

Willian Demos

**EFEITO DE AGREGADOS SUPRAMOLECULARES DE BROMETO DE
CETILTRIMETILAMÔNIO, POLIÁCIDO ACRÍLICO E ALQUIL
IMIDAZOL NA HIDRÓLISE DE TRIÉSTERES DE FOSFATO**

Florianópolis
2017

Willian Demos

**EFEITO DE AGREGADOS SUPRAMOLECULARES DE BROMETO DE
CETILTRIMETILAMÔNIO, POLIÁCIDO ACRÍLICO E ALQUIL
IMIDAZOL NA HIDRÓLISE DE TRIÉSTERES DE FOSFATO**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção
do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Faruk José Nome
Aguilera.

Co-orientadora: Dra. Adriana
Passarella Gerola

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Demos, Willian
EFEITO DE AGREGADOS SUPRAMOLECULARES DE BROMETO
DE CETILTRIMETILAMÔNIO, POLIÁCIDO ACRÍLICO E ALQUIL
IMIDAZOL NA HIDRÓLISE DE TRIÉSTERES DE FOSFATO /
Willian Demos ; orientador, Faruk Nome,
coorientadora, Adriana Passarella Gerola, 2017.
77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química. 3. Agregados
Supramoleculares. 4. Micelas. 5. Nanoreatores. I.
Nome, Faruk . II. Passarella Gerola, Adriana . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Willian Demos

**EFEITO DE AGREGADOS SUPRAMOLECULARES DE BROMETO DE
CETILTRIMETILAMÔNIO, POLIÁCIDO ACRÍLICO E ALQUIL
IMIDAZOL NA HIDRÓLISE DE TRIÉSTERES DE FOSFATO**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovado em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Química.

Florianópolis, XX de agosto de 2017.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca examinadora:

Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador

Dra. Adriana Passarella Gerola
Co-orientadora

Prof. Dr. Ricardo Affeldt
UFSC

Prof. Dra. Michelle Medeiros
(UNISUL)

**Aos meus pais,
Benta e Fermínio e à minha
irmã, Maria Alice.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meus pais, Benta e Ferminio pela oportunidade ao estudo e por me conferirem coragem e confiança para seguir em frente no curso de mestrado.

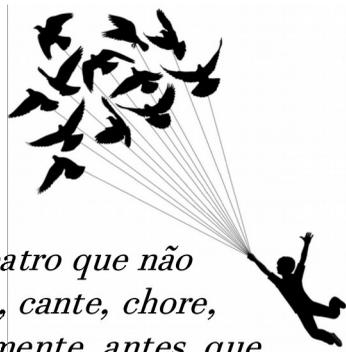
Gostaria de agradecer, também, ao Professor Faruk Nome pela orientação, incentivo a pesquisa e sabedoria transmitida durante todos esses anos que estive no grupo LACFI.

Gostaria de agradecer também aos meus colegas do laboratório 312 e 203 que estavam sempre presentes para me auxiliar e descontrair nas horas vagas. Agradecendo em especial a Adriana Passarela Gerola que me auxiliou ativamente na realização deste trabalho e também ao Luigi Arruda Nardino, que me auxiliou na realização de experimentos para finalização do trabalho.

Agradeço ao meu namorado Nycollas Padilha pelo seu apoio e companheirismo nessa etapa importante de minha vida.

Também agradeço aos meus amigos da UFSC que nunca me deixaram desistir quando desafios surgiram e que de alguma forma se tornaram a família que escolhi: Catiunaiara Bittencourt, Edson R. Santana, João Paulo Winiarski, Juana Goulart Stollmaier, Marília Reginato, Paola Zimmermann Crocomo e Thuany Ferreira.

E por fim, porém não menos importante, gostaria de agradecer ao apoio financeiro concedido pela Capes, CNPq, FAPESC e Universidade Federal de Santa Catarina.



“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.”

RESUMO

Neste trabalho investigaram-se as propriedades físico-químicas de agregados supramoleculares e também seus efeitos catalíticos em reações de desfosforilação. Os componentes utilizados foram o brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**), poliácido acrílico (**PAA**) e alquilimidazol (**ImR**). A formação dos agregados foi avaliada a partir das propriedades físico-químicas: concentração agregacional crítica (**CAC**), concentração micelar crítica (**CMC**), tamanho dos agregados, polaridade e potencial zeta. Os valores obtidos de **CMC** e **CAC** mostraram que o **ImR** não interfere significativamente no valor da **CMC** do **CTAB**, entretanto favorece o processo de agregação entre **CTAB** e **PAA**. Os agregados supramoleculares de **PAA/CTAB/ImR** apresentaram tamanho médio de aproximadamente 100 nm e potencial zeta negativo ($< - 50$ mV), o que lhes confere alta estabilidade. Para avaliar a influência sobre as reações de desfosforilação os efeitos de pH, variação da concentração do **CTAB** e variação da razão entre **CTAB** e **ImR**, foram estudados.

As constantes de velocidade obtidas foram significativamente elevadas, sugerindo um aumento catalítico de $1,1 \times 10^7$ vezes para a reação de hidrólise do **DEDNPP** com o agregado **CTAB/PAA/ImR** quando comparado com a sua hidrólise em água.

Palavras-chave: micelas, nanoreatores, ésteres de fosfato, reações de desfosforilação

ABSTRACT

In this work we investigated the physicochemicals properties of supramolecular aggregates and its catalytic effect in dephosphorilation reactions. The components used were **CTAB**, **PAA** and alkyl imidazole (**ImR**). From the formation of aggregates the physicochemicals properties evaluated were: critical egrgation concentration (**CAC**), critical micellar concentration (**CMC**), aggregates size, polarity and zeta potential.

The **CMC** and **CAC** values showed that **ImR** does not interfere significantly in the **CMC** of **CTAB** value, however favors the aggregation process between **CTAB** and **PAA**. The supramolecular aggregates of **CTAB/PAA/ImR** showed a medium size of, approximately, 100 nm and a negative zeta potential ($< -50\text{mV}$), what confers high stability. To evaluate the influence on the dephosphorilation reactions the effect of pH, **CTAB** concentration variation and the ratio between **CTAB** and **ImR** variation, were studied. The obtained velocity constants were significantly elevated, suggesting a catalytic increase of $1,1 \times 10^7$ times for the hydrolysis reaction of the **DEDNPP** with the aggregate **CTAB/PAA/ImR** when compared to its hydrolysis in water

Keywords: micelles, nanoreatores, phosphate esters, dephosphorylation reactions

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS **(em ordem alfabética)**

ATP – Trifosfato de Adenosina
BIS-TRIS – Bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroximetil)metano
BDNPP - bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato
CAC – Concentração agregacional crítica
CMC – Concentração micelar crítica
CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio
DEDNPP – dietil-2,4-dinitrofenil fosfato
D_h – Diâmetro hidrodinâmico
DLS – Espalhamento dinâmico de luz
ImR – 1-tetradecil-1H-imidazol
MeIm – Metil Imidazol
INCT-Catálise – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Catálise em sistemas moleculares e nanoestruturados
k_M – Constante de velocidade na pseudofase micelar
k_{obs} – Constante de velocidade observada
K_s – Constante de ligação do substrato ao sistema micelar
k_w – Constante de velocidade na pseudofase aquosa
LaCFI – Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais
Nag – Número de Agregação
mV – milivolts
PAA – Ácido poliacrílico
PAIM – Derivado do poliácido acrílico com grupos imidazóis ligados à cadeia polimérica
Py – Pireno
RMN – Ressonância magnética nuclear
S – Substrato
S_M – Substrato na pseudofase micelar
S_w – Substrato na pseudofase aquosa
TMS - Tetrametilsilano
TRIS – Tris(hidroximetil)aminometano
UV-Vis – Região do espectro eletromagnético compreendida desde o ultravioleta até o visível
δ – Deslocamento químico
ζ – Potencial zeta
λ – Comprimento de onda de máxima intensidade
μL – microlitros

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema representativo de uma molécula de surfactante.....	29
Figura 2: Representação do processo de solvatação da molécula de tensoativo em meio aquoso.....	31
Figura 3: Variação de algumas propriedades da solução em função da concentração de surfactante: 1) Detergência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC.....	33
Figura 4: Representação dos tipos de micelas existente. Em (a) agregado conhecido como micela normal, formado em meio aquoso. Em (b) agregado conhecido como micela reversa formado em solventes orgânicos.....	35
Figura 5: Representação esquemática do modelo de uma micela esférica iônica proposto por Hartley e reforçado por Stgter e Gruen.....	35
Figura 6: Representação esquemática da dependência da tensão superficial da concentração de surfactante para uma solução de surfactante e uma mistura de surfactante - polímero.....	37
Figura 7: Representação da interação entre surfactante e polímero segundo o modelo "pearl-necklace".....	38
Figura 8: Estrutura do Trifosfato de Adenosina - ATP.....	39
Figura 9: Tipos de ésteres de fosfato, a partir da substituição do ácido fosfórico.....	40
Figura 10: Esquema representativo de catálise do tipo ácida geral e específica.....	42

Figura 11: Esquema representativo de catálise do tipo básica geral e específica.....	43
Figura 12: Exemplificação de uma catálise do tipo nucleofílica.....	44
Figura 13: Representação esquemática do modelo cinético de pseudofases.....	45
Figura 14: Representação da molécula de imidazol, bem como a representação dos seus orbitais.....	46
Figura 15: Esquema representativo para os diferentes caminhos reacionais do imidazol.....	47
Figura 16: Modelo proposto por Gerola e colaboradores para a formação do complexo entre PAIM e CTAB e seu ataque sobre o triéster DEDNPP	48
Figura 17: Modelo proposto por Liz e colaboradores para inserção do dinitrofenisfosfato (DNPP) na cavidade do pilar[5]areno.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 18: Esquema de síntese para a preparação do 1-tetradecil-1H-imidazol.....	51
Figura 19: Estrutura do ImR com as atribuições numéricas para caracterização por ¹ H RMN.....	54
Figura 20: Condutância específica (κ) para o CTAB na presença de ImR : $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (●), $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▲), $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▼) e na ausência de ImR (■), em pH 6,0 e 25,0 °C.....	56
Figura 21: Condutância específica (κ) para a complexação CTAB e PAA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na ausência de ImR em pH 6,0 e 25,0 °C.....	58
Figura 22: Razão entre intensidade I_I/I_{III} para o pireno, versus percentual de etanol em misturas de etanol/água ($\lambda_{exc} = 334 \text{ nm}$). $[\text{Pireno}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$	59

Figura 23: Espectro de emissão de fluorescência do Pireno (5×10^{-7} mol.L ⁻¹) em diferentes concentrações de PAA , em pH 6,0 e 25,0 °C.....	60
Figura 24: Espectro de emissão de fluorescência do Pireno para o processo de agregação PAA/CTAB , em diferentes concentrações de CTAB . [PAA]= 1×10^{-4} mol.L ⁻¹ [Pireno]= 5×10^{-7} mol.L ⁻¹ , pH= 6,0 e T= 25,0 °C.....	62
Figura 25: Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de CTAB/PAA/ImR em pH 6,0 e 25,0°C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , [ImR]= $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	64
Figura 26: Potencial ζ para o sistema CTAB/PAA/ImR em pH 6,0 e 25,0°C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹ , [ImR]= $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	65
Figura 27: Espectros sucessivos de UV-Vis para a reação de desfosforilação do DEDNPP em pH 6,0 a 25,0°C.....	65
Figura 28: Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da concentração de surfactante na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L ⁻¹), para a reação do DEDNPP com: C₁₆TAB (●) C₁₄TAB (●) C₁₂TAB (●).....	66
Figura 29: Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da: concentração de CTAB (●); CTAB na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L ⁻¹) (■) e CTAB na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L ⁻¹) e ImR ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) (▲), para a reação de desfosforilação do DEDNPP	68
Figura 30: Perfil de pH obtido para a reação de desfosforilação do DEDNPP em água (♦), na presença de: CTAB ($7,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) (■), ImR ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) (▼), Me-Im ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) (◄) CTAB ($7,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L ⁻¹) (▲) e CTAB ($7,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L ⁻¹) e ImR ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹) (►), para a reação de desfosforilação do DEDNPP	70

Figura 31: Constante de velocidade (k_{obs}) em função da concentração de CTAB em diferentes proporções CTAB/ImR: (■) 2:1; (▲)10:1; para a reação de hidrólise do DEDNPP, na ausência de PAA.....72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação e exemplos de surfactantes.....	30
Tabela 2: Tipos de agregados dependentes da estrutura de surfactante.	34
Tabela 3: Deslocamentos químicos para o alquil imidazol sintetizado.	55
Tabela 4: Valores de CMC para o CTAB em diferentes concentrações de ImR , em pH 6,0 e 25,0 °C.....	57
Tabela 5: Valores de CAC e CMC para agregados PAA/CTAB , em diferentes concentrações de ImR , em pH 6,0.....	58
Tabela 6: Valores da constante de ligação (K) para PAA/CTAB	63
Tabela 7: Constantes de velocidade para reação de desfosforilação do DEDNPP em água, Me-Im , CTAB/PAA e CTAB/PAA/ImR	70

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	29
1.1.	SURFACTANTES.....	29
1.1.1.	<i>Agregação em meio aquoso.....</i>	<i>31</i>
1.1.2.	<i>Estrutura, tamanho, forma e número de agregação.....</i>	<i>33</i>
1.2.	INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTES.	36
1.2.1.	<i>Estrutura dos agregados Surfactante-Polímero.....</i>	<i>38</i>
1.3.	QUÍMICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO.....	39
1.1.	CATÁLISE.....	41
1.4.1.	<i>Catálise ácida e básica.....</i>	<i>41</i>
1.4.2.	<i>Catálise nucleofílica.....</i>	<i>44</i>
1.4.3.	<i>Catálise Micelar.....</i>	<i>45</i>
1.4.4.	<i>Imidazol como catalizador biológico.....</i>	<i>46</i>
1.4.1.	<i>Agregados Supramoleculares como catalizadores.....</i>	<i>47</i>
2.	OBJETIVOS.....	50
2.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	50
2.2.	ESTRATÉGIAS DE TRABALHO.....	50
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1.	REAGENTES.....	51
3.2.	METODOLOGIA.....	51
3.2.1.	<i>Síntese do 1-tetradecil-1H-imidazol.....</i>	<i>51</i>
3.2.2.	<i>Medidas de condutividade.....</i>	<i>52</i>
3.2.3.	<i>Titulação potenciométrica.....</i>	<i>52</i>
3.2.4.	<i>Micropolaridade local de sistemas coloidais: Escala Pireno de polaridade.....</i>	<i>53</i>

3.2.5.	<i>Determinação do tamanho dos agregados e do Potencial Zeta.....</i>	<i>53</i>
3.2.6.	<i>Cinéticas de desfosforilação do DEDNPP.....</i>	<i>53</i>
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1.	SÍNTESE DO 1-TETRADECIL-1H-IMIDAZOL.....	54
4.2.	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	55
4.2.1.	<i>Concentração Micelar Crítica do CTAB – efeito do ImR.....</i>	<i>55</i>
4.3.	MICROPOLARIDADE POR FLUORESCÊNCIA.....	59
4.4.	TAMANHO DOS AGREGADOS E POTENCIAL ZETA.....	63
4.5.	ESTUDOS CINÉTICOS.....	65
4.5.1.	<i>Efeito do tamanho da cadeia alquílica do surfactante.....</i>	<i>66</i>
4.5.2.	<i>Efeito Catalítico do complexo PAA/CTABr na presença de ImR....</i>	<i>67</i>
4.4.4.	<i>Efeito Catalítico de Micelas Mistas CTABr/ImR.....</i>	<i>71</i>
5.	CONCLUSÕES.....	73
6.	REFERÊNCIAS.....	74
7.	ANEXOS.....	80

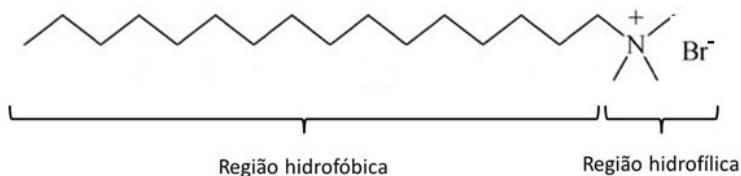
1. INTRODUÇÃO

1.1. SURFACTANTES

A palavra surfactante deriva da expressão “*surface active agent*”, que significa agente de atividade superficial. Os surfactantes são compostos com a capacidade de alterar propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. (BARROS; MARÓSTICA; et al., 2007)

Os surfactantes, que também recebem a denominação de tensoativos, apresentam uma alta versatilidade em relação à suas aplicações, uma vez que são utilizados na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos e até mesmo de lavanderia, entre outras. (SCHARAMM, 2000; KANICKY, 2001; NITSCHKE, PASTORE, 2002; MYERS, 2006. TADROS, 2008). Tal versatilidade só é possível por apresentarem uma estrutura anfifílica, que consiste em uma região polar (hidrofílica) e uma parte apolar (hidrofóbica), como exemplificado na **Figura 1**. (ARAUJO, 2009).

Figura 1: Esquema representativo de uma molécula de surfactante.

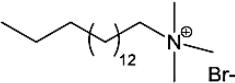
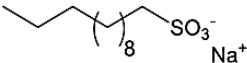
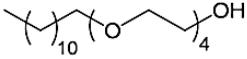
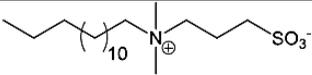


A região hidrofóbica de um surfactante é formada, geralmente, por uma cadeia alquílica que pode apresentar diferentes tipos de insaturações, comprimentos ou até mesmo mais de uma cadeia carbônica. Já a parte hidrofílica é comumente formada por grupos polares que podem apresentar cargas ou não, sendo a classificação dos tipos de surfactantes dependente do tipo de grupo presente nesta região. (FENDLER, 1975; BUNTON, SAVELLI, 1986; FENDLER 1970; FENDLER, 1982). Na **Tabela 1** são mostrados os tipos de surfactantes existentes de acordo com o grupo presente em sua parte hidrofílica.

Surfactantes do tipo aniônicos possuem uma aplicação elevada pela indústria em geral, visto que são encontrados em produtos como sabonetes, sabões, detergentes e xampus, sendo os mais comuns àqueles

que possuem carboxilatos, fosfatos e sulfonatos em seu grupo polar. Os surfactantes do tipo catiônicos possuem aplicação como anticorrosivos, aditivos de lubrificantes, amaciantes, entre outros e sua carga positiva, provém, geralmente, da presença de um átomo de nitrogênio quaternário em sua parte polar, bem como anéis contendo nitrogênio, como imidazol, piridina, pirrolidina, entre outros.

Tabela 1: Classificação e exemplos de surfactantes

Classificação	Surfactante
Catiônico	 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)
Aniônico	 Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Neutro	 Éter dodecil-(4)-polioxietilênico (Brij-30)
Dipolar iônico	 N-tetradecil-N,N-dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14)

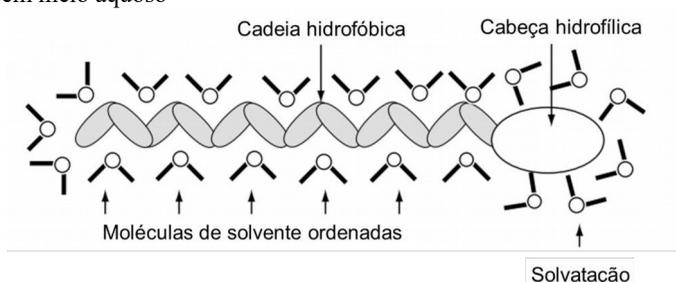
Para os surfactantes não iônicos sua parte hidrofílica mais comum é composta por cadeias polioxietilênicas (NALECZ-JAWECKI et al., 2003; HRENOVIC, IVANKOVIC, 2007; MEHTA, 2010; TADROS, 2014) e apresentam, também, uma elevada resistência a eletrólitos e águas duras, além disso, possuem bom desempenho numa larga faixa de pH, isto é, podem ser utilizados tanto em meio ácido quanto em alcalino. Por fim, porém não menos importante, os dipolares iônicos, conhecidos também como zwitteriônicos, apresentam um grupo catiônico e um aniônico em sua parte polar, sendo estes dois grupos

separados por poucos grupos metílenos. Dependendo do pH do meio esses surfactantes podem apresentar um caráter catiônico ou aniônico: em pH alcalino podem ter caráter aniônico e em pH ácido catiônico (AMARAL, 2007). São bastante utilizados em formulações farmacêuticas e cosméticas, além de serem utilizados em amaciantes, bactericidas e outros, devido a sua baixa irritabilidade (SALAGER, 2002), porém apresentam uma baixa taxa de utilização por causa de seu elevado custo de produção (MEHTA, 2010; DALTIM, 2012; TADROS, 2014).

1.1.1. Agregação em meio aquoso

Quando uma molécula de surfactante é dissolvida em meio aquoso a presença do grupo hidrofóbico faz com que a molécula do solvente sofra uma distorção, sendo em sistemas aquosos tal distorção referente à ordenação das moléculas de água ao redor da cadeia hidrofóbica (“hidratação hidrofóbica”), causando um aumento na energia livre do sistema (**Figura 2**) (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991).

Figura 2: Representação do processo de solvatação da molécula de tensoativo em meio aquoso



Fonte: MYERS, 1999.

Por sua vez, para que ocorra uma diminuição da energia livre do sistema os monômeros tendem a se adsorver na interface (líquido – líquido, líquido-vapor ou líquido-sólido), de modo que a energia livre do sistema diminua. Tal diminuição provém do ganho em entropia devido a substituição de moléculas de água por moléculas de tensoativos na interface, devido a liberação da água de hidratação ou até mesmo devido

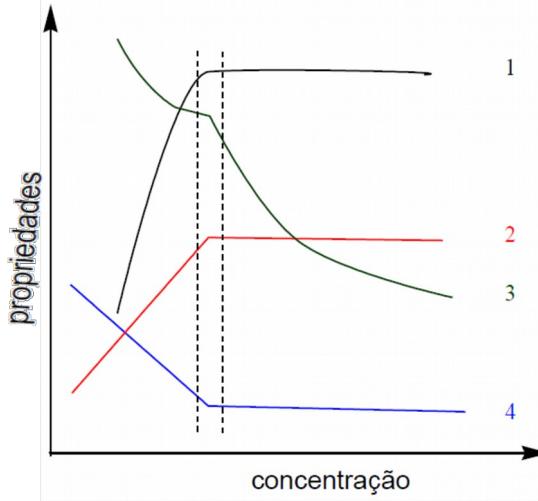
à formação de agregados no meio, que será discutido posteriormente (MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN, KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991).

Surfactantes ao serem dissolvidos em meio polar ou apolar, em baixas concentrações, possuem comportamento de eletrólitos fortes (FENDLER; FENDLER, 1975), porém, a medida que sua concentração é aumentada os monômeros tendem a se associar na forma de dímeros, trímeros, tetrâmeros, entre outros, até atingirem uma determinada concentração, denominada *concentração micelar crítica (CMC)*, em outras palavras, abaixo da **CMC** os monômeros estão organizados na superfície do líquido, em um equilíbrio dinâmico, com aqueles no interior da solução e após a solução sofrer uma saturação de monômeros ocorre a formação dos agregados (FENDLER, 1982; MANIASSO, 2001; TANFORD, 1974).

Algumas propriedades físicas podem ser utilizadas para determinar a **CMC** de soluções de surfactantes, como condutividade elétrica, pH, tensão superficial, viscosidade, pressão osmótica, propriedades óticas, entre outras. A **Figura 3** demonstra a variação de algumas propriedades citadas para a determinação da **CMC**.

Os valores de **CMC** são fortemente influenciados pela natureza da cabeça polar, sendo menores para os zwitteriônicos, quando comparados com os iônicos ou neutros, por não haver repulsão eletrostática entre os grupos polares (EVANS, NINHAM, 1986; EVANS, 1988), bem como o tamanho e estrutura da cauda apolar, quanto menor a cadeia carbônica maiores valores de **CMC** são encontrados. Outros fatores que afetam também a **CMC** são: temperatura, pressão, pH do meio, contra-íons e aditivos presentes no meio (sais, eletrólitos, polímeros, etc.) (BUNTON, SAVELLI, 1986; EVANS, 1986; EVANS, 1988).

Figura 3: Variação de algumas propriedades da solução em função da concentração de surfactante: 1) Detergência; 2) Pressão osmótica; 3) Condutividade equivalente; 4) Tensão superficial. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC.



1.1.2. Estrutura, tamanho, forma e número de agregação

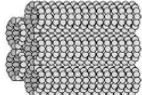
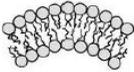
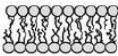
O tipo de agregado a ser formado após se atingir a **CMC** será determinado pela quantidade de monômeros presentes em seu interior, em outras palavras, será determinado pelo número de agregação micelar (***N_{ag}***), sendo este variável em 50 e 200 monômeros. O número de agregação possui dependência em relação à presença de aditivos no meio, natureza e concentração do surfactante, temperatura, etc., e pode ser determinado por técnicas como viscosidade, fluorescência, difração de luz, entre outras. (FENDLER, FENDLER, 1975)

Assim como o tipo de agregado é determinado pelo número de agregação, a estrutura desse agregado é determinada pela relação entre a parte hidrofóbica e parte hidrofílica e um fator de empacotamento **P** que é obtido pela **Equação 1**.

$$P = \frac{v}{la} \quad (1)$$

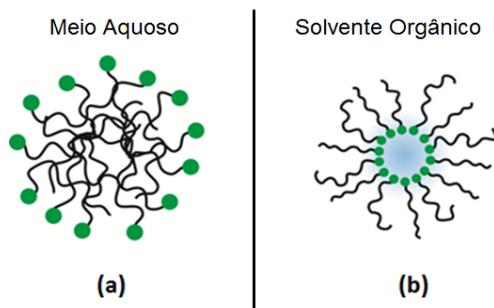
Onde, v , é o volume da parte hidrofóbica, l , é o comprimento da parte hidrofóbica e a , é a área da parte hidrofílica, do surfactante (ROSEN, 2004). Por meio de tal cálculo, vários tipos de agregados são identificados, sendo estes resumidos na **Tabela 2**.

Tabela 2: Tipos de agregados dependentes da estrutura de surfactante

Fator de empacotamento	Estrutura do surfactante	Tipo de agregado	
$P < \frac{1}{3}$		Micelas esféricas	
$\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$		Micelas cilíndricas	
$\frac{1}{2} < P < 1$		Bicamadas flexíveis ou vesículas	
$P \sim 1$		Bicamadas planas	
$P > 1$		Micelas reversas	

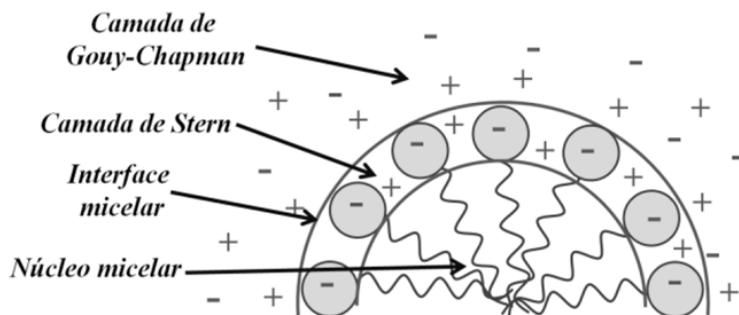
Em meio aquoso, os surfactantes tendem a formar agregados não covalentes, de forma espontânea, conhecidos como micelas normais, devido às forças hidrofóbicas existentes, que buscam gerar uma diminuição do contato entre a cauda apolar e moléculas de água (TANFORD, 1991). É de grande importância salientar ainda que, em meio não aquoso há formação de micelas conhecidas como micelas reversas que de certa forma possuem as mesmas propriedades de micelas normais. Ambas são representadas na **Figura 4**.

Figura 4: Representação dos tipos de micelas existente. Em (a) agregado conhecido como micela normal, formado em meio aquoso. Em (b) agregado conhecido como micela reversa formado em solventes orgânicos.



Com o passar dos anos muitos modelos para a estrutura micelar surgiram baseados em estudos com RMN, técnicas de raio-x, simulação de dinâmica molecular, entre outras. Atualmente o modelo mais aceito é aquele proposto inicialmente por Hartley, e reforçado por Stigter e Gruen, indicado na **Figura 5** (Kamenka, N.; Chevalier, Y.; Zana, 1995; Corrin, M. L.; Harkins, W. D., 1947)

Figura 5: Representação esquemática do modelo de uma micela esférica iônica proposto por Hartley e reforçado por Stigter e Gruen



Fonte: SOUZA, F. D. Efeito da adição de sais nas propriedades físico-químicas de micelas normais e reversas formadas por surfactantes dipolares iônicos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

Tal modelo demonstra que a forma esférica micelar pode ter um raio médio de 12Å a 30Å, sendo o número médio de agregados de 50 a 200 monômeros. E, a partir desse modelo em três regiões distintas podem ser indicadas:

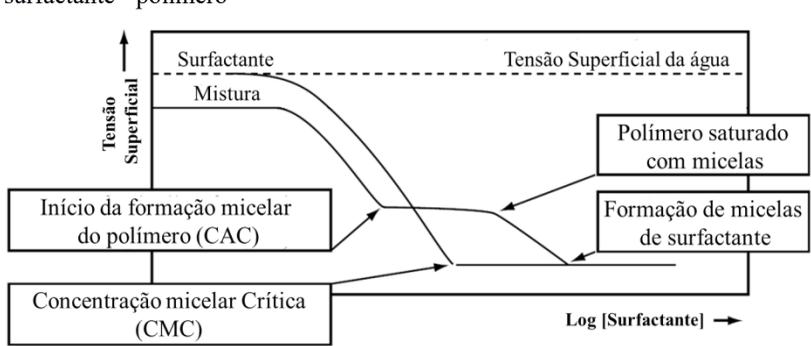
- i) Região hidrofóbica, onde o núcleo da micela se localiza, sendo o diâmetro duas vezes o comprimento da cauda do monômero;
- ii) Camada de Stern, contendo os grupos hidrofílicos, água de hidratação e contra-íons;
- iii) Camada de Gouy-Chapman, que contém íons remanescentes, responsáveis por neutralizar a carga superficial da micela;

1.2. INTERAÇÕES ENTRE POLÍMEROS E SURFACTANTES

A combinação entre polímeros e surfactantes é encontrada em diversos produtos industriais, uma vez que a adição de polímero à uma solução estabilizada com surfactante, permite um aumento nas características específicas de xampus, cremes, loções, etc., uma vez que o polímero acaba agindo como agente de suspensão evitando assim, a sedimentação.

A interação entre surfactantes e polímeros faz com ocorra um aumento da atividade superficial, estabilização de emulsões, etc. (TADROS, 2005). Estudos baseados em medidas de tensão superficial de misturas de surfactantes e polímeros mostraram que além do aparecimento de uma inflexão representando a **CMC** ocorre o aparecimento de uma segunda inflexão que se refere à *concentração crítica de agregação (CAC)* como mostrado na **Figura 6**.

Figura 6: Representação esquemática da dependência da tensão superficial da concentração de surfactante para uma solução de surfactante e uma mistura de surfactante - polímero



Fonte: M.M. Breuer and I.D. Robb, *Chem Ind.*, (1972)

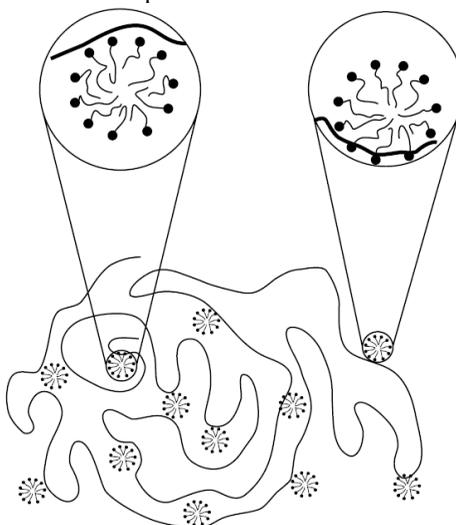
Para baixas concentrações a mistura de surfactante – polímero se comporta de forma análoga à solução de surfactante puro, até atingir a **CAC**, que representa o início da associação dos surfactantes no polímero. Seguindo com o aumento da concentração não há uma variação significativa da tensão superficial até o momento que o polímero fica saturado com surfactantes, determinando o ponto em que a tensão superficial começa a diminuir bruscamente até atingir a **CMC** para a formação de micelas (HOLMBERG, 2002; MALMSTEN, 2002;). Outros estudos complementares, realizados por CABANE e DUPLESSIX, baseados na mesma intenção determinaram que:

- i) **CAC/CMC** são fracamente dependentes da concentração de polímero em amplas faixas;
- ii) **CAC/CMC** são independentes do peso molecular do polímero;
- iii) O platô de ligação entre o polímero e o surfactante aumenta com o aumento da concentração de polímero;
- iv) Surfactantes aniônicos tendem a mostrar uma interação com homopolímeros mais acentuadas enquanto surfactantes catiônicos, tendem a mostrar uma interação menor, porém bastante significativa.

1.1.1. Estrutura dos agregados Surfactante-Polímero

No que diz respeito à estrutura formada por surfactantes e polímeros, o modelo “colar de pérolas”, do inglês “*pearl-necklace*”, em que o surfactante forma agregados micelares discretos ao longo da cadeia polimérica (**Figura 7**), tem recebido uma boa aceitação, para sistemas envolvendo surfactantes iônicos e homopolímeros.

Figura 7: Representação da interação entre surfactante e polímero segundo o modelo "pearl-necklace"



Fonte: HOLMBERG, K. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Copyright, 2002, John Wiley & Sons, Ltd.

Para o modelo “colar de pérolas” as micelas formadas na presença e na ausência de polímero possuem tamanho semelhantes, bem como o número de agregação que é similar ou ligeiramente menor do que aqueles formados na ausência de polímeros. Entretanto, o potencial químico é menor na presença de polímero do que na ausência. (HOLMBERG, et al, 2002; TADROS, 2005)

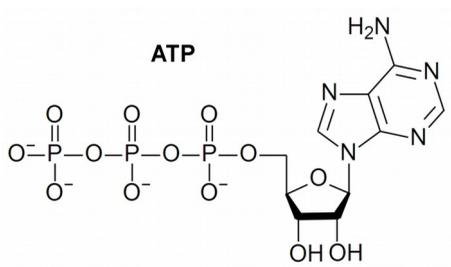
De certa forma, a força motriz que rege a interação surfactante/polímero é a mesma que rege o processo de micelização de

um surfactante puro, isto é, o sistema se organiza da melhor maneira possível a diminuir o contato entre a água e a cadeia carbônica do alquil surfactante dissolvido (TADROS, 2005). Porém essa interação hidrofóbica entre as cadeias alquílicas podem sofrer modificações devido à presença de interações eletrostáticas entre as possíveis cargas presentes nas moléculas de polímero e surfactante. No caso de cargas opostas, a associação surfactante/polímero é forte, porém é necessário levar em consideração as interações repulsivas entre mesmas moléculas de polímero e surfactante.

De maneira geral, surfactantes aniônicos interagem largamente com diferentes polímeros solúveis em água, enquanto surfactantes catiônicos tendem a interagir de maneira mais fraca devido ao alto número de ligações de contra íons. Os não-iônicos, por outro lado, possuem uma pequena tendência a interagir com homopolímeros, uma vez que não há uma estabilização adicional nas micelas. (HOLMBERG, et al, 2002)

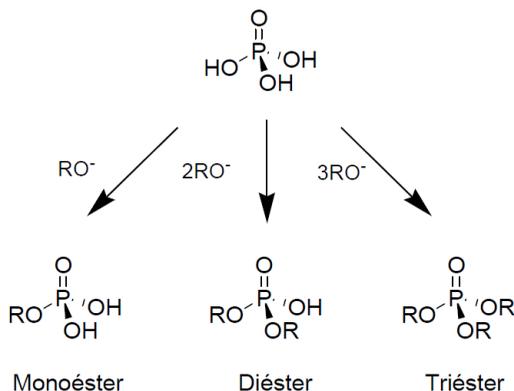
1.1.3. QUÍMICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO

Reações de desfosforilação são de suma importância, uma vez que governam diversos processos biológicos, como o processo de regulação e sinalização da atividade celular (WESTHEIMER, 1992), armazenamento e transmissão de informações genéticas (SAENGER, 1984) e fornecimento de energia através de anidridos fosfóricos (WESTHEIMER, 1987; MACHADO, V.G., NOME, 1999). Um bom exemplo de anidrido fosfórico que pode ser citado é o **ATP (Figura 8)**, cujas reações são o ponto central para o provimento de energia para inúmeros processos biológicos, como movimentos musculares, transmissão de impulsos nervosos, entre outros (MACHADO, NOME, 1999).

Figura 8: Estrutura do Trifosfato de Adenosina - ATP

Como base nisso a química dos ésteres de fosfato se torna interessante uma vez que tais moléculas são as mais envolvidas nessas reações de desfosforilação.

Os ésteres de fosfato são moléculas derivadas do ácido fosfórico (H_3PO_4), possuindo grupos alcóxido ou arilóxido substituindo os grupos hidróxido, sendo classificados de acordo com o número de substituições, conforme **Figura 9** (COLLINS, 2001).

Figura 9: Tipos de ésteres de fosfato, a partir da substituição do ácido fosfórico

Os mono- e diésteres possuem uma ocorrência biológica natural, enquanto os triésteres de fosfato não. E, além de ocorrerem de forma natural, os mono e diésteres apresentam dois hidrogênios ionizáveis, conferindo assim diferentes reatividades às espécies aniônicas, logo tal ionização favorece uma repulsão dos nucleófilos, por meio da carga negativa, promovendo uma resistência contra a hidrólise (WESTHEIMER, 1992).

Estes compostos estão largamente presentes na natureza e tornam-se essenciais em processos biológicos. Os diésteres, por exemplo, estão presentes nas estruturas do DNA e RNA, os quais são responsáveis pelo transporte e armazenamento de material genético, enquanto que os monoésteres estão presentes em reações de sinalização celular (SAEGER, 1984; DUGAS, 1996). Além disso, os triésteres de fosfato apresentam grande aplicação no âmbito industrial, como retardadores de chamas, pesticidas, armas químicas utilizadas na guerra, entres outras (DUGAS, 1996).

A alta estabilidade atribuída aos ésteres de fosfato deve-se a alta estabilidade das ligações C-O-P, que permite que estes compostos apresentem certa resistência à degradação pela ação do ar, água e outros agentes. Um exemplo para isso é o tempo que um diéster de fosfato, encontrado em estruturas de DNA e RNA, leva para ser totalmente hidrolisado espontaneamente, cujo tempo de meia vida se estima para aproximadamente 13 milhões de anos (LIU, et al, 1996).

Porém, esta alta estabilidade, foi o fator determinante para o uso dos ésteres de fosfato em inseticidas, pesticidas e armas químicas, tornando-os resistentes as intempéries do tempo, de modo que possibilitasse o alcance dos seus objetivos. Entretanto, tais agentes acabam se acumulando, de alguma forma, nos tecidos podendo causar danos aos seres vivos. A ação desses agentes se dá por meio da inibição de diversas enzimas, tendo foco na acetilcolinesterase, que é fundamental no controle de transmissão de impulsos nervosos, logo sua inibição acaba gerando um colapso no sistema nervoso central, levando a convulsões, perda da coordenação muscular e até mesmo à morte. (YANG, et al, 1992; DELFINO et al, 2009).

Com base nisso, e no último estudo realizado pela Associação Brasileira de Saúde Coletiva (Abrasco) que indica que o Brasil consome em média 7 litros de agrotóxicos a cada ano (ABRSCO, 2017) é necessário a busca de técnicas para hidrólise rápida destes compostos para a eliminação de resíduos de armas químicas, ou quaisquer outras substâncias que contenham resíduos de ésteres de fosfato no meio.

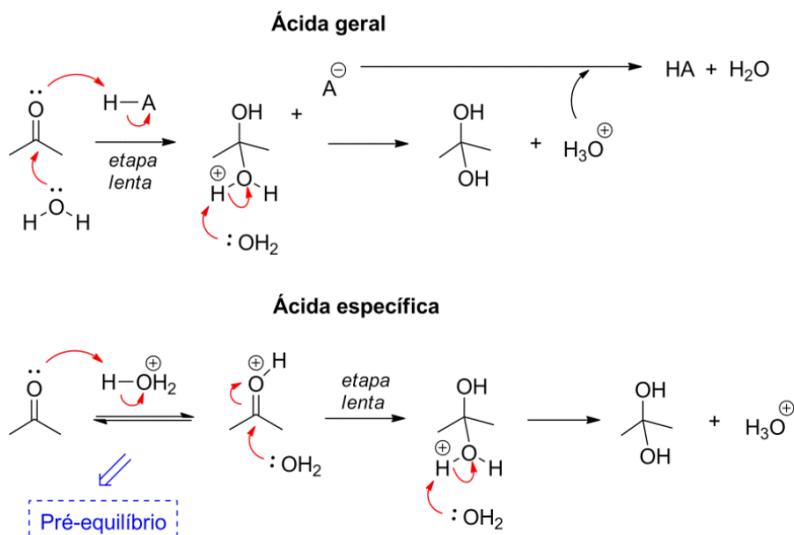
1.1. CATÁLISE

1.4.1. Catálise ácida e básica

Catálises do tipo ácida e básica podem aumentar significativamente as reações de desfosforilação (NELSON, 2004) podendo ambas ocorrer de forma geral ou específica.

Na **Figura 10** é apresentado um esquema representativo para a catálise ácida geral e específica. A catálise ácida ocorre por meio da transferência de um próton, de uma espécie ácida para o grupo de saída, tornando-o um ótimo grupo abandonador. O que difere a catálise ácida geral da específica é a etapa determinante, uma vez que na primeira a etapa determinante é diretamente dependente da força do ácido, enquanto que a segunda não sofre dependência da força do ácido, visto que a transferência do próton ocorre em um pré equilíbrio antes da etapa determinante (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

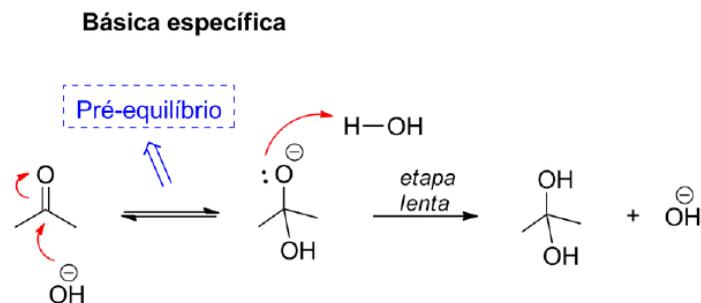
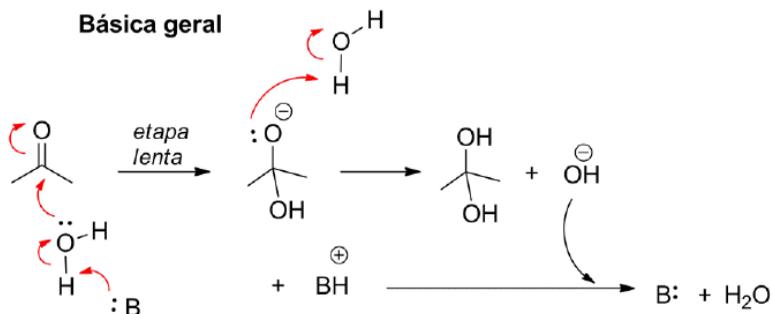
Figura 10: Esquema representativo de catálise do tipo ácida geral e específica



De forma análoga, a catálise básica possui a mesma classificação da catálise ácida. Um esquema representando esta é apresentado na **Figura 11**. Para a catálise básica a desprotonação do substrato ocorre na etapa determinante enquanto que para a básica específica a etapa determinante ocorre após a desprotonação do substrato (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

A catálise do tipo básica geral pode ocorrer em reações intermoleculares (reação entre grupos funcionais de moléculas diferentes) como é observado em reações de desfosforilação de di- e triéteres de fosfato. (KIRBY, YOUNAS, 1970; KHAN, KIRBY, 1970).

Figura 11: Esquema representativo de catálise do tipo básica geral e específica



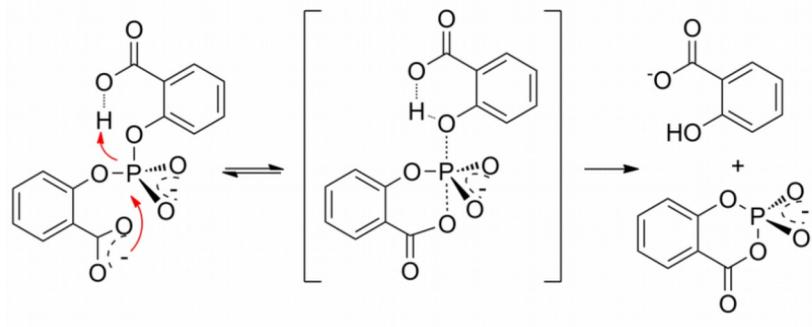
Um exemplo bastante comum, é a reação de desfosforilação do diéster bis-(2,4-dinitrofenil) fosfato (**BDNPP**), onde valores negativos de entropia e significativos valores de efeitos isotópicos indicam uma reação assistida por uma molécula de água, o que é esperado para reações em que o grupo de saída é mais básico que a base utilizada (KIRBY, YOUNAS, 1970). Além disso, a catálise básica geral da mesma forma que a ácida geral possui exemplos eloquentes para reações do tipo intramoleculares (KIRBY, 1997) (reação em que grupos reativos estão na mesma molécula), onde o efeito da transferência do próton se apresenta mais viabilizado, como por exemplo, no bis-2-carboxifenil

fosfato (KIRBY, ABELL, 1983) e derivados de 8-dimetilamino-naftil-1-fosfato (KIRBY, et al, 2006).

1.4.2. Catálise nucleofílica

Na catálise nucleofílica uma espécie com alto poder nucleofílico (maior que o da água ou íon hidróxido) ataca o substrato, provocando a formação de um intermediário, que é hidrolisado em seguida em uma velocidade maior que aquela do reagente de partida (**Figura 12**). Exemplos clássicos de catálises nucleofílicas em ésteres de fosfato são caracterizados como reações do tipo intramoleculares com o grupo carboxilato, que aumentam significativamente a velocidade da reação quando comparada com uma reação de um éster de fosfato, sem carboxilato, em mesmas condições. (ABELL; KIRBY 1983)

Figura 12: Exemplificação de uma catálise do tipo nucleofílica



De maneira geral não é simples identificar se o mecanismo reacional é via catálise básica ou nucleofílica, já que ambos são cineticamente equivalentes. Sendo assim, para identificação é de suma importância à realização de estratégias como efeito isotópico, identificação de intermediários e até mesmo análise do gráfico de Brønsted para identificar a tipologia mecanísticas exata. (MASKILL, 1999). Porém, é necessário saber que a não identificação de um intermediário não exclui a possibilidade de um mecanismo nucleofílico,

já que determinados intermediários são extremamente instáveis, impossibilitando sua identificação. Sendo assim, a identificação de possíveis intermediários, bem como sua captura são de suma importância para identificação do mecanismo reacional (MEDEIROS, 2013)

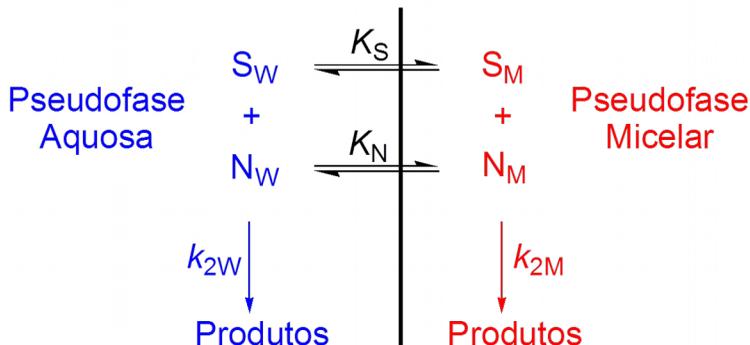
1.4.3. Catálise Micelar

Devido à sua alta organização, os sistemas micelares atuam como micro-reatores, promovendo assim um aumento significativo da velocidade reacional (FARIA; et al, 2008). Isso por que, as micelas promovem uma aproximação mais eficaz dos reagentes, por meio da atração destes para a cavidade micelar através de forças hidrofóbicas e eletrostáticas, tornando a reação mais eficiente. (FARIA; et al, 2008; EL SEOUD; et al, 2001).

Dados experimentais demonstram que o aumento da velocidade se torna extremamente significativo, mostrando incrementos de até 50 vezes nas constantes de velocidade, o que é bastante interessante por se tornar apenas de uma interação eletrostática entre as micelas e os reagentes. (BUNTON, 2006)

Dentre os modelos propostos, o modelo de pseudofases e troca iônica (**Figura 13**) descreve de maneira simples e completa as reações de hidrólise alcalina de ésteres de fosfato na presença de micelas catiônicas. (QUINA, CHAIMOVICH, 1979).

Figura 13: Representação esquemática do modelo cinético de pseudofases



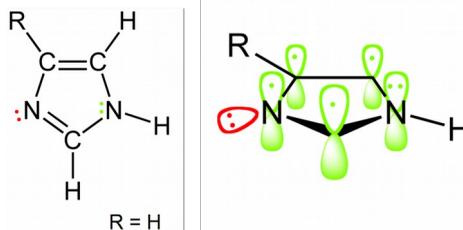
Tal modelo considera uma distinção entre as pseudofases aquosa e micelar onde duas reações distintas são apontadas: **(i)** reação na fase aquosa (k_{2w}); e **(ii)** reação na fase micelar (k_{2m}). Desta forma, o substrato e nucleófilo são incorporados na fase micelar por meio dos equilíbrios K_S e K_N , respectivamente, sendo estas específicas para cada tipo de reação e natureza das micelas (BUNTON, et al, 1991)

1.4.4. Imidazol como catalizador biológico

Devido ao fato de os mono- e diésteres de fosfato possuírem uma alta estabilidade (como indicado no item 1.3), para que reações de desfosforilação ocorram em meio biológico é necessário a presença de um catalisador, sendo o imidazol o mais conhecido entre vários outros catalisadores.

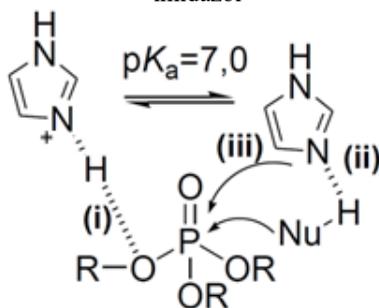
O imidazol (**Figura 14**) é uma amina heterocíclica, possuindo dois átomos de nitrogênio, sendo um possuinte de um par de elétrons que não participa do sistema aromático, podendo então, ser protonado em um equilíbrio com um pK_a próximo a 7,0.

Figura 14: Representação da molécula de imidazol, bem como a representação dos seus orbitais



Por possuir um pK_a próximo a 7,0, em pHs perto da neutralidade, o imidazol pode ser encontrado tanto na forma neutra quanto na forma protonada, logo pode reagir por diferentes caminhos, em uma reação de desfosforilação. A **Figura 15** apresenta as diferentes formas reativas do imidazol: **(i)** catalisador ácido geral, na forma protonada, **(ii)** catalisador básico geral e **(iii)** catalisador nucleofílico, ambos na forma neutra.

Figura 15: Esquema representativo para os diferentes caminhos reacionais do imidazol



Na catálise ácida geral, há a transferência de um próton do íon imidazólio para o grupo de saída, tornando este um ótimo grupo abandonador, favorecendo assim sua eliminação e o aumento da velocidade reacional. Na catálise básica geral o imidazol neutro abstrai um hidrogênio do nucleófilo, ativando-o e aumentando seu caráter nucleofílico. Por fim, porém não menos importante, na catálise nucleofílica, o aumento da velocidade reacional se dá por meio do ataque direto do imidazol ao substrato.

1.4.1. Agregados Supramoleculares como catalizadores

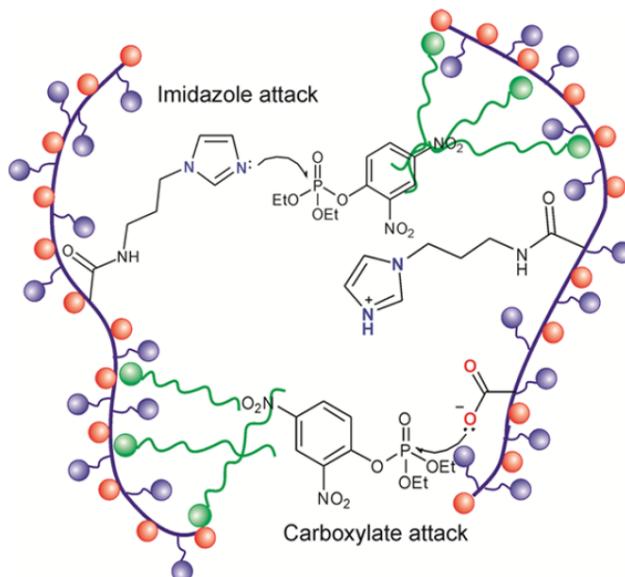
Nos últimos anos o grupo LACFI vem realizando diversos estudos a fim de determinar diferentes tipos de catalisadores para serem utilizados em reações de hidrólise de ésteres de fosfato.

Dentre os estudos mais atuais e relevantes é possível citar o estudo que envolve complexos formados entre polímero e surfactante e o estudo envolvendo o pilar[5]areno catiônico.

No primeiro estudo Gerola e colaboradores investigam a formação de complexos supramoleculares, formados entre o **PAIM**, um derivado do poliácido acrílico com grupos imidazóis ligados à cadeia polimérica, e o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**), bem como sua aplicação em reações de desfosforilação do triéster **DEDNPP** (**Figura 16**). O complexo formado apresentou uma dependência significativa do pH, apresentando um incremento catalítico na constante reacional de $1,4 \times 10^6$ para pH's ácidos e $1,16 \times 10^6$ para pH's básicos, sendo tais valores superiores àqueles para as reações de desfosforilação apenas com **PAIM** ou **CTAB**. Uma vez que os valores

bastante elevados das constantes reacionais foram obtidos utilizando-se concentrações muito baixas do complexo formado, é possível que a reação de hidrólise do triéster de fosfato é possível que a reação seja realizada em condições muito mais ecológicas (GEROLA, et al., 2017).

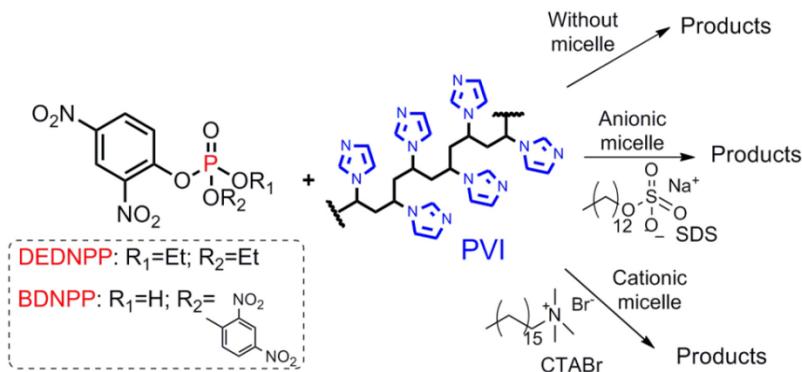
Figura 16: Modelo proposto por Gerola e colaboradores para a formação do complexo entre PAIM e CTAB e seu ataque sobre o triéster DEDNPP.



Fonte: GEROLA, A.P., et al. Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as Catalysts for Phosphate Transfer Reactions. *ACS Catal.*, 7 (3), pp 2230–2239, 2017.

No segundo Orth e Campos desenvolveram um catalisador polimérico derivado de imidazol multifuncional para reações de desfosforilação potenciadas por micelas catiônicas e aniônicas. O estudo foi realizado com a utilização de grupos imidazóis ancorados à uma cadeia polimérica, o polivinilimidazol (PVI) em reações de desfosforilação de do diéster DEDNPP e do triéster DEDNPP (Figura 17), e demonstrou um aumento de cerca de 10^7 vezes na constante de velocidade reacional.

Figura 17: Esquema reacional para os estudos realizados por Orth e Campos



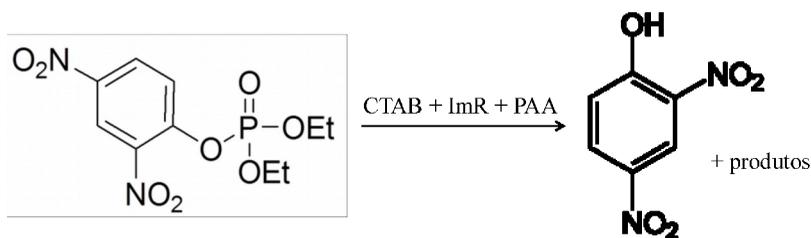
Fonte: ORTH, E.S.; CAMPOS, B. R. Multifunctional Imidazole-Derived Polymeric Catalyst for Dephosphorylation Reactions Potentiated by Cationic and Anionic Micelles. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 27, No. 2, 285-294, 2016.

Orth e Campos propuseram ainda que, os grupos imidazóis ligados à cadeia polimérica atuam respeitando o mecanismo de catálise nucleofílica com o **DEDNPP** e de forma bifuncional com o **BDNPP**, via catálise geral ácido nucleofílica. Foi observado também a presença de catálise micelar que ocorrem tanto com as micelas catiônicas de **CTABr** e aniônicas de **SDS**, devido aos efeitos de aproximação favoráveis. Por fim, o estudos realizado se mostrou bastante indicado para fins de desintoxicação, já que muitos produtos químicos são tóxicos, por serem compostos por ésteres de fosfato, que requerem uma eliminação adequada de sua toxicidade por um sistema catalítico multifuncional eficiente. (ORTH, CAMPOS, 2016)

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Realizar um estudo físico-químico de agregados supramoleculares envolvendo o poliácido acrílico (**PAA**), 1-tetradecil-1*H*-imidazol (**ImR**) e brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**) bem como sua aplicação em reações de desfosforilação (Esquema 1).



Esquema 1

2.2. ESTRATÉGIAS DE TRABALHO

- Sintetizar o tensoativo 1-tetradecil-1*H*-imidazol (**ImR**);
- Caracterizar o surfactante sintetizado via ¹H RMN;
- Avaliar a formação de complexos supramoleculares **PAA/CTABr** na presença e ausência de **ImR**;
- Determinar a estabilidade, o tipo e o tamanho dos agregados;
- Realizar estudos cinéticos de reações de desfosforilação utilizando os complexos polímero/surfactante na presença e ausência de **ImR**;
- Utilizar sistemas micelares mistos **CTAB/ImR** para os estudos cinéticos;
- Avaliar a influência do pH nas reações de desfosforilação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

1. REAGENTES

O substrato dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (**DEDNPP**) foi preparado de acordo com a metodologia descrita por Moss e Ihara (MOSS; IHARA, 1983).

O polímero **PAA** e os surfactantes **C₁₂TAB**, **C₁₄TAB** e **C₁₆TAB** foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

A sonda fluorescente Pireno (Py) (pureza ≥ 99,0) foi adquirida pela Sigma-Aldrich e devidamente purificada e recristalizada.

O surfactante ImR foi sintetizado no laboratório de catálise e fenômenos interfaciais – LACFI.

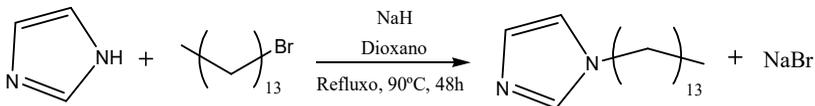
Os demais reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich, Carlo Erba, Merck, Acros e Vetec, e tratados com técnicas adequadas quando necessário.

2. METODOLOGIA

3.1. Síntese do 1-tetradecil-1*H*-imidazol

O surfactante 1-tetradecil-1*H*-imidazol foi preparado com base na síntese descrita por Tondo e colaboradores. (TONDO, et al., 2010). A síntese apresentou uma única etapa, como mostrado na **Figura 18**.

Figura 18: Esquema de síntese para a preparação do 1-tetradecil-1*H*-imidazol



Inicialmente o hidreto de sódio (0,269 mol) foi lavado com 3 porções de éter de petróleo, em balão de 3 bocas, seguido da adição de 15 mL de 1,4-dioxano ao sistema. Dissolveu-se, então, o imidazol

(0,094 mol) em 1,4-dioxano (~50 mL), que foi adicionado, gota à gota, à suspensão de hidreto de sódio, sob agitação. Após manter o sistema em refluxo por 2h a 90°C, uma solução de 1-bromoalcano (0,090 mol) em 1,4-dioxano (~50 mL) foi gotejada sobre a solução reacional inicial. A mistura foi deixada sob agitação e refluxo por 48h a 90°C. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, utilizando cânulas de aço inox nas transferências de reagentes.

Após o término do refluxo o produto foi rotaevaporado, até a obtenção de um óleo. Então, foi adicionado uma porção de acetato de etila (~100mL) para solubilização do produto bruto, etapa que foi seguida pela extração, lavando-se 2 vezes com água (~25 mL). A fase orgânica foi coletada e seca com MgSO₄. O produto então foi caracterizado por RMN de ¹H, com auxílio de um espectrômetro Varian Mercury Plus 200-MHz, utilizando como referência interna o Tetrametilsilano (TMS).

3.2. Medidas de condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas usando um condutímetro Metrolhm Modelo 712, usando uma cela termostatizada de 50 mL, a 25°C. Para as titulações o volume inicial na cela foi de 20 mL. Titulações foram realizadas para a determinação da **CMC** do **CTAB** na ausência e presença de ImR ([ImR]= 0,8, 2,4 e 5,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹). A formação de complexos **PAA/CTAB** foi avaliada na ausência e presença de ImR. Para as medidas de condutividade na presença de PAA utilizou-se as mesmas concentrações já citadas de **ImR** e **CTAB**, com uma concentração de **PAA** igual a 1x10⁻⁴ mol.L⁻¹. Todas as medidas foram realizadas em pH 6,0.

3.3. Titulação potenciométrica

A titulação do **PAA** foi realizada com o auxílio de um titulador semiautomático modelo Titroline 7000, usando uma cela de 50 mL, sob atmosfera de N₂. Para a titulação o volume inicial na cela foi de 20 mL. A titulação foi realizada para a determinação dos pKa's do **PAA** na presença de **KOH**. Para o experimento utilizou-se as concentrações

de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ para o PAA e KOH.. Todas as medidas foram realizadas em pH 6,0 a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$

3.4. Micropolaridade local de sistemas coloidais: Escala Pireno de polaridade

A micropolaridade local dos agregados coloidais foram analisadas através da escala pireno de polaridade, que utiliza a razão entre as bandas de emissão I_I e I_{III} . Os espectros de emissão do Py foram registrados em um espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian, com uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e tamanhos de fendas e voltagens ajustáveis. A concentração de pireno utilizada foi de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} foi de 334 nm.

Os sistemas avaliados foram: PAA em solução aquosa, complexos **PAA/CTAB** e **PAA/CTAB/ImR**. Para todas as medidas utilizou-se uma concentração de PAA= $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e **ImR**= $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo a concentração de **CTAB** variada durante o experimento. Todas as medidas foram realizadas em pH 6,0 a 25°C .

3.5. Determinação do tamanho dos agregados e do Potencial Zeta

Os diâmetros hidrodinâmicos dos agregados e o potencial Zeta foram determinados com o auxílio do equipamento de espalhamento dinâmico de luz Brookhaven Zeta Plus / Bi-MAS com laser operando em 657 nm e ângulo de espalhamento de 90° . As medidas foram utilizadas para avaliar o tamanho médio dos agregados **CTAB/PAA** e **CTAB/PAA/ImR**. Utilizou-se para o experimento a concentração de PAA= $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e **ImR**= $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo a concentração de **CTAB** variada durante o experimento. Todas as medidas foram realizadas em pH 6,0 a 25°C .

3.6. Cinéticas de desfosforilação do DEDNPP

As reações de desfosforilação do DEDNPP foram acompanhadas com auxílio de um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, acoplado a um banho termostático Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a um microcomputador, contendo sistema de aquisição e tratamento de dados CaryWinUV 3,00. Para todas as medidas foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e 1,0 cm de caminho ótico.

As reações foram iniciadas com a adição de uma alíquota de 15 μL da solução estoque $5,810 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de **DEDNPP** em acetonitrila (estocada em freezer) a 3 mL da solução tamponada contendo excesso do nucleófilo. Dessa forma, a concentração do substrato nas reações foi $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, assegurando condições de pseudo-primeira ordem. Os pHs das medidas cinéticas foram mantidos com auxílio dos tampões: Ácido cloro acético (pKa 2,8), Acetato de sódio (pKa 4,6), Bis-Tris (pKa 6,5) e Tris (pKa 8,25).

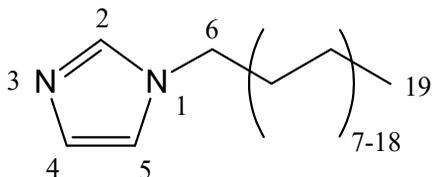
As reações de hidrólise do **DEDNPP** foram acompanhadas pelo aparecimento do produto 2,4-dinitrofenolato (**DNP**) em 360 nm. A partir das cinéticas de absorvância em função do tempo, foram determinadas as constantes de velocidade observadas (k_{obs}).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. SÍNTESE DO 1-TETRADECIL-1H-IMIDAZOL

Após a síntese do alquil imidazol (**ImR**) realizou-se a caracterização via espectroscopia de ^1H RMN para confirmação do produto obtido.

Figura 19: Estrutura do **ImR** com as atribuições numéricas para caracterização por ^1H RMN



A partir do espectro de ^1H RMN apresentado no **Anexo 1** pode-se determinar os deslocamentos químicos (**Tabela 3**) de cada hidrogênio, correlacionando-os com a estrutura apresentada na **Figura 19**.

Tabela 3: Deslocamentos químicos para o alquil imidazol sintetizado

	δ_{H} (ppm)
H₂	7,46
H₄	7,05
H₅	6,9
H₆	3,92
H₇ - H₁₈	1,25
CH₃	0,88

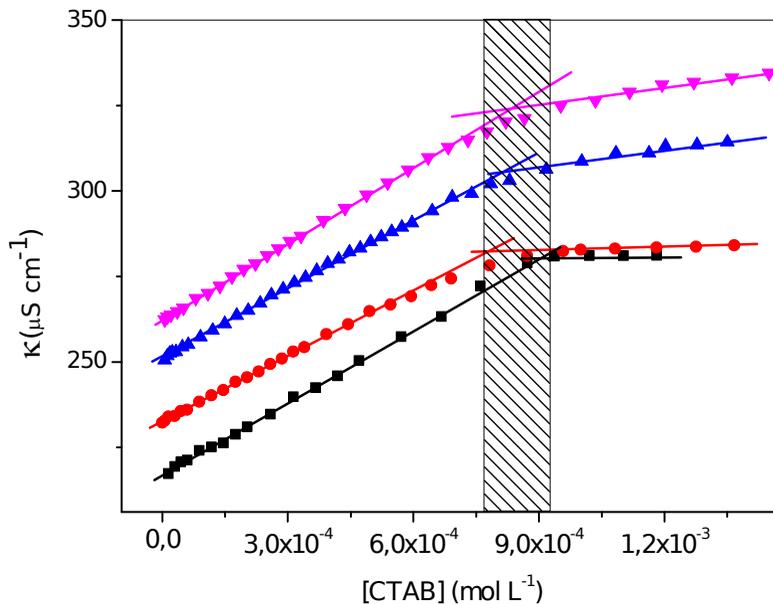
Os deslocamentos químicos apresentados anteriormente na **Tabela 3** corroboram com aqueles apresentados na literatura (GALGANO, P. D., 2012) confirmando assim a formação do alquil imidazol desejado. O ImR sintetizado foi utilizado nos estudos subsequentes.

2. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

4.21. Concentração Micelar Crítica do CTAB – efeito do ImR

A **CMC** do **CTAB** na ausência e presença de **ImR** foi determinada por condutividade (**Figura 20**), e os valores obtidos são apresentados na **Tabela 4**.

Figura 20: Condutância específica (κ) para o **CTAB** na presença de **ImR**: $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (●), $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▲), $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▼) e na ausência de **ImR** (■), em pH 6,0 e 25,0 °C.



Inicialmente, o aumento da condutividade se apresentou de forma proporcional ao aumento da concentração de **CTAB** confirmando que há um aumento de íons livres em solução. Para concentrações elevadas de surfactante verificou-se uma menor variação da condutividade com o aumento da concentração do **CTAB**, devido a formação de agregados micelares com menor mobilidade do que a dos íons livres em solução. A CMC do surfactante é determinada pela intersecção das retas nestas duas regiões.

Tabela 4: Valores de CMC para o CTAB em diferentes concentrações de ImR, em pH 6,0 e 25,0 °C.

[ImR] (10^{-4} mol.L $^{-1}$)	CMC (10^{-4} mol.L $^{-1}$)
0	9,1
0,8	7,9
2,4	8,2
5,0	8,4

Na ausência do ImR a CMC do CTAB foi de $9,1 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, que concorda com os valores da literatura (MUKERJEE, MYSELS, 1971). Na presença de ImR ($0,8$ mol L $^{-1}$) houve uma diminuição da CMC para $7,9 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$, mostrando um favorecimento do processo de micelização, provavelmente devido ao aumento das interações hidrofóbicas e diminuição da repulsão eletrostática do grupo polar do CTAB na presença de ImR. Contudo, para maiores concentrações de ImR houve um pequeno aumento da CMC.

Adicionalmente, avaliou-se o efeito da concentração de ImR no processo de agregação de CTAB e PAA. As medidas de condutividade para a agregação de CTAB e PAA na ausência de ImR é apresentada na **Figura 21**, mostrando que além da inflexão característica que indica a CMC, em uma concentração de $\cong 8 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ há uma segunda inflexão referente à CAC em menores concentrações de CTAB, indicando assim que há uma complexação entre o CTAB e PAA, devido principalmente às interações eletrostáticas. A partir disso, investigou-se, então, a influência do ImR sobre a complexação polímero/surfactante e processos de micelização (**Anexo 2A-C**). Os valores referentes a CAC e CMC são apresentados na **Tabela 5**.

Figura 21: Condutância específica (κ) para a complexação CTAB e PAA (1×10^{-4} mol L $^{-1}$) na ausência de ImR em pH 6,0 e 25,0 °C

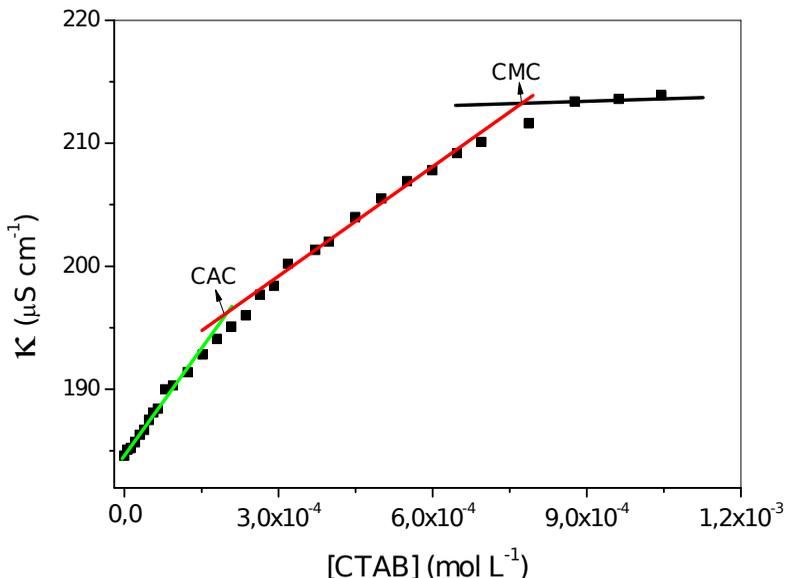


Tabela 5: Valores de CAC e CMC para agregados PAA/CTAB, em diferentes concentrações de ImR, em pH 6,0.

[ImR] (10^{-4} mol.L $^{-1}$)	CAC (10^{-4} mol.L $^{-1}$)	CMC (10^{-4} mol.L $^{-1}$)
0,00	1,95	7,80
0,80	0,99	6,70
2,40	0,34	2,90
5,00	0,25	2,90

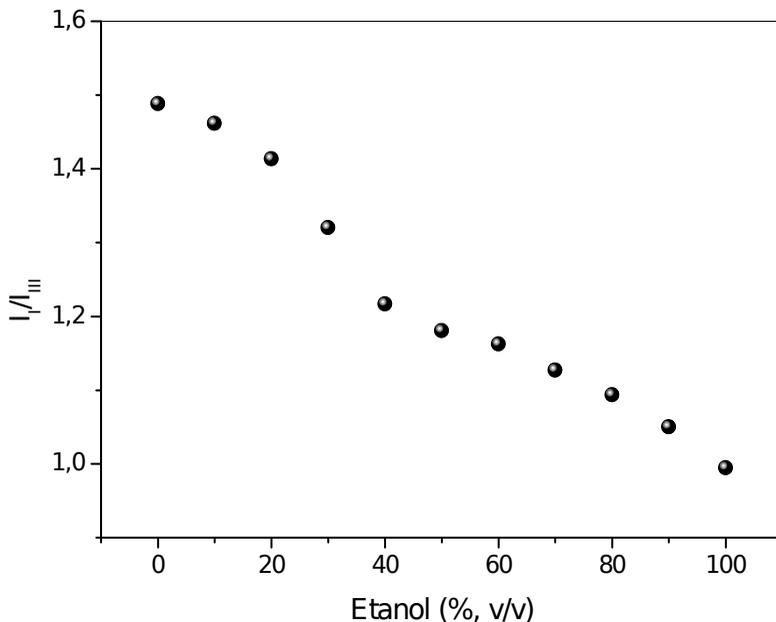
Com o aumento da concentração de ImR verificou-se uma diminuição significativa dos valores de CAC e CMC. A diminuição nos valores de CAC com o aumento da concentração de ImR mostra o favorecimento do processo de complexação polímero/surfactante. Nesse caso, além das interações eletrostáticas do carboxilato negativamente carregado e do CTA catiônico, tem-se uma grande contribuição de efeitos hidrofóbicos. Além disso, alterações significativas foram

observadas no processo de micelização para o sistema constituído de **CTAB/PAA/ImR**. Como pode ser visto nas tabelas 4 e 5, a presença isolada de **ImR** ou **PAA**, respectivamente, não levou a grandes alterações da **CMC** do **CTAB**, indicando um efeito cooperativo das interações hidrofóbicas e eletrostáticas para o favorecimento do processo de micelização do **CTAB** na presença de **ImR** e **PAA**.

3. MICROPOLARIDADE POR FLUORESCÊNCIA

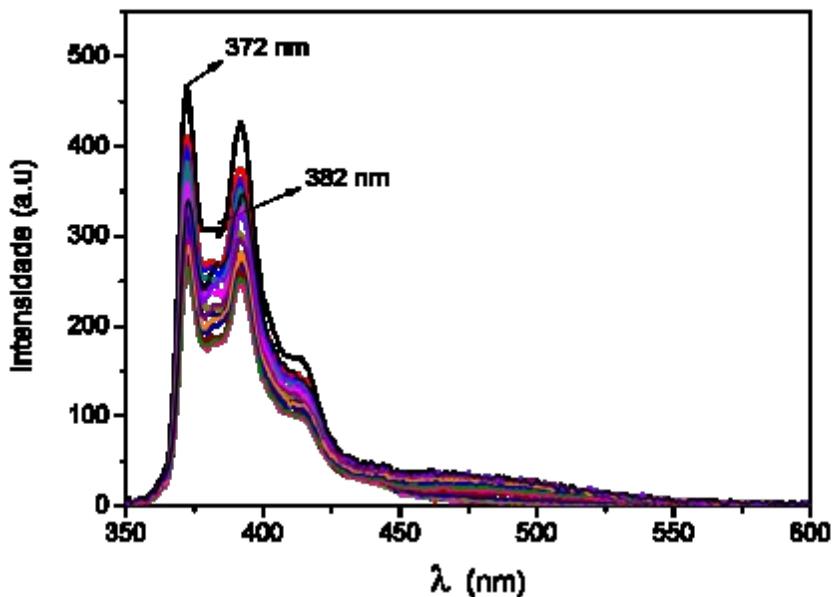
Estudos realizados por Winnik e Dong, propuseram uma escala de polaridade com base na razão entre as bandas I (aproximadamente 372 nm) e banda III (aproximadamente 382 nm) de emissão do pireno, em diferentes solventes, determinando assim uma escala de polaridade que permite comparar a micropolaridade dos agregados a soluções com variados percentuais de etanol (**Figura 22**) (WINNIK, DONG, 1982).

Figura 22: Razão entre intensidade I_I/I_{III} para o pireno, versus percentual de etanol em misturas de etanol/água ($\lambda_{exc} = 334$ nm). [**Pireno**] = 5×10^{-7} mol.L⁻¹.



Com base no exposto, utilizou-se a escala pireno de polaridade para a avaliação dos microambientes coloidais. Inicialmente, realizou-se as medidas para o **PAA** em diferentes concentrações, a fim de verificar seu comportamento, em relação à polaridade, na ausência de **ImR** e **CTAB**. Os espectros de fluorescência obtidos são mostrados na **Figura 23**.

Figura 23: Espectro de emissão de fluorescência do **Pireno** (5×10^{-7} mol.L⁻¹) em diferentes concentrações de **PAA**, em pH 6,0 e 25,0 °C.

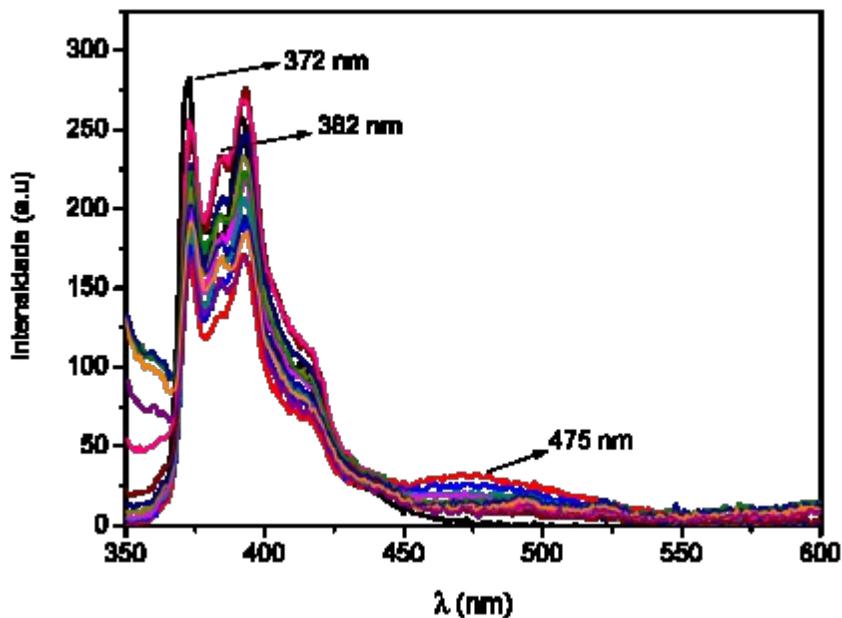


O perfil obtido pela razão entre as bandas I_I e I_{III} é apresentado no **Anexo 3**, e mostrou um decréscimo de polaridade com o aumento da concentração de **PAA**, indicando que em altas concentrações de **PAA** há a formação de microdomínios apolares, similares a uma solução de 45% etanol/água. Este comportamento, é consequência de certo grau de agregação do polímero que possibilita a partição do pireno para microrregiões com menores quantidades de água. Entretanto, para a concentração de **PAA** de 1×10^{-4} mol.L⁻¹, que foi utilizada durante os experimentos, a micropolaridade local foi semelhante à observada em água, cerca de 1,5, mostrando que nestas condições a agregação inicial do polímero é evitada.

Medidas de fluorescência também foram realizadas para avaliar a micropolaridade dos agregados **CTAB/PAA**, **PAA/ImR** e **CTAB/PAA/ImR**. Analisando inicialmente a complexação **CTAB/PAA**, tem-se uma diminuição da razão I_I/I_{III} com o aumento da concentração de **CTAB** (**Anexo 4**), obtendo-se um mínimo de I_I/I_{III} na concentração de **CTAB** de $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Nesta concentração o valor da razão I_I/I_{III} foi de 1,1, o que corresponde a uma solução de 90% etanol/água, aproximadamente, ou seja, um microambiente hidrofóbico. Uma vez que, na presença de **PAA** a **CMC** do **CTAB** foi de aproximadamente $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ é possível inferir que essa mudança de polaridade observada em $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ é consequência da formação de agregados polímero/surfactante com microdomínios hidrofóbicos em concentrações abaixo da **CMC**. Adicionalmente, verificou-se no espectro de emissão a formação de excímero em, aproximadamente, 475 nm (**Figura 24**) com o aumento da concentração de **CTAB**. A formação de excímero em concentrações abaixo da **CMC** é outro indicativo da formação de agregados pré-micelares hidrofóbicos, uma vez que a concentração de pireno utilizada não é suficiente para a formação de excímero, o dado observado é resultado da partição do pireno para um microambiente apolar no qual a concentração da sonda fluorescente é elevada.

Na presença de **PAA/ImR** (**Anexo 4**) e ausência de **CTAB** verificou-se que a razão das bandas I_I/I_{III} foi menor do que para a **PAA** sozinho, indicando uma micropolaridade hidrofóbica, dependente da concentração de **ImR**. Com o aumento da concentração de **CTAB** houve uma diminuição da razão das bandas até se atingir a **CAC**. Um parâmetro bastante relevante para o processo de agregação, que pode ser extraído do estudo por fluorescência, é a constante de ligação, **K**, entre polímero e surfactante. Neste trabalho, determinou-se os valores de **K** do **CTAB** com **PAA** na presença e ausência de **ImR**, pela razão de intensidade I_I/I_{III} (**Equação 2**).

Figura 24: Espectro de emissão de fluorescência do Pireno para o processo de agregação PAA/CTAB, em diferentes concentrações de CTAB. [PAA]= 1×10^{-4} mol.L⁻¹ [Pireno]= 5×10^{-7} mol.L⁻¹, pH= 6,0 e T= 25,0 °C.



$$IR = \frac{IR_0 + IR_m K [CTAB]}{1 + K [CTAB]} \quad (2)$$

onde, IR é a razão de intensidade de emissão das bandas do pireno, I_I/I_{III} , IR_m é a razão I_I/I_{III} para o PAA ligado ao CTAB, IR_0 é a razão I_I/I_{III} para o PAA não ligado, e $[CTAB]$ a concentração de CTAB.

Os valores de K para o complexo CTAB/PAA na ausência e presença de ImR são apresentados na Tabela 6. Na ausência de ImR , verifica-se uma constante de ligação CTAB/PAA de 1×10^6 L.mol⁻¹, o alto valor de K mostram que há uma forte interação entre o polímero e surfactante, que é diminuída na presença de ImR . Adicionalmente, determinou-se a constante de associação PAA/ ImR na ausência de CTAB, obtendo-se o valor de 9×10^3 L.mol⁻¹.

Tabela 6: Valores da constante de ligação (K) para PAA/CTAB.

$[ImR]$ (10^{-4} mol.L ⁻¹)	K (10^5 mol.L ⁻¹)
	PAA/CTAB
0,0	10,1
0,8	2,0
2,5	2,0
5,0	2,1

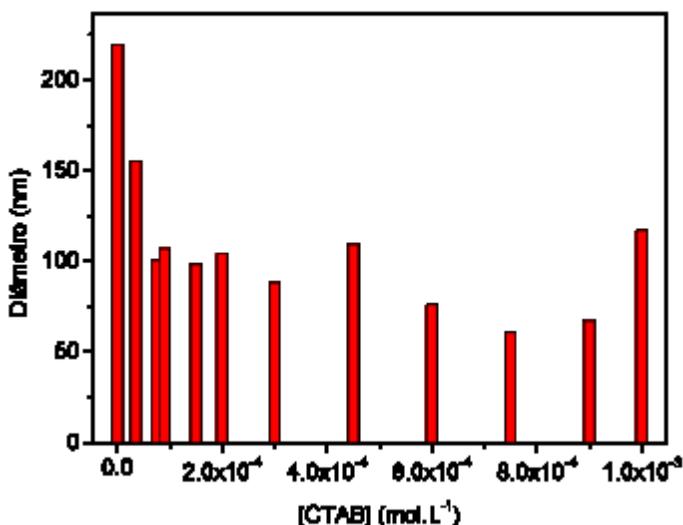
Apesar das interações do ImR com PAA terem sido muito menores do que CTAB/PAA, as primeiras foram muito importantes pois alteraram significativamente o sistema.

.4. TAMANHO DOS AGREGADOS E POTENCIAL ZETA

Medidas de tamanho de agregados e potencial zeta foram realizadas para caracterização dos sistemas CTAB/PAA na presença e na ausência de ImR . O gráfico para o tamanho de agregados para CTAB/PAA na ausência de ImR é apresentado no Anexos 5. Na ausência de CTAB não foi possível detectar a presença de partículas. Para concentrações de CTAB maiores do que a CAC, verificou-se partículas de tamanho de aproximadamente 80 nm, independentemente da concentração do surfactante. Na Figura 25 o gráfico para o tamanho dos agregados formados entre os três componentes CTAB/PAA/ ImR é mostrado.

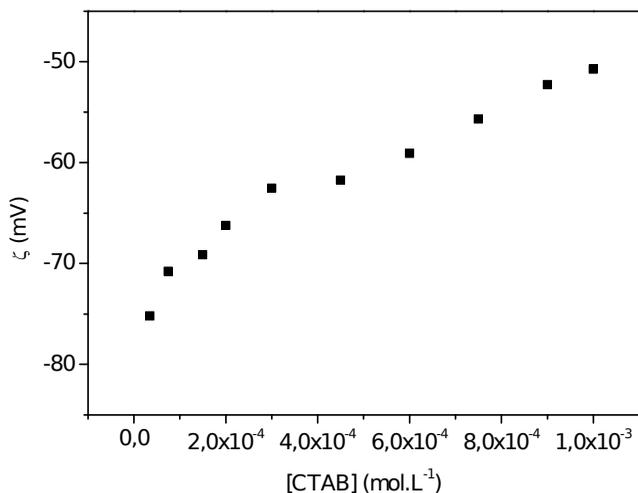
Neste caso, na ausência de **CTAB** notou-se a presença de partículas de aproximadamente 220 nm, enquanto para $[\text{CTAB}] > \text{CAC}$ o diâmetro hidrodinâmico médio foi de 100 nm.

Figura 25: Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de **CTAB/PAA/ ImR** em pH 6,0 e 25,0°C. $[\text{PAA}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{ImR}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



Na **Figura 24** o gráfico de potencial zeta dos agregados de **CTAB/PAA/ImR** é apresentado. Os valores de potencial zeta dos agregados são negativos em todas as concentrações de **CTAB**, demonstrando que tais agregados são estáveis. Com o aumento da concentração de **CTAB** a carga superficial do agregado torna-se menos negativa. Concentrações maiores do surfactante não foram avaliadas devido a intensa precipitação dos complexos formados. Um perfil similar foi observado para os complexos **CTAB/PAA** na ausência de **ImR** (**Anexo 6**).

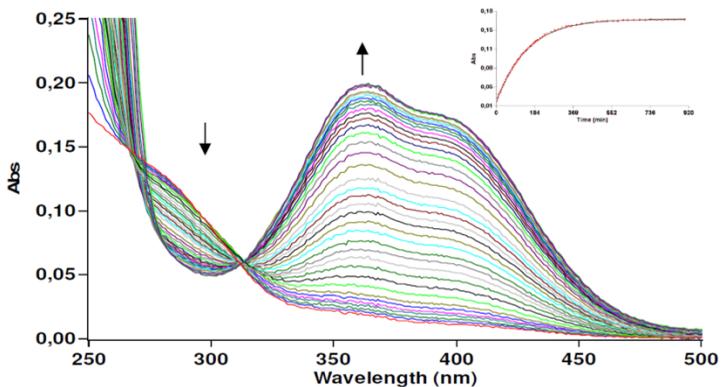
Figura 26: Potencial ζ para o sistema **CTAB/PAA/ImR** em pH 6,0 e 25,0°C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, [ImR]= $2,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.



4.5. ESTUDOS CINÉTICOS

As reações de desfosforilação do **DEDNPP** foram acompanhadas pelo aparecimento do produto **DNP (Equema 1)**, na região de 360 nm, conforme indicado por uma seta na **Figura 27**.

Figura 27: Espectros sucessivos de UV-Vis para a reação de desfosforilação do **DEDNPP** em pH 6,0 a 25,0°C

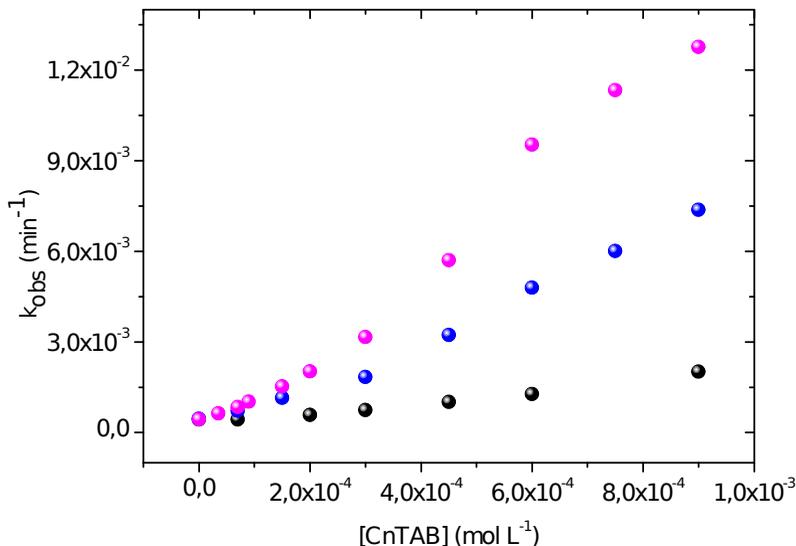


Em todas as reações, as cinéticas apresentaram um perfil de primeira ordem em relação ao substrato, representado pela figura inserida no canto direito da **Figura 27**, que demonstra o aumento da absorvância em função do tempo de acordo com a formação do produto **DNP**.

4.5.1. Efeito do tamanho da cadeia alquílica do surfactante

Como parte inicial dos estudos cinéticos uma comparação entre **C₁₂TAB**, **C₁₄TAB** e **C₁₆TAB**, na presença de **PAA**, foi realizada a fim de saber qual surfactante seria mais eficiente na reação de hidrólise do **DEDNPP**. Na **Figura 28** os perfis obtidos são evidenciados.

Figura 28: Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da concentração de surfactante na presença de PAA (1×10^{-4} mol.L⁻¹), para a reação do **DEDNPP** com: **C₁₆TAB** (●) **C₁₄TAB** (●) **C₁₂TAB** (●).



O tamanho da cadeia alquílica foi um fator muito importante para a velocidade de desfosforilação do **DEDNPP**. Com o aumento da cadeia hidrocarbônica houve um aumento significativo de k_{obs} . Para a concentração de surfactante de $9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ verificou-se que o **C₁₆TAB** apresentou um aumento na velocidade de **(i)** 1,72 vezes em relação ao **C₁₄TAB** e **(ii)** 6,23 vezes em relação ao **C₁₂TAB**, provavelmente devido a sua maior constante de associação que é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia alquílica (MIRGORODSKAYA, B. A.; YACKEVICH, I. E.; et al, 2012).

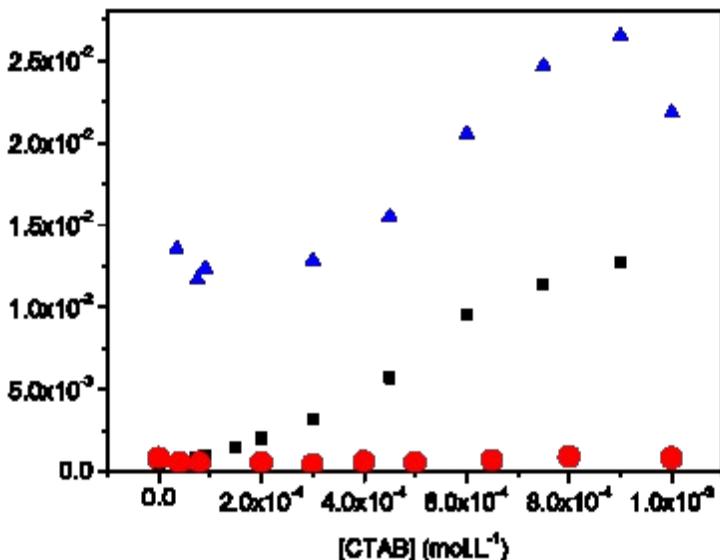
Analisando o efeito da concentração de **C₁₆TAB** sobre k_{obs} , verifica-se que um aumento significativo da velocidade ocorre a partir da **CAC** polímero/surfactante e aumenta com o aumento da concentração de surfactante até aproximadamente a **CMC** de $8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Este efeito catalítico na região entre a **CAC** e a **CMC** é relacionado a formação de complexos catalíticos polímero/surfactante com microdomínios hirofóbicos, que possibilitam a incorporação do substrato e sua aproximação aos grupos carboxilatos que provavelmente atuam como nucleófilos.

A partir dos dados obtidos, então, o **C₁₆TAB** foi utilizado para estudos cinéticos posteriores.

4.5.2. Efeito Catalítico do complexo PAA/CTABr na presença de ImR

Avaliando-se o efeito catalítico na hidrólise do **DEDNPP** gerado pelos sistemas **(i) CTAB**; **(ii) CTAB/PAA**; e **(iii) CTAB/PAA/ImR** tem-se que o último demonstra um efeito catalítico bastante elevado quando comparado com os outros (**Figura 29**). Este efeito é relacionado a presença dos grupos imidazóis nos agregados, que também podem atuar como nucleófilos.

Figura 29: Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da: concentração de **CTAB** (●); **CTAB** na presença de **PAA** (1×10^{-4} mol.L $^{-1}$) (■) e **CTAB** na presença de **PAA** (1×10^{-4} mol.L $^{-1}$) e **ImR** ($2,5 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) (▲), para a reação de desfosforilação do **DEDNPP**.



As cinéticas para o **ImR** sozinho não são apresentadas pois o alquilimidazol não é solúvel em meio aquoso em $\text{pH} \geq 6.0$, na ausência do sistema supramolecular.

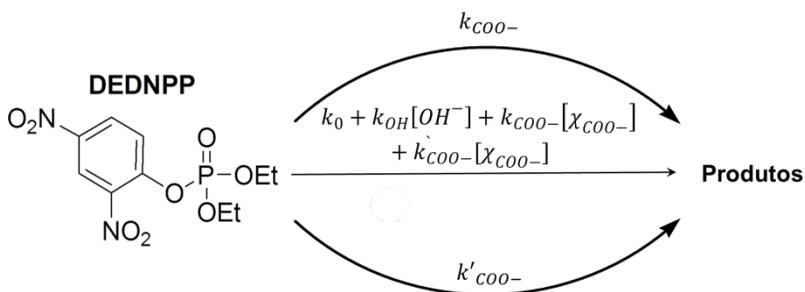
4.5.3. Perfil de pH

Na **Figura 30** o perfil de pH obtido para as reações de desfosforilação é evidenciado. Os perfis de k_{obs} em função do pH para a água e **Im-Me** foram ajustados seguindo as **Equações 3 e 4**, respectivamente, que consideram os caminhos de desfosforilação em meio aquoso (k_0 , k_{OH}), e com o nucleófilo (**Im-Me**) em estudo ($k_{\text{Im-Me}}$).

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}} \frac{-\dot{\zeta}}{\text{OH}^{\dot{\zeta}}} \quad (3)$$

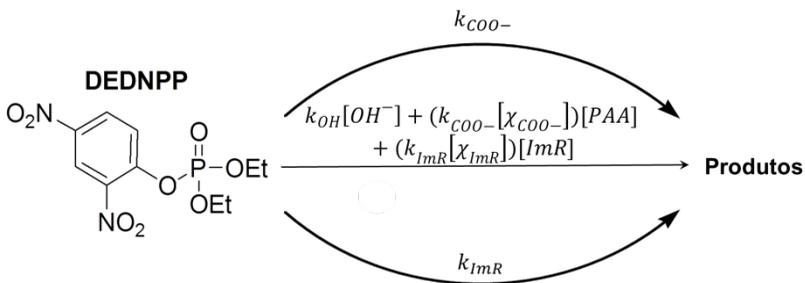
$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{OH}} \frac{-\dot{\zeta}}{\dot{\zeta}} \quad (4)$$

Para o complexo CTAB/PAA utilizou-se a **Equação 5**, baseada no **Esquema 2**, que considera os caminhos de desfosforilação do DEDNPP em solução aquosa, e a reação catalisada pelos agregados CTAB/PAA, onde o carboxilato atua como nucleófilo (k_{COO^-} , k'_{COO^-}) em função da fração molar do carboxilato (χ_{COO^-}).



$$\begin{array}{c}
 \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\
 | \\
 OH \\
 | \\
 k \\
 | \\
 COO-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\
 | \\
 \chi_{\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}} \\
 | \\
 COO-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \quad (5) \\
 | \\
 \chi_{\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}} \\
 | \\
 COO-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\
 COO-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\
 | \\
 \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\
 k_{obs} = k_0 + k_{OH} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}}
 \end{array}$$

O perfil cinético do complexo CTAB/PAA/ImR foi ajustado seguindo a **Equação 6**, baseada no **Esquema 3**, que considera a catálise pelo carboxilato (k_{COO^-}) e pelo imidazol (k_{ImR}). As constantes de velocidade obtidas por meio dos ajustes estão presentes na **Tabela 7**.



Esquema 3

$$\begin{aligned}
 & -\dot{\imath} \\
 & OH^{\dot{\imath}} \\
 & \dot{\imath} \\
 & k \\
 & \dot{\imath} \\
 & COO-\dot{\imath} \\
 & \chi^{\dot{\imath}} \\
 & \dot{\imath} \\
 & k \\
 & (\dot{\imath}\dot{\imath} ImR^{\square}[\chi_{ImR}^{\dot{\imath}}])[ImR] \\
 & COO-\dot{\imath}\dot{\imath} \\
 & \dot{\imath} \\
 & k_{obs} = k_0 + k_{OH}\dot{\imath}
 \end{aligned}$$

(6)

Figura 30: Perfil de pH obtido para a reação de desfosforilação do **DEDNPP** em água (◆), na presença de: **CTAB** ($7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (■), **ImR** ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (▼), **Me-Im** ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (◀) **CTAB** ($7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de **PAA** ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (▲) e **CTAB** ($7,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de **PAA** ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) e **ImR** ($2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (▶), para a reação de desfosforilação do **DEDNPP**.

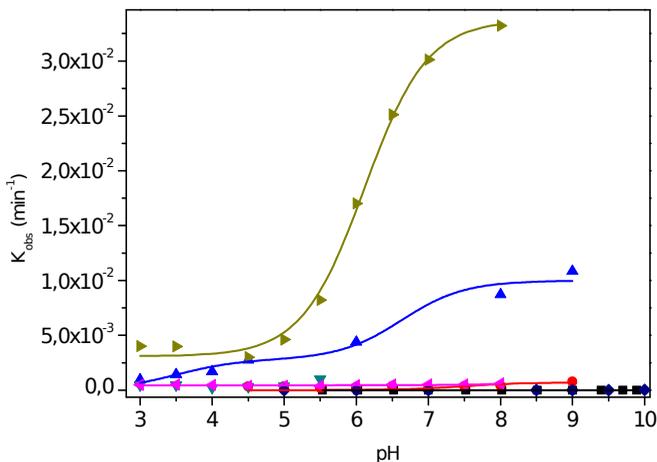


Tabela 7: Constantes de velocidade para reação de desfosforilação do **DEDNPP** em água, **Me-Im**, **CTAB/PAA** e **CTAB/PAA/ImR**.

Constante	DEDNPP	Sistema
k_0, s^{-1}	$1,88 \times 10^{-7}$	Água
$k_{OH}, Lmol^{-1}s^{-1}$	$2,16 \times 10^{-3}$	Água
$k_{Im-Me}, Lmol^{-1}s^{-1}$	$4,73 \times 10^{-2}$	Im-Me
$k_{COO-}, Lmol^{-1}s^{-1}$	0,468	PAA/CTAB
$k'_{COO-}, Lmol^{-1}s^{-1}$	1,66	PAA/CTAB
$k_{ImR}, Lmol^{-1}s^{-1}$	2,042	PAA/CTAB/ImR

O perfil cinético do complexo **CTAB/PAA** mostrou um comportamento distinto, com duas regiões de aumento da constante de velocidade na faixa de pH avaliada (**Figura 30**). O primeiro aumento catalítico na região de 4,0 (k_{COO-}) e o segundo na região de 7 (k'_{COO-}), em concordância com os valores de pK_a determinados para o **PAA** por titulação potenciométrica que foram de 4,5 e 6,5, evidenciados no **Anexo 7**. Para k_{COO-} , a constante de velocidade observada mostrou um aumento de $2,5 \times 10^6$ vezes em relação à hidrólise espontânea em água, enquanto para k'_{COO-} o aumento foi de $8,8 \times 10^6$ vezes. Esses resultados indicam a existência de grupos carboxilatos em microambientes diferentes, com potenciais nucleofílicos distintos.

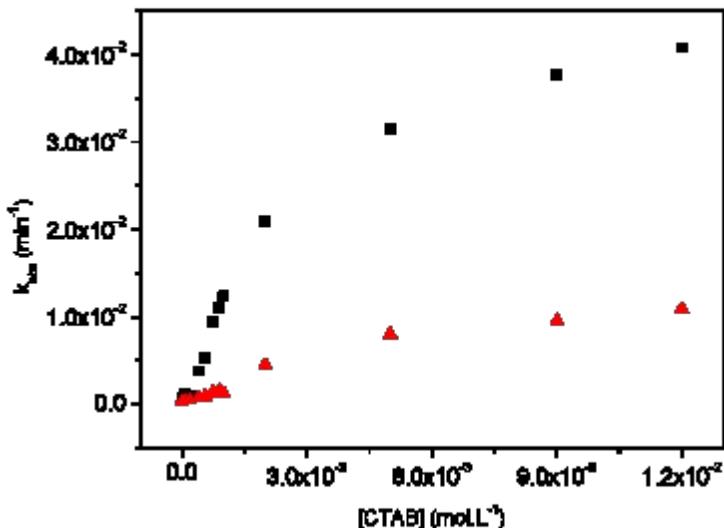
Adicionalmente, para o agregado **CTAB/PAA/ImR** verificou-se um platô inicial de k_{obs} na região de pH de 3 a 5. Comparando os valores de k_{obs} com o primeiro platô no sistema **CTAB/PAA** tem-se valores similares, o que indica a presença de carboxilato desprotonado atuando como nucleófilo desde o pH 3, mostrando que na presença do **ImR** e **CTAB** há um aumento do pH aparente do agregado supramolecular. Adicionalmente, o ajuste do perfil **CTAB/PAA/ImR** possibilitou a determinação de k_{ImR} , relacionado ao efeito catalítico do ImR em torno de pH 6,2, que mostrou um aumento de $1,1 \times 10^7$ vezes em relação à hidrólise espontânea.

Os perfis cinéticos para os complexos supramoleculares **CTAB/PAA** e **CTAB/PAA/ImR** em função do pH, mostraram uma grande atividade catalítica. Isso é associado à partição do substrato para as microrregiões hidrofóbicas, e conseqüente aproximação com os nucleófilos.

4.4.4. Efeito Catalítico de Micelas Mistas CTABr/ImR

A avaliação da atividade catalítica do **ImR** sintetizado sozinho foi inviabilizada por sua insolubilidade em meio aquoso. Assim, avaliou-se o efeito de micelas mistas **CTAB/ImR** para as cinéticas de desfosforilação do **DEDNPP**, em diferentes proporções **CTAB** e **ImR**, cujo gráfico é mostrado na **Figura 31**.

Figura 31: Constante de velocidade (k_{obs}) em função da concentração de CTAB em diferentes proporções **CTAB/ImR**: (■) 2:1; (▲) 10:1; para a reação de hidrólise do **DEDNPP**, na ausência de **PAA**.



Para a proporção **CTAB/ImR** 10:1 (**Anexo 8**) verifica-se um aumento significativo da constante de velocidade para $[\text{CTAB}] > \text{CMC}$. A formação de micelas possibilita a partição do substrato hidrofóbico próximo aos grupos imidazóis, favorecendo a catálise. Por outro lado, para maiores quantidades de **ImR** (proporção 2:1) o aumento de k_{obs} teve início em concentrações de **CTAB** bem menores. Além disso, os valores das constantes de velocidades foram mais altos devido ao aumento da concentração dos grupos imidazóis catalíticos.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho as características físico-químicas de agregados formados por **CTAB/PAA/ImR** foram investigadas bem como sua aplicação em reações de hidrólise do triéster **DEDNPP**. Com base nisso chegou-se a conclusão que:

- (i) O **ImR** provocou uma pequena diminuição no valor de **CMC** do **CTAB**, além de favorecer o processo de agregação entre **PAA** e **CTAB**, causando uma diminuição significativa para a **CAC** com o aumento de sua concentração;
- (ii) O **PAA** apresentou a formação de microdomínios apolares quando analisado via técnica de fluorescência, entretanto para a concentração utilizada nos experimentos esses microdomínios não se mostraram presentes;
- (iii) Os agregados formados por **CTAB/PAA**, **PAA/ImR** e **CTAB/PAA/ImR** apresentaram microambientes apolares, semelhante a uma solução de 90% etanol/água. As análises por fluorescência comprovaram a formação dos agregados, por meio do aparecimento da banda do excímero do pireno.
- (iv) Os agregados de **CTAB/PAA** e **CTAB/PAA/ImR** foram estáveis e apresentaram um valor de potencial zeta negativo (< -50 mV) com tamanho médio de 100 nm;
- (v) O agregado formado entre **CTAB/PAA/ImR** se apresentou bastante eficiente para a hidrólise do **DEDNPP**, causando um incremento de $1,1 \times 10^7$ vezes na constante de velocidade quando comparado com a reação do substrato em água.

6. REFERÊNCIAS

ABELL, K. W. Y.; KIRBY, A. J. Intramolecular General Acid Catalysis of Intramolecular Nucleophilic Catalysis of the Hydrolysis of a Phosphate Diester. **J Chem Soc Perk T 2**, p.1171. 1983.

AMARAL, L. D.,; Jaigobind, A. G. A.; Jaisingh, S. Detergente doméstico; **Instituto de Tecnologia do Paraná**, 2007.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. Modern physical organic chemistry. Sausalito – CA, **University Science**, 2006.

ARAÚJO, E. S. Caracterização elétrica e óptica de transições de fase em colóides e microemulsões. **Universidade Federal do Vale do São Francisco**, Juazeiro, BA, 2009.

BARROS, F. F. C.; QUADROS, C. P. D.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M., Surfactina: propriedades químicas, tecnológicas e funcionais para aplicações em alimentos. **Química Nova**, 30, 409-414 2007.

BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. **Acc. Chem. Res.**, v.24, p.357. 1991.

BUNTON, C. A.; SAVELLI, G., Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. In Advances In Physical Organic Chemistry, **Academic Press: London**, Vol. 22, pp 213-309, 1986.

BUNTON, C. A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.123-126, p.333, 2006.

CABANE, B. ; DUPLESSIX, R., **J. Phys.(Paris)** 43, 1982.

COLLINS, T. Toward sustainable chemistry. *Science*, v.291, p.48. 2001.

CORRIN, M. L.; HARKINS, W. D. The Effect of Salts on the Critical Concentration for the Formation of Micelles in Colloidal Electrolytes, **Journal of the American Chemical Society**, 69, 683-688, 1947.

DELFINO, R. T.; RIBEIRO, T. S.; FIGUEROA-VILLAR, J. D. Organophosphorus compounds as chemical warfare agents: A review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.20, p.407, 2009.

DUGAS, H., *Bioorganic Chemistry: A chemical Approach to Enzyme Action*. **VCH: New York**, 1996.

EL SEOUD, O. A.; RUASSE, M. F.; POSSIDONIO, S. Ph-independent hydrolysis of 4-nitrophenyl 2,2-dichloropropionate in aqueous micellar solutions: Relative contributions of hydrophobic and electrostatic interactions. **J Phys Org Chem**, v.14, p.526. 2001.

EVANS, D. F. Self-Organization of Amphiphiles. **Langmuir**. v. 4. p. 3-12. 1988.

EVANS, D. F.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Oil, Water, and Surfactant - Properties and Conjectured Structure of Simple Microemulsions, **Journal of Physical Chemistry**, 90, 2817-2825, 1986.

EVANS, D. F.; NINHAM, B. W. Molecular Forces in the Self-Organization of Amphiphiles. **Journal of Physical Chemistry**. v. 90. p. 226-234. 1986.

FARIA, A. C.; MELLO, R. S.; ORTH, E. S.; NOME, F. Hydrolysis of benzoic anhydride mediated by ionenes and micelles. **J. Mol. Cat. A**, v.289, p.106,2008.

FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. **New York: Academic Press**, 1975;

FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H., *Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications*. In *Advancin In Physical Organic Chemistry*, **Academic Press: London**, Vol. 8, p 271-407, 1970.

FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry. **New York: C & EM**, 1982;

GALGANO, P. D., Líquidos iônicos tensoativos: Correlação entre estrutura molecular e propriedades micelares de cloretos de 1,3-dialquilimidazólio. Tese – Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2012.

GEROLA, A.P., et al. Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as Catalysts for Phosphate Transfer Reactions. **ACS Catal.**, , 7 (3), pp 2230–2239, 2017.

GLAMPEDAKI, P.; PETZOLD, G.; DUTSCHK, V.; MILLER, R.; WARMOESKERKEN, M. M. C. G. **React. Funct. Polym.**,72, 458, 2012.

HOLMBERG, K. et al. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. Copyright, **John Wiley & Sons**, Ltd, 2002.

HRENOVIC, J.; IVANKOVIC, T. Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture. **Central European Journal of Biology**, 2, 405-414, 2007.

KANICKY, J. R.; LOPEZ-MONTILLA, J-C.; PANDEY, S.; SHAH, D. O. Surface Chemistry in the Petroleum Industry. In: Holmberg, K. (ed.). Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, New York, **John Wiley & Sons**, 2001.

KAMENKA, N.; CHEVALIER, Y.; ZANA, R. Aqueous-Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Intercharge Group .1. Micelle Aggregation Numbers, **Langmuir** , 11, 3351-3355. 1995.

KHAN, S. A.; KIRBY, A. J. Reactivity of phosphate esters - multiple structure reactivity correlations for reactions of triesters with nucleophiles. **J. Chem. Soc. (B)**, p.1172. 1970.

KIRBY, A. J.; ABELL, K. W. Y. Intramolecular general acid catalysis of intramolecular nucleophilic catalysis of the hydrolysis of a phosphate diester. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II**, v.8, p.1171. 1983.

KIRBY, A. J. Efficiency of proton transfer catalysis in models and enzymes. **Acc. Chem. Res.**, v.30, p.290. 1997.

KIRBY, A. J.; LIMA, M. F.; SILVA, D.; ROUSSEX, C. D.; NOME, F. Efficient intramolecular general acid catalysis fo nucleophilic attack on a phosphodiester. **J. Am. Chem. Soc.**, v.128, p.16944. 2006.

KIRBY, A. J.; YOUNAS, M. The reactivity of phosphate esters. Diester hydrolysis. **J. Chem. Soc. (B)**, p.510. 1970.

LIU, C.; WANG, M.; ZHANG, T.; SUN, H. DNA hydrolysis promoted by diand multi-nuclear metal complexes. **Coordinated Chemistry Reviews**, v.248, p.147,2004.

MALMSTEN, M. Surfactants and Polymers in Drug Delivery. New York: Marcel Dekker, INC,2002.

MACHADO, V. G.; NOME, F. Energy-rich phosphate compounds. **Química Nova**, v.22, p.351. 1999.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica, **Química Nova**, 24, 87-93, 2001.

MASKILL, H. Structure and reactivity in organic chemistry. Oxford ; **New York: Oxford University Press**. 1999.

MEDEIROS, M. Efeito de grupos espectadores na hidrólise de diésteres fosfóricos. estudos da hidrólise do bis-2-piridil fosfato e das reações do fármaco deferoxamina com mono- e triéster de fosfato. Tese – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

MEHTA, S. K. S.; MEHTA, N.; CAMEOTRA, S. S. Biomimetic amphiphiles: properties and potential use. In: Sen, R. Biosurfactants. **New York, Springer**, 104-107, 2010.

MIRGORODSKAYA, B. A.; YACKEVICH, I. E.; et al. **J. Chem. Eng.**,2012, 57 (11), pp 3153–3163

MOROI, Y. *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. 1. Ed. Springer, 1992.

MOSS, R. A.; IHARA, Y., Cleavage of Phosphate Esters by Hydroxyl Functionalized Micellar and Vesicular Reagents. **J. Org. Chem.** 1983, 48, 588.

MUKERJEE, P; MYSELS, K. J.; *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. NSRDS, Washington, 222p.

MYERS, D. *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, 2nd Edition. 2.ed. **Wiley-VCH**, 1999.

MYERS, D. *Surfactants science and technology*. 3^a ed., Hoboken, **John Wiley & Sons**, 2006.

NALECZ-JAWECKI, G.; GRABINSKA-SOTA, E.; NARKIEWICZ, P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 54, 87-91, 2003.

NELSON, L. N.; COX, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. New York: **W. H. Freeman**, 1232 p, 2004.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactants: Properties and applications. **Quimica Nova** 25, 772-776, 2002.

ORTH, E.S.; CAMPOS, B. R. Multifunctional Imidazole-Derived Polymeric Catalyst for Dephosphorylation Reactions Potentiated by Cationic and Anionic Micelles. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 27, No. 2, 285-294, 2016.

QUINA, F. H. and CHAIMOVICH, H. 1979 . Specific ion binding at charged surfaces. I. Unified conceptual framework for micellar solutions. **Journal of Physical Chemistry**. vol. 83 , p. 1844

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. *Surfactants and interfacial Phenomena*. 4. Ed. **Wiley** 2012.

ROSEN, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd ed.; **Wiley-Interscience: Hoboken**, N.J., p xiii, 444 p, 2004.

SAENGER, W., Principles of Nucleic Acid Structure. **Springer: New York**, 1984.

SALAGER, J. L., Surfactantes: Tipos y usos. Universidad de Los Andes: Mérida, Venezuela, 2002.

SCHRAMM, L. L.; MARANGONI, D. G. Surfactants and their solutions: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge, **Cambridge University Press**, 2000.

SUNDBERG, R. J.; MARTIN, R. B. Interactions of histidine and other imidazole derivatives with transition-metal ions in chemical and biological-systems. **Chem. Rev.**, v.74, p.471. 1974.

TADROS, T. F. Applied Surfactants: Principles and Applications. Wokingham: **Wiley-VCH**, 2005.

TADROS, T. F. Colloid aspects of cosmetic formulations with particular reference to polymeric surfactants. In: _____. Colloids in Cosmetics and Personal Care, Volume 4: Colloids and Interface Science, [s.l.], **John Wiley & Sons**, 2008.

TADROS, T. F. An Introduction to Surfactants. Göttingen, De Gruyter Publishers, 2014.

TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2 Reprint ed. **Krieger Pub Co**, 1991.

TANFORD, C. Theory of Micelle Formation in Aqueous-Solutions, **Journal of Physical Chemistry**, 78, 2469-2479, 1974.

TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. 2 ed.; **New York: John Wiley**, 1980.

TONDO, D. W.; LEOPOLDINO, E. C.; SOUZA, B. S.; MICKE, G. A.; COSTA, A. C.; FIEDLER, H. D.; BUNTON, C. A.; NOME, F. Synthesis of a new zwitterionic surfactant containing an imidazolium ring. evaluating the chameleon-like behavior of zwitterionic micelles. **Langmuir**, 26, 15754-15760, 2010.

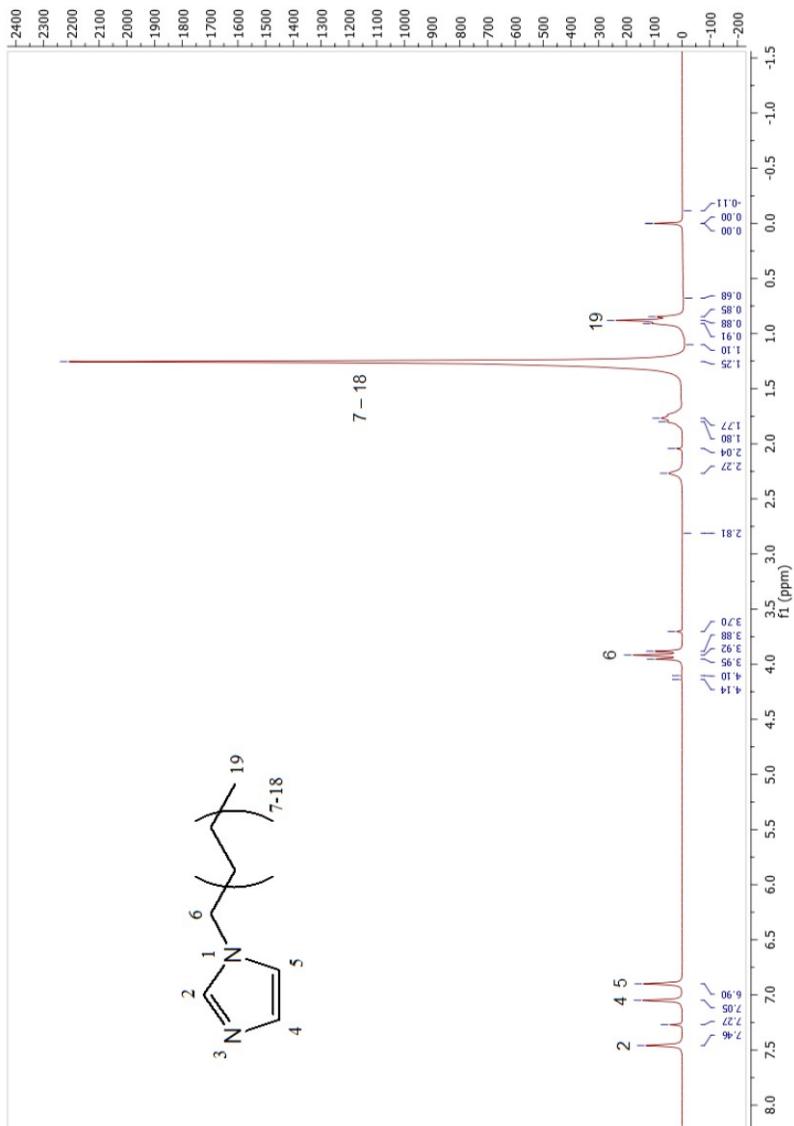
WESTHEIMER, F. H. The role of phosphorus in chemistry and biochemistry - an overview. **Acs Symposium Series**, v.486, p.1. 1992.

WESTHEIMER, F. H. Why nature chose phosphates. **Science**, v.235, p.1173. 1987.

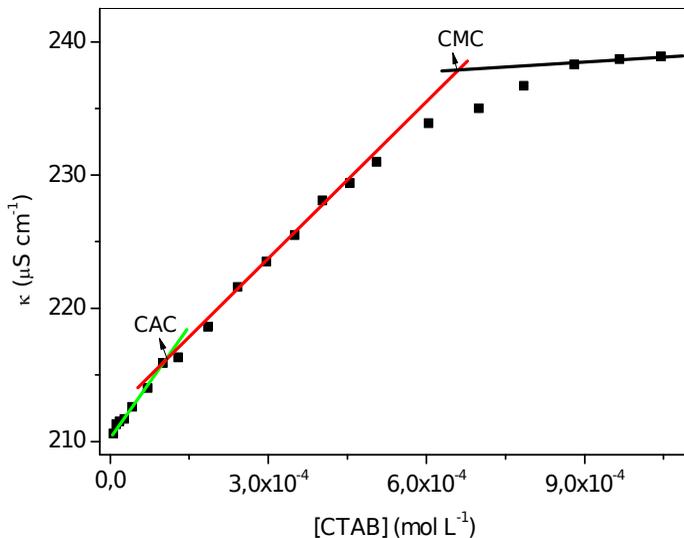
YANG, Y.-C.; BAKER, J.; WARD, J. R. Decontamination of chemical warfare agents. **Chem. Rev**, v.92, p.1729. 1992.

7. ANEXOS

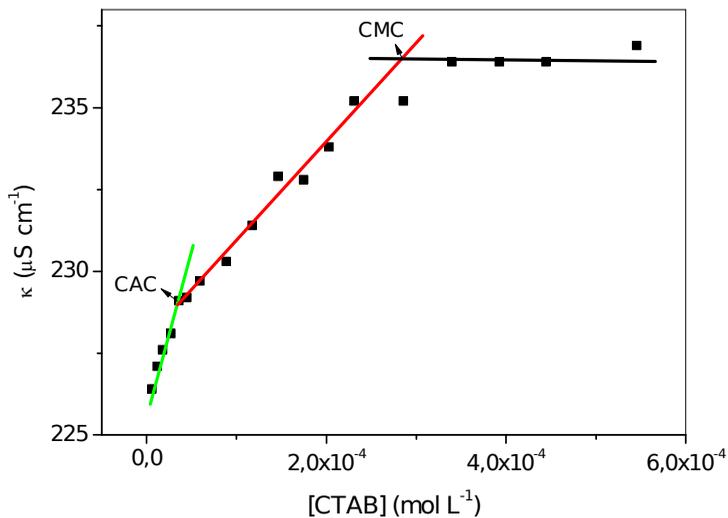
Anexo 1: Espectro de RMN ^1H para o 1-tetradecil-1*H*-imidazol



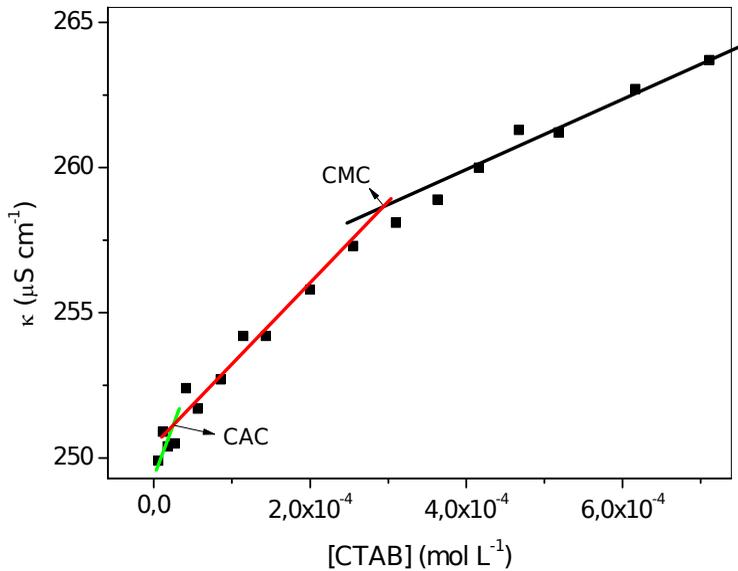
Anexo 2A: Condutância específica (k) para o CTAB e PAA (1×10^{-4} mol L $^{-1}$) na presença de ImR ($0,8 \times 10^{-4}$ mol L $^{-1}$) em pH 6,0 e 25,0 °C.



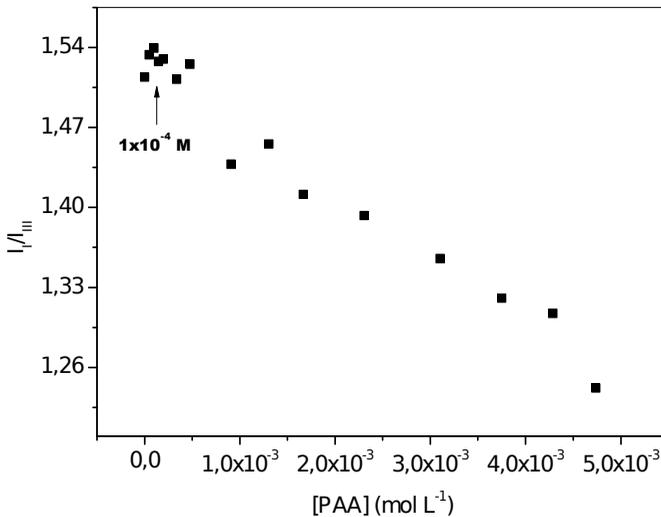
Anexo 2B: Condutância específica (κ) para o CTAB e PAA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de ImR ($2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 6,0 e 25,0 °C.



Anexo 2C: Condutância específica (κ) para o CTAB e PAA ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de ImR ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 6,0 e 25,0 °C.

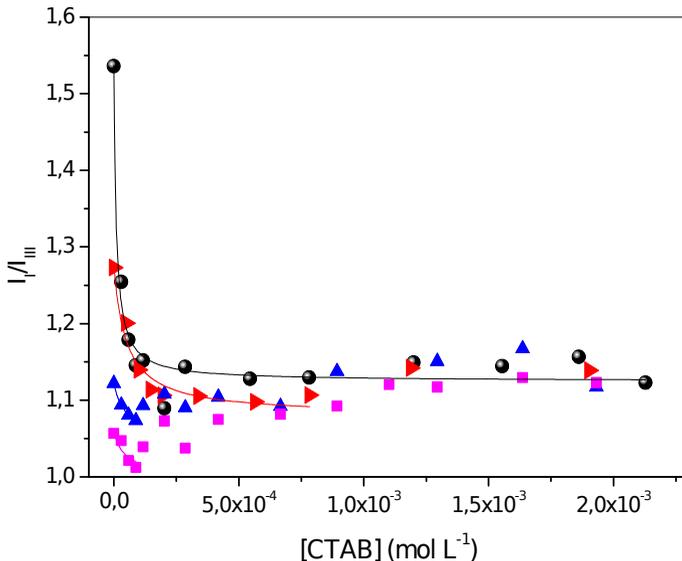


Anexo 3: Espectro de emissão da sonda Pireno em função da razão I_I/I_{III} em diferentes concentrações de **PAA**. $[Pireno]=5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, pH=6, 0 e 25,0°C.

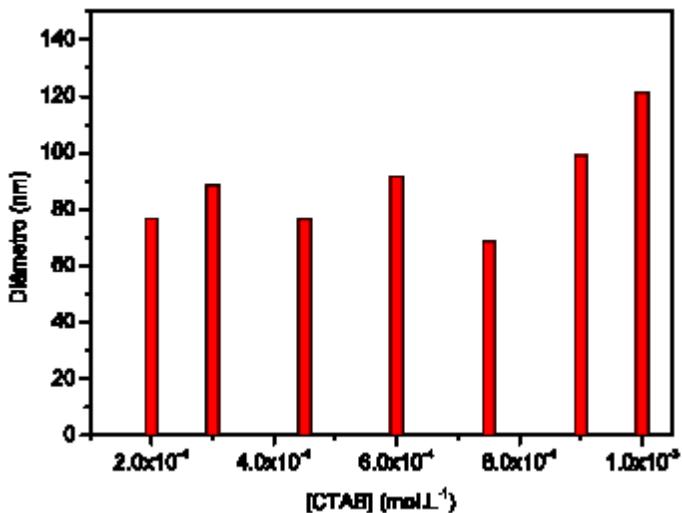


Anexo 4: Espectro de emissão da sonda Pireno em função da razão I_I/I_{III} variando-se a concentração de **CTAB**, na presença de **PAA** (1×10^{-4} mol.L⁻¹) e

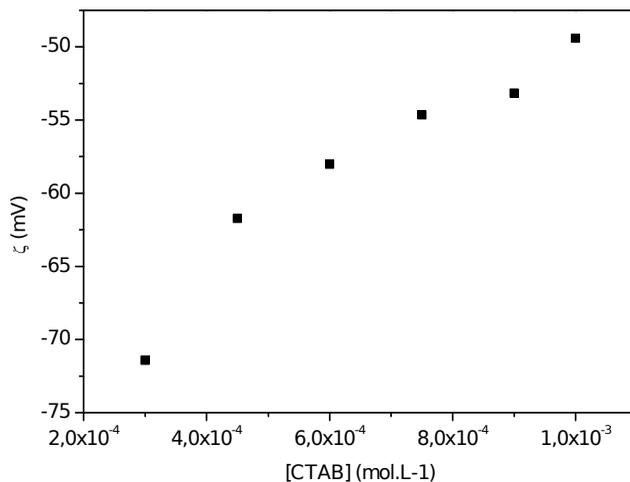
diferentes concentrações de **ImR**: 0 mol.L^{-1} (●); $0,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▶); $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (▲); $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (■). $[\text{Pireno}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,0$ e $25,0^\circ\text{C}$.



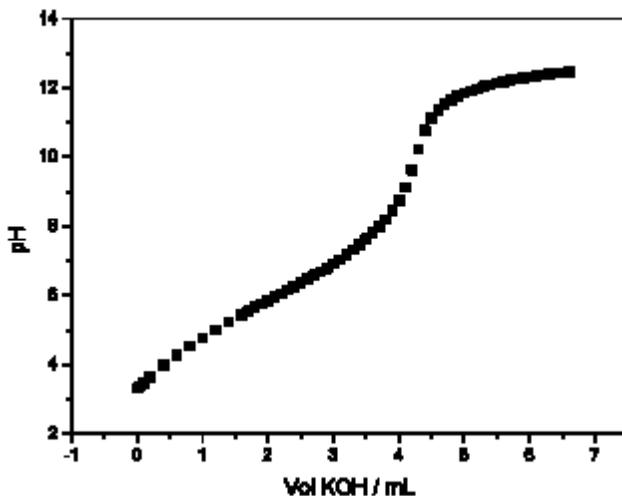
Anexo 5: Tamanho médio dos agregados micelares de CTAB/PAA em diferentes concentrações de CTAB e na ausência de **ImR**, em $\text{pH} = 6,0$ e $25,0^\circ\text{C}$. $[\text{PAA}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



Anexo 6: Potencial zeta dos agregados micelares de CTAB/PAA em diferentes concentrações de **CTAB** e na ausência de **ImR**, em pH=6,0 e 25,0°C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.



Anexo 7: Titulação potenciométrica do **PAA** com **KOH**.



Anexo 8: Constante de velocidade (k_{obs}) em função da variação da concentração de CTAB, mantendo a razão CTAB/ImR igual 10:1; para a reação de hidrólise do DEDNPP, na ausência de PAA.

