Coloração azulada
Azurita	Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	

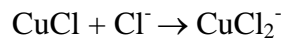
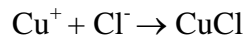
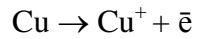
Experimentos eletroquímicos e cálculos teóricos foram apresentados em trabalhos utilizando inibidores orgânicos em solução aquosa de NaCl 3-3,5%. Os compostos orgânicos utilizados como potenciais inibidores possuem duplas ligações conjugadas, diferentes heteroátomos (S, O, N) e grupos polares, mostrando-se efetivos na inibição da corrosão no cobre em substituição ao inibidor orgânico BTA. Em especial por este último apresentar limitantes com respeito à poluição ambiental e toxicidade. Outro aspecto importante é que a corrosão do cobre é seriamente acelerada em atmosfera contendo cloretos, como ocorre em ambientes marinhos.^{1,4,26,27,28}

A reação catódica do cobre em 3% de NaCl é a redução do oxigênio, no entanto a razão de corrosão não é linear com o aumento de oxigênio, devido a formação de uma camada protetiva.^{7,22}



Esquema 1. Reação de redução do oxigênio dissolvido na solução.

A reação anódica que ocorre na superfície metálica depende da composição da liga, do ambiente a que o metal está exposto e do pH. Para o cobre o mecanismo reacional muda em diversos ambientes (contendo cloretos, sulfatos e outros íons) e de acordo com o pH. Considerando o meio neutro e a presença de íons cloreto, há a formação do CuCl que, por ser instável, reage com os íons cloreto formando CuCl₂⁻ de acordo com as seguintes reações (**Esquema 2**).^{7,29}



Esquema 2. Reações anódicas envolvendo íons cloreto em meio neutro.

A identificação dos agentes de degradação e do mecanismo de corrosão pode ajudar a escolher a melhor estratégia para a proteção. Diante do exposto, é necessário focar no desenvolvimento de inibidores que atendam os requisitos de proteção, estética e segurança.

2.3 BENZOTRIAZOL COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO COBRE

O BTA pode existir de três diferentes formas tautométricas³⁰ (**Figura 3**) e é conhecido como um eficiente inibidor da corrosão do cobre. Estudos mostram que o processo de inibição da ação corrosiva ocorre devido a formação de uma barreira de proteção pela formação de um complexo entre o cobre imerso em solução contendo o BTA.³¹ O BTA como inibidor da corrosão do cobre e suas ligas é estudado desde 1947 quando tem-se a primeira patente registrada,³² desde então vários estudos tentaram prever um modelo estrutural para a camada formada na superfície metálica do cobre. A (**Figura 4**) mostra o primeiro modelo proposto por Cotton em 1963.^{33,34,35} Neste estudo eles verificaram a presença de Cu(I)BTA como uma estrutura polimérica, envolvendo a coordenação do cobre pela interação com os pares de elétrons livres do nitrogênio e também pela formação de ligação covalente entre o nitrogênio e o cobre, pela substituição do hidrogênio (N-H) da molécula de BTA.^{36,37} Observaram a formação de Cu(II) em menores quantidades, porém aparece na estrutura amorfa ou cristalina do filme estabilizado em água e ânions como cloreto e sulfato. Em 1971 a estrutura proposta por Roberts (**Figura 5**), confirmou a maior facilidade de formação de filmes de Cu₂O comparado a formação de CuO, além da diferença na composição verificaram espessuras de camada diferentes. Ambos os filmes são eficazes na proteção contra a corrosão pela formação de uma barreira que protege a superfície ou particularmente sítios ativos.^{38,39} O modelo proposto por Fang e colaboradores em

1986 sugere uma estrutura perpendicular ao plano, apresenta cálculos dos ângulos de ligação adequados e considera a ausência do H do BTA conforme (**Figura 6**).^{40,41} A avaliação da influência do meio em uma solução de NaCl em diferentes concentrações, resultou em novo modelo proposto por Hashemi e Hogarth em 1988 (**Figura 7**).⁴² Em 1990 o estudo de Xue e Ding demonstrou que a formação do complexo polimérico é influenciada pela condição estática ou dinâmica (sistemas industriais com vazão de produtos em tubulações de cobre).⁴³

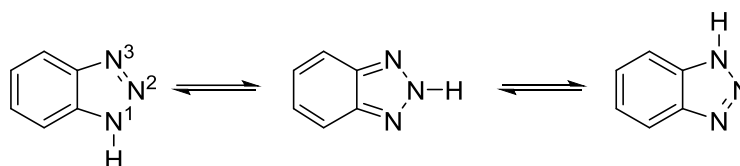


Figura 3. Formas tautoméricas do BTA.

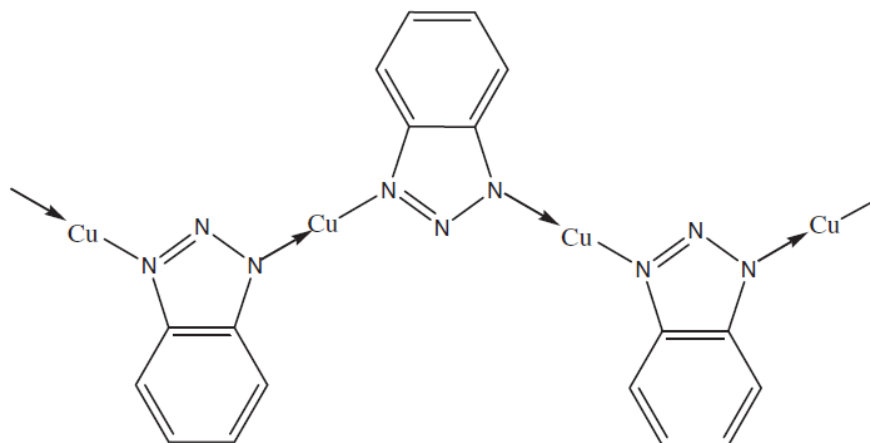


Figura 4. Complexo Cu-BTA quimicamente adsorvido na superfície de cobre, postulado por Cotton.³¹

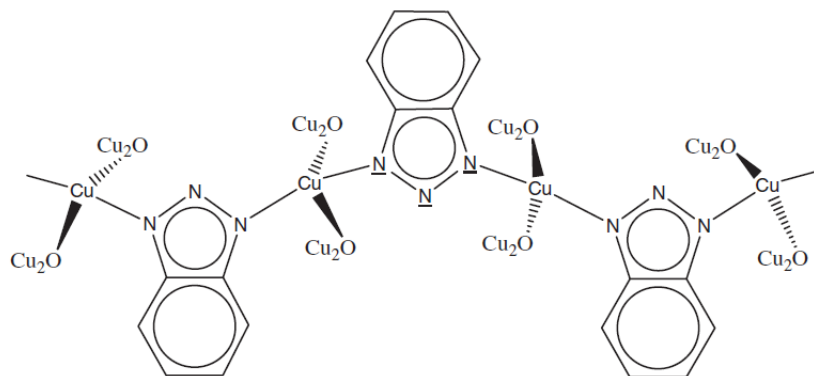


Figura 5. Cu(I)BTA estrutura em CuO₂, proposta por Roberts.³¹

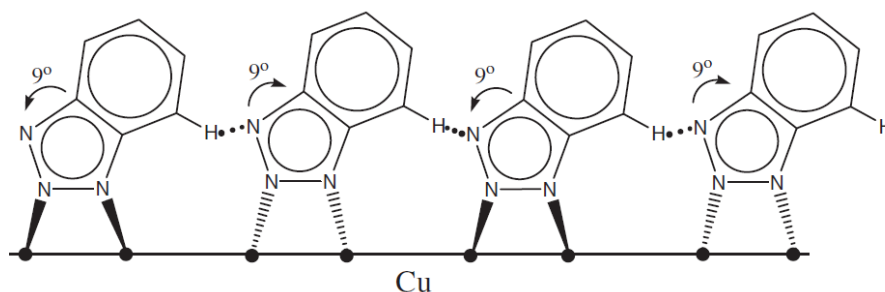


Figura 6. Estrutura da primeira camada quimicamente adsorvida, proposta por Fang e colaboradores.³¹

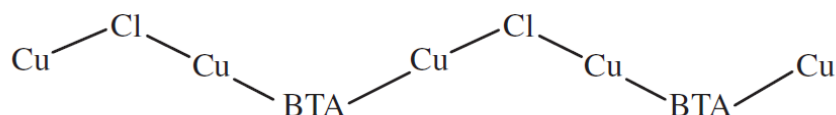
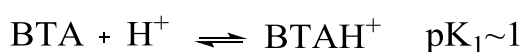


Figura 7. Cu(I)-Cl-BTA estrutura em meio contendo íons cloreto, proposta por Hashemi e Hogarth.³¹

Estudos mais recentes, utilizando cálculos teóricos (DFT – *Density Functional Theory*), analisaram a adsorção do BTA, nas formas neutra, protonada e desprotonada, e do íon cloreto na superfície do cobre com diferentes planos cristalinos. O resultado indicou que as energias de ligação para a superfície de Cu (111) com o ânion cloreto é similar à energia de ligação com a forma desidrogenada BTA⁻. No entanto, conforme ocorre a coordenação com os átomos

de cobre há um aprimoramento na ligação formada com o BTA^- o que indica sua capacidade de passivar os locais superficiais reativos. Essa é a principal razão para a formação de complexos como BTA-Cu-BTA ou o polímero $[\text{BTA-Cu}]_n$. O efeito do solvente na adsorção foi também abordado e cálculos aproximados revelaram que a adsorção em fase aquosa do ânion BTA^- é mais exotérmica que a do ânion cloreto, o que é explicado pela melhor solvatação em água do ânion cloreto que é menor que a forma desprotonada do BTA.^{44,45}

A forma molecular do BTA em solução aquosa depende do pH, podendo ser neutra (BTA), protonada (BTAH^+) e desprotonada (BTA^-), os equilíbrios são mostrados no (**Esquema 3**).^{31,44,46} Observa-se, então, que o mecanismo de inibição é influenciado pelo pH do meio. Ogle e Poling demonstraram que a formação de filmes naturais mais ou menos espessos, depende de uma faixa de pH ($3,5 < \text{pH} < 4,0$). Neste estudo em pH acima desta faixa, formou-se uma multicamada compacta e fina de Cu(I)BTA no topo e uma camada intermediária de Cu_2O . Em ambientes mais ácidos, nos quais o Cu_2O é instável ($\text{pH} < 3,5$), uma película espessa de cristais aciculares de Cu(I)BTA formaram-se na superfície.^{31,47}



Esquema 3. Reações de equilíbrio em pH muito baixo (forma protonada BTAH^+) e em meio básico (forma desprotonada BTA^-).

2.4 TOXICIDADE DO BENZOTRIAZOL

O benzotriazol e seus derivados, além de serem utilizados como inibidores, são utilizados em fluídos descongelantes e anticongelantes para aeronaves, em produtos de limpeza e como aditivos em plásticos. Decorrente de sua ampla utilização, sua toxicidade em ambientes aquáticos e o efeito em mamíferos, vem sendo estudado a bastante tempo.⁴⁸ Avaliação da toxicidade em águas residuais pela análise de DQO (demanda química de oxigênio) e toxicidade em lodo

aeróbico e anaeróbico mostraram que o BTA possui baixa toxicidade.¹³ Porém estudos demonstram que tratamentos convencionais não conseguem removê-lo totalmente de águas residuais e, portanto, outros métodos de tratamento têm sido estudados.^{49,50} O BTA permanece no ambiente por longo tempo devido a sua resistência à oxidação sob condições ambientais e sua resistência a ação de raios ultravioleta. Os compostos triazólicos em geral são muito resistentes à biodegradação e podem persistir no meio ambiente por um longo período de tempo. Em 1986, Rollinson e Calley não encontraram microorganismos que degradassem o BTA utilizando-o como fonte de carbono e nitrogênio.^{51,52} Em razão disto, a ampla utilização destes compostos é causa de preocupação com a proteção dos ambientes naturais devido a toxicidade para microrganismos, plantas e fauna aquática,^{53,54} além disso é de grande relevância a avaliação do impacto da exposição humana.^{55,56,57,58,59}

Com intuito de obter derivados não tóxicos, neste trabalho o benzotriazol foi funcionalizado com compostos derivados do polietilenoglicol, este que possui aplicação como lubrificante na indústria, e mais recentemente combinado com líquidos iônicos contendo o grupo benzotriazol tem sido usado como aditivo anticorrosivo/antidesgaste em aço.^{60,61} É um polímero hidrofílico estável, biocompatível, também usado na indústria farmacêutica.^{62,63,64}

2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

O estudo dos LI iniciou em 1951, em testes de eletrodeposição em metais, utilizando uma mistura de brometo de etil-piridínio em cloretos metálicos, onde se descobriu o primeiro líquido iônico, a partir disto muitas classes de sais fundidos têm sido investigadas.^{65,66,67} LI são eletrólitos que encontram-se fundidos em temperaturas de até 100°C, eles possuem um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. As características dos LI como pressão de vapor negligenciável, estabilidade química e térmica, alta condutividade, baixa inflamabilidade, alto poder de solvatação e ampla janela eletroquímica tornam seu uso interessante como inibidores de corrosão.⁶⁸ Além disso, os LI, os quais são líquidos a temperatura ambiente, são compostos promissores como solventes verdes, pois

em temperatura ambiente podem ser usados em sínteses como substituintes para solventes orgânicos em diversas aplicações.^{67,69,70,71} Cátions imidazólicos assimétricos com duas cadeias *N*-alquil laterais distintas formam LI que possuem cargas deslocalizadas e a estrutura molecular destes íons afetam as propriedades químicas já citadas.⁷² Estas características ampliam sua aplicação em sínteses e como substituintes de solventes orgânicos, flexibilizando o uso, pois suas propriedades físicas podem ser alteradas pela mudança do cátion ou do ânion na estrutura do LI.⁷³ Dessa forma é possível estudar a utilização destes LI com ênfase nos princípios da Química Verde que visam prevenir e reduzir resíduos e os perigos associados com a produção de químicos.^{74,75,76,77}

2.6 USO DE BIOPOLÍMEROS

O estudo da matriz usada para a aplicação do inibidor de corrosão é de grande importância. Neste contexto, o uso de filmes a base de biopolímeros biodegradáveis têm aplicação potencial. A quitosana (**Figura 8**) é o segundo mais abundante polímero natural, age como material estrutural presente no exoesqueleto de crustáceos, mariscos e insetos, é um biopolímero não tóxico e disponível comercialmente.⁷⁸ O estudo das características e efeito de aditivos a este biopolímero é um campo em desenvolvimento, além de vários artigos que estudam o uso da quitosana como matriz para aplicação de inibidores em obras de arte.^{79,80} A celulose (**Figura 9**) é o mais abundante polímero natural e a carboximetilcelulose de sódio (NaCMC) é um sal derivado da celulose (**Figura 10**), de origem semi sintética. A natureza aniônica da CMC e sua interação com LI ativos em superfícies é objeto de alguns estudos e eles são importantes do ponto de vista de utilização de LI para criar sistemas coloidais envolvendo biopolímeros, visto que as propriedades do sistema podem ser controladas pelo ajuste da natureza do biopolímero e/ou do LI.⁸¹ Polieletrólitos de origem natural sofrem interações específicas com receptores e proteínas, esta característica amplia sua utilização em ciências biológicas quando comparados com polieletrólitos sintéticos. A NaCMC tem várias aplicações na indústria têxtil, indústria de papel, remédios, cosméticos, alimentos, cerâmica, couro, filmes,

filamentos e tintas. Existem vários estudos com o uso de biopolímeros associados aos LI,^{78,82,83} porém poucos estudos considerando diferentes surfactantes.^{84,85}

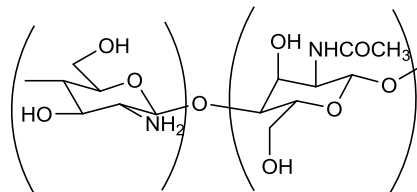


Figura 8. Estrutura química da quitosana.

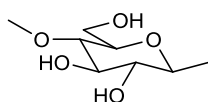


Figura 9. Estrutura química da celulose.

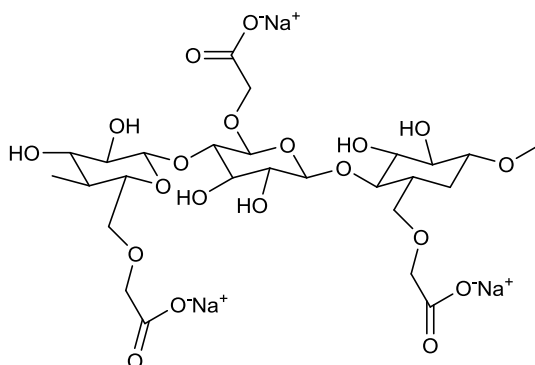


Figura 10. Estrutura química do polieletrólito NaCMC.

2.7 CINÉTICA ELETROQUÍMICA

Quando um eletrodo está em equilíbrio a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada (**Figura 11**) ocorre com a mesma densidade de corrente de troca (i_0) e se estabelece um potencial de equilíbrio (E_0). No entanto, se ocorre a imposição de um potencial externo, este potencial de equilíbrio é alterado e ocorre a polarização. A sobretensão ou sobrepotencial (η) é medida em relação ao potencial de equilíbrio, se η for positivo ocorre a polarização anódica e

se for negativo ocorre a polarização catódica.²² Portanto, uma forma de estudar a influência da polarização sobre a densidade de corrente é por meio de curvas de polarização anódica e catódica (**Figura 12**).

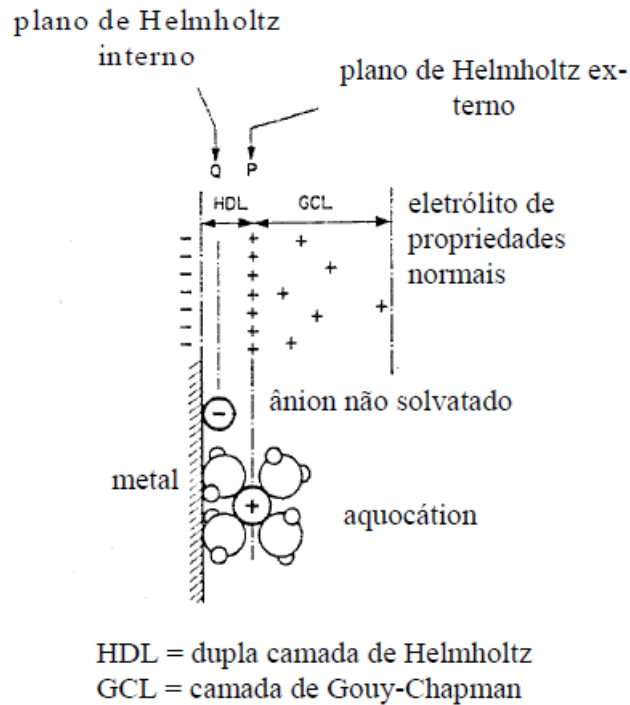


Figura 11. Estrutura da dupla camada elétrica.²²

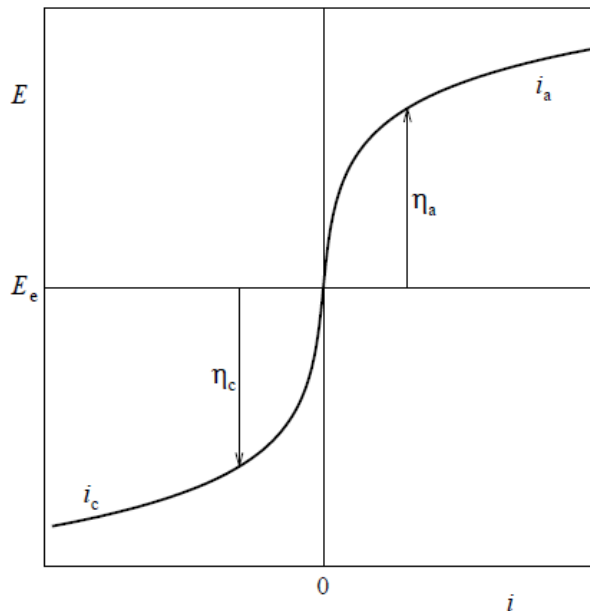


Figura 12. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio.²²

A equação de Butter-Volmer (**Esquema 4**) é a equação da cinética do eletrodo, pois quando ocorre a polarização, a variação da energia livre eletroquímica na interface metal-solução sofre um desequilíbrio das barreiras energéticas do processo anódico e catódico. No entanto ela pode ser simplificada para valores de sobretensão anódica superiores a 0,03V (**Esquema 5**) e, da mesma forma, para valores de sobretensão catódica inferiores a -0,03V (**Esquema 6**). As duas equações resultantes são semelhantes e expressas conforme equação de Tafel (**Esquema 7**).

$$i = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT}} \right]$$

Esquema 4. Equação de Butter-Volmer.

$$i_a = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_a}{RT}} \right]$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \qquad b_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F}$$

Esquema 5. Equação de Butter-Volmer simplificada quando $\eta_a > 0,03V$.

$$i_c = i_0 \cdot \left[e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_c}{RT}} \right]$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0} \qquad b_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}$$

Esquema 6. Equação de Butter-Volmer simplificada quando $\eta_c < -0,03V$.

$$\eta = b \cdot \log \frac{i}{i_0}$$

Esquema 7. Equação de Tafel.

Avaliação da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: quanto maior o valor de i_0 , menor será o valor de η para uma dada corrente i . O efeito da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão η também pode ser visualizado graficamente da seguinte forma (**Figura 13**):

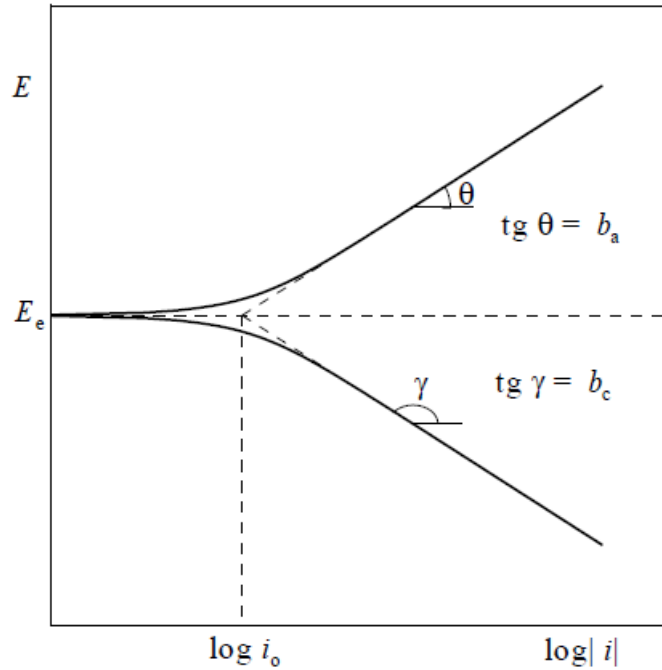


Figura 13. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em um diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 = densidade de corrente de troca.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de novos materiais para a proteção do bronze utilizado em obras de arte.

E tem como objetivos específicos:

— Sintetizar LI imidazólicos com a finalidade de utilizá-los como aditivos na preparação de filmes protetores a base de biopolímeros (**Esquema 8**);

— Avaliar a resistência a corrosão por meio de ensaios de corrosão acelerada, em vapor de HCl, na liga de bronze, utilizando estes LI.

— Avaliar a toxicidade por meio de testes de citotoxicidade dos LI utilizados nos testes eletroquímicos e de corrosão acelerada;

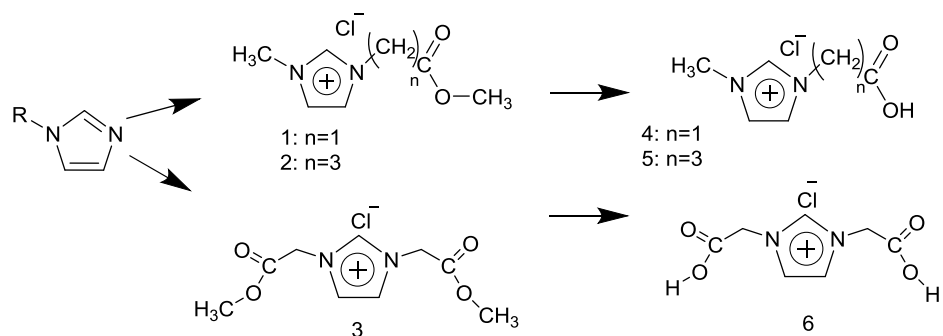
— Sintetizar derivados do BTA com grupamentos de di e trietileno glicol, com a finalidade de utilizá-los como aditivos na preparação de filmes protetores a base de biopolímeros e agentes anticorrosivos com menor toxicidade (**Esquema 9**);

— Avaliar a resistência a corrosão por meio de testes de corrosão acelerada, em vapor de HCl, dos derivados do BTA com grupamentos de di e trietileno glicol;

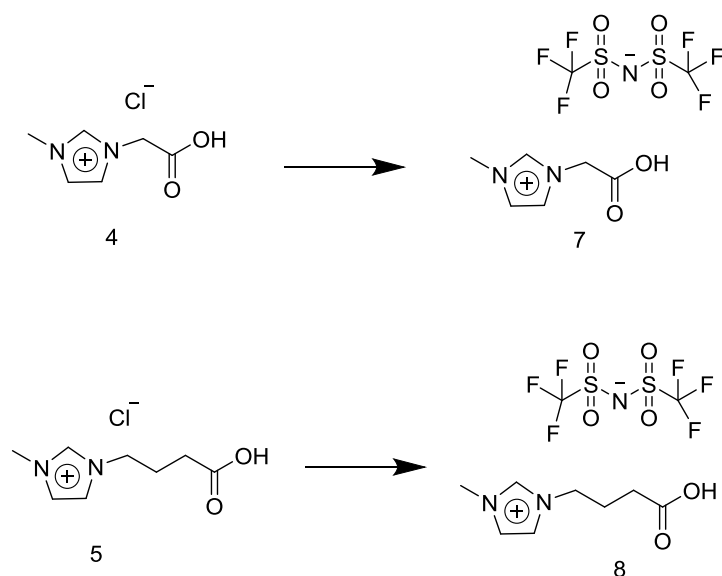
— Avaliar a toxicidade por meio de testes de citotoxicidade dos derivados do BTA utilizados nos testes eletroquímicos e de corrosão acelerada;

— Avaliar a influência dos elementos de liga na corrosão da liga metálica de bronze C83600;

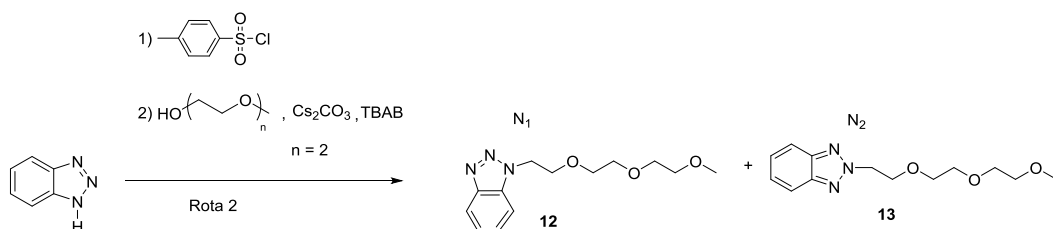
— Identificar a eficiência de inibição através de testes eletroquímicos;



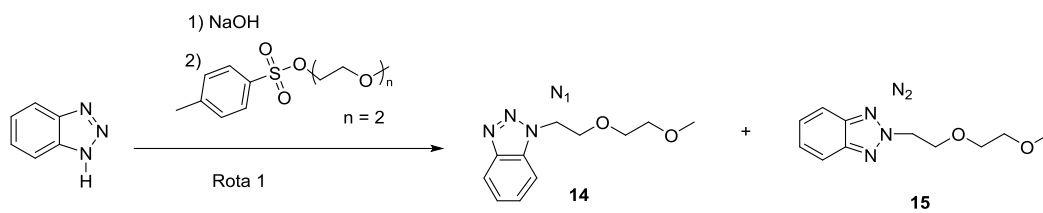
Esquema 8. Reações de síntese para obtenção dos LI para a preparação de filmes protetores a base de biopolímero.



Esquema 9. Reações de troca iônica para a obtenção dos LI como potenciais aditivos anticorrosivos para o bronze em matriz de biopolímeros.



Esquema 10. Derivado do BTA como potencial antioxidante inovador e de baixa toxicidade, usando grupamento de trietilenoglicol (mistura de isômeros - rota 2).



Esquema 11. Derivado do BTA como potencial antioxidante inovador e de baixa toxicidade, usando grupamento de dietilenoglicol (mistura de isômeros - rota 1).

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Considerações gerais

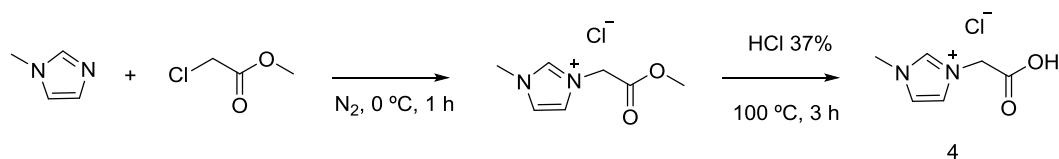
THF (Vetec) foi destilado sobre Na/benzofenona e armazenado sobre peneiras moleculares ativadas com porosidade de 0,3 nm, e sob atmosfera de argônio. O BTA (Sigma-Aldrich), éter monometílico de trietilenoglicol (Sigma-Aldrich), éter monometílico de dietilenoglicol (Sigma-Aldrich), cloreto de *p*-tolueno sulfonila (Sigma-Aldrich), NaH 60 % em parafina (Sigma-Aldrich), tolueno (Anidrol), brometo de tetra-*n*-butilamônio (Sigma-Aldrich), carbonato de céσιο (Sigma-Aldrich), carbonato de potássio anidro (Synth), metilimidazol (Sigma-Aldrich), 2-cloro-acetato de metila (Sigma-Aldrich), trimetilsililimidazol (Alfa Aesar), ácido clorídrico 37% (Vetec), 4-cloro-butirato de metila (Sigma-Aldrich), bis-(trifluorometilsulfonyl)imida (Sigma-Aldrich), sulfato de magnésio anidro (Vetec), acetato de etila PA (Neon), hexano PA (Química Moderna), ciclohexano PA (Neon), acetona PA (Neon), éter etílico PA (Ecibra) foram utilizados como recebidos.

A separação dos compostos por cromatografia em coluna foi realizada utilizando sílica gel para cromatografia 0,035-0,070 mm (Acros Organics) e óxido de alumínio básico (Sigma-Aldrich), usando placas de sílica (Merck) e iodo para revelação dos cromatogramas. Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram realizados em um equipamento Bruker (400 MHz) ou Varian Inova (300 MHz) a temperatura ambiente, utilizando CDCl₃, DMSO e D₂O como solventes. Os deslocamentos químicos são dados em partes por milhão (ppm, δ) e referenciados aos picos característicos do solvente (CDCl₃ = 7,26 (¹H), 77,16 (¹³C); DMSO-d₆ = 2,50 (¹H), 39,52 (¹³C); D₂O = 4,79 (¹H)). Os cromatogramas e espectros de massa foram obtidos utilizando o equipamento de UHPLC Nexera X2 da Shimadzu, coluna Shim-pack XR-ODS III (50 mm x 2 mm x 1,6 μm) e um espectrômetro de massas acoplado QTOF-MS Impact II – Brucker.

4.2 Síntese dos Líquidos Iônicos

4.2.1 Síntese dos Líquidos Iônicos Contendo o Ânion Cloreto

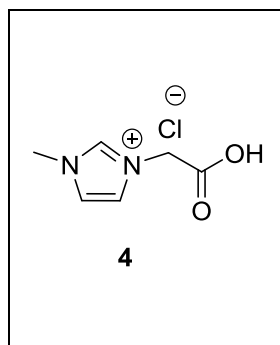
Os LI: cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio, cloreto de 1-ácido-*n*-butanóico-3-metil-imidazólio e cloreto de 1,3-ácido etanóico-imidazólio foram obtidos conforme descrição da literatura.⁸⁶



Esquema 12. Reação de síntese do LI cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (4).

Cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio: Em um balão contendo 2,023 g (24,6 mmol, 1,00 equiv.) de metil imidazol foi adicionado, lentamente e sob atmosfera de nitrogênio, em banho de gelo, 2,304 g (24,6 mmol, 1,00 equiv.) de 2-cloro-acetato de metila. E então foi mantido sob agitação por 1 h, formando um sólido branco.

O sólido foi misturado com uma solução aquosa de HCl 37% (24,6 mmol, 1,00 equiv.), formando uma solução homogênea. A reação foi realizada em refluxo a 100 °C por 3 h. Após o solvente foi removido por redução de pressão (rota evaporador, 60°C), obtendo um sólido branco. O sólido foi lavado com acetona (3 x 15 mL) e colocado no ultrassom após cada lavagem. Após remoção da camada de solvente o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 15 mL). Então o produto obtido foram cristais brancos com 92 % de rendimento.



Cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio.

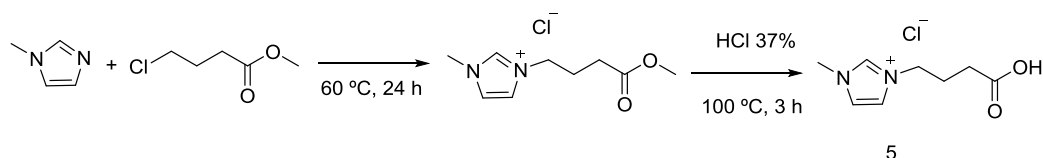
CH₂CO₂HMI⁺Cl⁻.

Massa molar: 176,60 g.

Sólido branco.

¹H RMN (300 MHz, D₂O): δ(ppm) 8,66 (s,1H), 7,35-7,37 (m, 2H), 4,96 (s, 2H), 3,80 (s, 3H).

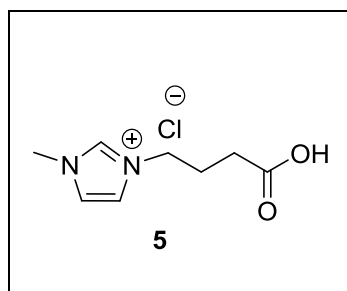
¹³C RMN (100 MHz, DMSO): δ(ppm) 170,9, 137,9, 124,0, 124,0, 50,7, 36,4.



Esquema 13. Reação de síntese do LI cloreto de 1-ácido *n*-butanóico-3-metilimidazólio (5).

Cloreto de 1-ácido n-butanóico-3-metilimidazólio: Em um balão contendo 2,023 g (24,4 mmol, 1,00 equiv.) de metil-imidazol foi adicionado, lentamente, em banho de gelo, 3,424 g (24,4 mmol, 1,00 equiv.) de 4-clorobutirato de metila. A reação foi mantida sob refluxo a 60 °C por 24 h, formando um óleo transparente.

O óleo foi misturado com uma solução aquosa de HCl 37% a 100°C por 3 h. Depois disso o solvente foi removido por redução de pressão (rota evaporador, 60°C) e, então, formou-se um sólido branco. O sólido foi lavado com acetona (3 x de 15 mL) e colocado no ultrassom após cada lavagem. Após remoção da camada de solvente o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 15 mL). Então o produto obtido foi um sólido branco. O rendimento final obtido foi de 93 %.



Cloreto de 1-ácido *n*-butanóico-3-metilimidazólio.

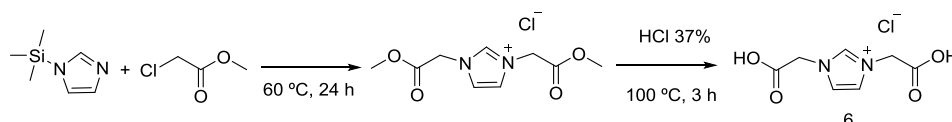
C₄H₇O₂MImCl.

Massa molar: 204,65 g.

Óleo transparente.

¹H RMN (300 MHz, D₂O): δ(ppm) 8,76 (s, 1H), 7,50-7,52 (m, 1H), 7,45-7,46 (m, 1H), 4,27 (t, J = 7,1 Hz, 2H), 3,90 (s, 3H), 2,46 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 2,19 (qui, J = 7,1 Hz, 2H).

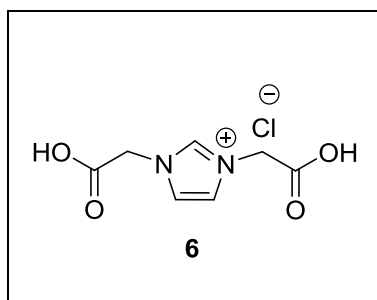
¹³C RMN (100 MHz, DMSO): δ(ppm) 176,9, 136,1, 123,7, 122,3, 48,6, 35,7, 30,2, 24,7.



Esquema 14. Reação de síntese do LI cloreto de 1,3-ácido dietanóico-imidazólio (6).

Cloreto de 1,3-ácido dietanóico-imidazólio: Em um balão contendo 4,018 g (28,5 mmol, 1,00 equiv.) de trimetilsililimidazol foi adicionado 6,290 g (57,0 mmol, 2,00 Eq) de 2-cloro-acetato de metila a 0 °C. A reação foi mantida em refluxo a 60 °C por 24 h. Após o término da reação o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 15 mL) e secado no vácuo.

Então 6,874 g (27,6 mmol, 1,00 equiv.) foi misturado com 54,5 mL de uma solução aquosa de HCl 37 % (55,3 mmol, 2,00 equiv.) e foi colocado em refluxo por 2 h. O solvente foi removido no rota evaporador (60 °C). Então formou-se um sólido amarelo que foi lavado com éter etílico (3 x 15 mL) e colocado no ultrassom após cada lavagem. Então o produto foi lavado com acetona (3 x 15 mL) e o sólido ficou branco e então foi secado no vácuo. O produto foi obtido puro com rendimento de 83 %.



Cloreto de 1,3-ácido dietanóico-imidazólio.

(CH₂CO₂H)₂ImCl.

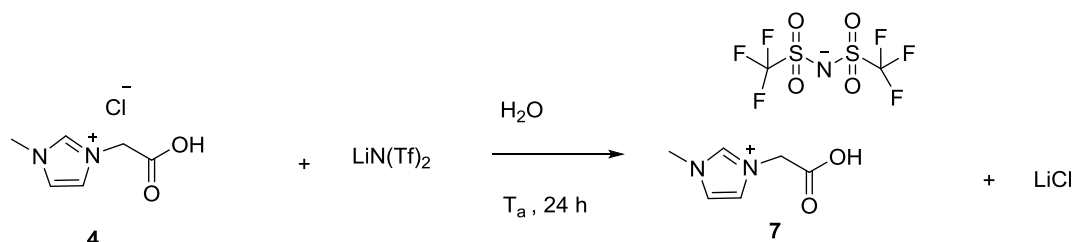
Massa molar: 220,61 g.

Sólido branco.

¹H RMN (300 MHz, D₂O): δ(ppm) 8,94 (s, 1H), 7,58 (s, 2H), 5,15 (s,4H).

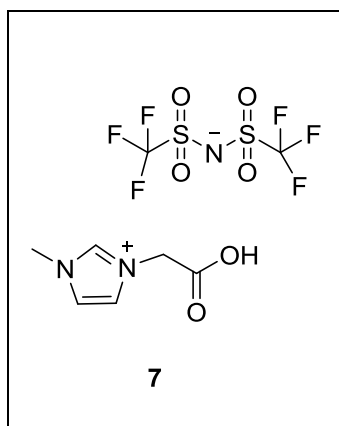
^{13}C RMN (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 170,7, 138,9, 124,2, 123,8, 51,0.

4.2.2 Troca Iônica do Ânion do Cloreto de 1-ácido etanóico-3-metilimidazólio pelo Ânion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$:



Esquema 15. Reação de troca iônica do ânion do cloreto de 1-ácido etanóico-3-metilimidazólio (7).

Em um balão foi adicionado 0,503 g (2,85 mmol, 1,00 equiv.) de cloreto de 1-ácido etanoico-3-metilimidazólio, 0,858 g (2,85 mmol, 1,05 equiv.) do $\text{LiN}(\text{Tf})_2$, 25,0 mL de água deionizada. A mistura foi deixada sob agitação constante em temperatura ambiente por 24 h. Após esta solução foi extraída com diclorometano (3 x 35 mL). Na fase orgânica foi adicionado sulfato de magnésio como agente secante e depois foi filtrado e evaporado sob pressão reduzida. Neste produto foi realizado teste de cloreto utilizando nitrato de prata, em meio ácido, que indicou resultado negativo para cloreto. O rendimento da troca iônica foi de 38%.



Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-ácido etanóico-3-metilimidazólio.
 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HMIImN}(\text{Tf})_2$.

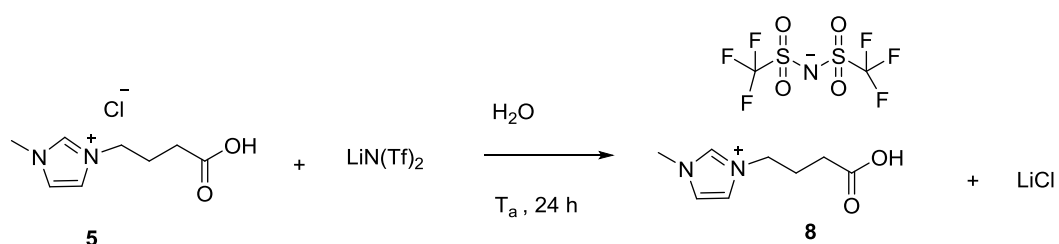
Massa molar: $421,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Óleo transparente.

^1H RMN (300 MHz, D_2O): δ (ppm) 8,74 (s,1H), 7,44-7,45 (m, 2H), 5,02 (s, 2H), 3,89 (s, 3H).

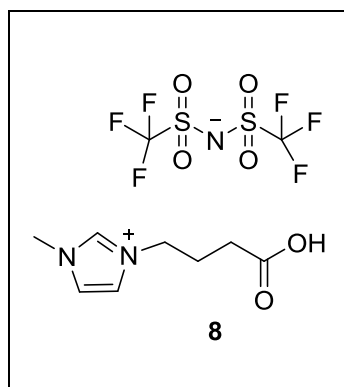
^{13}C RMN (100 MHz, DMSO): δ (ppm) 169.8, 136.7, 122.9, 122.8, 49,6, 35.2, 118,6 (qua, $J = 319,7$ Hz).

4.2.3 Troca Iônica do Ânion do Cloreto de 1-ácido *n*-butanóico-3-metilimidazólio pelo Ânion $\text{N}(\text{Tf})_2^-$:



Esquema 16. Reação de troca iônica do ânion do cloreto de 1-ácido *n*-butanóico-3-metilimidazólio (8).

Em um balão contendo 0,200 g (0,977 mmol, 1,00 equiv.) do cloreto de 1-ácido *n*-butanóico-3-metilimidazólio foi acrescentado 0,308 g (0,977 mmol, 1,10 equiv.) do sal bis(trifluormetilsulfonil)imida de lítio em 10 mL de água deionizada. A reação foi mantida sob agitação por 24 h. Após foi realizada a extração da fase aquosa com diclorometano (3 x 25 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O teste de cloreto foi realizado utilizando nitrato de prata e ácido clorídrico, obtendo-se resultado negativo para presença de íons cloreto. O rendimento da troca iônica foi de 68%.



Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-ácido *n*-butanóico-3-metil-imidazólio.
C₄H₇O₂MImN(Tf)₂.

Massa Molar: 449,34 g.

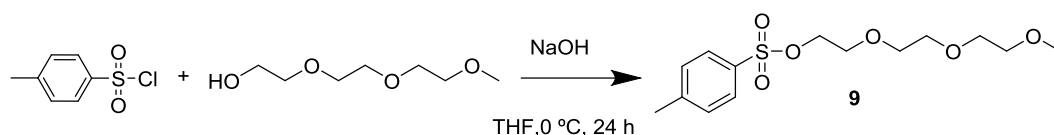
Óleo transparente.

¹H RMN (300 MHz, D₂O): δ(ppm) 8,70 (s, 1H), 7,46 (m, 1H), 7,40-7,46 (m, 1H), 4,22 (t, J = 7,1 Hz, 2H), 3,85 (s, 3H), 2,41 (t, J = 7,2 Hz, 2H), 2,14 (qui, J = 7,2 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO): δ(ppm) 176,9, 136,0, 123,7, 122,2, 48,5, 35,6, 30,2, 24,7, 119,2 (qua, J = 319,7 Hz).

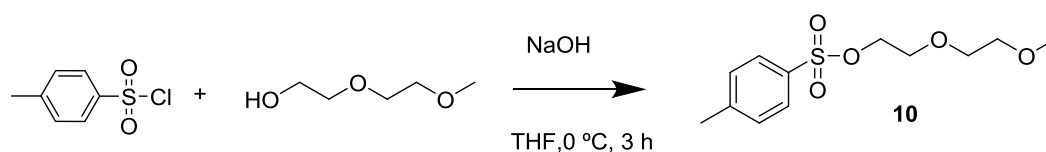
4.3 Síntese dos Derivados do Benzotriazol

4.3.1 Conversão de Álcoois em Tosilatos/Mesilatos Seguida de Alquilação via Substituição Nucleofílica



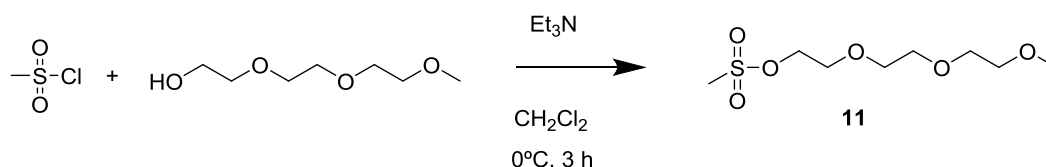
Esquema 17. Conversão do trietilmonometil éter em *p*-toluenosulfonil trietilmonometil éter (9).

p-toluenosulfonil trietilmonometil éter (9): Procedimento adaptado.⁸⁷ Em um balão contendo 7,07 mL (47,4 mmol, 1,00 equiv.) de éter monometílico de trietileno glicol foi adicionado 9,037 g de cloreto de *p*-tolueno sulfonila (4,74 mmol, 1,00 equiv.) em THF. Em banho de gelo e sob agitação, foi adicionado 4,74 g (47,4 mmol, 2,5 equiv.) de NaOH em 75 mL de H₂O. Essa mistura foi mantida sob agitação por 24 h em temperatura ambiente.



Esquema 18. Conversão do dietilmonometil éter em *p*-toluenosulfonil dietilmonometil éter (10).

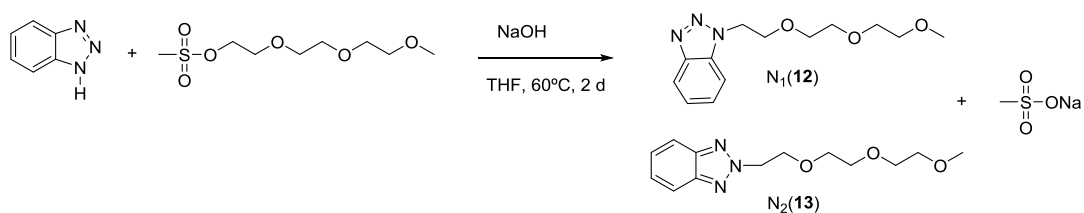
P-toluenosulfonil dietilmonometil éter (10): Procedimento adaptado.⁸⁷ Em um balão contendo 1,361 g de éter monometílico de dietileno glicol (10,5 mmol, 1,08 equiv.) foi adicionado 2,038 g (10,5 mmol, 1,00 equiv.) de cloreto de *p*-toluenosulfonila em THF. Em banho de gelo e sob agitação foi adicionado 0,646 g (10,5 mmol, 1,54 equiv.) de NaOH em 4 mL de H₂O. Essa mistura foi mantida sob agitação por 3 h em temperatura ambiente. Então o solvente foi removido no rota evaporador e, formou-se um líquido viscoso. O produto foi lavado com diclorometano (3 x 15 mL). Após foi separada a fase orgânica da fase aquosa e a fase orgânica foi secada com MgSO₄, o agente secante foi removido por filtração e o solvente foi retirado sob pressão reduzida.



Esquema 19. Conversão do trietilmonometil éter em metanosulfonil trietilmonometil éter (11).

Metanosulfonil trietilmonometil éter (11): Procedimento adaptado.⁶⁸ Em um balão contendo 1,949 mL (12,2 mmol, 1,00 equiv.) de éter monometílico de trietileno glicol foi adicionado 0,9427 mL cloreto de metanossulfonila (12,2 mmol, 1,14 equiv.) em 30 mL de diclorometano. Após, lentamente, sob banho de gelo, foi adicionado 1,688 mL (12,2 mmol, 1,00 equiv.) de trietilenoamina. Essa mistura foi mantida sob agitação por 3 h em temperatura ambiente. O produto da reação foi lavado com carbonato de sódio 5% (3 x 15 mL) e H₂O (3 x 15 mL). A fase orgânica foi secada com MgSO₄. Após separação do agente secante por

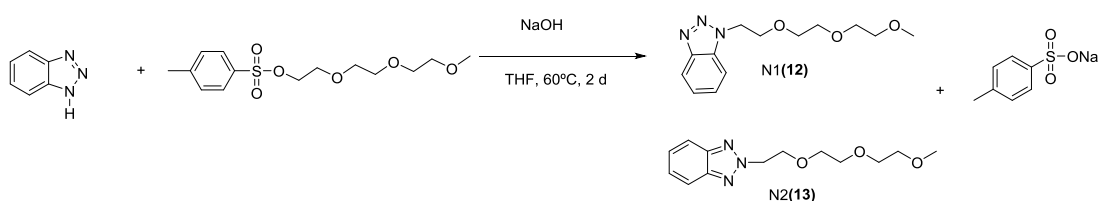
filtração, o diclorometano foi removido sob pressão reduzida. O rendimento da reação foi de 65 %.



Esquema 20. Síntese da mistura do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando mesilato.

Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol, utilizando o mesilato:
 Procedimento adaptado.⁶⁸

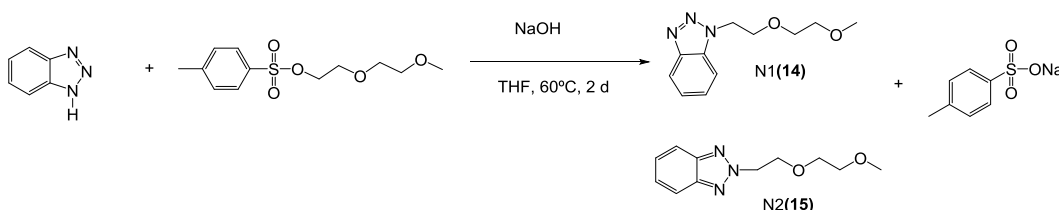
Em um balão contendo 0,793 g (6,66 mmol, 1,00 equiv.) de benzotriazol foi adicionado 1,613 g (6,66 mmol, 1,00 equiv.) de metanossulfonil trietilmonometil éter e 0,280 g (6,66 mmol, 1,05 equiv.) de NaOH 50% em 15 mL de THF. Essa mistura foi mantida em refluxo a 60 °C, sob agitação, por 2 dias. O solvente (THF) foi removido no rota evaporador e, então, formou um líquido viscoso. O produto foi lavado com água (15 mL) e diclorometano (3 x 15 mL). Após foi separada a fase orgânica da fase aquosa e a fase orgânica foi secada com MgSO₄, o agente secante foi removido por filtração e o solvente foi retirado sob pressão reduzida. Após RMN apresentar mistura de produtos a purificação foi realizada solubilizando o produto em uma mistura de 20 mL de metanol e hexano 1:1. Após remoção do solvente, o produto foi filtrado em sílica utilizando uma mistura de diclorometano e hexano 20:1. O rendimento obtido foi de 48 %.



Esquema 21. Síntese do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando tosilato, mistura N1(12)/N2(13).

Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol, utilizando o tosilato: Em um balão contendo 1,182 g (9,92 mmol, 1,00 equiv.) de benzotriazol foi adicionado 1,389 g (34,7 mmol, 3,5 equiv.) de NaOH em 6,5 mL de água e 3,00 g (9,92 mmol, 1,00 equiv.) de *p*-toluenosulfoniltriethylmonometil éter em 15 mL de THF. Essa mistura foi mantida em refluxo a 60 °C, sob agitação, por 2 dias. O THF foi removido no rota evaporador e, então, formou um líquido viscoso. O produto foi lavado com diclorometano (3 x 15 mL) e água (10 mL). Após foi separada a fase orgânica da fase aquosa e a fase orgânica foi secada com MgSO₄, o agente secante foi removido por filtração e o solvente diclorometano foi retirado sob pressão reduzida. O produto foi purificado com acetato de etila (2:1) e formou-se um líquido viscoso.⁸⁷ O rendimento obtido para a reação foi de 74 %.

Após avaliação do solvente por cromatografia de camada delgada (CCD), a separação da mistura de isômeros foi realizada em uma coluna cromatográfica (sílica gel, acetato de etila e ciclohexano 1:1), resultando em um líquido transparente com a proporção 1:1 dos isômeros.



Esquema 22. Síntese da mistura do dietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando tosilato.

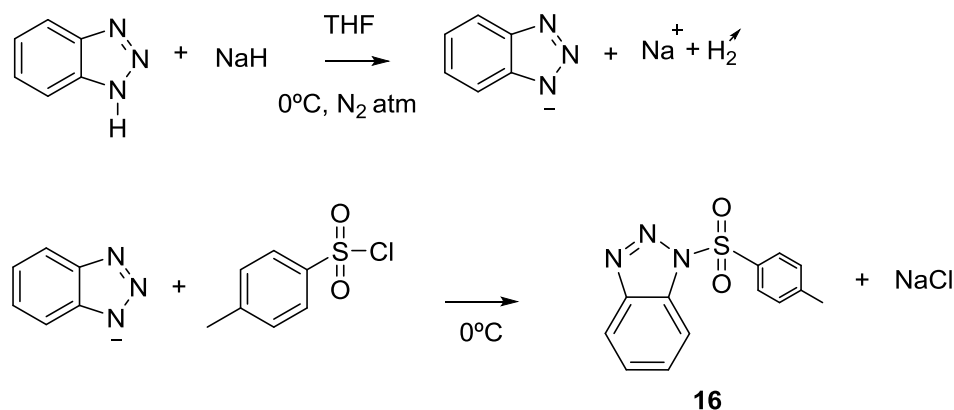
Dietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol, utilizando o tosilato: Em um balão contendo 1,001 g (8,39 mmol, 1,00 equiv.) de benzotriazol foi adicionado 1,175 g (29,4 mmol, 3,5 equiv.) de NaOH em 5,54 mL de água, sob banho de gelo. Após foi adicionado, lentamente, 2,30 g (8,39 mmol, 1,00 equiv.) de *p*-toluenosulfonildietilmonometil éter em 15 mL de THF. Essa mistura foi mantida em refluxo a 60 °C, sob agitação, por 2 dias. O THF foi removido no rota evaporador e, então, formou um líquido amarelo viscoso. O produto foi lavado com diclorometano (3 x 15 mL) e água (10 mL). Após separação da fase orgânica

por extração, a fase orgânica foi secada com MgSO_4 , o agente secante foi removido por filtração e o solvente diclorometano foi retirado sob pressão reduzida. O produto foi purificado com acetato de etila (2:1) e formou-se um líquido transparente viscoso.⁸⁷

A purificação foi realizada solubilizando o produto em uma mistura de 12 mL de metanol e hexano 1:2. Após remoção do solvente o produto foi filtrado em sílica utilizando uma mistura de diclorometano e hexano 20:1. O produto contendo a mistura de isômeros foi obtido com rendimento bruto de 66 %.

Após avaliação do solvente por cromatografia de camada delgada (CCD), a separação da mistura de isômeros foi realizada em uma coluna cromatográfica (sílica gel, acetato de etila e hexano 1:1), resultando em um líquido transparente com a proporção de N1:N2 4,75:0,25. O produto contendo esta mistura de isômeros foi obtido com rendimento de 46 %.

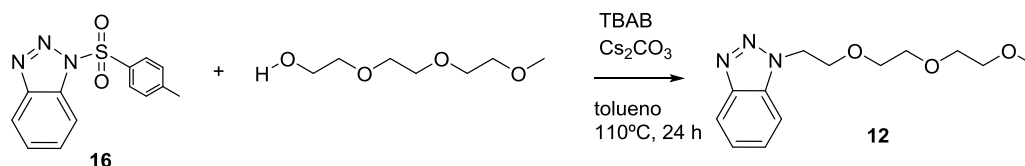
4.3.2 Proteção, Desproteção Seguida de Alquilação via Catálise de Transferência de Fase



Esquema 23. Reação de *N*-sulfonil proteção.

N-Sulfonil-1-Benzotriazol: Em um balão contendo 0,739 g (18,5 mmol, 1,10 equiv.) de hidreto de sódio 60% foi adicionado, lentamente, sob atmosfera de nitrogênio, 2,016 g (16,8 mmol, 1,00 equiv.) de BTA em THF (20 mL), a reação foi mantida sob banho de gelo, durante 1 h. Então foi adicionado 3,521 g (18,5 mmol, 1,10 equiv.) de cloreto de *p*-tolueno sulfonila, lentamente, a reação foi mantida sob agitação, a 0 °C durante 1:30 h. O solvente foi removido sob pressão reduzida e foi adicionado à mistura NaHCO_3 5% (10mL) e acetato de etila (3 x

15mL). A fase orgânica foi secada com MgSO_4 , o agente secante foi removido por filtração e o THF foi retirado no rotaevaporador. Após avaliação do solvente por cromatografia de camada delgada (CCD), o produto foi purificado em coluna cromatográfica (sílica gel, acetato de etila e hexano 1:1), resultando em um sólido branco. O rendimento obtido foi de 64%.

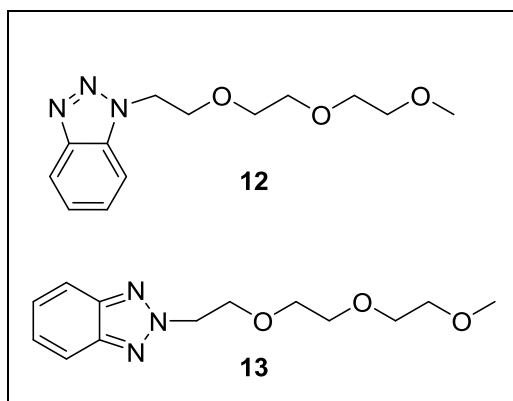


Esquema 24. Reação de desproteção, seguida de alquilação via catálise de transferência de fase.

Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol: Em um balão contendo 1,529 g (9,31 mmol, 1,30 equiv.) de éter monometílico de trietileno glicol foi adicionado 0,1154 g (0,36 mmol, 0,05 equiv.) de TBAB e 2,567 g (7,88 mmol, 1,10 equiv.) de carbonato de céscio em tolueno (5 mL). Então foi adicionado 2,027 g (7,16 mmol, 1,00 equiv.) de *N*-sulfonil-1-*H*-Benzotriazol, a reação foi mantida sob agitação, a 110 °C durante 24 h. Após retirar o solvente à pressão reduzida, foi adicionado H₂O (10mL) e a fase orgânica foi extraída com acetato de etila (3 x 10mL) e secada com MgSO_4 , o agente secante foi removido por filtração e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. Após avaliação do solvente por cromatografia de camada delgada (CCD), o produto foi purificado em coluna cromatográfica (sílica gel, acetato de etila e hexano 1:1), resultando em um óleo transparente. O produto contendo esta mistura de isômeros foi obtido com rendimento de 74%.

4.4 Caracterização dos Derivados do Benzotriazol

4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear do ^1H e do ^{13}C



Trietilmonometil éter 1 e

2-Benzotriazol.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$.

Massa molar: $265,31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Líquido transparente.

Mistura N1(12)>N2(13).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 8.01-8.03 (m, 1H), 7.64-7.67 (m, 1H), 7.43 – 7.47 (m, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 1H), 4.81 (t, $J = 5.3 \text{ Hz}$, 2H), 3.98 (t, $J = 5.3 \text{ Hz}$, 2H), 3.42-3.57 (m, 8H), 3,33 (s, 3H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 146.0, 133.9, 127.2, 126.4, 123.9, 119.8, 118.1, 110.5, 71.9, 70.8, 70.6, 70.6, 70.1, 59.1, 48.6.

ESI(+)-MS N1(12)>N2(13):

N1 (m/z calculado): 266,1499

N1(m/z medido): 266,1498

Mistura N1(12)=N2(13).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 8.01-8.03 (m, 1H), 7.82-7.87 (m, 2H), 7.64-7.66 (m, 1H), 7.43-7.47 (m, 1H), 7.32-7.38 (m, 3H), 4.89 (t, 2H), 4.81 (t, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.98 (t, 2H), 3.41-3.63 (m, 16H), 3.33 (s, 3H), 3.31 (s, 3H).

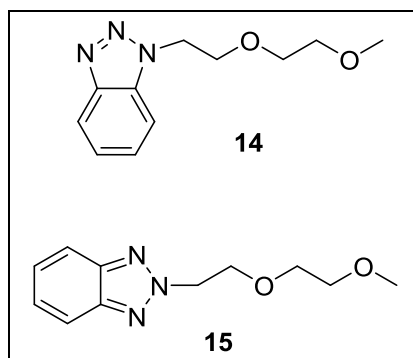
^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 146.0, 144.5, 133.9, 127.2, 126.4, 123.9, 119.8, 118.1, 110.5, 71.9, 70.8, 70.8, 70.6, 70.6, 70.6, 70.5, 70.5, 70.0, 69.4, 59.1, 59.1, 56.3, 48.6.

ESI(+)-MS N1(12)=N2(13):

(m/z calculado): 266,1499

N1: (m/z medido): 266,1492

N2: (m/z medido): 266,1497



Dietilmonometil éter 1 e

2-Benzotriazol.

$C_{11}H_{15}N_3O_2$.

Massa Molar: $221,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Líquido transparente.

Mistura 14(N1)>15(N2).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 8.01-8.04 (m, 1H), 7.64-7.66 (m, 1H), 7.44 – 7.48 (m, 1H), 7.32 – 7.36 (m, 1H), 4.82 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), 3.52-3.54 (m, 2H), 3.39-3.41 (m, 2H), 3,3 (s, 3H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 146.1, 133.9, 127.3, 126.4, 124.0, 119,8, 118,2, 110.5, 71.9, 70.8, 70.1, 59.1, 48.6.

Mistura N1(14)/N2(15).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 8.02-8.05 (m, 1H), 7.83-7.87 (m, 2H), 7.65-7.67 (m, 1H), 7.45-7.49 (m, 1H), 7.33-7.39 (m, 3H), 4.92 (t, 2H), 4.83 (t, 2H), 4.17 (t, 2H), 4.00 (t, 2H), 3.40-3.62 (m, 8H), 3.29 (s, 3H), 3.29 (s, 3H).

^{13}C RMN (100 MHz, DMSO): $\delta(\text{ppm})$: 145.2, 143.7, 133.3, 127.0, 126.3, 123.8, 118.9, 117.8, 111.1, 71.1, 71.1, 69.5, 69.4, 68.9, 68.5, 58.0, 58.0, 56.0, 47.8.

4.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Espectrometria de Massas Sequencial:

A análise de cromatografia líquida de alta eficiência seguiu a metodologia demonstrada a seguir para a separação dos isômeros obtidos N1(12)=N2(13) e N1(12)>N2(13) e obtenção dos cromatogramas e espectros de massa demonstrados no Anexos.

Fase Móvel: metanol e ácido fórmico 0,1%, água MiliQ e ácido fórmico 0,1%

Volume de injeção: 5 µL

Fluxo: 0,2 mL/min

Tempo de Corrida: 13 min

Modo gradiente:

1 min – 30% metanol

2 – 6 min – 70% metanol

6 – 8 min – 70% metanol

8 – 10 min – 30% metanol

10 – 13 min – 30% metanol

Capilaridade: 400 V

Gás de secagem: 9 L/min de N₂

Temperatura de secagem: 200 °C

4.5 Análises de Citotoxicidade do Bis(trifluormetilsulfonyl)imida de 1-Ácido *n*-butanóico-3-metil-imidazólio e do Trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol

Estes ensaios foram realizados no laboratório do Instituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB) – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), na Itália.

A substância foi dissolvida em uma solução de meio Eagle modificado da Dulbecco em concentrações de 10, 100, 200, 350 e 500 µg/mL, estas soluções foram colocadas em uma incubadora a 37 °C para dissolução da substância e

depois foram esterilizadas por 2h em radiação ultravioleta. As placas foram semeadas com 5000 células da linhagem celular de fibroplastos de camundongo (L929) confluenta a 80%. Então foi pipetado 350 μL da solução e foram distribuídas em placas estéreis de cultura de 48 poços. A solução de meio Eagle modificado da Dulbecco sem o produto foi utilizada como controle negativo (não tóxico). Então a incubação das placas foi realizada a 37 °C (5% CO_2 , 97% de umidade do ar) por 1-5 dias de exposição. O Alamar Blue foi utilizado como indicador redox para avaliar a biocompatibilidade. Este ensaio quantificou o indicador redox que mudou para um produto fluorescente em resposta à redução química por enzimas mitocondriais tais como desidrogenase dinucleotídeo de adenina flavina e desidrogenase dinucleotídeo de adenina nicotinamida, fornecendo uma indicação quantificável para a atividade metabólica das células vivas. Após os tempos selecionados de 1-5 dias o meio foi removido e uma alíquota de 200 μL de Alamar Blue diluído (1:10) em meio isento de fenol vermelho foi adicionada a cada poço e incubada por mais 4 h a 37 °C (5% CO_2 , 97% de umidade do ar). Posteriormente 100 μL de cada solução foram transferidos para uma placa de 96 poços para análise colorimétrica (n=4). Poços sem quaisquer células foram usados para corrigir qualquer interferência de fundo do indicador redox. A viabilidade celular foi correlacionada com a magnitude da redução de corante e expressa como % de redução AB de acordo com o protocolo do fabricante.

4.6 Técnicas Eletroquímicas

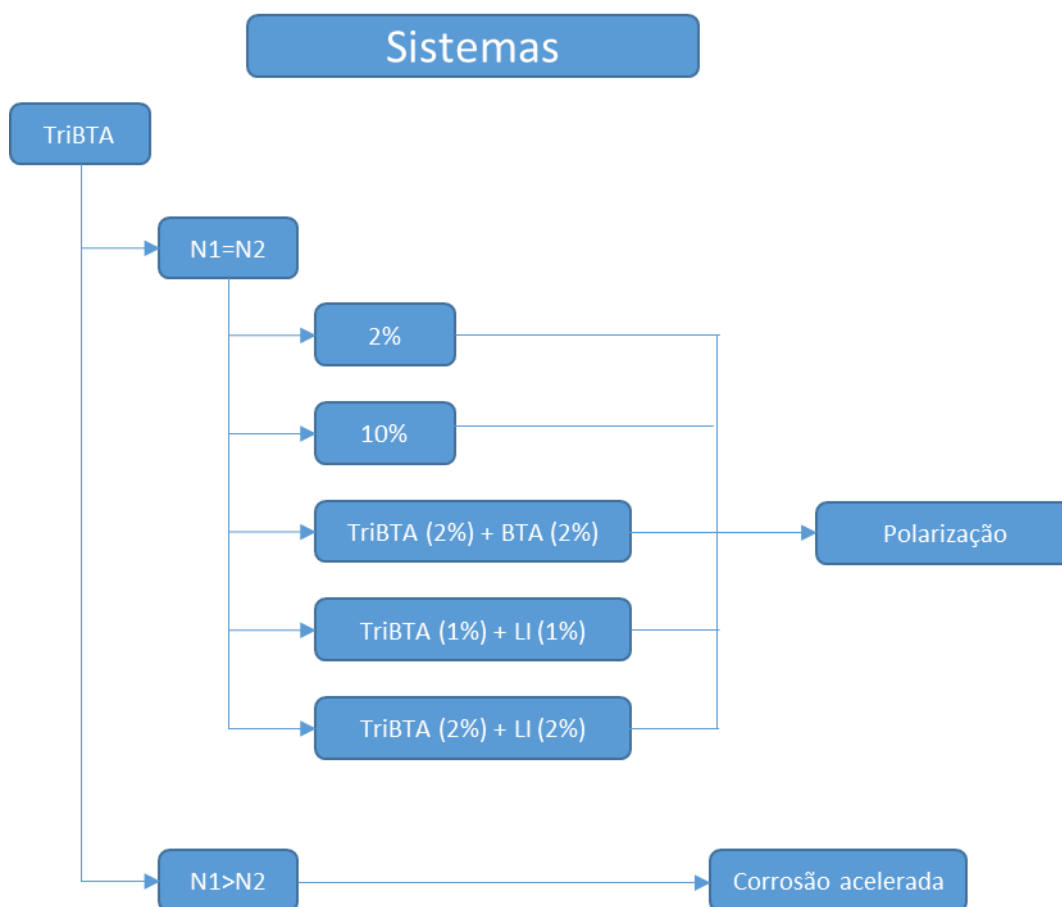


Figura 14. Fluxograma dos sistemas dos testes eletroquímicos.

As misturas realizadas, utilizando o TriBTA, mistura N1(12)>N2(13), e o LI (8) para aplicação nos discos de bronze foram preparadas conforme sistemas (Figura 14).

4.6.1 Preparo dos Discos de Bronze

As amostras de bronze C83600 foram preparadas em uma Politriz Struers DP-10. Os discos de bronze utilizados foram preparados a partir da liga C83600 contendo, nominalmente, Cu 85%, Zn 5%, Sn 5% e Pb 5%. Primeiramente os discos passaram por procedimento metalográfico padrão, utilizando lixas de SiC #150, #220, #440, #600, #1200 e #2500. O acabamento foi dado por polimento mecânico, utilizando suspensão de alumina com granulometria de 50 nm.

Posteriormente, o disco foi lavado com acetona em ultrassom e seco a temperatura ambiente. Então a matriz de biopolímero (15 mg de NaCMC, em 2 mL de H₂O e Etanol 1:1) foi aplicada duas vezes, utilizando pincel. O disco foi seco a 80° C, com secador por 5 segundos, finalizando, assim, a preparação. As demais misturas foram aplicadas da mesma forma, e as concentrações de 1, 2 e 10% m/m foram calculadas em relação a massa de biopolímero utilizada (15 mg).

4.6.2 Polarização Potenciodinâmica

Os testes eletroquímicos de voltametria cíclica foram realizados em um potenciostato Metrhom Autolab.

As curvas de polarização, usando eletrodo de cobre em solução de NaCl, podem ser analisadas na presença e na ausência de inibidor. A partir da obtenção dessas curvas é possível determinar o potencial de corrosão, a densidade de corrente de corrosão e a eficiência de corrosão.²⁶ O potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial do eletrodo quando não há nenhuma fonte de corrente externa, equivale ao potencial de circuito aberto (OCP) ou potencial de repouso. A velocidade de transferência de carga nesta interface metal-eletrólito, está relacionada com a cinética da reação eletroquímica e a densidade de corrente de corrosão é uma medida desta taxa de corrosão. Portanto a corrente correspondente ao E_{corr} será a j_{corr} calculado pela extrapolação das retas de tafel na intersecção das retas para as curvas anódicas e catódicas. A partir destes resultados é possível verificar a eficiência de inibição, relacionando o j_{corr} obtido a partir das curvas de polarização, com e sem inibidor de corrosão.

Para avaliar os parâmetros eletroquímicos como E_{corr} , j_{corr} , b_a e b_c , foi preparada a célula eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (superfície metálica de bronze com área de 0,785 cm²), eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência) e o contra eletrodo de platina em uma solução aquosa de NaCl 3,5% aerado, conforme (**Figura 15**). O potencial de circuito aberto das amostras foi monitorado por 1 h antes do início da polarização. A polarização foi conduzida em duas etapas, inicialmente com uma varredura catódica a partir de OCP até -250mV em relação a este valor, seguido de remoção da polarização e novo monitoramento do OCP até o retorno ao potencial de estado

estacionário, com posterior polarização anódica até 250mV acima de OCP. Em todas as varreduras foi utilizada uma velocidade de 1 mV.s^{-1} , utilizando potenciostato Metrhom Autolab.

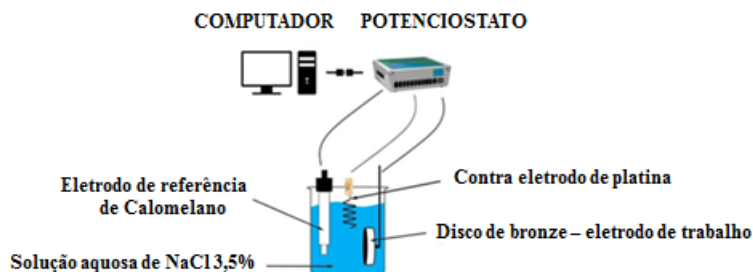


Figura 15. Célula eletroquímica de três eletrodos (figura adaptada).

4.7 Análises Estrutural e Morfológica da Superfície da Liga de Bronze C83600

A microestrutura foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Zeiss EVOMA10 com analisador EDS acoplado e microscopia óptica em microscópio LEICA DM2700MR1 e o perfil topográfico foi observado por interferometria óptica no equipamento Bruker Contour GTK.

A topografia da superfície metálica da liga de cobre pode ser verificada por interferometria, após o ataque químico e após os testes de polarização. As características morfológicas da camada formada na superfície dos discos de bronze após ação do meio corrosivo contendo cloretos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microanálise via EDS.

4.8 Análises Complementares de Corrosão Acelerada em vapor de HCl

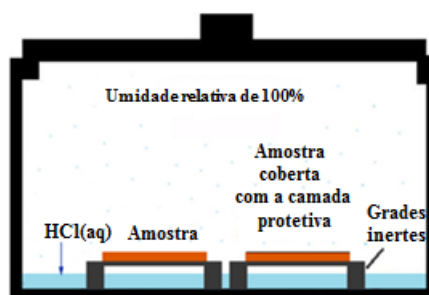


Figura 16. Ambiente de tratamento para degradação acelerada (figura adaptada).

Estes ensaios foram realizados no laboratório do Instituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB) – Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), na Itália, e consistem em uma câmara de vapor de HCl, como esquematizado na (Figura 16).

4.8.1 Teste de Corrosão Acelerada em Vapor de HCl para o Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-Ácido etanóico-3-metil-imidazólio

As soluções de quitosana foram preparadas dissolvendo 0,5 % m/v de quitosana em solução aquosa de ácido acético 1 mol.L^{-1} ou em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de gluconolactona (GDL). As concentrações dos dois ácidos foram selecionadas para obter uma solução com pH 3,5. As soluções foram mantidas sob agitação por um período de 24-30 h para obter a completa dissolução. Então foi adicionado uma solução de NaOH 1 mol.L^{-1} para ajuste em $\text{pH} = 6$.⁸⁰

O composto bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio foi dissolvido em uma mistura de etanol e água 1:1 e então solubilizado em uma matriz de quitosana nas concentrações de 2 e 10% m/m. A mistura foi então depositada no substrato, utilizando pincel, formando um filme uniforme. O disco de bronze foi colocado em um recipiente de vidro fechado a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e, então, exposto a vapores de ácido clorídrico ($\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$). Após 3 h de exposição foi observada a aparência do disco. Este procedimento foi repetido com 10% do LI em quitosana e 2% de BTA. O disco de bronze foi colocado na câmara com vapores de ácido clorídrico. Então foi observada a aparência do disco após 6 e 9 h de exposição.

4.8.2 Teste de Corrosão Acelerada em Vapor de HCl para o Derivado do Benzotriazol

A mistura de trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol foi dissolvida em etanol e água 1:1 e então solubilizados em uma matriz de quitosana (preparada conforme descrito anteriormente no item 4.9.1) na concentração de 2% m/m. A mistura (2%Tri-BTA+2%Quitosana) foi então depositada no substrato (liga de bronze 555), utilizando pincel, formando um filme uniforme.

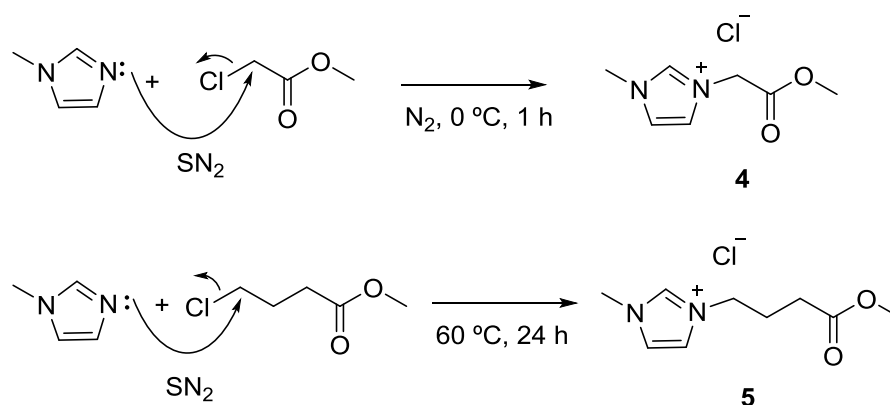
As propriedades anticorrosivas são analisadas via teste de corrosão acelerada. Os discos de bronze revestidos foram colocados em um recipiente de vidro fechado a 50 °C. O disco foi exposto a vapores de ácido clorídrico (HCl 1 mol.L⁻¹). Então foi observada a aparência do disco após após 3, 6, 9 e 12 h.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos Líquidos Iônicos

As sínteses dos três derivados contendo o ânion cloreto foram realizadas via reação de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) e foram obtidos rendimentos de 92, 93 e 83 % para o (4), (5) e (6), respectivamente. Os produtos foram caracterizados por ¹H e ¹³C RMN e os espectros obtidos (**Figuras 34a, 34b, 37a, 37b, 36a e 36b**) confirmaram a pureza dos produtos, sendo que os deslocamentos químicos estão de acordo com a literatura.⁸⁶

A estratégia nesta etapa da síntese foi agregar a cadeia de ácido carboxílico à molécula do metil-imidazol visando uma melhor interação com a matriz de quitosana para os testes de atividade anticorrosiva, pois para os testes de corrosão acelerada utilizando a matriz de quitosana é necessário a adição de ácido para ajustar o pH tornando as moléculas de inibidores mais solúveis no biopolímero. No entanto, a presença do ânion cloreto pode ser um agravante no processo corrosivo do bronze. Então optou-se por realizar a troca iônica para outro ânion que não interferisse de forma a prejudicar a proteção.

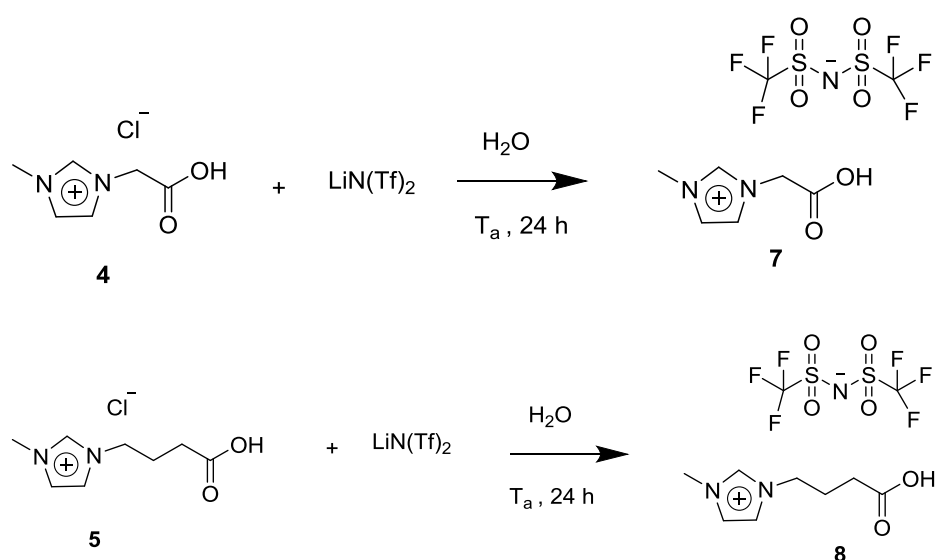


Esquema 25. Reações de alquilação do metil-imidazol.

A troca iônica foi realizada em meio aquoso, levando a substituição do íon cloreto pelo ânion bis(trifluormetilsulfonyl)imida (**Esquema 26**). O rendimento obtido para o composto (7) com 38 % de rendimento e a pureza do composto pode ser verificada no espectro de ¹H RMN (**Figura 35a**). A ausência do íon cloreto foi

verificada pelo teste de cloretos utilizando nitrato de prata em meio ácido e a confirmação da ocorrência da troca iônica foi verificada pelo espectro de ^{13}C RMN (**Figura 35b**) que mostrou o aumento de um carbono devido ao ânion possuir o grupamento $-\text{CF}_3$ (acoplamento heteronuclear) que se apresenta como um quarteto $\delta(\text{ppm})$: 119,54 ($J = 319,7$ Hz), na região aromática conforme pode ser confirmado no espectro do $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ (**Figura 39**).

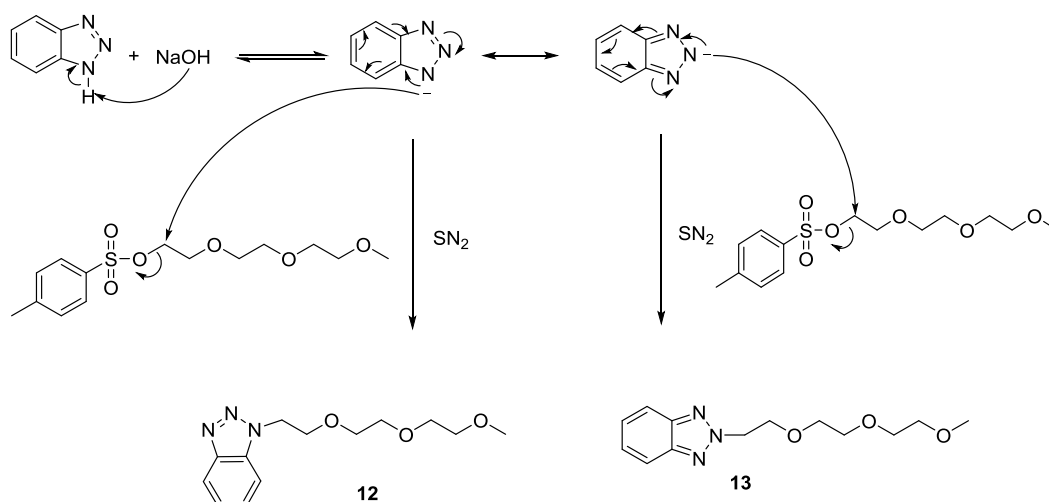
O composto (8) foi obtido, também, pela rota anterior (**Esquema 26**) com 68% de rendimento e a pureza do composto pode ser verificada no espectro de ^1H RMN (**Figura 38a**). A ausência do íon cloreto foi verificada pelo teste de cloretos utilizando nitrato de prata em meio ácido e a confirmação foi verificada pelo espectro de ^{13}C RMN (**Figura 38b**).



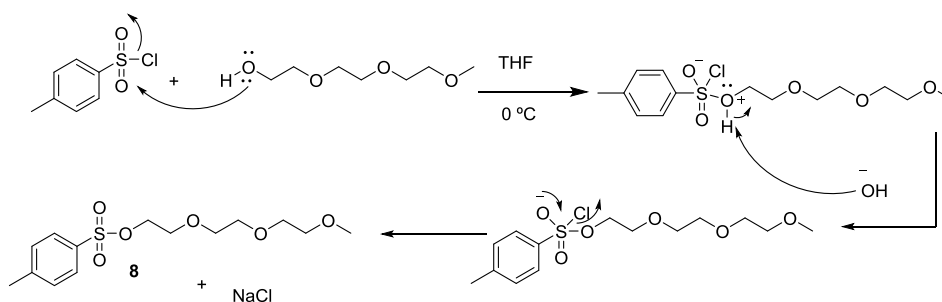
Esquema 26. Reações de troca iônica utilizando sal de lítio em meio aquoso.

5.2 Síntese do Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol e do Dietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol

A síntese da mistura dos isômeros **12** e **13** foi realizada usando éter monometílico de trietileno glicol e envolveu uma rota de reação de alquilação do benzotriazol (**Esquema 27**), usando o *p*-toluenosulfonil trietilmonometil éter. O agente alquilante foi preparado a partir do éter monometílico de trietileno glicol e cloreto de tosilato para conversão da hidroxila em um melhor grupo abandonador tosionato (Ts) conforme (**Esquema 28**).



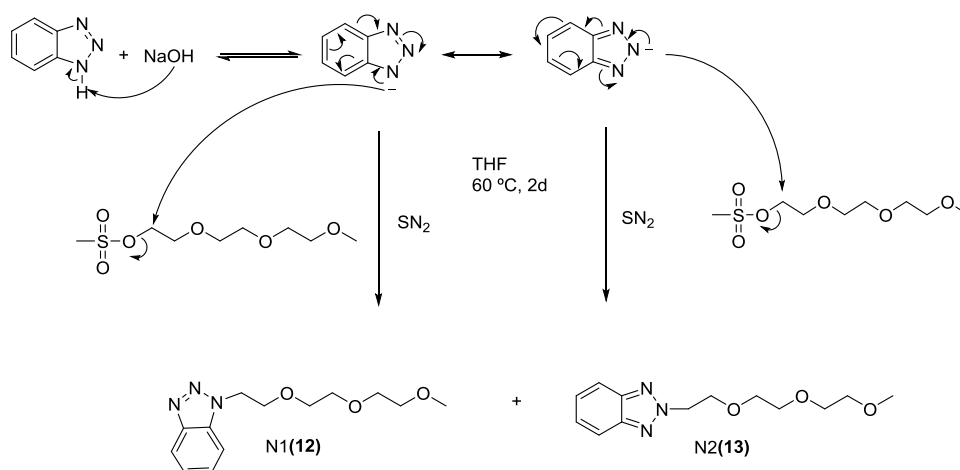
Esquema 27. Mecanismo SN₂ para preparo da mistura N1(**12**)/N2(**13**) (Rota 1).



Esquema 28. Mecanismo conversão de álcool em tosionato para preparo do agente alquilante (Rota 1).

Na caracterização por ¹H RMN foi identificado a mistura de isômeros, que ocorre devido a existência de duas estruturas de ressonância na forma desprotonada do BTA (**Esquema 27**) com a substituição nos nitrogênios N1 e N2 da molécula, e essa observação pode ser confirmada nos espectros de ¹H RMN

(Figuras 41a, 41b), pela integração dos picos que somam o número de hidrogênios das duas moléculas. O rendimento bruto obtido foi de 74%. Vários estudos demonstram a possível formação de isômeros nas reações envolvendo o BTA. Na maioria dos estudos há a formação preferencial do produto com alquilação no N1, e para priorizar a formação do N2 são usados álcoois mais impedidos como alquilantes.⁸⁸ Rotas alternativas que utilizam diferentes alquilantes foram descartadas, pois a escolha do alquilante está relacionada ao uso deste composto como lubrificante, como matriz para alguns inibidores, e, também, o uso de grupamentos de polietilenoglicol como tentativa de reduzir a toxicidade⁶². Outra observação está ligada a finalidade do produto que é a atividade inibidora, portanto em muitos inibidores o aumento do número de heteroátomos pode favorecer o processo de formação da camada ativa por interação com a superfície metálica, sendo possível o uso da mistura de isômeros neste trabalho. Diante do exposto, primeiramente, visando otimizar a reação foi usado o agente alquilante com o grupo abandonador mesilato (**Esquema 29**), no entanto o rendimento bruto obtido foi de 48%, sendo menor do que o obtido utilizando o tosilato.

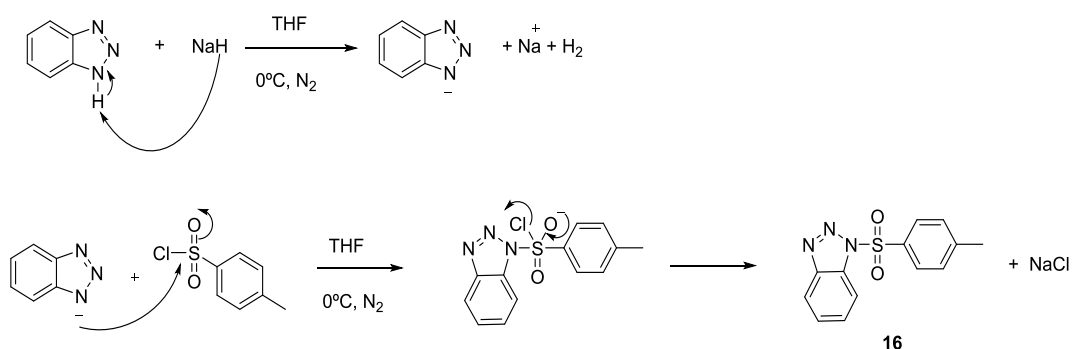


Esquema 29. Mecanismo de síntese da mistura do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol, utilizando mesilato.

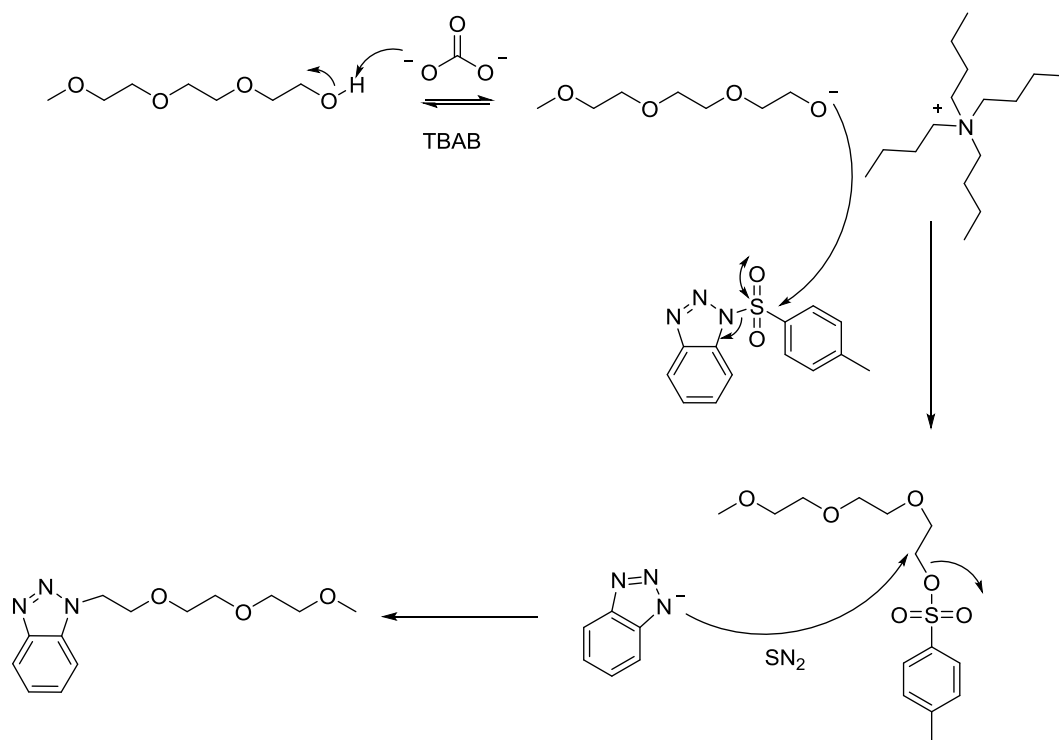
Alternativamente, objetivando uma rota com rendimento satisfatório e que fornecesse um dos isômeros seletivamente, com a finalidade de melhor

caracterizar os sinais de RMN, foi realizada a síntese via catálise de transferência de fase. Inicialmente foi realizada a proteção do N1, conforme mecanismo apresentado no **(Esquema 30)**. Na segunda etapa foi realizada a substituição nucleofílica bimolecular via catálise de transferência de fase para verificar a formação de prioritariamente N1 **(Esquema 31)**. No entanto o rendimento obtido foi idêntico ao rendimento na Rota 1 e ainda foi verificado a mistura de isômeros N1 e N2 1:1.

As proporções obtidas para os isômeros N1 e N2 após separação em coluna cromatográfica foi de N1/N2 1:1 em maior quantidade e N1>N2 (N1 com traços de N2) conforme pode ser verificado nas **(Figuras 40a, 40b)**.



Esquema 30. Mecanismo de *N*-sulfonil proteção (Rota 2).



Esquema 31. Mecanismo da reação de alquilação via catálise de transferência de fase (Rota 2).

A análise de CLAE acoplada ao espectrômetro de massas mostrou que na mistura dos isômeros considerada $N1=N2$ (**Figura 44a**) a relação de acordo com a área dos picos é $N2=0,8N1$ e a mistura de isômeros considerada $N1>N2$ possui 4,1% de $N2$ conforme demonstrado na (**Figura 44b**). O cromatograma com a sobreposição dos picos relacionando as duas misturas de isômeros e suas proporções são apresentadas na (**Figura 44c**). O espectro de massas apresentou íon molecular com fórmula molecular $C_{13}H_{20}N_3O_3$, massa molecular calculada $m/z = 266,1499$, para massa molecular medida $m/z = 266,1497$ com valores idênticos para o isômero com menor tempo de retenção ($N2$) na mistura $N1=N2$ (**Figura 45**). Para o isômero com maior tempo de retenção ($N1$) na mistura $N1=N2$ a fórmula molecular obtida foi $C_{13}H_{20}N_3O_3$, massa molecular calculada $m/z = 266,1499$, para massa molecular medida $m/z = 266,1492$ também com valores idênticos espectro (**Figura 46**). Para $N1$ na mistura $N1>N2$, os valores também são idênticos demonstrando que foi obtido apenas a mistura dos isômeros sem impurezas, fórmula molecular $C_{13}H_{20}N_3O_3$, massa molecular calculada $m/z =$

266,1499, para massa molecular medida $m/z = 266,1498$, espectro (**Figura 47**). Esses valores ainda são confirmados para o aduto de sódio (**Tabela 2**).

Tabela 2. Valores de m/z obtidos a partir do espectro de massas.

Amostra	Isômero	Fórmula do íon	m/z calculado	m/z medido
N1=N2	N2	$C_{13}H_{19}N_3NaO_3$	288,1319	288,1317
N1=N2	N1	$C_{13}H_{19}N_3NaO_3$	288,1316	288,1312
N1>N2	N1	$C_{13}H_{19}N_3NaO_3$	288,1319	288,1317

Alguns inibidores já utilizados favorecem o processo de inibição pelo maior número de heteroátomos na molécula e maior interação com o metal. Foi utilizado para testes eletroquímicos a mistura dos isômeros chamada N1=N2. Os testes de corrosão acelerada foram realizados com a mistura N1>N2 e com a mistura N1=N2.

A síntese resultando na mistura dos isômeros **14** e **15** foi realizada usando éter monometílico de dietileno glicol e envolveu uma rota de reação de alquilação do BTA, usando o *p*-toluenosulfonil dietilmonometil éter. O agente alquilante foi preparado a partir do éter monometílico de dietileno glicol e cloreto de tosila para conversão da hidroxila em um melhor grupo abandonador tosilato (Ts) conforme mesmos mecanismos para os compostos **12** e **13** (**Esquema 28**). A síntese da mistura de isômeros dietilmonometil éter 1 e 2-H-benzotriazol envolvendo a alquilação do BTA também segue o mecanismo envolvendo a rota 1 para os isômeros **12** e **13** (**Esquema 27**).

5.3 Ensaios de corrosão

5.3.1 Testes de Corrosão Acelerada em Vapor de HCl para o Bis(trifluormetilsulfonil)imida de 1-Ácido etanóico-3-metil-imidazólio

Os testes realizados utilizando apenas o 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio solubilizado em etanol e água e dissolvidos na matriz de quitosana (2 e 10 % m/m) demonstraram que o revestimento não foi capaz de impedir a modificação do substrato (**Figura 17**). Após 3 h de exposição a aparência do disco é observada removendo parcialmente o filme (usando etanol) e o processo

corrosivo é visível. Também o aumento da concentração de 2 % para 10 % do LI não melhora a inibição, em uma concentração mais alta do LI, o disco apresenta aspecto de maior degradação. O LI é capaz de promover a dissolução da quitosana, evitando o uso de ácidos como aditivos. No entanto, não é capaz de proteger o substrato. A degradação do substrato foi observada por análise visual (**Figuras 18a e 18b**) e confirmada por microscopia óptica (**Figura 18c**).

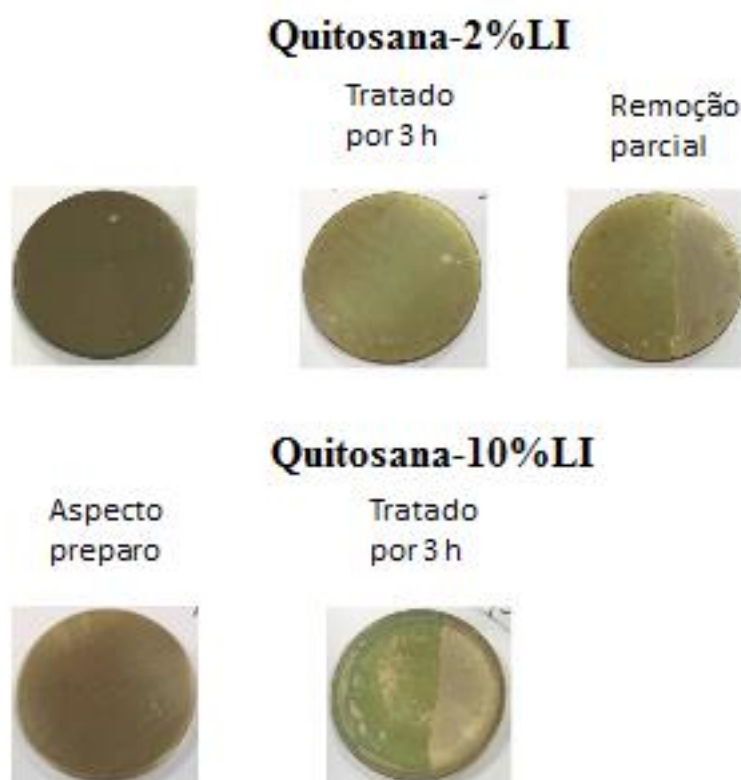


Figura 17. LI como aditivo em quitosana.

Aspecto Preparo

Tratado por 3 h

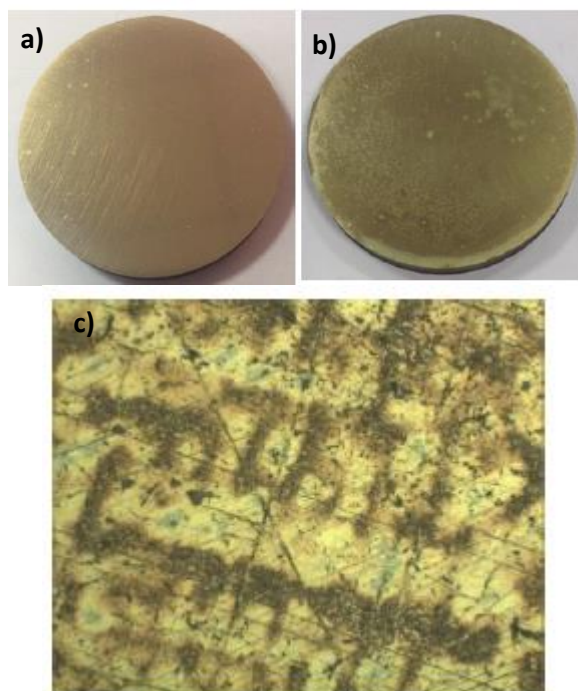


Figura 18. a) LI como aditivo para a dissolução da quitosana antes da exposição a vapores de HCl e b) após 3 h de exposição c) microscopia óptica mostrando a degradação do substrato.

No entanto, o uso do LI como aditivo ao BTA permite melhorar a eficiência protetora do revestimento. Na (**Figura 19**) é possível comparar a eficiência na inibição da corrosão em relação ao BTA. Observa-se o início da corrosão nas bordas do corpo de prova a partir de seis horas de exposição, é evidente que a corrosão na amostra tratada com 2% de BTA apresenta maior intensidade da corrosão em comparação ao sistema onde foi tratado com 2% de BTA e 10% de LI. Com o aumento do tempo de exposição para 9 horas fica ainda mais evidente o efeito benéfico do tratamento com BTA e 10% de LI.

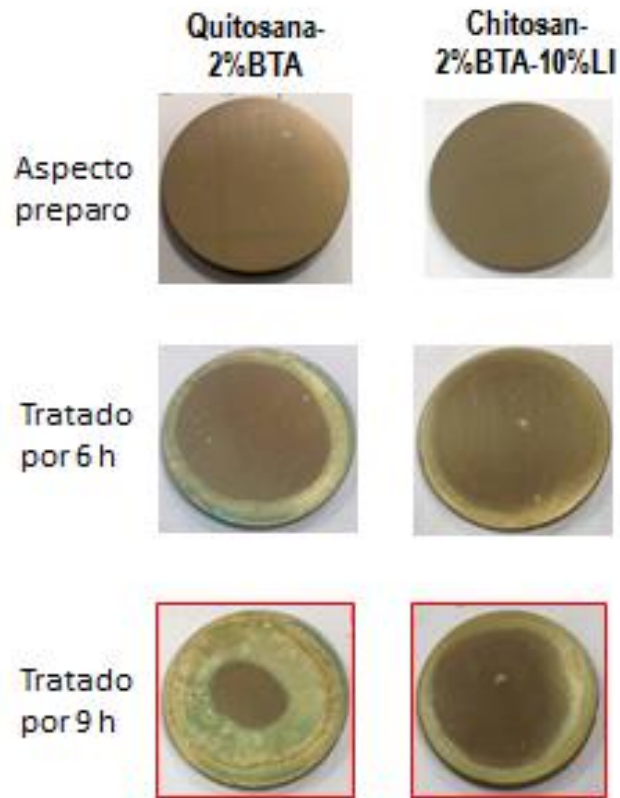


Figura 19. 10% do LI como aditivo ao BTA para camada de proteção em matriz de quitosana.



Figura 20. 2 % do LI como aditivo ao BTA para camada de proteção em matriz de quitosana e microscopia óptica.

A adição de BTA permite melhorar a eficácia de proteção, apenas uma ligeira opacidade é observada nas mesmas áreas do disco revestido. Modificações de superfície não foram detectadas por microscopia óptica (**Figura 20**).

5.3.2 Testes de corrosão acelerada em Vapor de HCl para o Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol

A comparação visual dos discos sem o BTA (apenas TriBTA) e com o BTA permitiu verificar que o derivado do benzotriazol melhora a eficácia protetora do revestimento (**Figura 21**). A comparação dos discos Quitosana-BTA com os discos protegidos com 2 % BTA + 2% TriBTA em quitosana demonstrou que o TriBTA melhora a eficiência de inibição da corrosão, pois após 9 h a degradação é pouco visível, apenas após 12 horas de exposição observou-se um ataque mais abrangente às bordas do corpo de prova. Por outro lado, o sistema utilizando apenas TriBTA, apresentou intensa corrosão desde as primeiras horas de exposição.

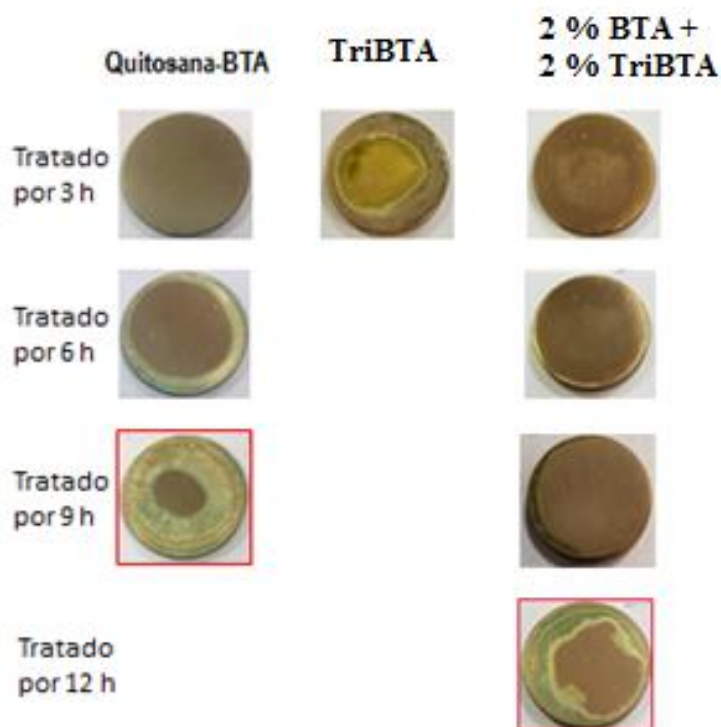


Figura 21. 2 % do trietilmonometil éter 1 e 2-benzotriazol como aditivo ao BTA para camada de proteção em matriz de quitosana.

5.4 Testes de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica foram geradas a partir do potencial inicial (OCP). Um dos métodos de análise da taxa de corrosão é por meio das retas de Tafel. Curva de polarização mostrando a extrapolação do trecho linear de Tafel anódico e catódico que fornece o valor de j_{corr} . A taxa de corrosão é uma maneira de expressar a velocidade de uma reação eletroquímica de corrosão. Os cálculos foram realizados selecionando as retas de Tafel em cada curva gerada na polarização (curva anódica e curva catódica) e a partir da tg θ da reta obteve-se valores de β_a , para a curva anódica e β_c para a curva catódica. A partir destes valores é possível comparar a inclinação das curvas de polarização geradas para cada disco com diferentes preparos. O cálculo do j_{corr} foi realizado considerando o $\log(j)$ no ponto de intersecção das retas de Tafel.

Os testes realizados sem a matriz de biopolímero (branco) e com a matriz de NaCMC, foram utilizados para comparação das curvas de polarização. Os valores do j_{corr} , β_a e β_c médios (**Tabela 3**) são similares, o que indica que a matriz de biopolímero não está atuando como proteção passiva no substrato.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização E_{OCP} , j_{corr} , β_a e β_c para todos os sistemas estudados por ensaios de polarização potenciodinâmica.

Substrato	E_{OCP} (V)	j_{corr} (μA)	β_a	β_c	Eficiência de inibição (%)
Liga pura	$-0,221 \pm 0,007$	$1,325 \pm 0,666$	$0,0566 \pm 0,016$	$0,241 \pm 0,033$	-
Filme NaCMC	$-0,250 \pm 0,013$	$1,140 \pm 0,228$	$0,0579 \pm 0,016$	$0,242 \pm 0,092$	-
NaCMC +2% Tri-BTA	$-0,214 \pm 0,011$	$1,33 \pm 0,198$	$0,0582 \pm 0,027$	$0,240 \pm 0,085$	19
NaCMC +10% Tri-BTA	$-0,220 \pm 0,018$	$2,29 \pm 0,704$	$0,0497 \pm 0,017$	$0,238 \pm 0,009$	-
NaCMC + 2% Tri-BTA + 2% BTA	$-0,268 \pm 0,056$	$0,979 \pm 0,684$	$0,102 \pm 0,067$	$0,283 \pm 0,141$	16

NaCMC + 1% Tri-BTA + 1% LI	-0,241 ± 0,028	0,298 ± 0,169	0,0565 ± 0,020	0,180 ± 0,002	84
NaCMC + 2% Tri-BTA + 2% LI	-0,213 ± 0,030	0,810 ± 0,414	0,0431 ± 0,025	0,256 ± 0,044	33

As curvas de polarização obtidas para o substrato sem nenhum tratamento e para a matriz de celulose podem ser vistas na (**Figura 22**), observa-se um pequeno deslocamento do potencial de corrosão, contudo, os demais parâmetros eletroquímicos são muito similares entre estes dois sistemas, portanto, as análises dos sistemas com presença de inibidor serão comparadas com o substrato revestido com a matriz de biopolímero (NaCMC).

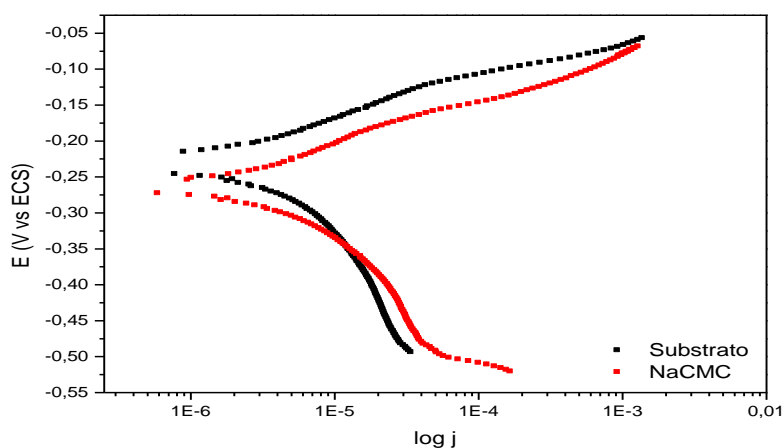


Figura 22. Curvas de polarização potenciodinâmica do substrato sem nenhum tratamento e da matriz de biopolímero de NaCMC.

Quando comparamos os valores médios obtidos utilizando o derivado do benzotriazol Trietilmonometil éter 1 e 2-H-Benzotriazol (isômeros N1/N2 1:1) como aditivo à matriz de NaCMC, os parâmetros não apresentam mudança entre si como é mostrado na (**Tabela 3**). Observa-se o mesmo comportamento frente à corrosão, com um pequeno deslocamento do potencial de corrosão para valores mais anódicos (**Figura 23**).

Também foi aumentado a concentração do derivado do benzotriazol Trietilmonometil éter 1 e 2-H-Benzotriazol (isômeros N1/N2 1:1) a fim de

verificar se ocorria alteração dos parâmetros eletroquímicos, porém houve um aumento da taxa média de corrosão (j_{corr}) bem como do desvio dos resultados, isto pode estar relacionado com a dissolução na mistura não ser mais favorável, prejudicando a formação da camada de proteção, formando uma película heterogênea, apesar de visivelmente formar o gel sem precipitado (**Tabela 3 e Figura 23**).

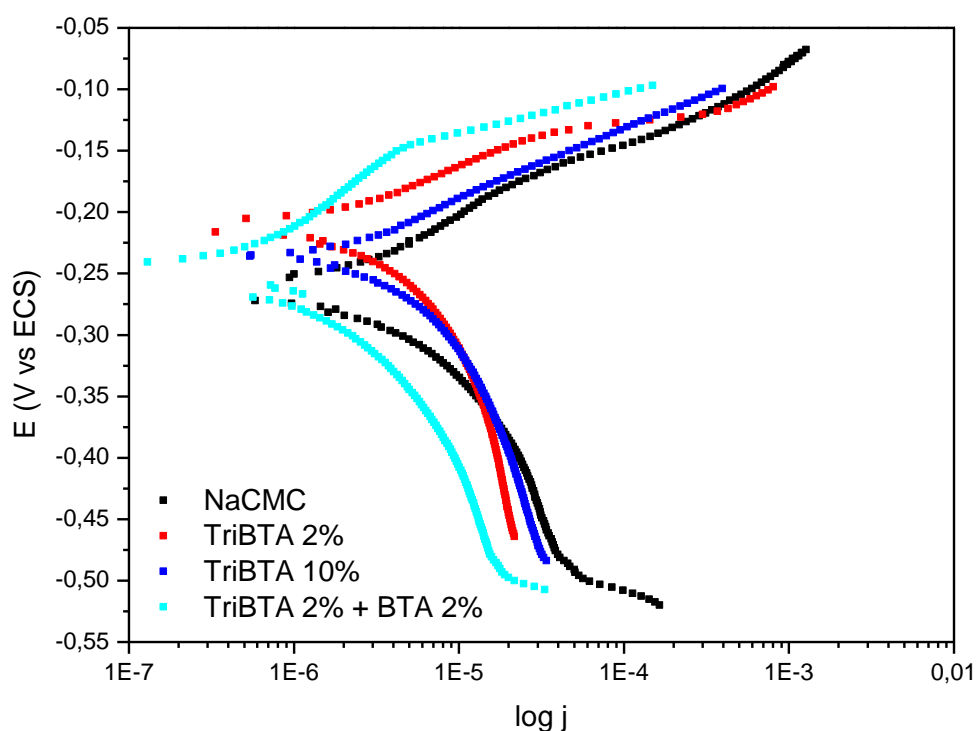


Figura 23. Curvas de polarização potenciodinâmica da matriz de biopolímero de NaCMC com e sem adição de 2% e 10% de TriBTA.

No entanto, quando foi adicionado 2% de BTA à mistura o parâmetro de densidade de corrente de corrosão diminuiu o que indica a inibição da corrosão. Também pode ser observado que os parâmetros β_a e β_c aumentam de valor, indicando uma inclinação maior das retas de Tafel o que é interessante para o aumento do potencial de inibição (**Tabela 3 e Figura 23**).

Os resultados obtidos nos testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmica confirmam os resultados dos testes de corrosão acelerada em vapor de HCl para o derivado do benzotriazol. Nestes testes foi evidenciado a eficiência deste composto como aditivo a camada de proteção dos discos de bronze. No entanto, sua atuação como inibidor sem a presença do BTA não se mostrou efetiva.

Na tentativa de obter resultados satisfatórios para este derivado foi então testada a mistura de 1% do Tri-BTA, 1% do LI (Bis(trifluorsulfonilimida) de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio) em NaCMC. Os resultados indicaram uma mudança nos parâmetros eletroquímicos (**Tabela 3**), com uma importante redução da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), parâmetro que define a inibição de corrosão, com eficiência de inibição de 84 %. Então foi aumentado a concentração para 2% do derivado do BTA-2%LI-NaCMC. Os resultados não indicaram aumento da eficiência de inibição, houve uma grande dispersão dos resultados, indicando que a superfície é heterogênea (**Tabela 3 e Figura 24**).

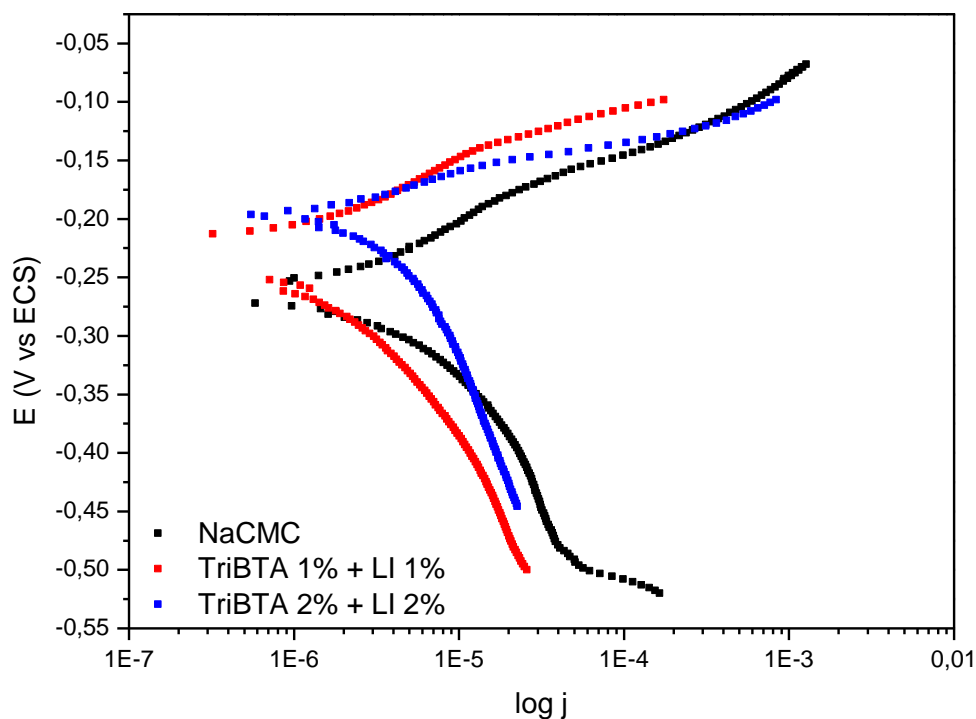


Figura 24. Curvas de polarização potenciodinâmica da matriz de biopolímero de NaCMC com mistura 1% e 2% de TriBTA e o LI.

A análise comparativa do potencial de corrosão (**Figura 25**) mostrou pouca variação deste parâmetro, a exceção do sistema contendo 2% de BTA, o qual apresentou uma grande dispersão nos resultados, isto pode estar relacionado com heterogeneidades da superfície neste sistema.

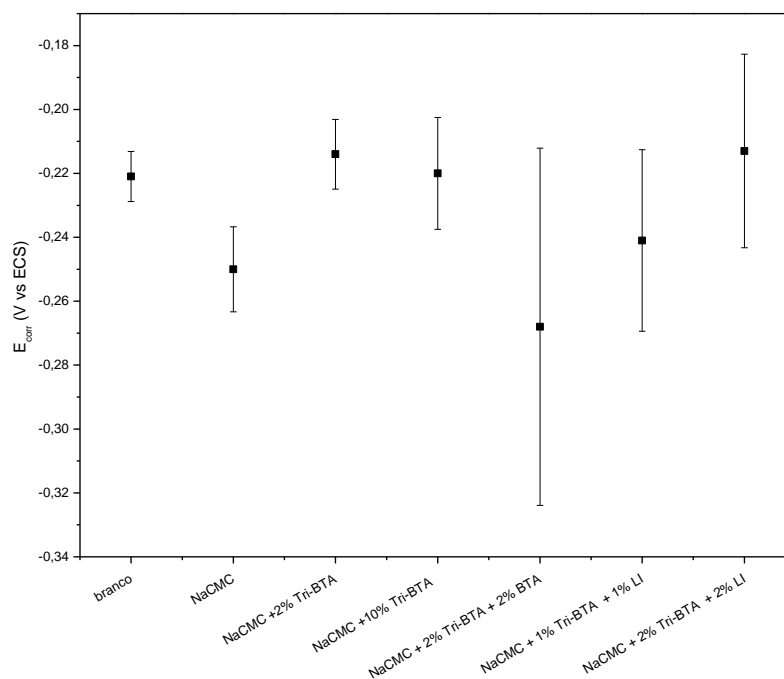


Figura 25. Gráfico de dispersão do E_{corr} para os diferentes sistemas testados.

Parece haver uma redução da densidade de corrente de corrosão para os sistemas utilizando o TriBTA como aditivo ao BTA e, também, para mistura de 1% do Tri-BTA, 1% do LI . Os demais sistemas não apresentaram diferenças expressivas neste parâmetro, a exceção do sistema com 10% de TriBTA, o qual mostrou um aumento da densidade de corrente de corrosão, com uma grande dispersão dos resultados (**Figura 26**).

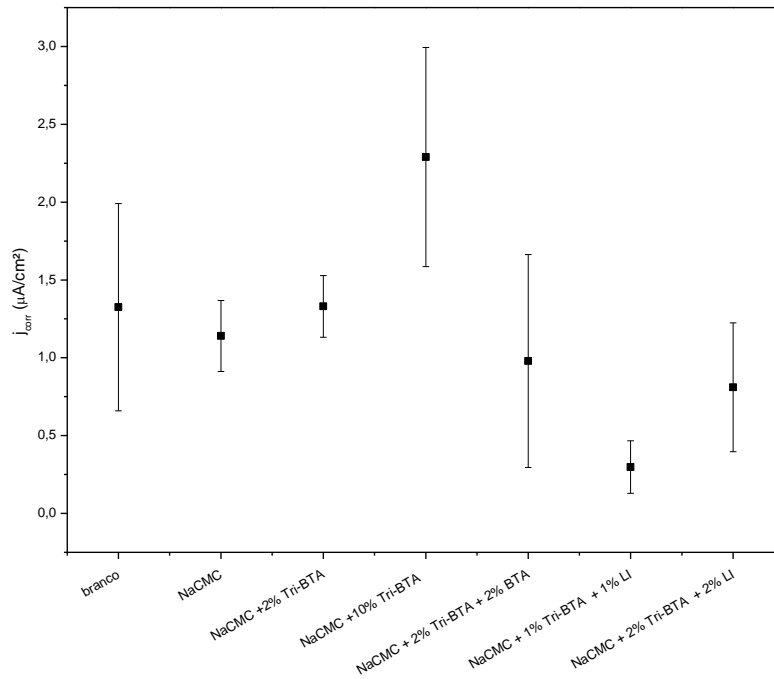


Figura 26. Gráfico de dispersão do j_{corr} para os diferentes sistemas testados.

As inclinações da reta de Tafel anódica se mostraram muito similares entre si, apresentando uma diferença expressiva apenas no sistema utilizando o TriBTA como aditivo ao BTA. No entanto, há uma grande dispersão do resultados (**Figura 27**).

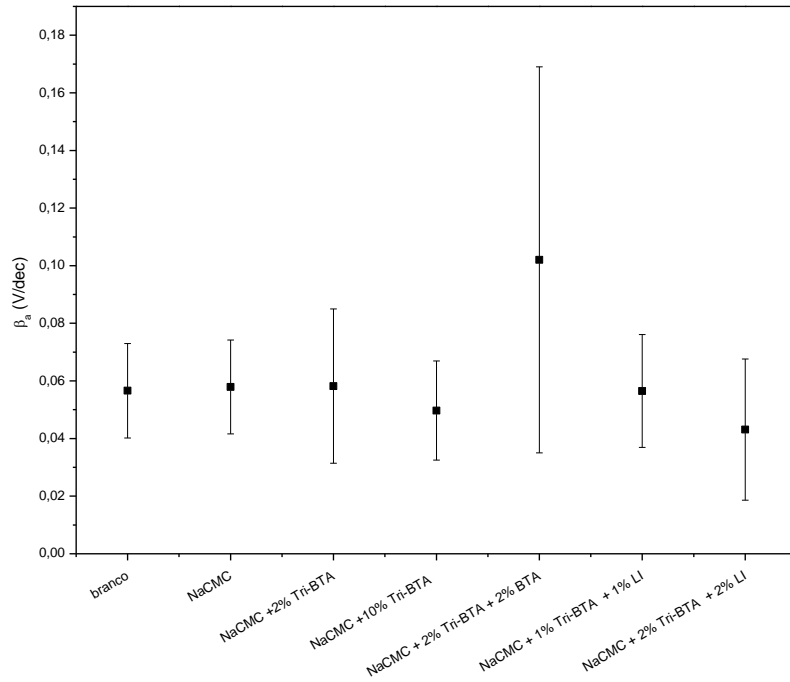


Figura 27. Gráfico de dispersão do β_a para os diferentes sistemas testados.

Dentro do espaço amostral analisado, todos os sistemas apresentaram inclinações catódicas de Tafel na mesma faixa de valores (**Figura 28**) indicando um menor efeito catódico das substâncias como inibidoras de corrosão.

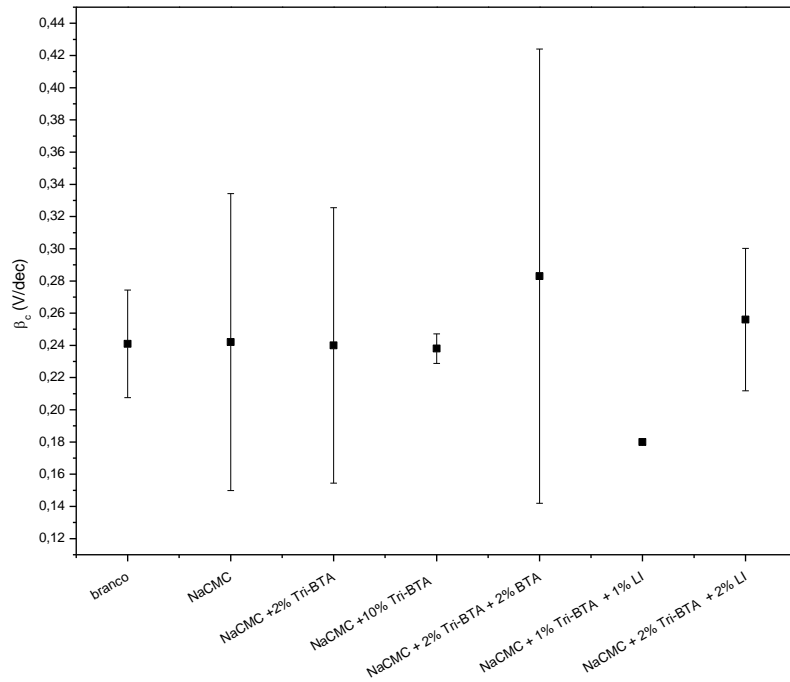


Figura 28. Gráfico de dispersão do β_c para os diferentes sistemas testados.

5.5 Análises Estrutural e Morfológica da Superfície da Liga após Processo Corrosivo por Polarização

Através da imagem em MEV/EDS da (**Figura 29**) é possível observar que o estanho se encontra disperso pelo substrato juntamente com o cobre. Ainda é possível observar a presença de ilhas de chumbo às quais o zinco encontra-se agregado.

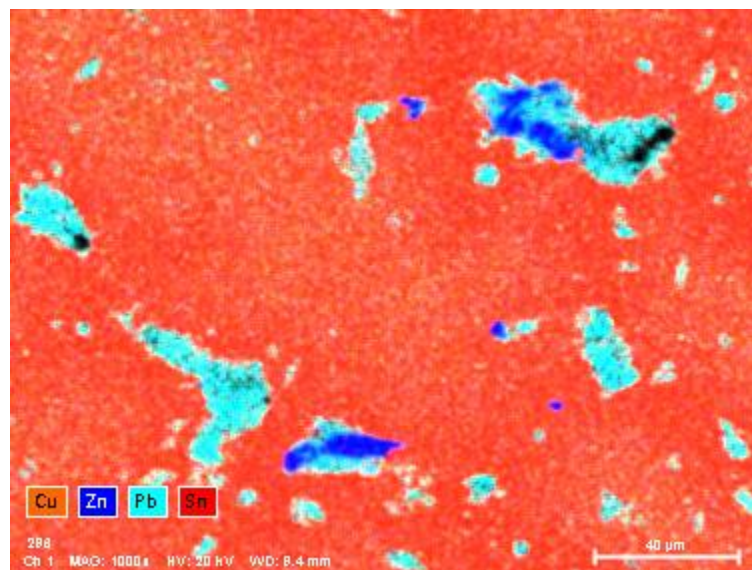
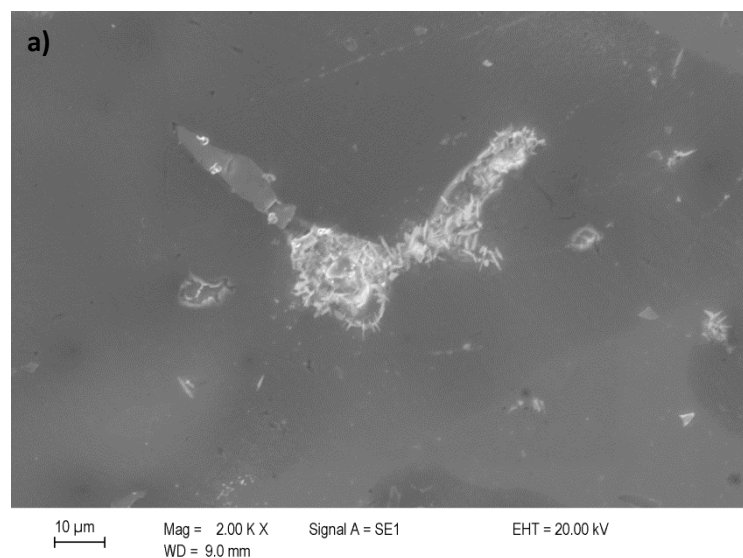


Figura 29. Imagem de MEV da liga de bronze após processo corrosivo.

Após o processo corrosivo, observou-se corrosão preferencial nas ilhas de chumbo, sem ataque às regiões ricas em zinco, tão pouco na matriz (**Figura 30**).



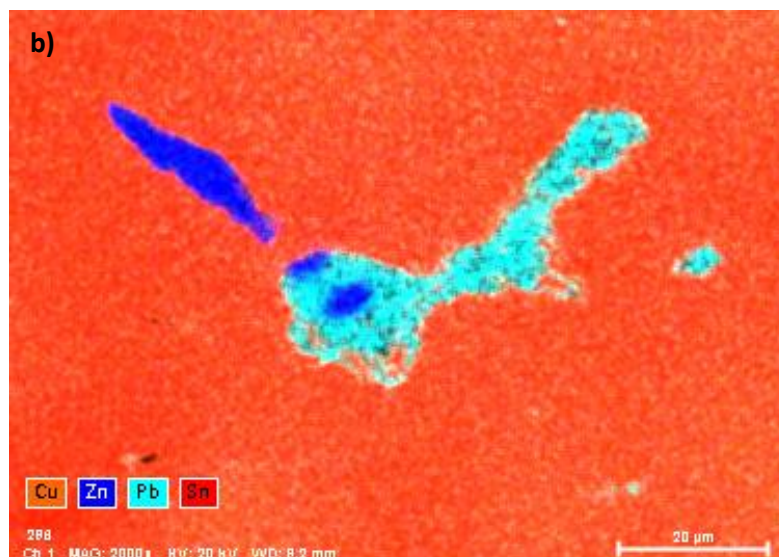


Figura 30. a) Imagem de MEV por elétrons secundários após polarização; b) Imagem em EDs evidenciando as diferentes fases na microestrutura do material.

O perfil topográfico foi observado por interferometria óptica. Os valores de rugosidade (**Tabela 4**) demonstraram que a corrosão ocorreu na superfície do substrato. A corrosão ocorre de forma localizada, com alguns picos mais altos e alguns vales mais profundos. O que pode estar relacionado à corrosão preferencial próxima às ilhas de chumbo (vales profundos) e comparando os pontos de corrosão após ataque metalográfico, as regiões onde ocorre o processo corrosivo são similares (**Figuras 31a e b**).

Tabela 4. Valores das rugosidades após processo corrosivo.

Parâmetros de Rugosidade	Valores de rugosidade (nm)
Rugosidade Média	173,936
Pico mais alto	4620,812
Rugosidade Média Quadrática	283,622
Vale mais profundo	-5279,852
Rugosidade Total	9900,664

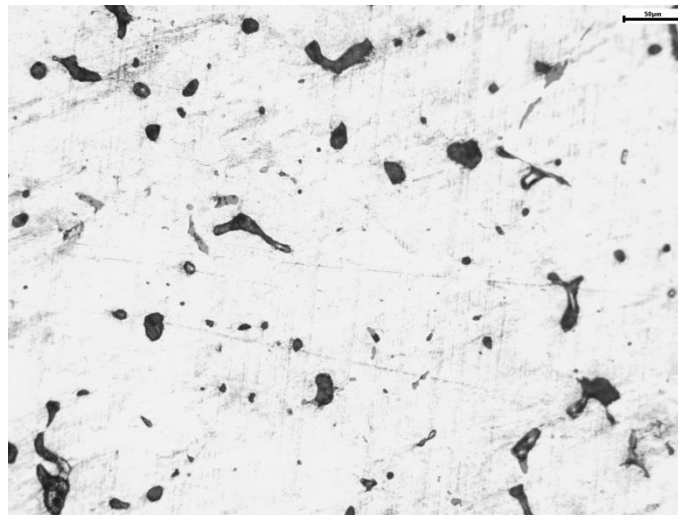
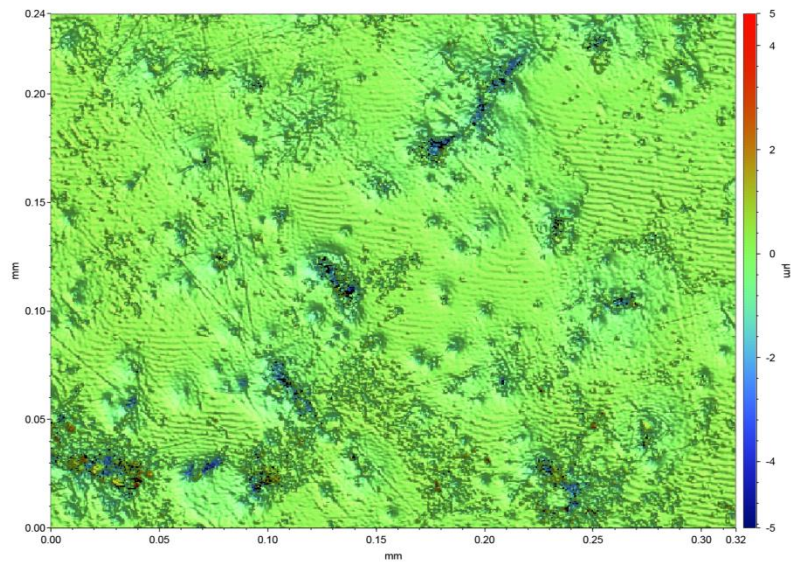


Figura 31. a) Imagem por interferometria da liga de bronze após o processo corrosivo; b) Ataque metalográfico em solução ácida de FeCl_3 (Microscópio 20 X)

5.6 Testes de citotoxicidade do 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio

Os testes de citotoxicidade utilizando células da linhagem celular de fibroplastos de camundongo foram realizados no IPCB-CNR, na Itália, em parceria no Projeto Nanorestart.

Foi utilizado o método colorimétrico/fluororimétrico de viabilidade celular, neste método o alamar blue é reduzido em resposta as reações químicas

que envolvem o crescimento celular ou ações de enzimas mitocondriais do meio utilizado. A forma oxidada de alamar blue é uma cor azul escuro e tem pouca fluorescência intrínseca. Quando reduzido fica vermelho e é altamente fluorescente.

O LI em diferentes concentrações foram comparados quanto a viabilidade celular foi correlacionada com a magnitude da redução de corante e expressa como % de redução AB de acordo com o protocolo do fabricante.

Os resultados sugeriram que o LI em diferentes concentrações manteve a proliferação celular em comparação com o controle (**Figura 32**).

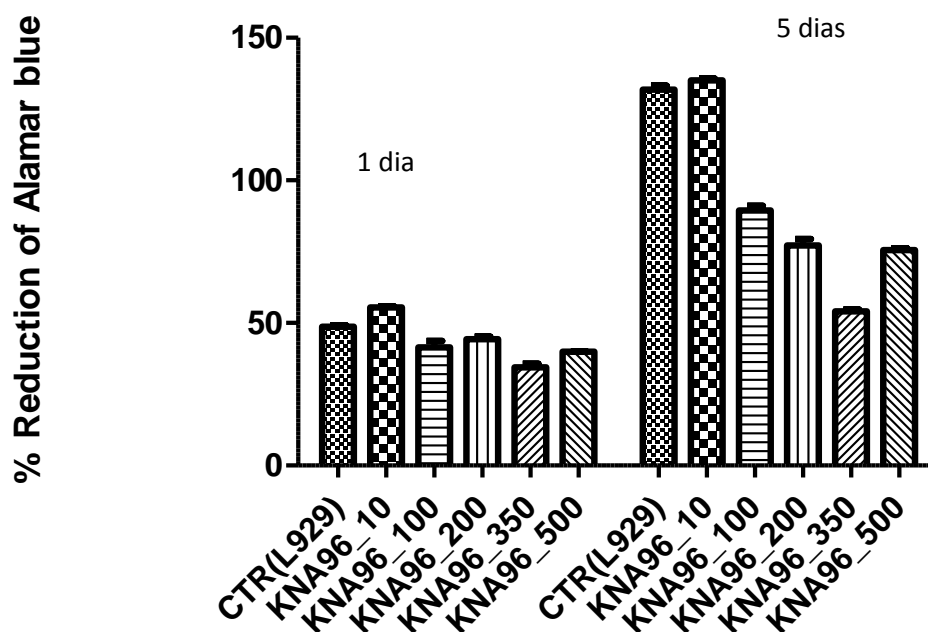


Figura 32. Concentrações de 10, 100, 200, 350 e 500 do LI avaliado em um período de 1 dia e 5 dias.

5.7 Testes de citotoxicidade do Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol

Os resultados sugeriram que o derivado do benzotriazol em diferentes concentrações manteve a proliferação celular em comparação com a solução de meio Eagle modificado da Dulbecco que foi utilizada como controle negativo (não tóxico). Este resultado de toxicidade indica a viabilidade do uso como aditivo para a camada de proteção, como uma possibilidade de baixa toxicidade.

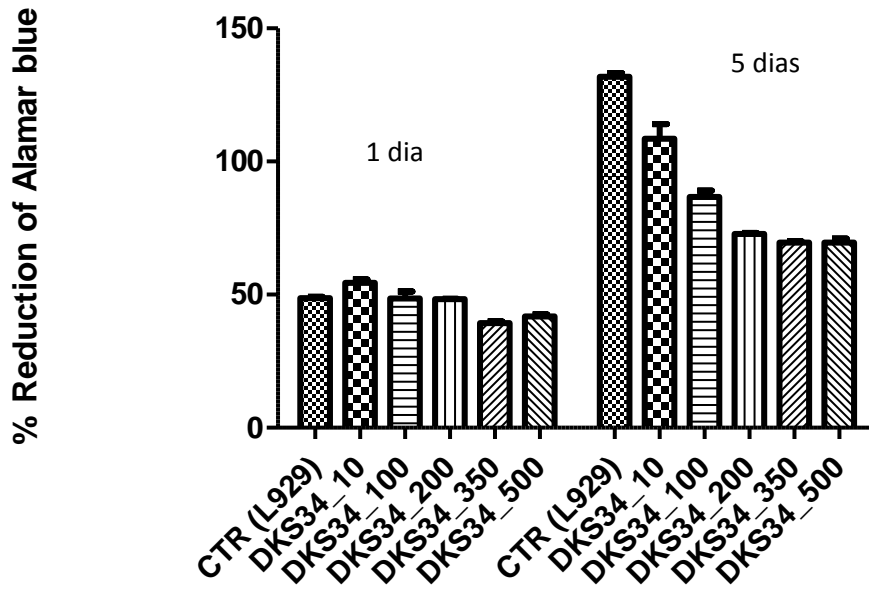


Figura 33. Concentrações de 10, 100, 200, 350 e 500 do Tri-BTA avaliado em um período de 1 dia e 5 dias.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizadas novas formulações para a proteção de obras de arte de bronze, sendo que na primeira estratégia de síntese dos LI imidazólicos foi possível obter dois LI para testes:

- O resultado dos testes de corrosão acelerada demonstrou que o LI quando usado como aditivo ao BTA melhora a eficiência da camada de proteção da superfície metálica de bronze. Além de otimizar a metodologia no preparo da matriz de quitosana, diminuindo as etapas necessárias, por substituir o uso de ácidos orgânicos/inorgânicos.
- A baixa toxicidade do LI foi comprovada pelo teste de citotoxicidade em células da linhagem celular de fibroplastos de camundongo.
- A formulação utilizando como filme a mistura do TriBTA com o LI, mostrou-se inovadora por ser um possível substituto ao uso do BTA.

A segunda estratégia de síntese de derivados do BTA com baixa toxicidade, utilizando o TriBTA:

- Os resultados dos testes eletroquímicos confirmaram os resultados obtidos nos testes complementares de corrosão acelerada para o TriBTA, demonstrando a possibilidade de uso da mistura de isômeros como aditivo ao BTA.
- Para realização dos ensaios de corrosão acelerada e eletroquímicos foi utilizado a matriz a base de biopolímeros (quitosana e NaCMC) em substituição às resinas não biodegradáveis normalmente utilizadas.
- Os testes foram realizados em meio contendo cloretos, que é considerado o ambiente mais agressivo para as obras de arte do bronze.

- No preparo das formulações dos filmes para a proteção do bronze, foi utilizada a mistura de H₂O e etanol na matriz, substituindo o uso de solventes orgânicos.

7 PERSPECTIVAS

- Os LI imidazólicos promissores podem ainda ser submetidos ao teste de corrosão acelerada, utilizando as mesmas misturas preparadas nos testes eletroquímicos em combinação com o TriBTA.
- A análises de citotoxicidade podem ser realizadas utilizando estas misturas.
- Dispersões nos resultados dos parâmetros eletroquímicos podem estar relacionadas a heterogeneidades na superfície devendo ser estudado outros métodos de aplicação das misturas na superfície.
- Realizar a análise estrutural e morfológica da superfície da liga de bronze C83600 após o preparo dos discos, antes do ataque corrosivo para comparação.
- Dos derivados do BTA sintetizados apenas o TriBTA foi testado quanto a sua atividade inibidora de corrosão e citotoxicidade, o outro derivado pode ser utilizado para testes e estudado para comparação dos resultados já obtidos para o TriBTA.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Faraldi, F.; Cortese, B.; Caschera, D.; Di Carlo, G.; Riccucci, C.; de Caro, T.; Ingo, G. M. Smart Conservation Methodology for the Preservation of Copper-Based Objects against the Hazardous Corrosion. *Thin Solid Films* **2017**, *622*, 130–135.
- (2) Young, M. L.; Dunand, D. C.; Bird, G.; Getty, H. H. Comparing Compositions of Modern Cast Bronze Sculptures : Optical Emission Spectroscopy Versus x-Ray Fluorescence Spectroscopy. **2015**, *47*, 1646-1658.
- (3) Young, M. L.; Schnepf, S.; Casadio, F.; Lins, A.; Meighan, M.; Lambert, J. B.; Dunand, D. C. Matisse to Picasso: A Compositional Study of Modern Bronze Sculptures. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395* (1), 171–184.
- (4) Di Carlo, G.; Giuliani, C.; Riccucci, C.; Pascucci, M.; Messina, E.; Fierro, G.; Lavorgna, M.; Ingo, G. M. Artificial Patina Formation onto Copper-Based Alloys: Chloride and Sulphate Induced Corrosion Processes. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *421*, 120–127.
- (5) Mezzi, A.; Angelini, E.; De Caro, T.; Grassini, S.; Faraldi, F.; Riccucci, C.; Ingo, G. M. Investigation of the Benzotriazole Inhibition Mechanism of Bronze Disease. *Surf. Interface Anal.* **2012**, *44* (8), 968–971.
- (6) De Luna, M. S.; Buonocore, G.; Di Carlo, G.; Giuliani, C.; Ingo, G. M.; Lavorgna, M. Protection of Bronze Artefacts through Polymeric Coatings Based on Nanocarriers Filled with Corrosion Inhibitors. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1736*.
- (7) Fateh, A.; Aliofkhaezai, M.; Rezvanian, A. R. Review of Corrosive Environments for Copper and Its Corrosion Inhibitors. *Arab. J. Chem.* **2017**.
- (8) Antonijevic, M. M.; Petrovic Mihajlovic, M. B. Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008-2014. A Review. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10* (2), 1027–1053.
- (9) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*; **2005**, 105, 1103-1169.
- (10) Kovačević, N.; Kokalj, A. The Relation between Adsorption Bonding and Corrosion Inhibition of Azole Molecules on Copper. *Corros. Sci.* **2013**, *73*, 7–17.
- (11) Kovačević, N.; Milošev, I.; Kokalj, A. I. The Roles of Mercapto, Benzene, and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: I. Inhibitor-Copper Bonding. *Corros. Sci.* **2015**, *98*, 107–118.
- (12) Kovačević, N.; Milošev, I.; Kokalj, A. The Roles of Mercapto, Benzene, and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: II. Inhibitor-Copper Bonding. *Corros. Sci.* **2015**, *98*, 457–470.
- (13) Stupnišek-Lisac, E.; Božić, A. L.; Cafuk, I. Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors. *Corrosion* **1998**, *54* (9), 713–720.
- (14) Pillard, D. A.; Cornell, J. S.; DuFresne, D. L.; Hernandez, M. T. Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species. *Water Res.* **2001**, *35* (2), 557–560.
- (15) Aristimunha, C. P.; Fagundes, L. K.; Mattos, L. *Preservação do Patrimônio Cultural*, primeira edição.; Museu da Ufrgs: Porto Alegre, 2013.
- (16) Soffritti, C.; Fabbri, E.; Merlin, M.; Garagnani, G. L.; Monticelli, C. On the

- Degradation Factors of an Archaeological Bronze Bowl Belonging to a Private Collection. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *313*, 762–770.
- (17) Kosec, T.; Otmač, H. Electrochimica Acta Investigation of the Corrosion Protection of Chemically and Electrochemically Formed Patinas on Recent Bronze. **2010**, *56*, 722–731.
 - (18) Moga, T. T. Managing Intellectual Property in China: A User's Guide. *Natl. Assoc. Surf. Finish. Annu. Tech. Conf.* **2006**, 910–936.
 - (19) Mcnamara, C. J.; Breuker, M.; Helms, M.; Perry, T. D.; Mitchell, R. Biodeterioration of Inctalac Used for the Protection of Bronze Monuments. **2004**, *5*, 361–364.
 - (20) Wolfe, J. Deconstructing Inctalac : A Formulation Study of Acrylic Coatings for the Protection of Outdoor Bronze Sculpture. **2017**.
 - (21) Wolfe, J.; Grayburn, R. A Review of the Development and Testing of Inctalac Lacquer. *J. Am. Inst. Conserv.* **2017**.
 - (22) Woly nec, S. *Woly nec*; segunda edição, **2002**.
 - (23) Robbiola, L. Corrosion Science **1998**, *40* (12), 2083-2111.
 - (24) Robbiola, L.; Portier, R. A Global Approach to the Authentication of Ancient Bronzes Based on the Characterization of the Alloy-Patina-Environment System. *J. Cult. Herit.* **2006**, *7* (1), 1–12.
 - (25) Couture-Rigert, D. E.; Sirois, P. J.; Moffatt, E. A. An Investigation into the Cause of Corrosion on Indoor Bronze Sculpture. *Stud. Conserv.* **2012**, *57* (3), 142–163.
 - (26) Qiang, Y.; Zhang, S.; Xu, S.; Li, W. Experimental and Theoretical Studies on the Corrosion Inhibition of Copper by Two Indazole Derivatives in 3.0% NaCl Solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *472*, 52–59.
 - (27) Ingo, G. M.; Riccucci, C.; Pascucci, M.; Messina, E.; Giuliani, C.; Fierro, G.; Di Carlo, G. Integrated Analytical Methodologies for the Study of the Corrosion Products Naturally Grown on Roman Ag-Based Artefacts. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *446*, 279–286.
 - (28) Ingo, G. M.; Riccucci, C.; Lavorgna, M.; Salzano de Luna, M.; Pascucci, M.; Di Carlo, G. Surface Investigation of Naturally Corroded Gilded Copper-Based Objects. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *387*, 244–251.
 - (29) Gudić, S.; Oguzie, E. E.; Radonić, A.; Vrsalović, L.; Smoljko, I.; Kliškić, M. Inhibition of Copper Corrosion in Chloride Solution by Caffeine Isolated from Black Tea. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **2014**, *33* (1), 13–25.
 - (30) Jagerovic, N.; Luisa Jimeno, M.; Alkorta, I.; Elguero, J.; María Claramunt, R. An Experimental (NMR) and Theoretical (GIAO) Study of the Tautomerism of Benzotriazole in Solution. *Tetrahedron* **2002**, *58* (44), 9089–9094.
 - (31) Finšgar, M.; Milošev, I. Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-Benzotriazole: A Review. *Corros. Sci.* **2010**, *52* (9), 2737–2749.
 - (32) Co, P. and G. Compositions for Inhibiting Metal Tarnish. n° 652339, **1947**.
 - (33) G. W. Polling. Reflection Infra-Red Studies of Films Formed by Benzotriazole on Cu. **1970**, *10*, 359-370.
 - (34) Rubim, J.; Gutz, I. G. R.; Sala, O.; Orville-Thomas, W. J. Surface Enhanced

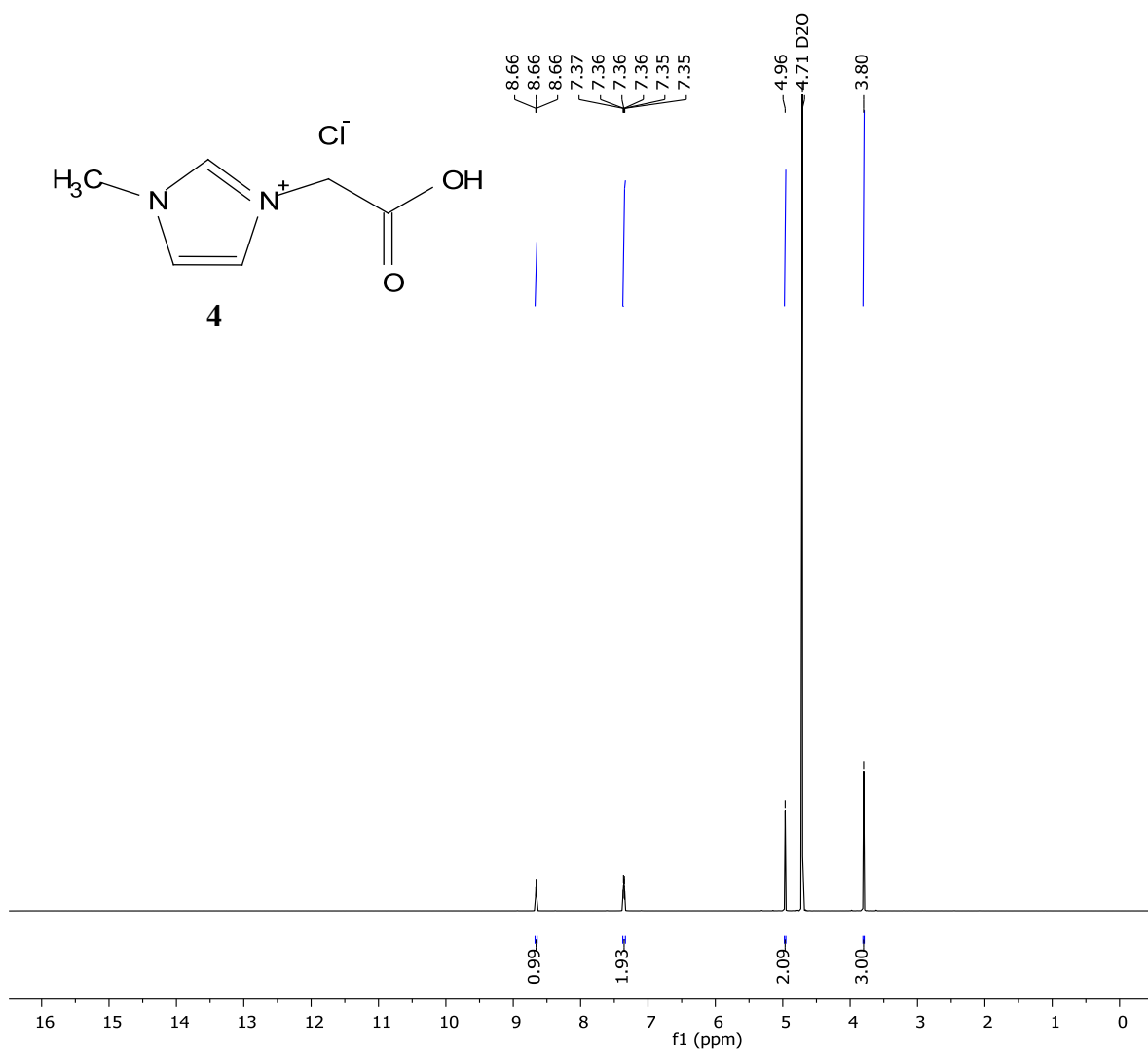
- Raman Spectra of Benzotriazole Adsorbed on a Copper Electrode. *J. Mol. Struct.* **1983**, *100* (C), 571–583.
- (35) Cnges, C. *12th International Corrosion Congress*; Houston, Texas, **1993**.
- (36) Cotton, J. B.; Scholes, I. R. Benzotriazole and Related ' Compounds As. *Brit. Corros. J.* **1967**, *2*, 1–5.
- (37) Poling, G. W. Reflection Infra-Red Studies of Films Formed by Benzotriazole on Cu. *Corros. Sci.* **1970**, *10* (5), 359–370.
- (38) Roberts, R. F., X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Copper Oxide Surfaces treated with benzotriazole. **1974**, *4*, 273–291.
- (39) Fox, P. G.; Lewis, G.; Boden, P. J. Some Chemical Aspects of the Corrosion Inhibition of Copper by Benzotriazole. **1979**, *19*, 457-417.
- (40) Fang, B. S.; Olson, C. G.; Lynch, D. W. A Photoemission Study of Benzotriazole on Clean Copper and Cuprous Oxide. *Surf. Sci.* **1986**, *176* (3), 476–490.
- (41) Kokalj, A. XCrySDen — a New Program for Displaying Crystalline Structures and Electron Densities. **2000**, *3263* (99), 176–179.
- (42) Hashemi, T.; Hogarth, C. A. The Mechanism of Corrosion Inhibition of Copper in NaCl Solution by Benzotriazole Studied by Electron Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **1988**, *33* (8), 1123–1127.
- (43) Xue, G.; Ding J. Chemisorption of a Compact Polymeric Coating on Copper Surfaces from a Benzotriazole Solution. **1990**, *40*, 327–332.
- (44) Peljhan, S.; Kokalj, A. The Efect of Surface Geometry of Copper on Adsorption of Benzotriazole and Cl . Part I. **2014**.
- (45) Kokalj, A.; Peljhan, S. The Efect of Surface Geometry of Copper on Dehydrogenation of Benzotriazole . Part II. **2014**.
- (46) Scendo, M.; Malyszko, J. The Influence of Benzotriazole and Tolyltriazole on the Copper Electrodeposition on Polycrystalline Platinum from Acidic Chloride Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (5), 1758.
- (47) Ogle, I. C. G.; Poling, G. W. Corrosion Inhibition of Copper with Benzotriazole. **2016**, *4433*.
- (48) National Cancer Institut. *Bioassay of 1H-Benzotriazole for Possible Carcinogenicity*; US, 1978; Vol. 88.
- (49) Reemtsma, T.; Mieke, U.; Duennbier, U.; Jekel, M. Polar Pollutants in Municipal Wastewater and the Water Cycle : Occurrence and Removal of Benzotriazoles. *Water Res.* **2010**, *44* (2), 596–604.
- (50) Ye, J.; Zhou, P.; Chen, Y.; Ou, H.; Liu, J.; Li, C.; Li, Q. Degradation of 1H-Benzotriazole Using Ultraviolet Activating Persulfate: Mechanisms, Products and Toxicological Analysis. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 1493–1501.
- (51) Wu, X.; Chou, N.; Lupher, D.; Davis, L. C. Benzotriazoles: Toxicity and Degradation. *Conf. Hazard. Waste Res.* **1998**, (1977), 374–382.
- (52) Durjava, M. K.; Kolar, B.; Arnus, L.; Papa, E.; Kovarich, S.; Sahlin, U. Experimental Assessment of the Environmental Fate and Effects of Triazoles and Benzotriazole. **2013**, *41*, 65-75.
- (53) Hart, D. S.; Davis, L. C.; Erickson, L. E.; Callender, T. M. Sorption and

- Partitioning Parameters of Benzotriazole Compounds. *Microchem. J.* **2004**, *77* (1), 9–17.
- (54) Xing, Y.; Luo, J.; Zhang, J.; Li, B.; Gong, X.; Liu, Z.; Liu, C. Effects of Single and Combined Exposures to Copper and Benzotriazole on *Eisenia Fetida*. *Chemosphere* **2017**, *186*, 108–115.
- (55) Kim, J. W.; Isobe, T.; Malarvannan, G.; Sudaryanto, A.; Chang, K. H.; Prudente, M.; Tanabe, S. Contamination of Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers in House Dust from the Philippines: Implications on Human Exposure. *Sci. Total Environ.* **2012**, *424*, 174–181.
- (56) Li, J.; Zhao, H.; Zhou, Y.; Xu, S.; Cai, Z. Determination of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Human Urine by UHPLC-TQMS. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2017**, *1070*, 70–75.
- (57) Asimakopoulos, A. G.; Wang, L.; Thomaidis, N. S.; Kannan, K. Benzotriazoles and Benzothiazoles in Human Urine from Several Countries: A Perspective on Occurrence, Biotransformation, and Human Exposure. **2013**, *59*, 274–281.
- (58) Wang, L.; Zhang, J.; Sun, H.; Zhou, Q. Widespread Occurrence of Benzotriazoles and Benzothiazoles in Tap Water: Influencing Factors and Contribution to Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50* (5), 2709–2717.
- (59) Maceira, A.; Marcé, R. M.; Borrell, F. Occurrence of Benzothiazole, Benzotriazole and Benzenesulfonamide Derivates in Outdoor Air Particulate Matter Samples and Human Exposure Assessment. *Chemosphere* **2018**, *193*, 557–566.
- (60) Cai, M.; Liang, Y.; Zhou, F.; Liu, W. Tribological Properties of Novel Imidazolium Ionic Liquids Bearing Benzotriazole Group as the Antiwear/Anticorrosion Additive in Poly(Ethylene Glycol) and Polyurea Grease for Steel/Steel Contacts. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (12), 4580–4592.
- (61) Cai, M.; Liang, Y.; Zhou, F.; Liu, W. A Novel Imidazolium Salt with Antioxidation and Anticorrosion Dual Functionalities as the Additive in Poly(Ethylene Glycol) for Steel/Steel Contacts. *Wear* **2012**, *306* (1–2), 197–208.
- (62) Ali-boucetta, H.; Nunes, A.; Sainz, R.; Herrero, M. A.; Tian, B.; Prato, M.; Bianco, A.; Kostarelos, K. Angewandte Asbestos-like Pathogenicity of Long Carbon Nanotubes Alleviated by Chemical Functionalization **. **2013**, 2274–2278.
- (63) Yu, M.; Huang, S.; Yu, K. J.; Clyne, A. M. Dextran and Polymer Polyethylene Glycol (PEG) Coating Reduce Both 5 and 30 Nm Iron Oxide Nanoparticle Cytotoxicity in 2D and 3D Cell Culture. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13* (5), 5554–5570.
- (64) Mahmoudi, M.; Simchi, A.; Imani, M.; Hafeli, U. O. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Rigid Cross-Linked Polyethylene Glycol Fumarate Coating for Application in Imaging and Drug Delivery. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (19), 8124–8131.
- (65) Hurley, F. H.; Wier, T. P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98* (5), 203.
- (66) Berg, M.; Reimann, W.; Voss, B. DrivePacEV80 - Highly Integrative Electric Drive Unit for Electric Vehicles. *22nd Aachen Colloq. Automob. Engine Technol.*

- 2013**, 267–298.
- (67) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (5), 1168–1178.
- (68) Schrekker, H. S.; Silva, D. O.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R. S.; Dupont, J. Ether-Functionalized Imidazolium Ionic Liquids. **2008**, *19* (3), 426–433.
- (69) Tominaga, K. An Environmentally Friendly Hydroformylation Using Carbon Dioxide as a Reactant Catalyzed by Immobilized Ru-Complex in Ionic Liquids. *Catal. Today* **2006**, *115* (1–4), 70–72.
- (70) Bara, J. E.; Gabriel, C. J.; Lessmann, S.; Carlisle, T. K.; Finotello, A.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Enhanced CO₂ Separation Selectivity in Oligo(Ethylene Glycol) Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (16), 5380–5386.
- (71) Liu, H.; Sale, K. L.; Holmes, B. M.; Simmons, B. A.; Singh, S. Understanding the Interactions of Cellulose with ILs: MD Study. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4293–4301.
- (72) He, Z.; Alexandridis, P. Nanoparticles in Ionic Liquids: Interactions and Organization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18238–18261.
- (73) Dupont, J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (11), 1223–1231.
- (74) Dzyuba, S. V.; Kollar, K. D.; Sabnis, S. S. Synthesis of Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids Exploring Green Chemistry and Click Chemistry Paradigms in Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86* (7), 856–858.
- (75) Kim, D. J.; Oh, K. H.; Park, J. K. Liquids Using Orthoesters. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4098–4101.
- (76) Srour, H.; Santini, C. C.; Chauvin, Y. Green Chemistry. **2013**, 1341–1347.
- (77) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1–2), 243–248.
- (78) Takada, A.; Kadokawa, J. I. Fabrication and Characterization of Polysaccharide Ion Gels with Ionic Liquids and Their Further Conversion into Value-Added Sustainable Materials. *Biomolecules* **2015**, *5* (1), 244–262.
- (79) Srinivasa, P. C.; Ramesh, M. N.; Tharanathan, R. N. Effect of Plasticizers and Fatty Acids on Mechanical and Permeability Characteristics of Chitosan Films. *Food Hydrocoll.* **2007**, *21* (7), 1113–1122.
- (80) Giuliani, C.; Pascucci, M.; Riccucci, C.; Messina, E.; Salzano de Luna, M.; Lavorgna, M.; Ingo, G. M.; Di Carlo, G. Chitosan-Based Coatings for Corrosion Protection of Copper-Based Alloys: A Promising More Sustainable Approach for Cultural Heritage Applications. *Prog. Org. Coatings* **2018**, *122* (May), 138–146.
- (81) Singh, G.; Singh, G.; Kang, T. S. Colloidal Systems of Surface Active Ionic Liquids and Sodium Carboxymethyl Cellulose : Physicochemical Investigations and Preparation of Magnetic Nano-Composites. *Chemistry, P.; Physics* **2018**, *20*, 18528–18538.

- (82) Yang, X.; Qiao, C.; Li, Y.; Li, T. Dissolution and Resourcefulization of Biopolymers in Ionic Liquids. *React. Funct. Polym.* **2016**, *100*, 181–190.
- (83) Pinkert, A.; Marsh, K. N.; Pang, S.; Staiger, M. P. ChemInform Abstract: Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose. *ChemInform* **2010**, *41* (17), 6712–6728.
- (84) Singh, G.; Kang, T. S. Ionic Liquid Surfactant Mediated Structural Transitions and Self-Assembly of Bovine Serum Albumin in Aqueous Media: Effect of Functionalization of Ionic Liquid Surfactants. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (33), 10573–10585.
- (85) Singh, G.; Singh, G.; Kang, T. S. Effect of Alkyl Chain Functionalization of Ionic Liquid Surfactants on the Complexation and Self-Assembling Behavior of Polyampholyte Gelatin in Aqueous Medium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (37), 25993–26009.
- (86) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Brønsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and PKa Determination. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (19), 4886–4893.
- (87) Jia, Z.; Yuan, W.; Sheng, C.; Zhao, H.; Hu, H.; Baker, G. L. Optimizing the Electrochemical Performance of Imidazolium-Based Polymeric Ionic Liquids by Varying Tethering Groups. **2015**, 1339–1350.
- (88) Yan, W.; Shi, X.; Zhong, C.; Tuguldur, O.; Liao, T.; Petersen, J. L. Mitsunobu Reaction of 1,2,3-NH-Triazoles: A Regio- and Stereoselective Approach to Functionalized Triazole Derivatives. *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6* (10), 2720–2724.

ANEXOS



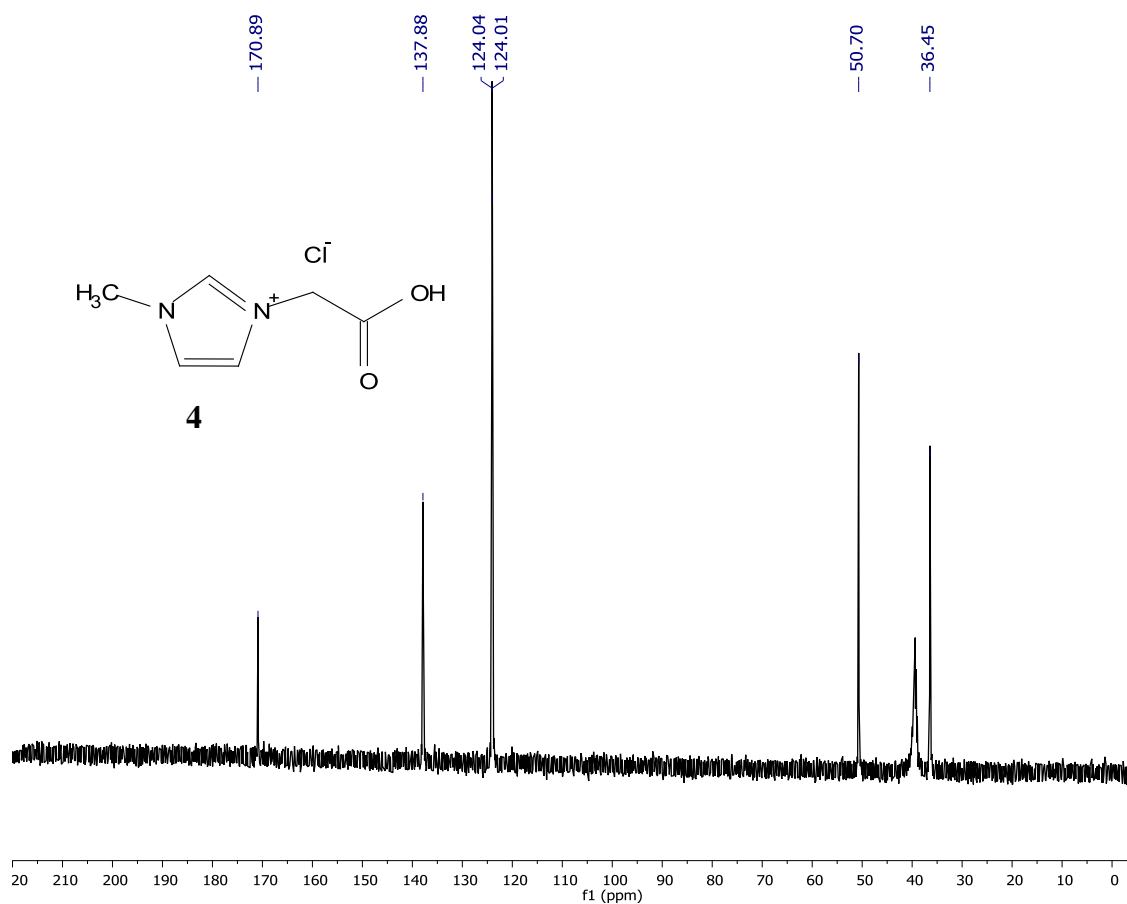


Figura 34. a) Espectro de ¹H RMN b) Espectro de ¹³C RMN do Cloreto de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (4)

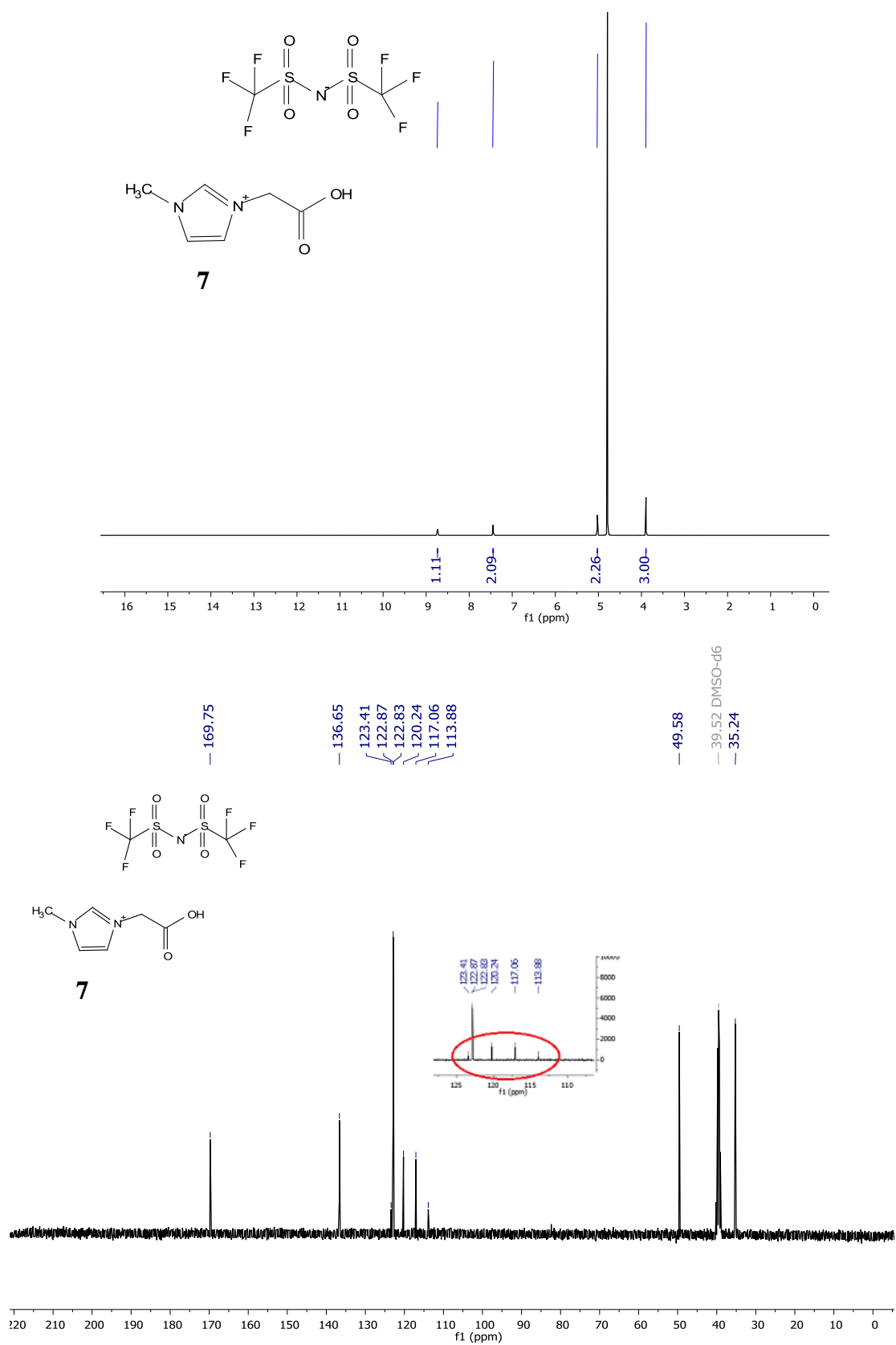


Figura 35. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluorsulfonilimida) de 1-ácido etanóico-3-metil-imidazólio (7)

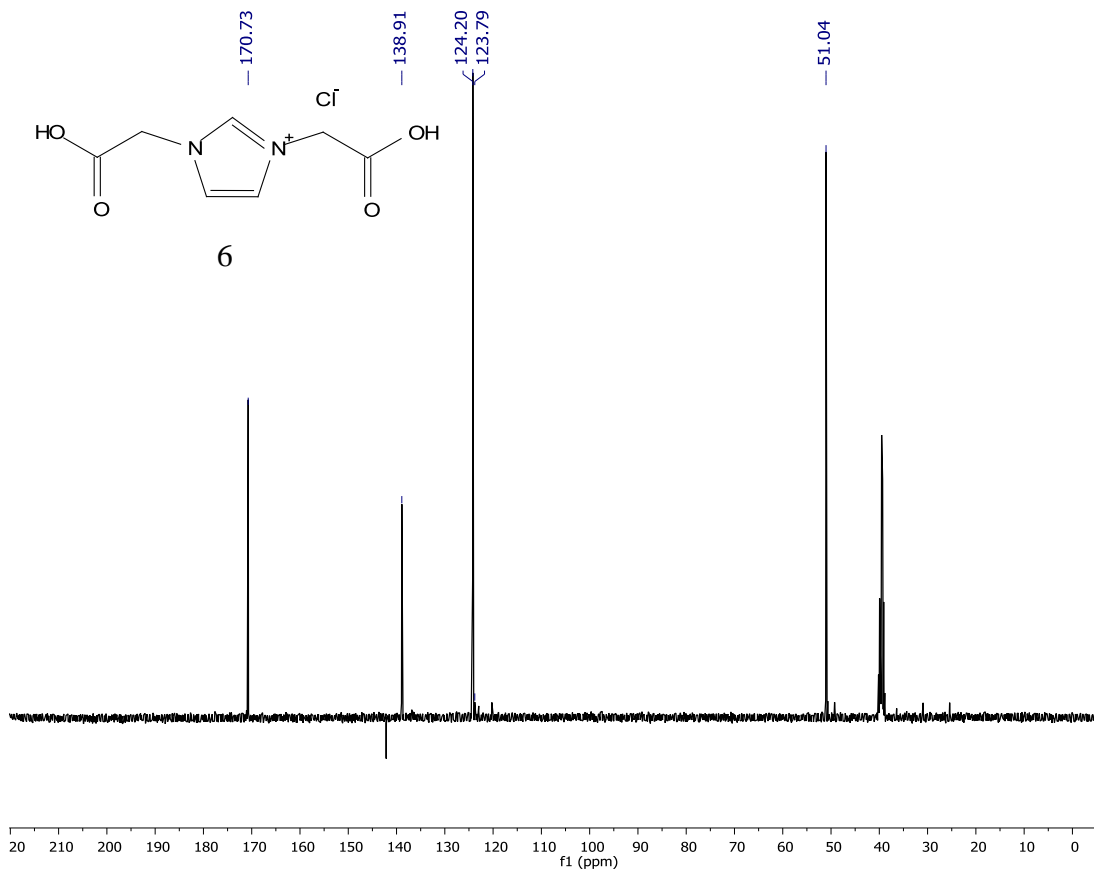
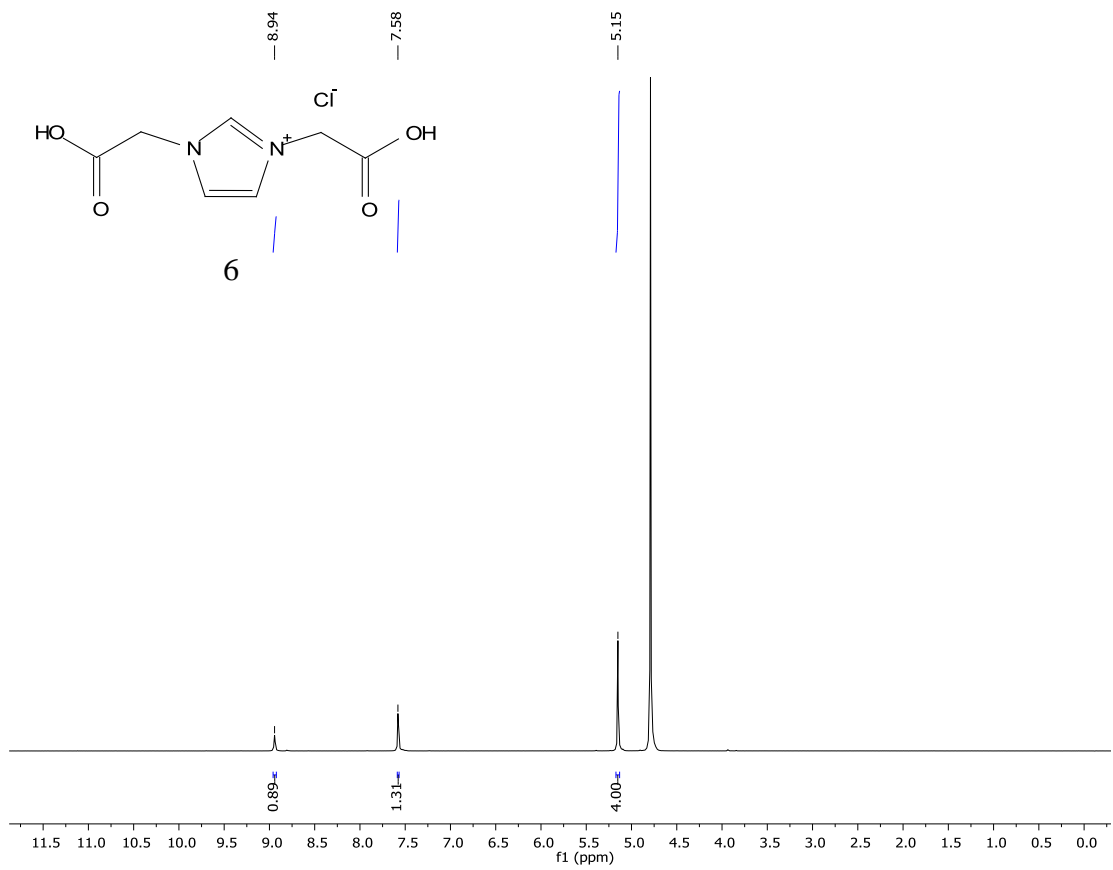


Figura 36. a) Espectro de ¹H RMN b) Espectro de ¹³C RMN do Cloreto de 1,3-ácido etanóico-imidazólio (6)

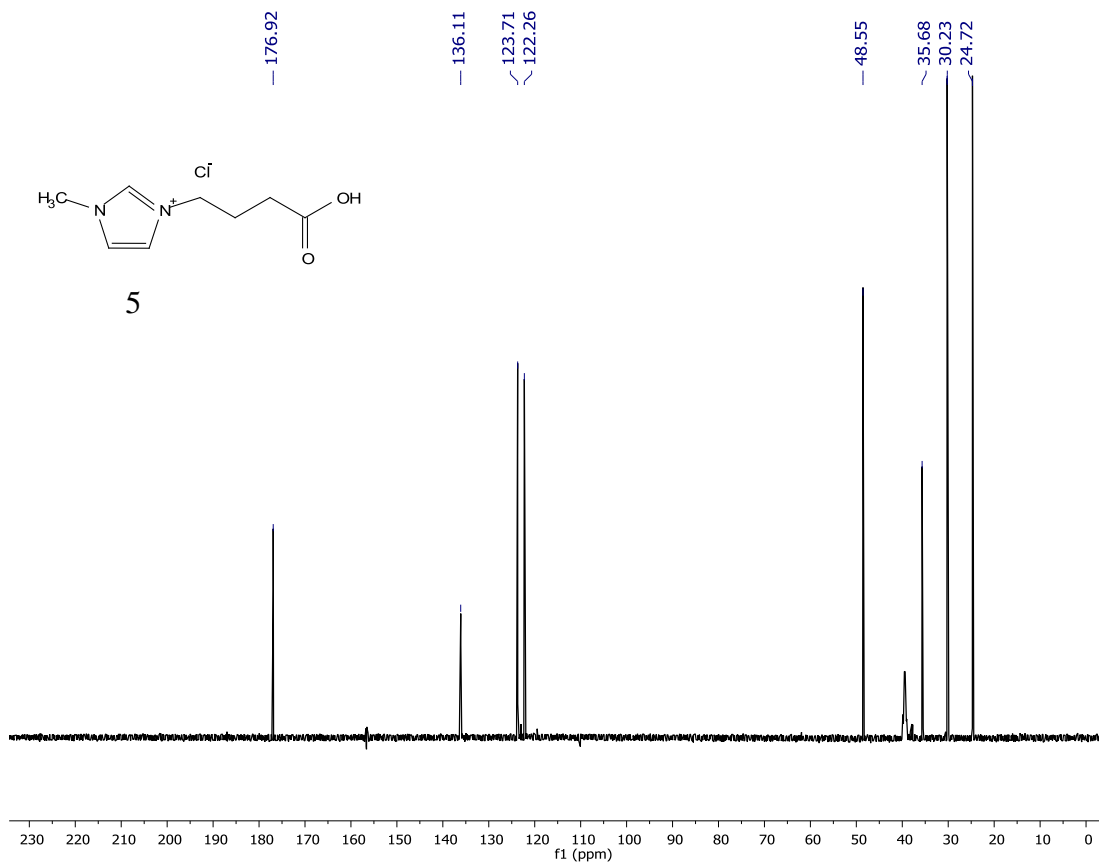
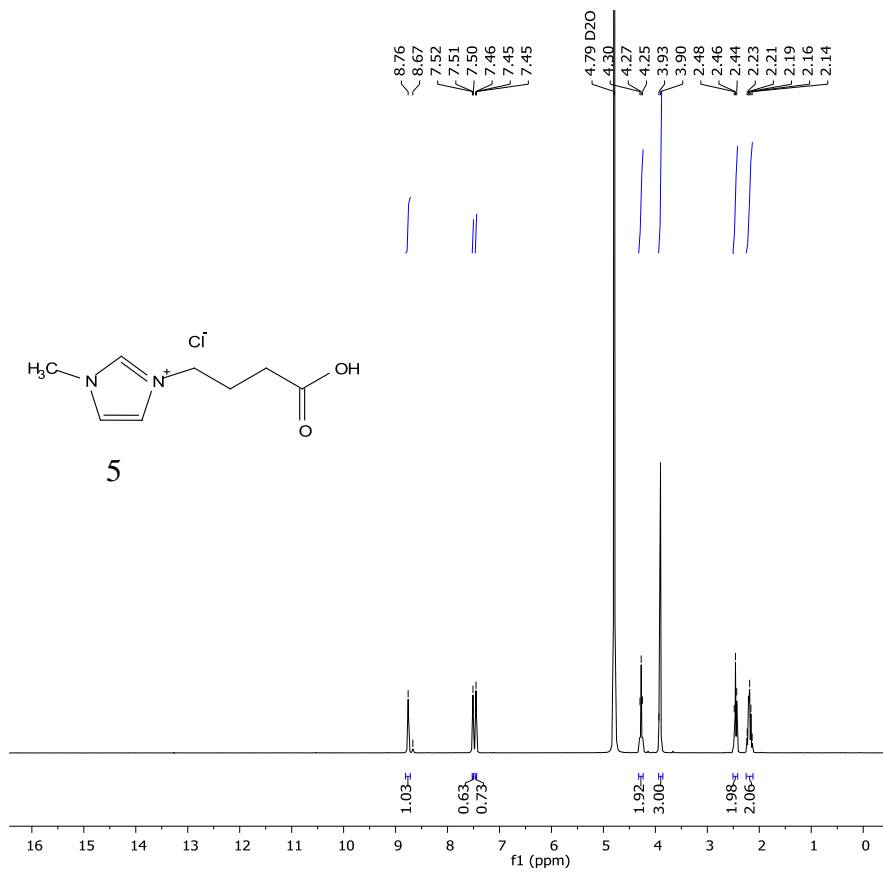


Figura 37. a) Espectro de ¹H RMN b) Espectro de ¹³C RMN do Cloreto de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio (5)

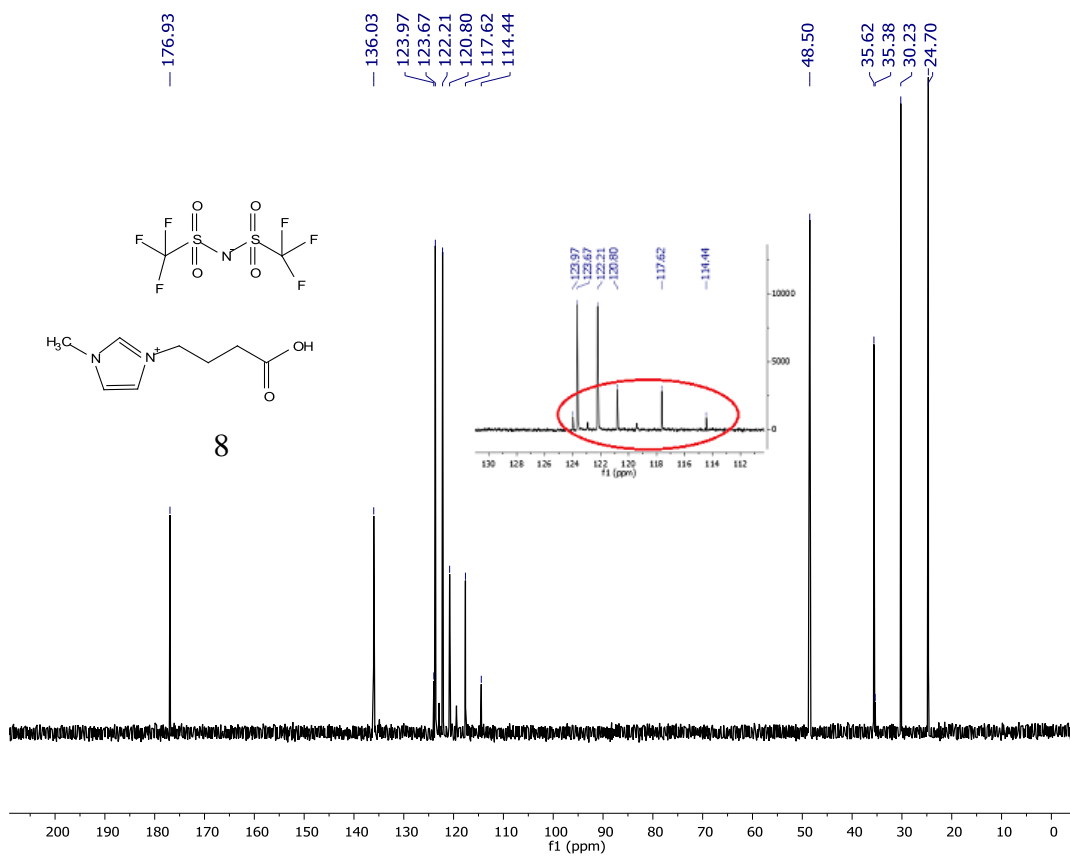
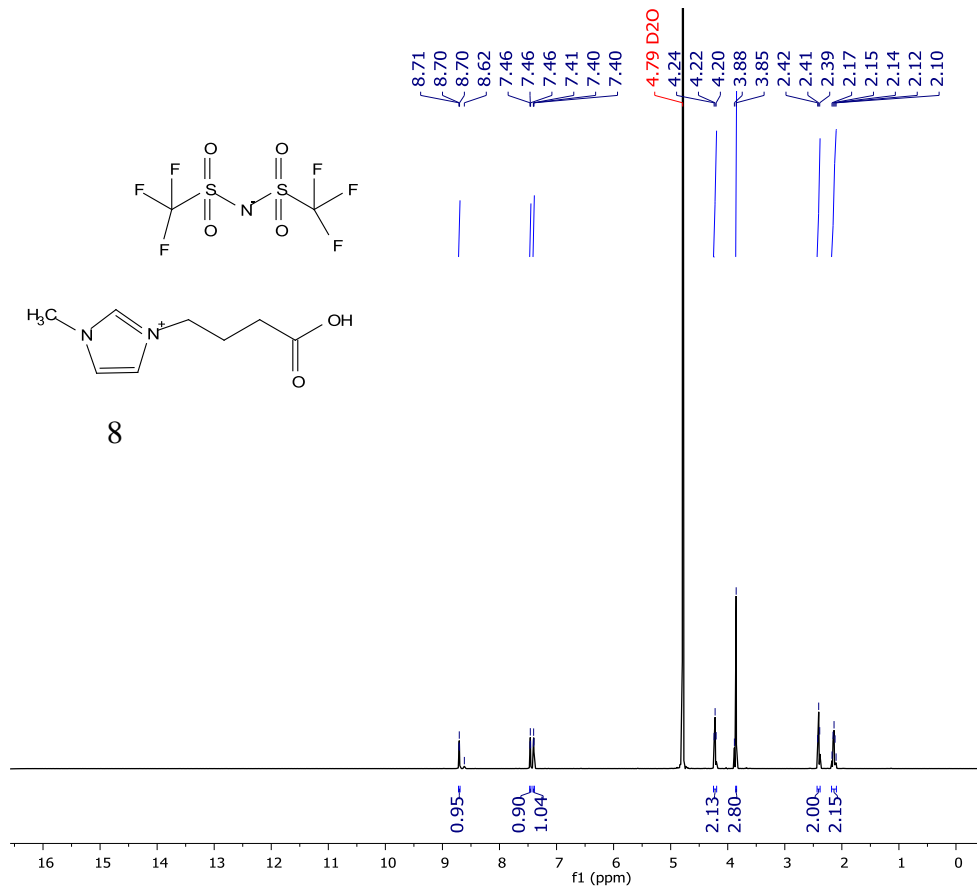


Figura 38. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-ácido butanóico-3-metil-imidazólio (8)

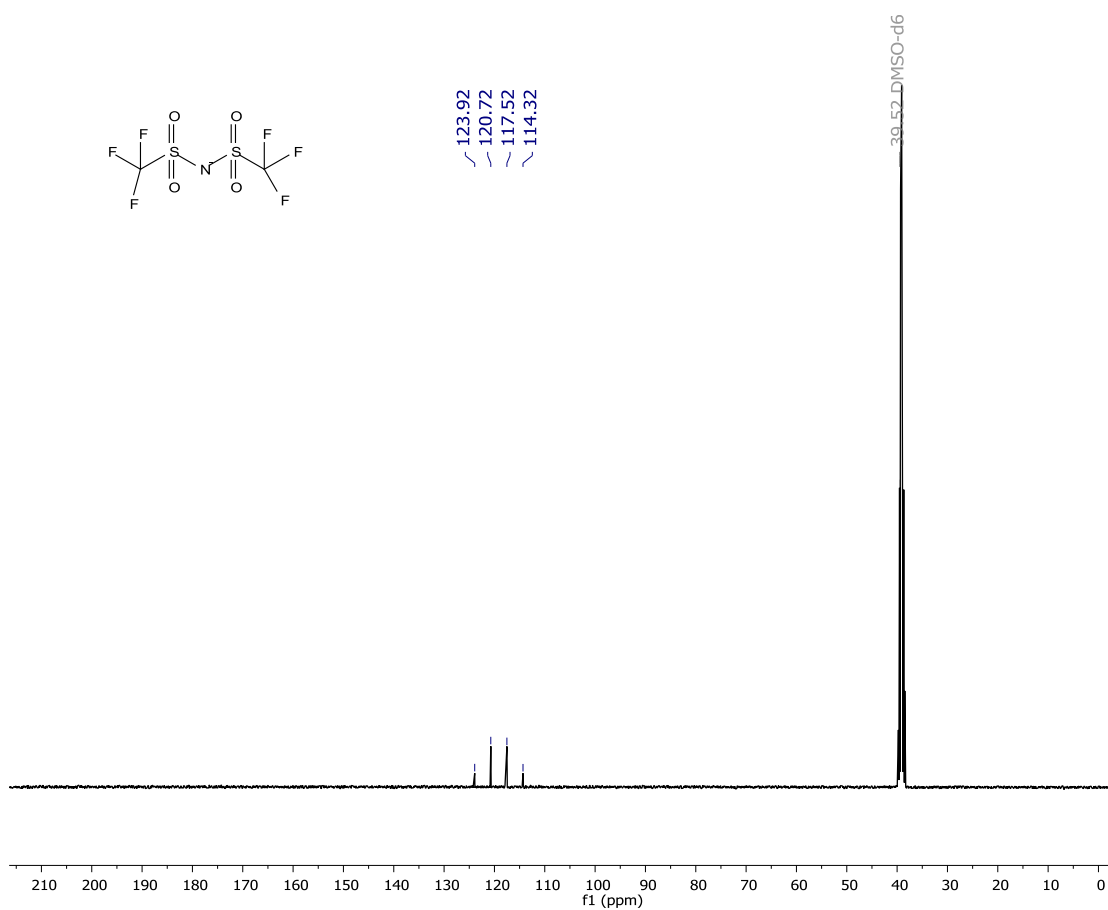
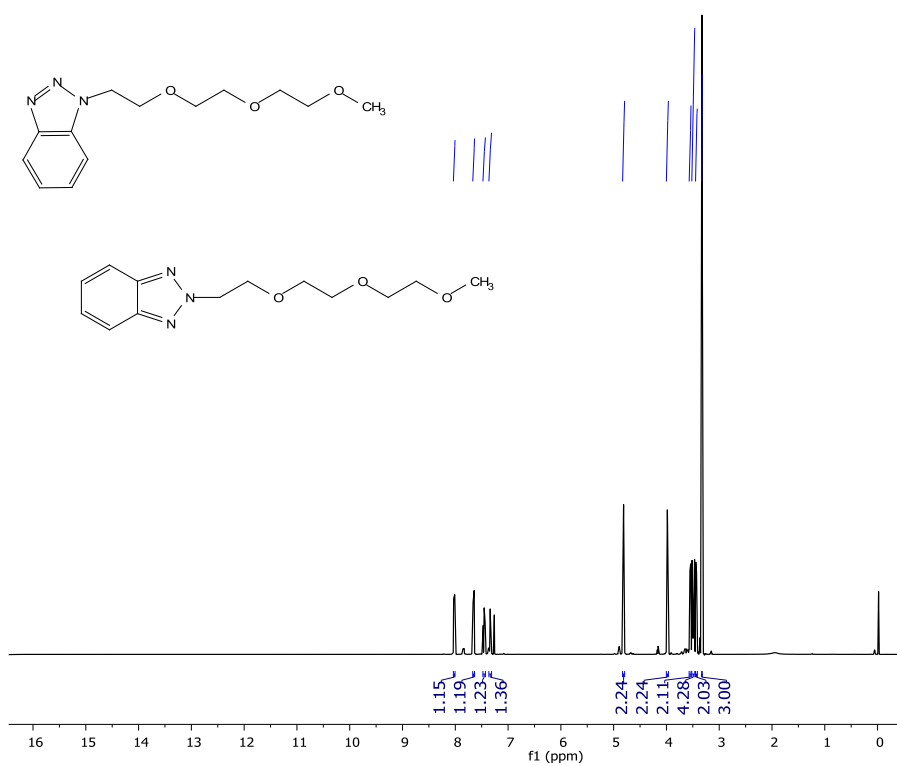


Figura 39. Espectro de ^{13}C RMN do Bis(trifluormetilsulfonyl)imida de lítio δ (ppm) 119,54 (qua, $J=319,7$ Hz).



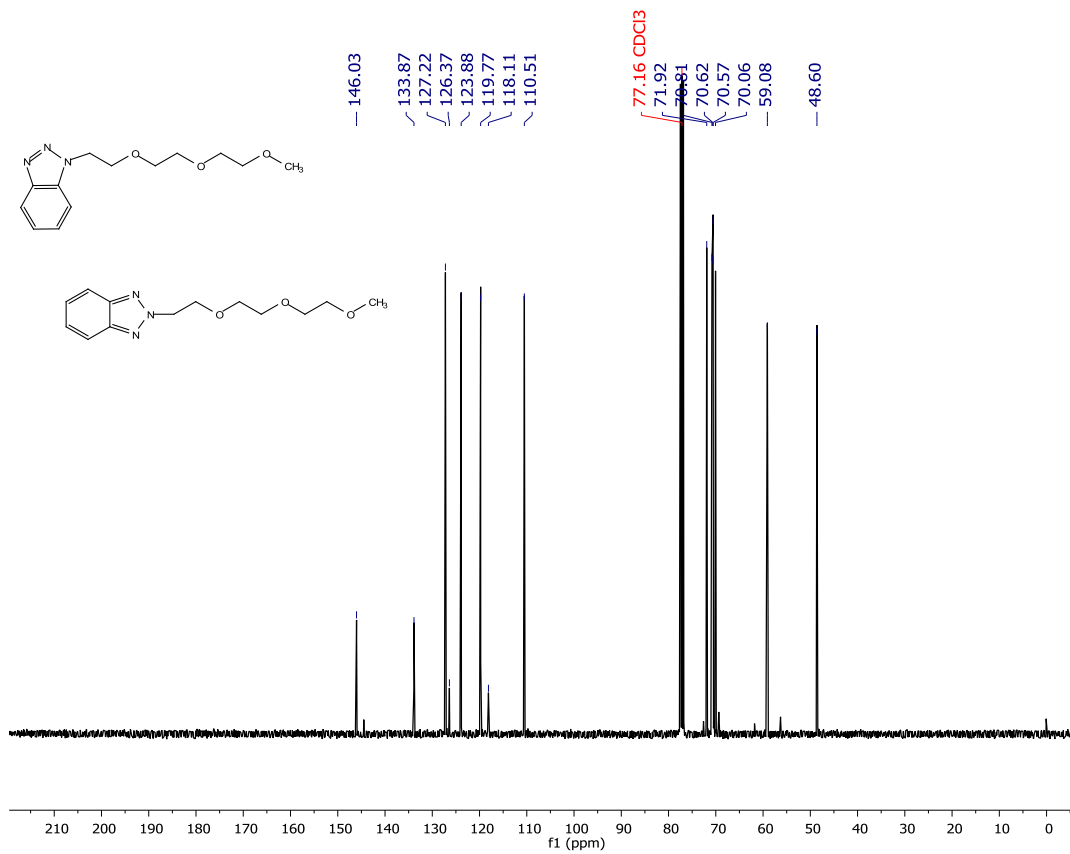
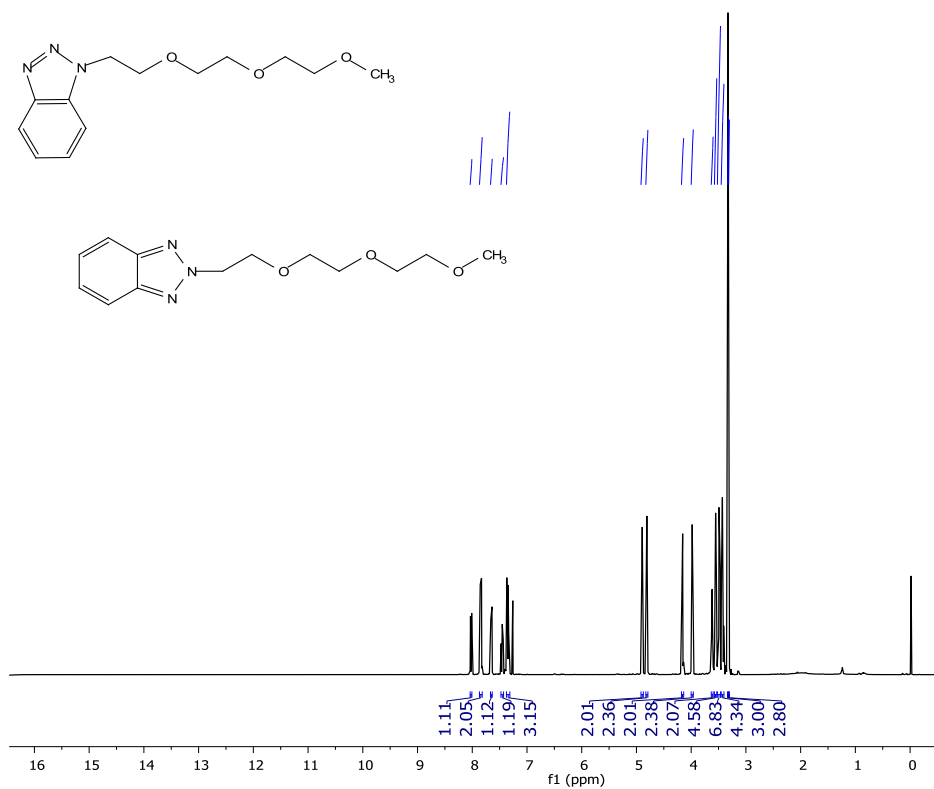


Figura 40. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(12)>N2(13)



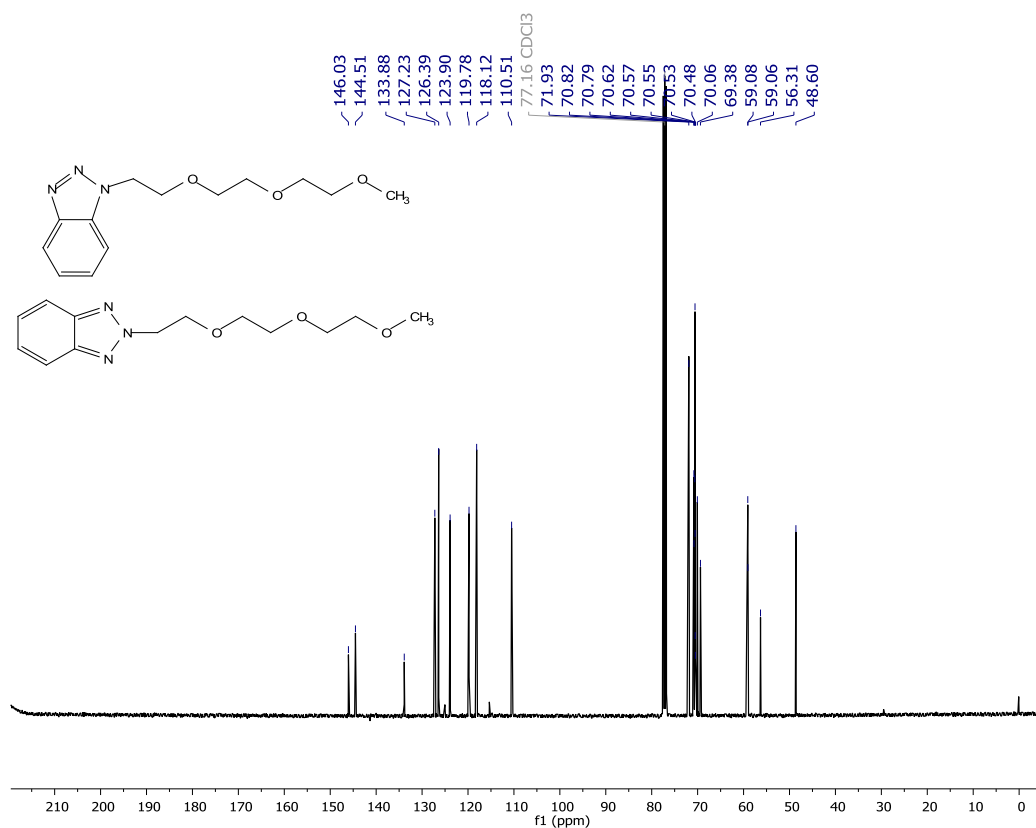
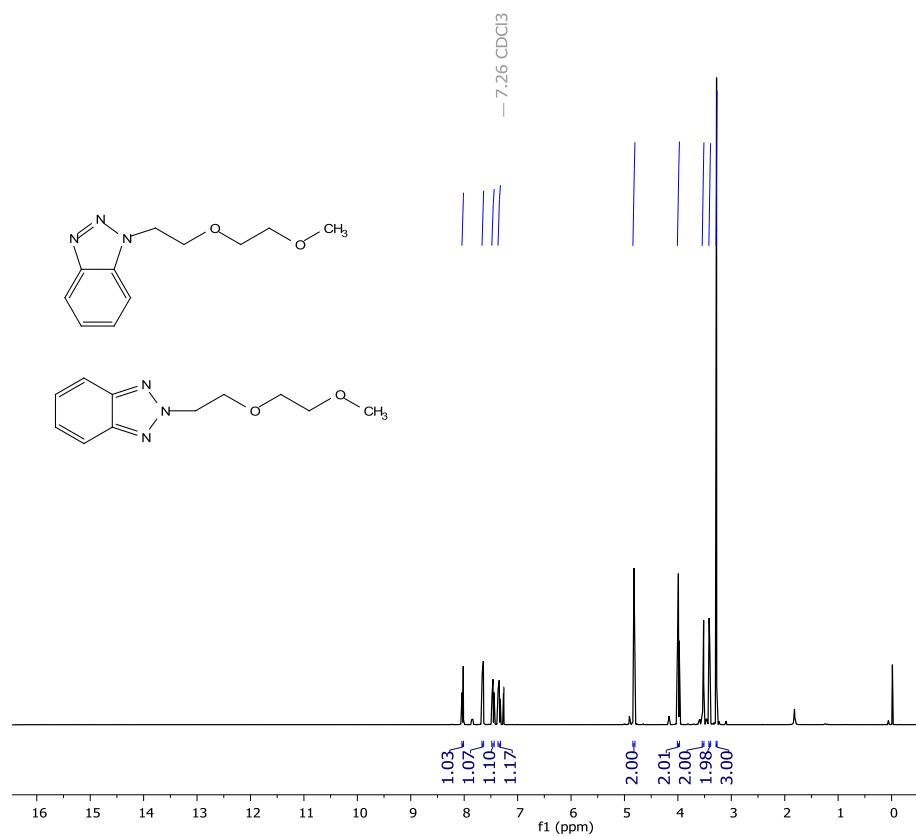


Figura 41. a) Espectro de ¹H RMN b) Espectro de ¹³C RMN da mistura N1(12)=N2(13)



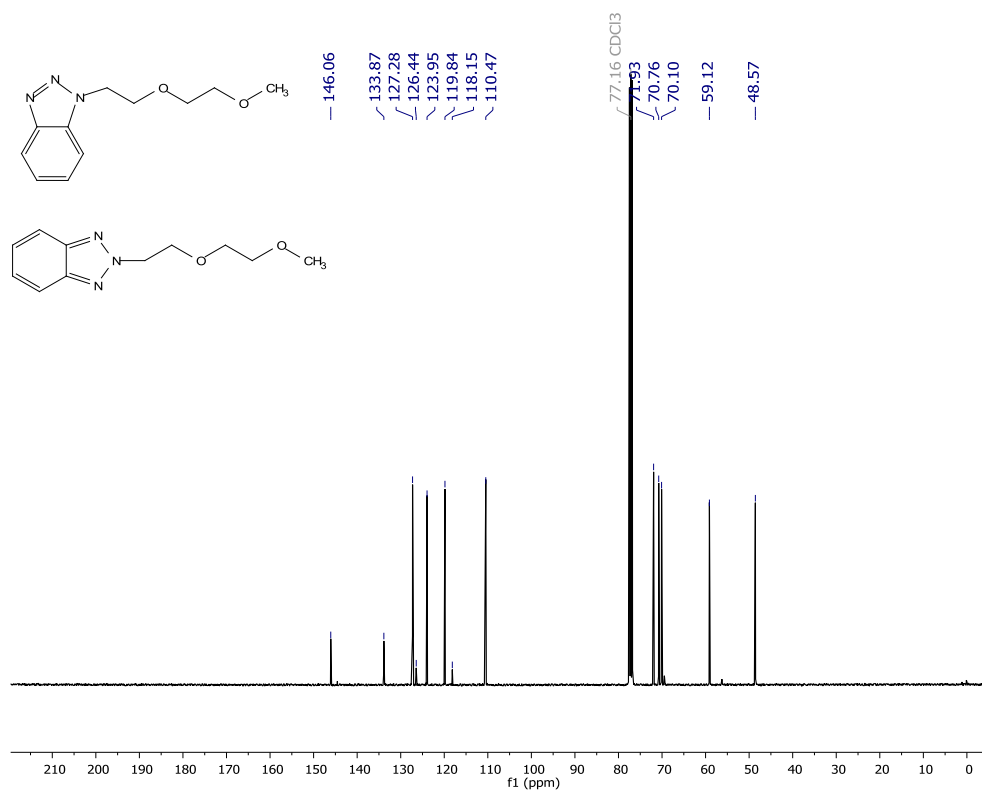
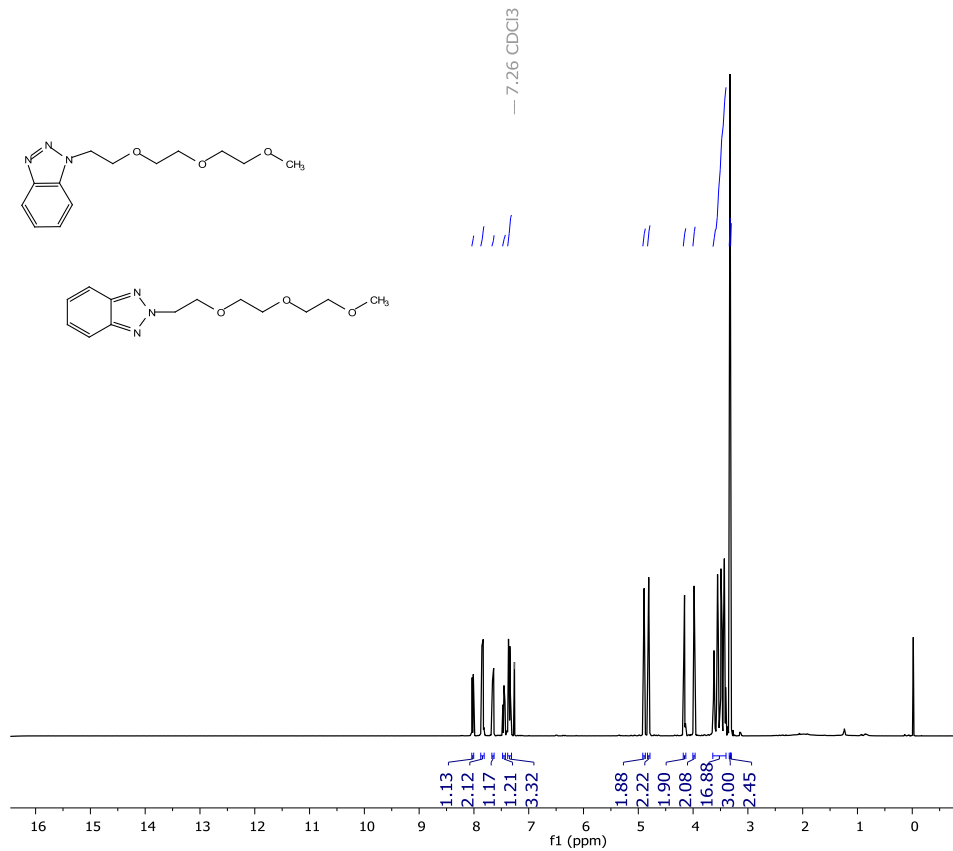


Figura 42. a) Espectro de ¹H RMN b) Espectro de ¹³C RMN da mistura N1(14)>N2(15)



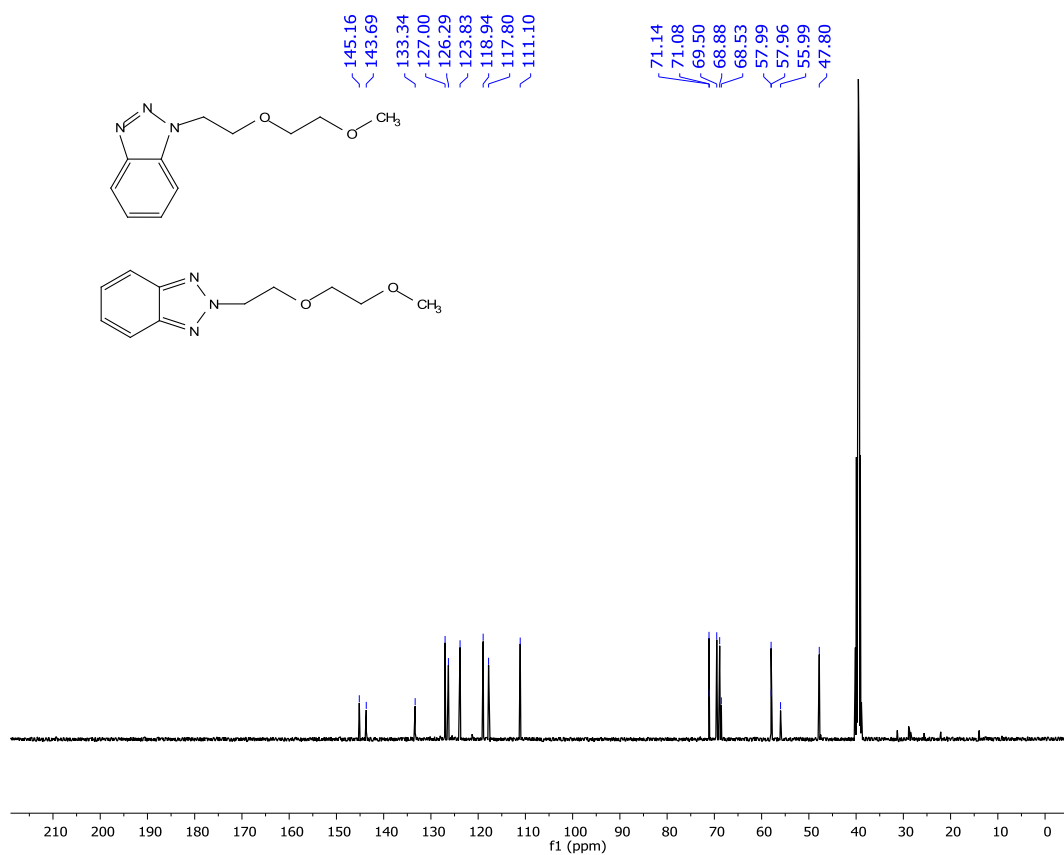
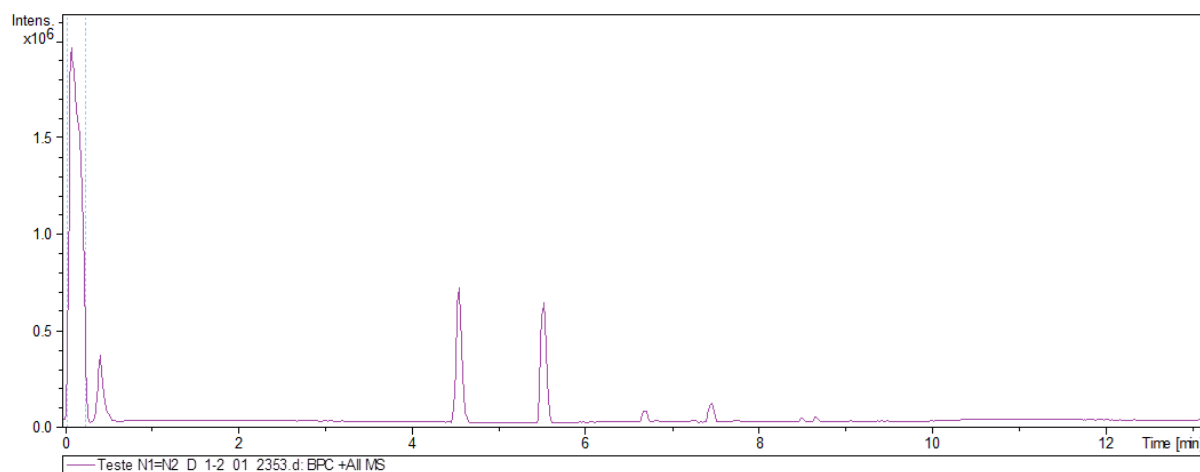


Figura 43. a) Espectro de ^1H RMN b) Espectro de ^{13}C RMN da mistura N1(14)=N2(15)



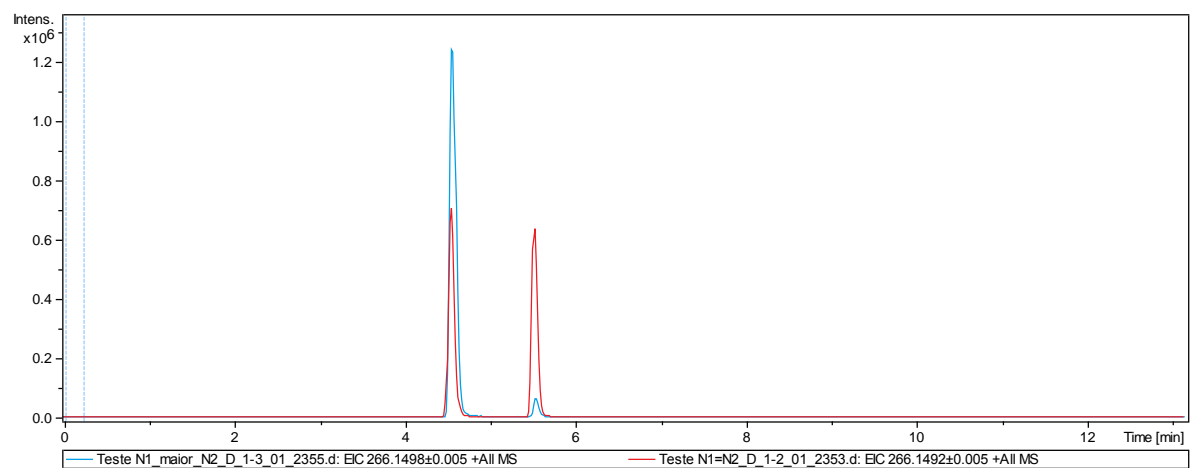
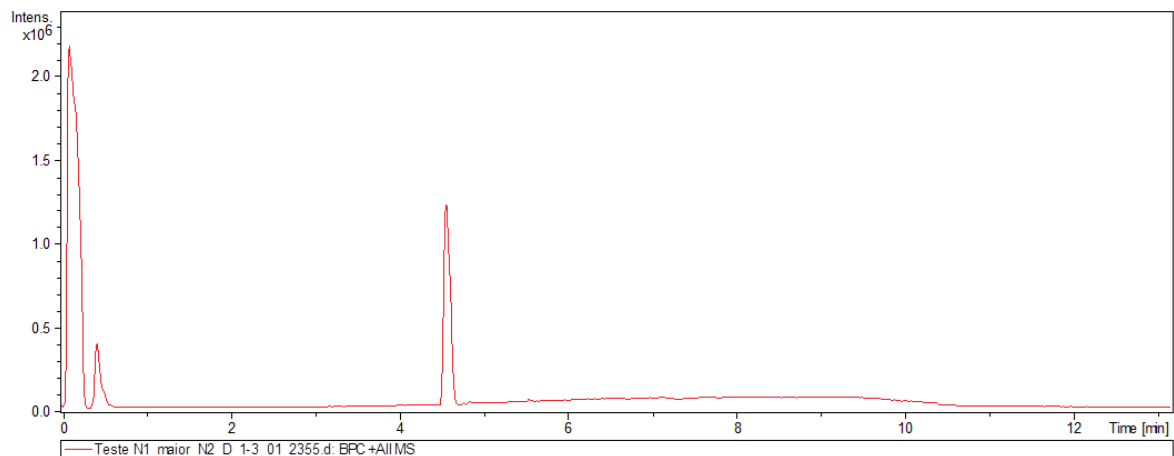


Figura 44. a) Cromatograma gerado na análise da mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1=N2 b) Cromatograma gerado na análise da mistura N1>N2 c) Sobreposição dos cromatogramas.

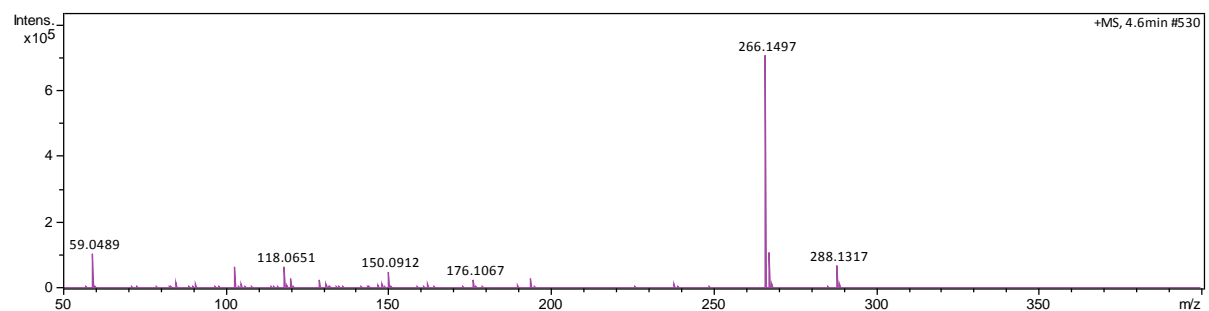


Figura 45. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1=N2, íon molecular referente ao isômero N2.

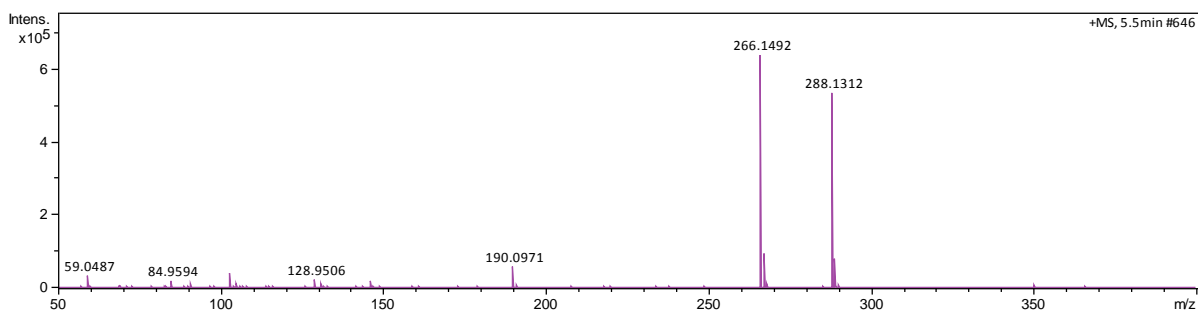


Figura 46. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1=N2, íon molecular referente ao isômero N1.

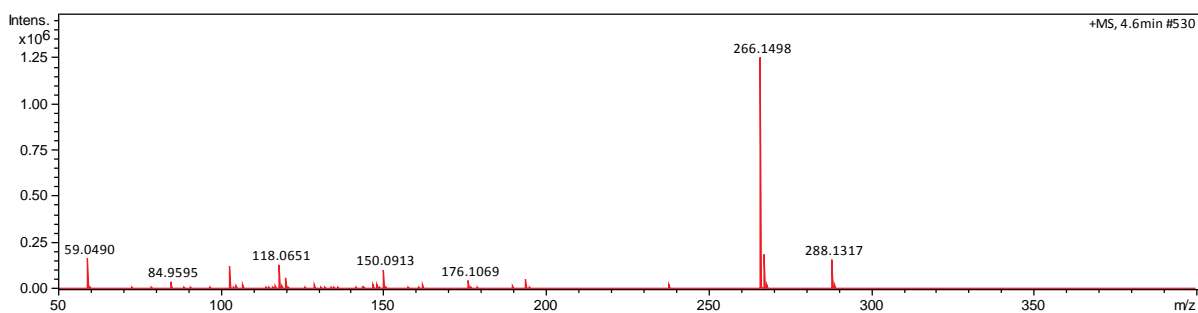


Figura 47. Espectro de massas para a mistura Trietilmonometil éter 1 e 2-Benzotriazol N1>N2, íon molecular referente ao isômero N1.