

Catiunaiara Rosa Bittencourt

**CATALISADORES SUPRAMOLECULARES
NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLIÁCIDO
ACRÍLICO E SURFACTANTE PARA REAÇÕES DE
DESFOSFORILAÇÃO**

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

Orientadora: Dra. Adriana Passarella Gerola

Co-orientador: Dr. Faruk José Nome Aguilera

Florianópolis

2019

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

Bittencourt, Catiunaiara Rosa

Catalisadores supramoleculares nanoestruturados baseados em poliácido acrílico e surfactante para reações de desfosforilação / Catiunaiara Rosa Bittencourt ; orientador, Adriana Passarella Gerola, coorientador, Faruk Jose Nome, 2019.

91 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Polímeros. 3. Surfactantes. 4. Complexos supramoleculares. 5. Catálise. I. Gerola, Adriana Passarella. II. Nome, Faruk Jose. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Catiunaiara Rosa Bittencourt

**CATALISADORES SUPRAMOLECULARES
NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLIÁCIDO
ACRÍLICO E SURFACTANTE PARA REAÇÕES DE
DESFOSFORILAÇÃO**

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, 25 de Fevereiro de 2019.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Adriana P. Gerola, Dra.
Orientadora

Banca examinadora:

Prof. Faruk Jose Nome A, Dr.
Co-orientador

Prof. Vanderlei G Machado, D
Universidade Federal de Santa Carina

Prof. Gizelle P. Almeirindo, Dra.
Universidade do vale do Itajai

Prof. Maria da G. Nascimento, Dra.
Universidade Federal de Santa Carina

*Dedico esse trabalho a minha avó Tereza (In memoriam)
E ao Professor Faruk (In memoriam),
Grandes incentivadores da minha vida acadêmica,
Que agora estão ao lado de Deus.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, pela oportunidade de estudar. Agradeço principalmente a minha mãe Débora pelos valores e educação exemplar que me concedeu, em especial pelo amor e por toda coragem que me deu pra chegar aqui. Não poderia deixar de agradecer o apoio da minha unidade familiar, meus irmãos Helver e Felipe.

Agradeço a minha avó Tereza (*In Memoriam*), por ser um exemplo de força e garra feminina e, principalmente por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, nunca me deixando fraquejar e desistir dos meus sonhos. Também agradeço a outro ser iluminado que não está mais nesse plano, obrigada Professor Faruk Nome pela oportunidade de ingressar no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI), orientação, confiança e pelos conhecimentos recebidos durante esses anos.

Gostaria de agradecer meu companheiro de vida Bruno, pelas palavras de confiança, por ser a calma nos momentos difíceis e meu porto seguro.

Não posso deixar de agradecer a Professora Adriana Passarella Gerola, pela orientação, dedicação e atenção para realização do presente trabalho e, também pelo grande incentivo na minha vida acadêmica.

Gostaria de agradecer aos meus colegas dos laboratórios 203 e 312 que me auxiliaram e descontraíram nas horas vagas. Em especial ao Eduardo Wanderlind e Willian Demos pelas contribuições no presente trabalho.

Por fim, mas não menos importante, gostaria de agradecer a UFSC, INCT-Catálise, CNPq, CAPES e FAPESC pelo apoio financeiro e infraestrutura.



“O pessimista se queixa do vento,
o otimista espera que ele mude
e o realista ajusta as velas.”

(William George Ward)

RESUMO

A utilização de polímeros para o desenvolvimento decatalisadores supramoleculares é uma estratégia de interesse, devido às inúmeras possibilidades de modificações estruturais e orientações espaciais de sítios catalíticos. Nesse trabalho, avaliou-se a formação de complexos supramoleculares entre o poliácido acrílico (**PAA**) com diferentes massas molares e brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**). A formação dos agregados foi avaliada por condutividade, viscosidade, escala de polaridade pireno, formação de excímero, diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta. Em concentração de **CTAB** inferior a concentração micelar crítica (**CMC**), denominada de concentração agregacional crítica (**CAC**), observou-se a formação dos agregados **PAA/CTAB** com microambientes hidrofóbicos. Essa complexação ocorre devido às interações eletrostáticas atrativas do grupo carboxilato negativamente carregado e do **CTA⁺**. Em pH 9, onde todos os carboxilatos estão desprotonados verificou-se que as propriedades dos agregados foram independentes da massa molar do polímero. Contudo, em pH 6, no qual parte dos grupos carboxilatos estão protonados, as interações cooperativas influenciaram a estrutura dos agregados. A atividade catalítica dos complexos supramoleculares **PAA/CTAB** foi investigada sobre a reação de desfosforilação do triéster **DEDNPP**. Avaliou-se o efeito da concentração do surfactante para os polímeros com diferentes massas molares, e em todos os casos, observaram-se aumentos da velocidade da reação após a **CAC**, devido à partição do substrato para as microrregiões hidrofóbicas e aproximação deste aos sítios alvos. As constantes de velocidade de segunda ordem para o grupo carboxilato no complexo supramolecular mostraram valores extremamente elevados, com aumentos de até $3,59 \times 10^5$ vezes em comparação com a hidrólise espontânea do **DEDNPP**. Em comparação ao grupo carboxilato livre o aumento foi de até $2,41 \times 10^4$ vezes, evidenciando a importância da formação dos complexos para a eficiência do grupo catalítico.

Palavras-chave: Polímeros, surfactantes, complexos supramoleculares, catalisadores, ésteres de fosfato, desfosforilação.

ABSTRACT

The use of polymers for the development of supramolecular catalysts is a strategy of interest, due to the innumerable possibilities of structural modifications and spatial orientations of catalytic sites. In the work, the formation of supramolecular complexes between the acrylic polyacid (**PAA**) with different molar masses and cetyltrimethylammonium bromide (**CTAB**) was evaluated. The formation of the aggregates was evaluated by conductivity, viscosity, pyrene polarity scale, excimer formation, hydrodynamic diameter and zeta potential. At CTAB concentration lower than the critical micellar concentration (CMC), denominated critical aggregation concentration (CAC), the formation of PAA / CTAB aggregates with hydrophobic microenvironments was observed. This complexation occurs due to the attractive electrostatic interactions of the negatively charged carboxylate group and the **CTA**⁺. At pH 9, where all carboxylates were deprotonated, it was verified how properties of the aggregates were independent of the molar mass of the polymer. However, at pH 6, in which part of the carboxylate groups are protonated, the cooperative interactions influenced the aggregate structure. The catalytic activity of the PAA / CTAB supramolecular complexes was investigated on the dephosphorylation reaction of the triester DEDNPP. The effect of surfactant concentration was evaluated for polymers with different molar masses. In all cases, increases in reaction velocity after CAC were observed, due to the partitioning of the substrate to the hydrophobic microregions and the latter approach to the target sites. The second order rate constants for the carboxylate group in the supramolecular complex showed extremely high values, with increases up to 3.59×10^5 fold compared to the spontaneous hydrolysis of DEDNPP. In comparison to the free carboxylate group the increase was up to 2.41×10^4 times, evidencing the importance of the formation of the complexes for the efficiency of the catalytic group.

Keywords: Polymers, surfactants, supramolecular complexes, catalysts, phosphate esters, dephosphorylation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação do processo de solvatação da molécula de surfactante em meio aquoso	28
Figura 2 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	29
Figura 3 Polieletrólito constituído de um poliíon e seus contra-íons	31
Figura 4 Representação estrutural do Poliacido Acrílico	32
Figura 5 Representação esquemática da tensão superficial em função da concentração de surfactante para uma solução de surfactante e uma mistura de polímero/surfactante	33
Figura 6 Representação da interação entre surfactante e polímero segundo o modelo "pearl-necklace"	35
Figura 7 Ilustração do mecanismo de ligação e estrutura complexa de polímero/surfactante para o sistema HASE / DTAB	36
Figura 8 Representação do modelo cinético de pseudofase em meio alcalino	42
Figura 9 Espectro de absorção do pireno, em água a 25 °C.....	44
Figura 10 Espectro de emissão de fluorescência de pireno em Hexano e DMSO	45
Figura 11 Espectro de emissão de pireno em meio aquoso e em etanol ($\lambda_{exc}= 334$ nm). [$Pireno = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$]	46
Figura 12 Razão das intensidades das bandas I_I/I_{III} como função da porcentagem água/etanol ($\lambda_{exc}= 334$ nm). [$Pireno = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$]	46
Figura 13 Representação estrutural dos ésteres de fosfato, de acordo com o número de grupos substituintes	47
Figura 14 Representação esquemática do diagrama de More O'Ferral-Jencks para as reações de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato.....	50
Figura 15 Coordenadas de reação caminhos associativo, dissociativo e concertado para o ataque nucleofílico de Nu sobre monoéster de fosfato	50
Figura 16 Molécula de água atuando como nucleófilo e base geral na reação de hidrólise de um triéster de fosfato	52
Figura 17 Titulação potenciométrica [PAA2000]= 1×10^{-3} mol L^{-1} com KOH (0,1 mol L^{-1}) a 25 °C.....	58
Figura 18 Condutância específica (k) para a complexação/interação CTAB em pH 9 a 25 °C	60

Figura 19 Condutância específica (k) para a complexação/interação PAA 2000 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 9 a 25 °C...	61
Figura 20 Condutância específica (k) para a interação CTAB e PAA 5000 ($4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 9 e 25 °C	62
Figura 21 Espectro de emissão de fluorescência do pireno em misturas de PAA/CTAB, em diferentes concentrações de CTAB. [PAA2000]= $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ [Pireno]= $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, pH= 9 a 25 °C..	63
Figura 22 Razão das intensidades das bandas II/III para os agregados PAA-CTAB em diferentes concentrações de CTAB. A concentração de $[\text{COO}^-]$ foi de $2,76 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de $[\text{Pireno}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9 a 25 °C	64
Figura 23 Razão entre as bandas de excímero e monômero ($I_{\text{EX}}/I_{\text{M}}$) do pireno em diferentes concentrações de CTAB em pH 9 a 25 °C.....	67
Figura 24 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, [PAA]= $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [PAA5000]= $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [PAA450000]= $4,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9 e 25 °C.....	69
Figura 25 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, [PAA]= $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [PAA5000]= $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [PAA450000]= $4,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9 e 25 °C.....	70
Figura 26 Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de PAA/CTAB em pH 9 e 25 °C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	71
Figura 27 Potencial Zeta (ζ) para o sistema CTAB/PAA em pH 9 e 25 °C. [PAA2000]= $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	72
Figura 28 Espectros sucessivos de UV-Vis para a reação de desfosforilação do DEDNPP em pH 9 e 25 °C	73
Figura 29 Constante de velocidade observada (kobs) em função da concentração de surfactante na presença de PAA, para a reação do DEDNPP com: PAA2000 (■) PAA5000 (●) PAA450000 (▲) e PAA750000 (▼). $[\text{COO}^-] = 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 9 e 25 °C	74
Figura 30 Perfil de pH da decomposição de DEDNPP na presença de agregados de PAA/CTAB, empregando-se PAA $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (PAA 2000; $[\text{COOH}] \approx 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$) e CTAB $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, a 25 °C. A linha sólida corresponde ao ajuste com a equação (2)	76
Figura 31 Constantes de velocidades observadas para a reação de desfosforilação do DEDNPP em função da concentração de acetato, em água e 25 °C	77
Figura 32 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, [PAA2000]= $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,	

[PAA5000]= 4×10^{-5} mol L⁻¹, [PAA450000]= $4,48 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e [PAA750000]= $2,8 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a pH 6 e 25 °C 80

Figura 33 Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de PAA/CTAB em pH 6 e 25 °C. [PAA2000]= $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ 81

Figura 34 Constante de velocidade observada (kobs) em função da concentração de surfactante na presença de PAA de diferentes massas molares a 25 °C e [COO⁻]= 2,76 mmol L⁻¹ 82

Figura 35 Constante de velocidade observada (kobs) em função da massa molar do polímero e [CTAB]= $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ a 25 °C. [COO⁻]= 2,76 mmol L⁻¹ 82

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 Esquema representativo de catálise do tipo ácida geral e específica.....	39
Esquema 2 Esquema representativo de catálise do tipo básica geral e específica.....	40
Esquema 3 Catálise nucleofílica intramolecular em éster de fosfato.....	41
Esquema 4 Representação da hidrólise do DEDNPP na presença do complexo PAA/CTAB	53
Esquema 5 Representação da formação do excímero de Pireno. 66	
Esquema 6 Representação esquemática do mecanismo nucleofílico para reação de hidrólise do DEDNPP catalisada pelo agregado nanoestruturado PAA/CTAB	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Exemplos estruturais de surfactantes catiônicos, aniônicos, não iônicos e dipolares iônicos	27
Tabela 2 Tabela 2 Valores de pK_a do PAA determinados por titulação potenciométrica	59
Tabela 3 Valores de Concentração Agregacional Crítica (CAC), Segunda quebra (SB) e Concentração Micelar Crítica (CMC) da agregação PAA/CTAB em pH 9 a 25° C.....	62
Tabela 4 Valores de CAC e da constante de ligação K_b dos agregados PAA/CTAB determinados por fluorescência em pH 9 e 25°C.....	65
Tabela 5 Comparação dos valores de CAC dos agregados PAA/CTAB obtidos por condutividade, escala de polaridade pireno e formação de excímero.	68
Tabela 6 Constantes de velocidade e de equilíbrio envolvidas na decomposição de DEDNPP por PAA/CTAB (PAA 2000), a 25 °C.....	76
Tabela 7 Valores de CAC, SB e CMC dos agregados de PAA/CTAB, determinados por condutividade em pH 6 a 25 °C	79
Tabela 8 Valores de CAC e K_b dos agregados de PAA/CTAB, determinados por fluorescência em pH 6 a 25 °C	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS
(em ordem alfabética)

BIS-TRIS – Bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroxi metil)metano

CAC – Concentração agregacional crítica

CMC – Concentração micelar crítica

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

DEDNPP – dietil-2,4-dinitrofenil fosfato

D_h – Diâmetro hidrodinâmico

DLS –Espalhamento de luz dinâmico

INCT-Catálise – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Catálise em sistemas moleculares e nanoestruturados

k_M – Constante de velocidade na pseudofasemicelar

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

mV – milivolts

PAA – Ácido poliacrílico

PAA2000 – Ácido poliacrílico de massa molar 2000 g mol⁻¹

PAA5000 – Ácido poliacrílico de massa molar 5000 g mol⁻¹

PAA450000 – Ácido poliacrílico de massa molar 450000 g mol⁻¹

PAA750000 – Ácido poliacrílico de massa molar 750000 g mol⁻¹

PAA-CTAB – Complexo supramolecular de ácido poliacrílico e brometo de cetiltrimetilamônio

pK_a – Logaritmo da constante de dissociação de uma espécie ácida

RMN – Ressonância magnética nuclear

S – Substrato

S_M – Substrato na pseudofasemicelar

S_w – Substrato na pseudofase aquosa

TRIS –Tris(hidroxi metil)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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	Surfactantes e Micelas.....	27
1.2	Polieletrólitos	31
1.3	Interação Polímero-Surfactante.....	32
1.4	Estrutura dos Agregados polímero/surfactante	34
1.5	Catálise.....	37
1.5.1	Catálise Ácido-base.....	38
1.5.2	Catálise Nucleofílica	40
1.5.3	Catálise Micelar	41
1.5.4	Catálise Supramolecular.....	42
1.6	Escala de Polaridade de Pireno	43
1.7	Ésteres de Fosfato	47
1.8	Mecanismo de Hidrolise de Ésteres de Fosfato	49
2	OBJETIVOS	53
2.1	Objetivos Gerais.....	53
2.2	Objetivos específicos	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	Reagentes	55
3.2	Metodologia	55
3.2.1	Titulação potenciométrica.....	55
3.2.2	Determinação da CAC e da CMC por condutividade	55
3.2.3	Avaliação da micropolaridade local através da escala de polaridade de pireno.....	56
3.2.4	Viscosidade	56
3.2.5	Determinação do tamanho dos agregados e do potencial zeta	56
3.2.6	Cinética de desfosforilação do DEDNPP.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	Titulação potenciométrica do PAA	58

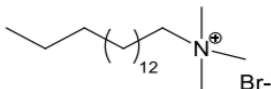
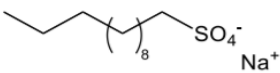
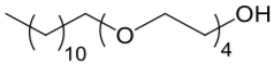
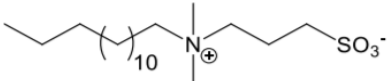
4.2	Avaliação da formação de complexos PAA/CTAB por condutividade.....	59
4.3	Escala de micropolaridade pireno (Py)	63
4.4	Avaliação dos microambientes por excímero	65
4.5	Medidas de viscosidade	68
4.6	Determinação do tamanho dos agregados e potencial Zeta ..	71
4.7	Avaliação da atividade catalítica dos complexos sobre reações de desfosforilação	73
4.7.1	Efeito da concentração de surfactante.....	73
4.7.2	Efeito do pH.....	75
4.7.3	Efeito isotópico	77
4.8	Caracterização e avaliação catalítica dos complexos PAA/CTAB em pH 6.....	78
5	CONCLUSÕES.....	83
6	REFERENCIAS.....	85

1INTRODUÇÃO

1.1 Surfactantes e Micelas

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, são compostos que possuem uma região hidrofílica (cabeça polar) e um segmento hidrofóbico (cauda apolar). A região hidrofóbica de um surfactante é formada por uma cadeia hidrocarbônica, que pode apresentar diferentes tamanhos e insaturações. Os surfactantes podem ser classificados em relação à presença ou ausência de carga na região hidrofílica do monômero como: catiônicos (carregados positivamente), aniônicos (carregados negativamente), não iônicos e dipolares iônicos (cargas positiva e negativa na mesma molécula). Na **Tabela 1** são mostrados os tipos de surfactantes de acordo com o grupo presente na região hidrofílica (BUNTON; SAVELLI, 1986; FENDLER, E. J, 1975; FENDLER; FENDLER, 1970; FENDLER, 1984).

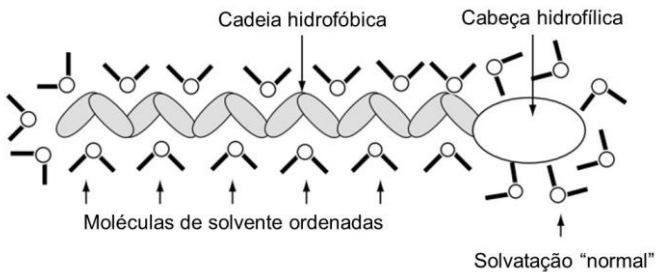
Tabela 1 Exemplos estruturais de surfactantes catiônicos, aniônicos, não iônicos e dipolares iônicos

Classificação	Surfactante
Catiônico	 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)
Aniônico	 Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Não-iônico	 Éter dodecil-(4)-polioxi etilênico (Brij-30)
Dipolar iônico	 <i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14)

Fonte: (DEMOS, 2017)

De maneira hipotética ao adicionar uma molécula de surfactante em ambiente aquoso, as moléculas de solvente sofreriam uma distorção e se orientariam de maneira a formar uma “rede” ao redor da cadeia hidrocarbônica, em um efeito conhecido como “hidratação hidrofóbica”, que leva a um aumento significativo da energia livre do sistema, sendo esse um processo desfavorável (**Figura 1**)(MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991). O que realmente ocorre é uma absorção dos monômeros de surfactante da interface ar/líquido, no qual a região hidrofílica fica em contato com a água e o segmento hidrofóbico orientado para interface gasosa, de modo que a energia livre do sistema diminua. A diminuição da energia livre provém do aumento de entropia do solvente, decorrente da liberação de moléculas de água de hidratação que estariam ordenadas em torno do surfactante, e que seriam substituídas por outras moléculas de surfactante na interface(MOROI, 1992; MYERS, 1999; ROSEN; KUNJAPPU, 2012; TANFORD, 1991).

Figura 1 Representação do processo de solvatação da molécula de surfactante em meio aquoso



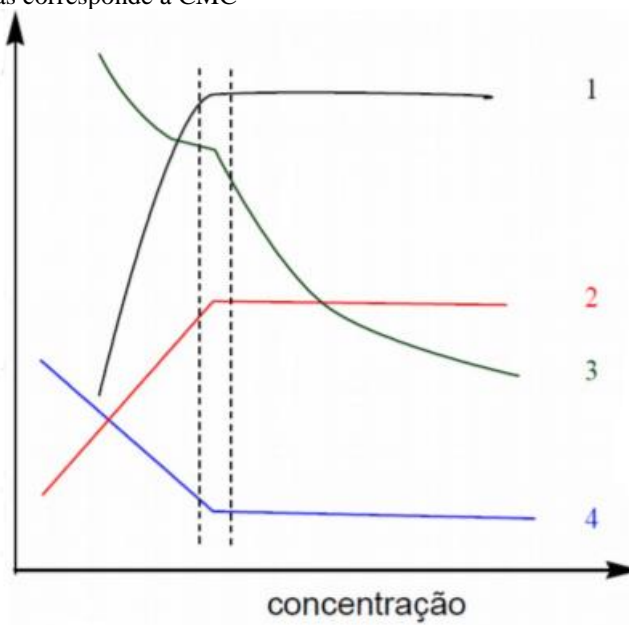
Fonte:(MYERS, 1999)

O aumento da concentração de surfactantes em ambiente aquoso leva à associação espontânea das moléculas anfífilas. Esses agregados são conhecidos como micelas e orientam-se de maneira que a cabeça polar permaneça em contato com a água e que o segmento hidrofóbico oriente-se para o interior da micela (DALTIM, 2012; MANIASSO, 2001; TANFORD, 1974). O processo de

micelização ocorre em concentrações acima de uma concentração específica denominada concentração micelar crítica (CMC) (O'BRIEN, 2006). Esse processo é favorecido pela diminuição da energia livre do sistema devido à desidratação das cadeias hidrocarbônicas e efeito hidrofóbico entre as cadeias hidrocarbônicas.

O processo de micelização leva a bruscas variações das propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante, tais como, condutividade, pressão osmótica, viscosidade, tensão superficial, etc., como pode ser visto na **Figura 2** (MANIASSO, 2001). Estas variações possibilitam que estas técnicas sejam empregadas na determinação dos valores de CMC.

Figura 2 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



Fonte: Imagem adaptada de (MANIASSO, 2001)

Os valores da CMC são fortemente dependentes do tamanho da cadeia hidrocarbônica e da natureza da cabeça polar do surfactante. Quando se comparam surfactantes com o mesmo tamanho de cadeia, observa-se que os valores de CMC dos surfactantes dipolares iônicos e neutros são menores do que dos surfactantes iônicos, devido à ausência de repulsão eletrostática comum entre grupos polares (EVANS, 1988; EVANS; NINHAM, 1986). Ao se avaliar o efeito do tamanho da cadeia hidrocarbônica para surfactantes com o mesmo grupo polar, verifica-se que o aumento da cadeia carbônica leva à diminuição dos valores de CMC, como resultado do aumento do efeito hidrofóbico. Em geral, os valores de CMC são dependentes de forças atrativas (favorecem a micelização e diminuem a CMC) e repulsivas (desfavorecem a formação de micelas e aumentam a CMC). Uma vez que a formação de micelas é dependente do balanço entre forças intermoleculares atrativas e repulsivas, tem-se uma grande dependência com as condições do sistema como: pH do meio, pressão osmótica, temperatura, presença de contra-íons e aditivos presentes (sais, eletrólitos, polímeros, etc.) (BUNTON; SAVELLI, 1986; EVANS, 1988; EVANS; NINHAM, 1986).

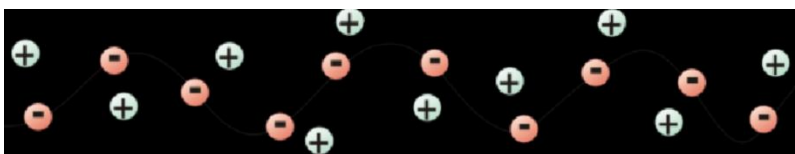
Por apresentarem estruturas variadas e serem sensíveis ao meio em que estão dispersos, os surfactantes apresentam diversas aplicações. Os surfactantes aniônicos são comumente encontrados em sabões, detergentes e xampus, sendo mais comum a presença grupos carboxilatos, sulfonados e fosfatos. Já os surfactantes catiônicos possuem aplicação como aditivos lubrificantes, amaciantes, condicionadores e anticorrosivos (KANICKY et al., 2011; MYERS, 2006; NITSCHKE; PASTORE, 2002; SCHRAMM, 2000; TADROS, 2008a). Por sua vez, os surfactantes dipolares iônicos, são utilizados em formulação de cosméticos, fármacos, entre outros (SALAGER J. L, 2002). A versatilidade de surfactantes dipolares iônicos para uso na formulação de fármacos é decorrente da sua estrutura, que apresenta um grupo catiônico e um aniônico em seu segmento hidrofílico, sendo esses grupos separados por alguns grupos metílicos, e dependendo do pH do meio podem apresentar caráter catiônico ou aniônico (AMARAL; JAIGOBIND; JAISINGH, 2007). Por

fim, os surfactantes não iônicos normalmente apresentam cadeias de polioxietileno em sua parte hidrofílica, e por isso apresentam alta resistência a eletrólitos e águas duras, e também possuem excelente resistência a variação de pH, ou seja, podem ser utilizados tanto em meio ácido quanto em meio básico(DALTIN, 2012; HRENOVIC; IVANKOVIC, 2007; MEHTA et al., 2010; NALECZ-JAWECKI; GRABIŃSKA-SOTA; NARKIEWICZ, 2003; TADROS, 2014).

1.2 Polieletrólitos

Poliíons como o próprio nome já diz são polímeros compostos de unidades monoméricas repetitivas carregadas ou parcialmente carregadas. Cada carga do poliíon é neutralizada por um contra-íon de carga oposta, como mostrado na **Figura 3**(MELLO, 2010). Os polieletrólitos são solúveis em meio aquoso devido à dissociação de seus contra-íons e, geralmente possuem cadeia mais estendida do que polímeros não carregados, uma vez que nessas condições há repulsão eletrostática da cadeia carregada(PICULELL et al., 2007).

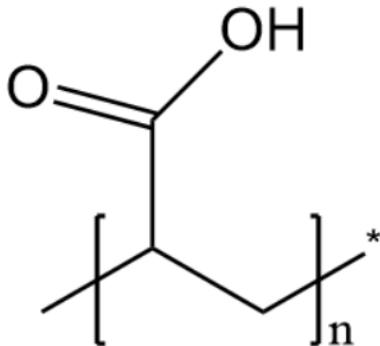
Figura 3 Polieletrólito constituído de um poliíon e seus contra-íons



Fonte: (MELLO, 2010)

O poliácido acrílico (PAA) é um polímero sintético solúvel em água portador de grupos carboxílicos ao longo da cadeia (**Figura 4**). Trata-se de um eletrólito fraco e iônico, que tem grau de ionização dependente do pH do meio, mostrando uma transição de estado neutro para carregado com o aumento do pH. Além de ser sensível a mudança de pH, o PAA responde a diferentes tipos de estímulos, como eletrólitos inorgânicos, surfactantes, etc.(KATIYAR; JHA, 2017; STÎNGĂ et al., 2019).

Figura 4 Representação estrutural do Poliacrílico



No campo industrial o poliacrílico é utilizado na produção de uma vasta gama de produtos, como revestimento de tecidos, tintas, fraldas descartáveis e em adesivos. Também são amplamente utilizados em aplicações de tratamento de água / esgoto, detergentes de limpeza e adesivos. Ainda, devido a sua biocompatibilidade o PAA é utilizado na formulação de fármacos e em produtos agrícolas (KACZMAREK; SZALLA, 2006; PINKSTON; DELANEY; BOWLING, 1990; ZHANG et al., 2015).

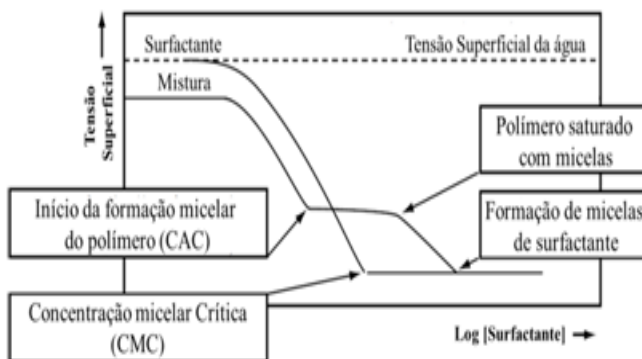
1.3 Interação Polímero-Surfactante

A partir de meados dos anos 50, muitas propriedades físico-químicas de misturas contendo macromoléculas e surfactantes (ou lipídeos) foram estudadas, destacando-se as misturas de surfactantes com proteínas e outros polieletrólitos biologicamente relevantes, visando à compreensão de mecanismos em processos biológicos. Após, trabalhos envolvendo polieletrólitos mostraram que estes sistemas não serviam apenas como modelos para proteínas, mas também para entender o papel de surfactantes e lipídeos na transfecção do DNA (ROMANI; GEHLEN; ITRI, 2005). Ainda, esses tipos de agregados são interessantes para serem usados em diversas aplicações tecnológicas, como em cosméticos, medicamentos, tintas, revestimentos

e desenvolvimento de materiais (LA MESA, 2005, KOGEJ; ŠKERJANC, 1998).

Estudos de tensão superficial para soluções simples de surfactante mostram uma diminuição da tensão superficial à medida que a concentração do surfactante aumenta, devido à adsorção na interface ar/líquido por monômeros de surfactante. Quando se atinge a saturação da interface observa-se uma inflexão referente à formação de micela livre. Para misturas de polímero e surfactante a situação é mais complexa, com diferentes perfis de tensões superficiais, (TAYLOR; THOMAS; PENFOLD, 2007) que dependem de características do polímero e/ou do surfactante. Pode-se ver na **Figura 5** surgimento de uma nova inflexão em concentrações abaixo da CMC do surfactante. Essa segunda inflexão refere-se à concentração agregacional crítica (CAC).

Figura 5 Representação esquemática da tensão superficial em função da concentração de surfactante para uma solução de surfactante e uma mistura de polímero/surfactante



Fonte: (TAYLOR; THOMAS; PENFOLD, 2007)

A formação de agregados pré-micelares (T_1 , **Figura 5**) para polímeros e surfactantes de cargas opostas são consequência de interações eletrostáticas. Aumentando a concentração de surfactante não há variações significativas de tensão superficial (região entre T_1 e T_2 do gráfico), pois nessa região os surfactantes adicionados ligam-se a

superfície do polímero até um ponto de saturação, equivalente a T_2 . Para concentrações de surfactante acima do ponto de saturação do polímero há uma nova região de diminuição da tensão superficial, consequência da formação de micelas (TAYLOR; THOMAS; PENFOLD, 2007).

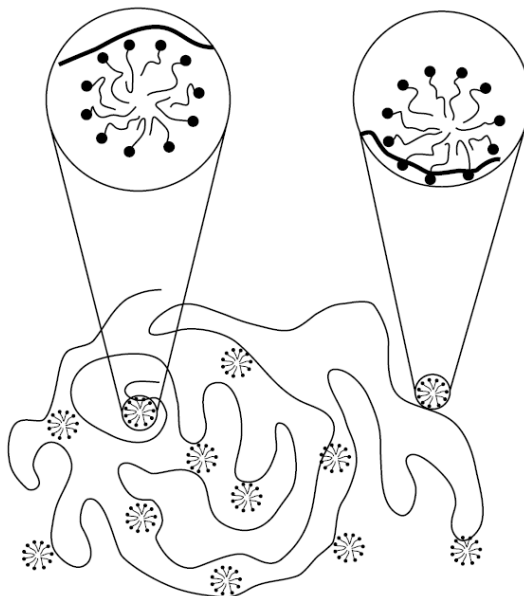
Segundo WANG e colaboradores as interações que ocorrem na formação de agregados de polieletrólitos e surfactantes de cargas opostas são consideradas como processos de troca iônica, em que os contra-íons ligados a cadeia polimérica são trocados por moléculas de surfactante (WANG et al., 2003). Essas interações eletrostáticas entre moléculas de cargas opostas são ligações bastante fortes e podem induzir a formação de complexos e estruturas altamente organizadas. Destaca-se ainda a importância das interações hidrofóbicas entre o esqueleto do polímero e a cadeia hidrocarbônica do surfactante para auto-organização de moléculas de surfactante e formação de estruturas bem definidas (ZHOU; CHU, 2000).

Estudos realizados por CABANE e DUPLESSIX baseados nas forças intermoleculares entre polímero e surfactante determinaram que os valores de CAC e CMC são fracamente dependentes da concentração do polímero em amplas faixas e independentes da massa molar do polímero. Porém, o ponto de saturação do polímero aumenta com a concentração de polímero (CABANE; DUPLESSIX, 1982). Por outro lado, os valores de CAC e CMC são dependentes da natureza do polímero e do surfactante, ou seja, depende da densidade de carga do poli-íon, da cabeça polar do surfactante e da extensão da cadeia de hidrocarbonetos do surfactante (ANSARI; KAMIL, 2013).

1.4 Estrutura dos Agregados polímero/surfactante

No que se refere às estruturas dos complexos formados a partir das interações polímero/surfactante o modelo “colar de pérolas”, do inglês “pearl-necklace” (**Figura 6**) tem recebido grande aceitação para homopolímeros e surfactantes iônicos. Verifica-se a formação de discretos aglomerados micelares ao longo da cadeia do polímero. O tamanho da micela e o número de agregação são independentes da presença ou ausência de polímero (HOLMBERG, 2003)

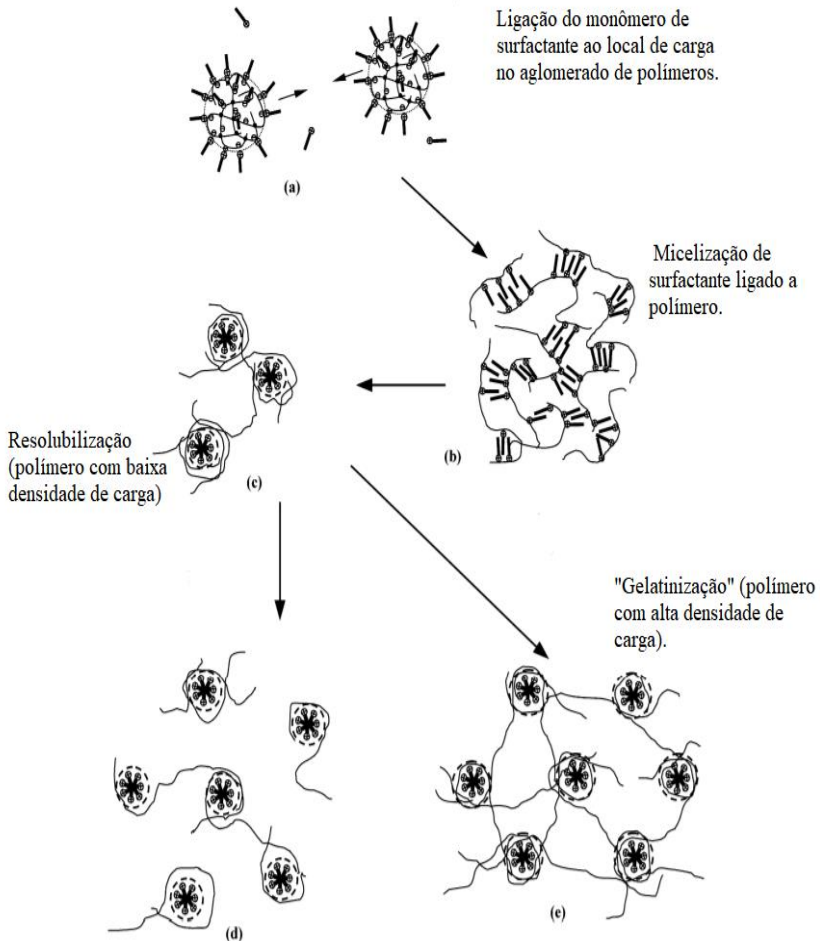
Figura 6 Representação da interação entre surfactante e polímero segundo o modelo "pearl-necklace"



Fonte:(HOLMBERG, 2003)

Wang e colaboradores estudaram as interações entre o brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e o copolímero de ácido metacrílico-acrilato de etila (HASE), onde variaram a densidade de carga do copolímero, modificando a porcentagem de ácido metacrílico na composição. Os copolímeros foram estudados usando técnicas de calorimetria de titulação isotérmica (ITC) e espalhamento de luz laser (LLS). Com base nesses resultados eles propuseram um mecanismo de ligação e estrutura complexa de polieletrólitos/surfactante (**Figura 7**) (WANG et al., 2003).

Figura 7 Ilustração do mecanismo de ligação e estrutura complexa de polímero/surfactante para o sistema HASE / DTAB



Fonte: (WANG et al., 2003)

Na região (a) observa-se a ligação entre o surfactante e os locais carregados da cadeia polimérica, o que corresponde a CAC, a região (b) mostra que além da interação eletrostática entre polímero e surfactante

há também forças hidrofóbicas entre as cadeias hidrocarbônicas do surfactante semelhante há um arranjo micelar, depois desse ponto as micelas se reorganizam de uma pilha lamelar ou cilíndrica para uma estrutura esférica, na qual as cargas da cadeia polimérica são estabilizadas na superfície da micela, e também diminui o contato da cadeia carbônica do surfactante com a água, dessa maneira o tamanho do complexo polímero/surfactante é reduzido (c). Depois desse rearranjo, a estrutura do complexo pode ser descrita como modelo de “colar de pérolas” no qual as micelas são denominadas "pérolas" e cadeias poliméricas podem ser imaginadas como um "colar", como descrito anteriormente (TADROS, 2008b; WANG et al., 2003).

Com o aumento da concentração de surfactante adicionado ao sistema, o agregado pode apresentar duas diferentes estruturas: **I**) para polímeros com baixa densidade de cargas a micelização do surfactante é favorecida o que diminuiu o tamanho do agregado (d); **II**) já polímeros com maior densidade de cargas podem ligar-se em várias micelas simultaneamente, através do qual as cadeias poliméricas são fisicamente reticuladas umas às outras por micelas para formar uma estrutura de rede (e)(WANG et al., 2003).

1.5Catálise

Um catalisador é uma espécie química que adicionado em pequenas quantidades aumenta a velocidade da reação sem ser consumido. O aumento da velocidade das reações catalisadas é devido aos mecanismos de reações alternativos na presença de catalisador, que diminuem a energia de ativação comparativamente às reações não catalisadas. De maneira geral, o catalisador estabiliza o estado de transição e também o estado fundamental do reagente. Para que a catálise seja efetiva a estabilização do estado de transição deve ser maior do que a estabilização do estado fundamental.

Atualmente, grande parte dos processos químicos envolve a catálise. Por exemplo, no que se refere à hidrólise de ésteres de fosfato diferentes sistemas catalíticos homogêneos têm sido investigados, envolvendo desde catálise micelar até catálise ácido-base e nucleofílica. Os ésteres de fosfato são altamente estáveis e inúmeros processos biológicos são governados por reações de transferência do grupo fosforila, reações essas que são promovidas por enzimas. Dada à alta

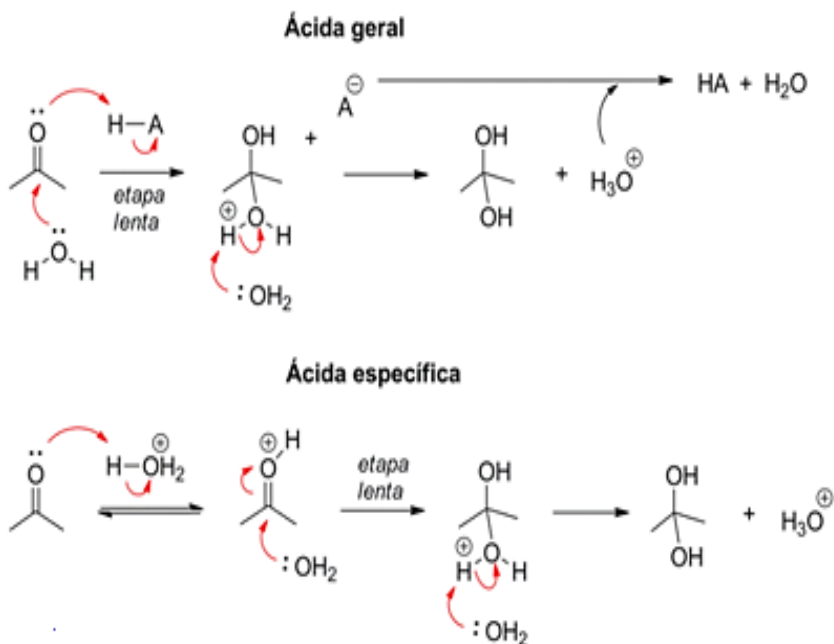
complexidade dos sistemas enzimáticos, inúmeros sistemas miméticos têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos, a fim de elucidar os diversos fatores que explicam a origem da catálise enzimática e os mecanismos das reações. Estes estudos possibilitam a projeção de sistemas catalíticos artificiais com aplicação, por exemplo, no desenvolvimento de fármacos, bem como para a destruição de estoques de compostos organofosforadosneurotóxicos(ORTH, 2011; WANDERLIND, 2018).

1.5.1Catálise Ácido-base

As catálises ácida e básica geral estão presentes em quase todos os sítios ativos de enzimas, e aumentam significativamente as velocidades das reações de desfosforilação. Esse efeito catalítico normalmente é relacionado com a presença de resíduos de aminoácidos. Observações experimentais dividem a catálise ácido-base de Brønsted em duas formas, catálise geral e catálise específica (AZIZ; SINGLETON, 2017; LEHNINGER; NELSON; COX, 2013).

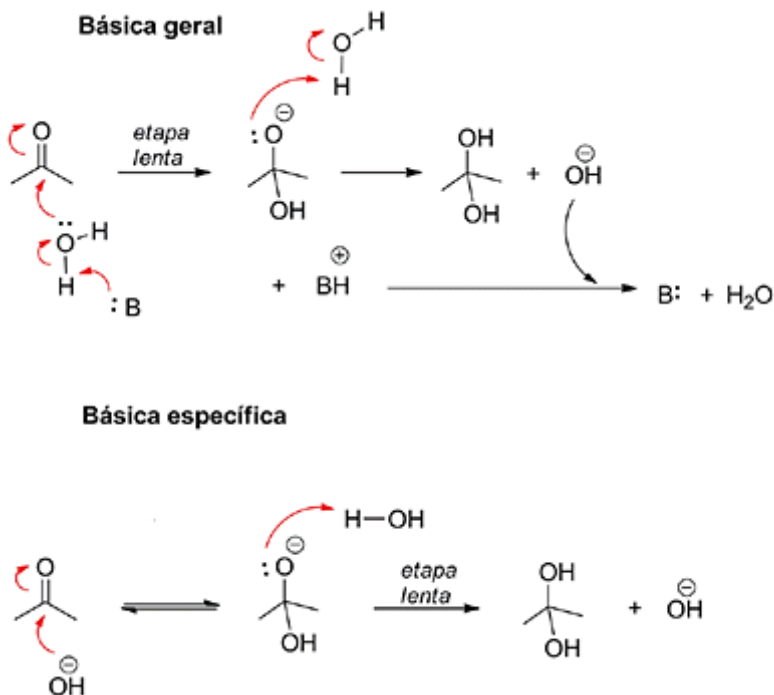
Na catalise ácida geral o próton é transferido na etapa determinante da velocidade de reação. O termo “geral” refere-se ao fato de que qualquer ácido ou base que for adicionado à solução irá catalisar a reação. Já na catálise específica a transferência de próton ocorre em uma etapa antes da etapa determinante da velocidade de reação, na qual o reagente está em equilíbrio com seu ácido conjugado. Neste caso apenas um ácido ou base que faz parte do solvente (hidrônio ou hidróxido, quando o solvente é água) afeta a velocidade da reação, assim recebendo o nome de catálise específica. Essas afirmações podem ser observadas no **Esquema 1**(ANSLYN; DOUGHERTY, 2006; AULT, 2007).

Esquema 1 Esquema representativo de catálise do tipo ácida geral e específica



A catálise básica segue princípios semelhantes à catálise ácida (**Esquema 2**). Na catálise básica específica tem-se um equilíbrio com o íon hidróxido antes da etapa determinante de velocidade, e na catálise básica geral a desprotonação ocorre na etapa determinante da velocidade (ANSLYN; DOUGHERTY, 2006).

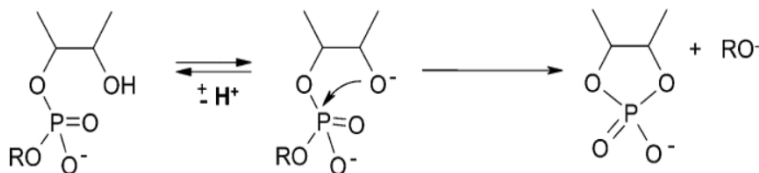
Esquema 2 Esquema representativo de catálise do tipo básica geral e específica



1.5.2 Catálise Nucleofílica

A catálise nucleofílica envolve um ataque nucleofílico ao substrato. Nesta reação o nucleófilo liga-se covalentemente ao substrato, levando à formação de um intermediário mais reativo que o reagente de partida, e conseqüentemente, aumentando a velocidade da reação. Exemplos clássicos de catálise nucleofílica são reações intramoleculares de desfosforilação de ésteres de fosfato, quando o substrato contém como substituinte o grupo éster de fosfato e o grupo carboxilato (**Esquema 3**). A catálise nucleofílica intramolecular promove um aumento significativo da velocidade de reação em comparação a outros ésteres de fosfato que não apresentam o carboxilato. Esse efeito é consequência da aproximação eficiente do grupo reativo (ABELL; KIRBY, 1983; KIRBY, 1997).

Esquema 3 Catálise nucleofílica intramolecular em éster de fosfato



FONTE:(CORONA-MARTÍNEZ; GOMEZ-TAGLE; YATSIMIRSKY, 2012)

Os mecanismos de catálise básica geral e catálise nucleofílica são cineticamente semelhantes. A identificação da catálise nucleofílica pode ser feita pela análise do intermediário formado, ressaltando que mesmo para o mecanismo nucleofílico o intermediário pode não ser identificado devido à sua alta instabilidade. Neste caso, outras estratégias podem ser utilizadas para avaliar o mecanismo como o efeito isotópico cinético e a análise do gráfico de Brønsted(WOGGON, 2010).

1.5.3 Catálise Micelar

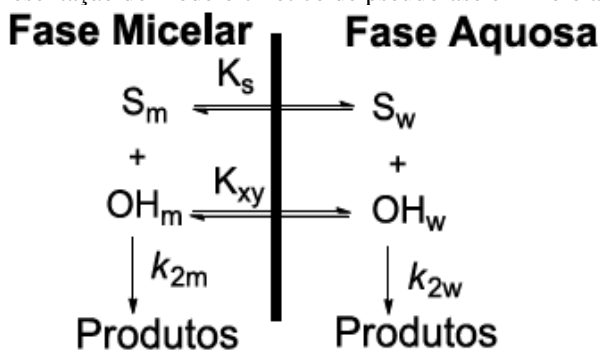
O efeito micelar nas reações bimoleculares em soluções aquosas tem sido amplamente estudado(FARIA et al., 2008; WANDERLIND et al., 2019). A função catalítica das micelas está intimamente relacionada com as interações da interface micelar com o substrato, por meio de forças eletrostáticas e hidrofóbicas(FARIA et al., 2008). Desta maneira, as micelas são capazes de aumentar a concentração local de reagentes e promover um aumento significativo das velocidades das reações, e por isso são denominadas de nanoreatores(EI SELOUD; RUASSE; POSSIDONIO, 2001).Em adição, o aumento da velocidade da reação na presença de micelas pode ser utilizado para mimetizar o efeito de proximidade natural das enzimas. Isto porque, tanto as micelas quanto as enzimas apresentam regiões hidrofóbicas e hidrofílicas em suas estruturas, possibilitando a aproximação hidrofóbica e eletrostática, e conseqüentemente atividade catalítica (DWARS; PAETZOLD; OEHME, 2005).

Um exemplo de catálise micelar envolve a reação de desfosforilação do bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) em meio micelar de brometo Docetiltrimetilamônio (CTAB).Em solução alcalina,

o aumento da velocidade da reação foi de aproximadamente 30 vezes. Este aumento pode ser explicado pela capacidade das micelas catiônicas em atrair e concentrar simultaneamente reagentes aniônicos e o substrato orgânico (BUIST et al., 1970).

O modelo de pseudofase e troca iônica é o modelo que mais se destaca entre os que procuram descrever o sistema catalítico em meio micelar, pois ele permite descrever as interações entre o substrato e a fase micelar. No caso particular da **Figura 8**, o modelo descreve uma reação de hidrólise em meio alcalino (QUINA; CHAIMOVICH, 1979).

Figura 8 Representação do modelo cinético de pseudofase em meio alcalino



O modelo da pseudofase e troca iônica faz a distinção entre a fase micelar e aquosa, onde ocorrem duas reações distintas: (i) a reação na fase aquosa, representada pela constante de velocidade de segunda ordem em água (k_{2w}) e (ii) a reação na fase micelar, representada pela constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar (k_{2m}). Além disso, os termos K_s e K_{xy} representam a partição do substrato e do íon HO^- entre a fase aquosa e micelar, respectivamente (BUNTON et al., 1991).

1.5.4 Catálise Supramolecular

A química supramolecular é uma área interdisciplinar que investiga as características químicas, físicas e biológicas de sistemas complexos organizados por interações intermoleculares. Os complexos supramoleculares são baseados em interações covalentes fracas e reversíveis como ligação de hidrogênio, forças de van der Waals, coordenação com metal, atrações hidrofóbicas, interações π - π e

eletrostáticas, o que proporcionam a esses sistemas uma funcionalidade estrutural maior(YOON; JANG, 2010).

As enzimas são catalisadores fundamentais em sistemas biológicos, acelerando a velocidade das reações biológicas na ordem de 10^6 a 10^{23} vezes. Inspirado em enzimas naturais o conceito de catálise supramolecular foi proposto inicialmente baseado no desenvolvimento de sistema “host-guest” catalíticos, do inglês hóspede-hóspedeiro(KRAUT; CARROLL; HERSCHLAG, 2003; TANG et al., 2018), onde o “host” é uma molécula hospedeira e o “guest” uma molécula/ion hóspede. De maneira geral a molécula hospedeira possui tamanho maior que ahóspede e possui função catalítica que pode aumentar a constante de velocidade da reação, de maneira regioselectiva induzida por fatores espaciais(ANSLYN; DOUGHERTY, 2006; LIZ et al., 2016).

A formação de complexos hóspede-hóspedeiro possibilita o contato entre dois reagentes no espaço restrito do hospedeiro, aumentando as concentrações locais e, esse aumento na concentração pode vir acompanhado da dessolvatação dos reagentes e de estabilização do estado de transição produzindo assim um verdadeiro efeito catalítico (LIZ et al., 2016). A partir deste princípio, surgem estudos que combinam vários tipos de complexos hóspede-hóspedeirovisando à formação de diferentes complexos supramoleculares, com propriedades e funcionalidades distintas (ARAKI; TOMA, 2002).

A utilização de polímeros para desenvolver catalisadores inspirados em enzimas é uma alternativa de interesse, devido à possibilidade de preparação de materiais com similaridade conformacional e estrutural(MELLO et al., 2011).Estudos de misturas de polímero multifuncional e surfactante, realizados por GEROLA e colaboradores mostraram a formação de uma estrutura organizada, mantida por forças eletrostáticas e efeitos hidrofóbicos. Estes complexos formados possibilitaram a incorporação do substrato orgânico em microrregiões hidrofóbicas e a aproximação do mesmo ao grupo catalítico, levando a um grande aumento da eficiência catalítica em reações de desfosforilação de ésteres de fosfato (GEROLA et al., 2017).

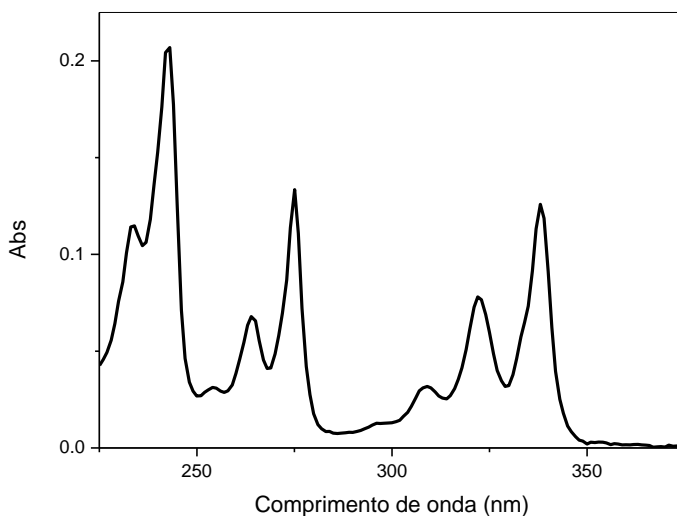
1.6Escala de Polaridade Pireno

Sondas fluorescentes são conhecidas por serem muito eficazes para fornecer informações físico-químicas sobre o microambiente local ao seu redor. A sonda incorporada em uma microrregião é excitada a um

nível maior de energia pela absorção de luz, e um dos caminhos para retornar para o estado fundamental é a emissão de fluorescência. O ambiente molecular no qual a sonda encontra-se pode influenciar fortemente os níveis de energia da molécula e conseqüentemente a sua fluorescência. Portanto, qualquer mudança nas propriedades físico-químicas ao redor da sonda pode influenciar nos espectros de emissão e excitação alterando o rendimento quântico e o tempo de vida de fluorescência. (PANDEY et al., 2003; THOMAS, 1980)

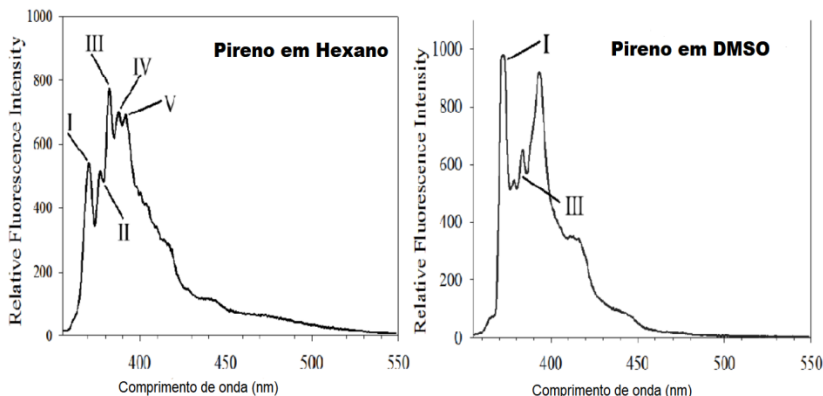
O pireno é um hidrocarboneto aromático policíclico, que possui características eletrônicas muito interessantes e são altamente explorados. O espectro de absorção do pireno (**Figura 9**) é constituído de 4 bandas distintas de transições eletrônicas diretas. A simetria da molécula de pireno é D_{2h} e os quatro estados excitados correspondentes são B_{2u} , B_{1u} , B_{2u} e B_{1u} . (BARRY; THERRIEN, 2016; VILKOS, 1971; YOSHINAGA; HIRATSUKA; TANIZAKI, 1977). É possível observar através do espectro de absorção do pireno a presença de várias bandas com diferentes absorvidades. Para os experimentos de fluorescência o comprimento de onda de excitação escolhido foi de 334 nm.

Figura 9 Espectro de absorção do pireno, em água a 25 °C



O espectro de emissão do pireno apresenta 5 bandas principais, sendo os comprimentos de onda máximo (λ_{em}) em aproximadamente 375, 379, 385, 395 e 410 nm (BAINS; PATEL; NARAYANASWAMI, 2011). A intensidade destas bandas é altamente dependente do microambiente no qual o pireno está incorporado (**Figura 10**).

Figura 10 Espectro de emissão de fluorescência de pireno em Hexano e DMSO



Fonte: (BAINS; PATEL; NARAYANASWAMI, 2011)

A intensidade destas bandas é altamente dependente do microambiente no qual o pireno está incorporado. Como pode ser visto na **Figura 11**, que mostra os espectros de emissão do pireno em solventes de polaridades distintas (água e etanol) e intensidade da banda I normalizada, tem-se um aumento significativo da banda III com a diminuição da polaridade do meio. Dessa maneira, a razão das bandas I/III fornece uma escala comparativa de polaridade, na qual se tem valores maiores em ambientes polares e diminuição da razão em meios apolares. Para facilitar essa análise, tem-se uma escala de polaridade pireno comparativa com diferentes porcentagens água/etanol (**Figura 12**). Em água, a razão entre I_I/I_{III} é de aproximadamente 1,5, enquanto em etanol (solvente com menor polaridade), a razão entre as bandas é de aproximadamente 1. Esta escala de polaridade relativa será empregada para a análise posterior dos microambientes nos sistemas supramoleculares de polímero-surfactante.

Figura 11 Espectro de emissão de pireno em meio aquoso e em etanol ($\lambda_{exc}=334$ nm). [Pireno $=5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$]

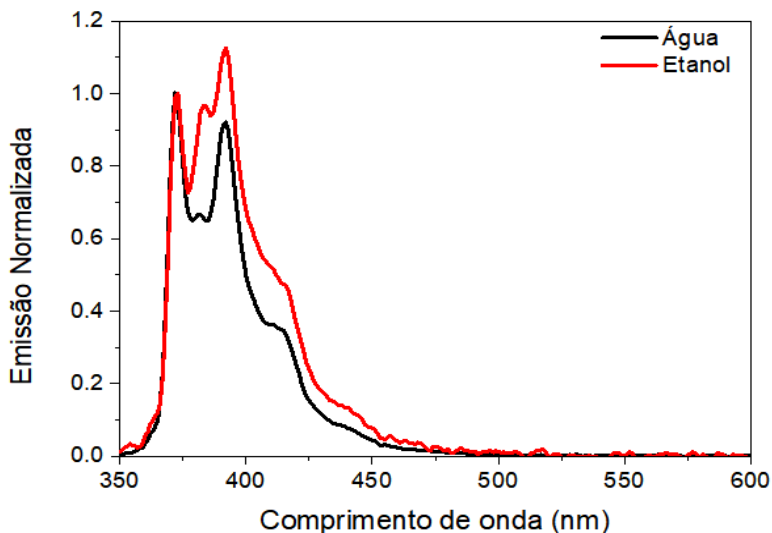
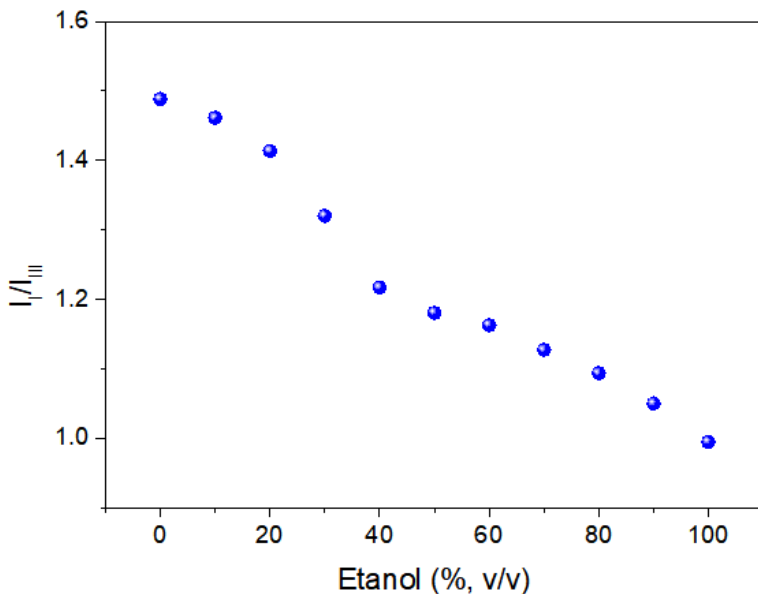


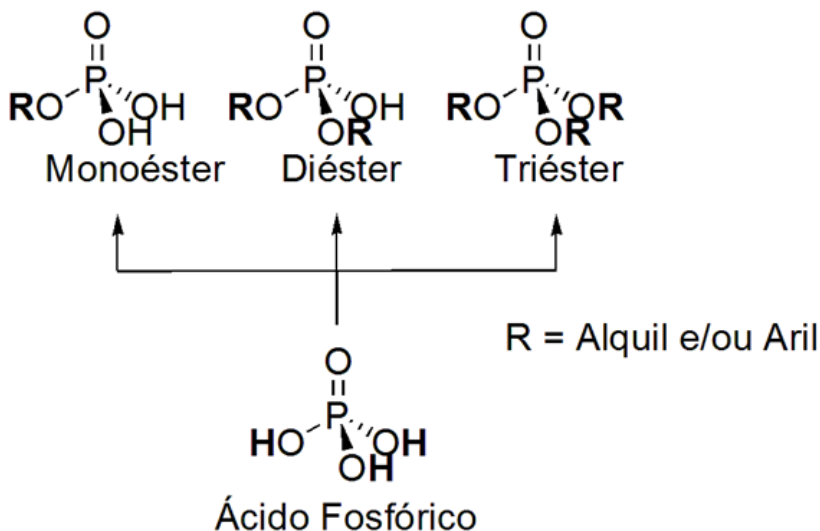
Figura 12 Razão das intensidades das bandas I_I/I_{III} como função da porcentagem água/etanol ($\lambda_{exc}=334$ nm). [Pireno $=5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$]



1.7 Ésteres de Fosfato

Os ésteres de fosfato fazem parte de uma vasta gama de compostos derivados do ácido fosfórico e são classificados em três classes distintas (**Figura 13**): Monoéster, diéster e triéster de fosfato, identificando-os de acordo com número de grupos alquil e/ou aril substituintes. Além disso, os mono e diésteres apresentam hidrogênio ionizável o que resulta em diferentes reatividades de acordo com o pH do meio (MANDER, 2010).

Figura 13 Representação estrutural dos ésteres de fosfato, de acordo com o número de grupos substituintes



Os mono e diésteres de fosfato são essenciais para o funcionamento dos sistemas biológicos, atuando no armazenamento e transmissão da informação genética (DNA e RNA)(SAENGER, 1984),

estão presentes também em processos de sinalização e regularização das células (WESTHEIMER, 1992) e na transferência de energia através de anidridos fosfóricos altamente energéticos, como o ATP (MACHADO; NOME, 1999; WESTHEIMER, 1987). A importância dos mono- e diésteres está diretamente relacionada com a estabilidade da ligação P-O (WOLFENDEN; SNIDER, 2001). A hidrólise espontânea do 2,4-dinitrofenil fosfato, por exemplo, tem tempo de meia vida de *180 anos a 100° C*. Dessa forma, a natureza utiliza dos fosfodiésteres DNA e RNA para preservar e assegurar a perpetuação dos seres vivos (KIRBY; YOUNAS, 1970).

Já os triésteres de fosfato não são encontrados naturalmente, e são desenvolvidos para aplicações industriais, tais como: (i) fabricação de plastificantes; (ii) utilização como reagentes na preparação de polímeros organofosforados; (iii) complexantes de metais pesados e (iv) produção de inseticidas. Ainda, os triésteres de fosfato foram empregados como armas químicas, devido à alta toxicidade desses compostos frente a sistemas biológicos, já que inibem a enzima acetilcolinesterase, que atua em processos de neurotransmissão, o que podem levar a um colapso do sistema nervoso central (DOMINGOS et al., 2003).

A alta estabilidade da ligação P-O, e consequentemente dos triésteres de fosfato, é um fator limitante para a purificação de solo e água em sistemas onde estes compostos foram aplicados (DOMINGOS et al., 2003). Com base nisso, em 1993 na cidade de Paris 170 países dentre eles o Brasil, assinaram a Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e de Uso de armas de guerra (CPAQ), que entrou em vigor em

1997(DOMINGOS et al., 2003). Dessa maneira, surge o interesse em estudos que envolvem a clivagem efetiva dos ésteres de fosfato, uma vez que a degradação desses compostos representa uma solução para eliminar armas químicas e compostos que possam ser utilizados como agrotóxicos. Portanto, o desenvolvimento de sistemas de detoxificação química é fundamental, sendo que estes processos devem ser simples e os reagentes empregados devem ser estáveis e baratos (SMITH, 2008).

1.8 Mecanismo de Hidrólise de Ésteres de Fosfato

As reações de hidrólise de ésteres de fosfato podem ocorrer por dois caminhos: **(I)**, o átomo de carbono da ligação P-O-C do éster comporta-se como um centro eletrofílico, sendo o grupo fosfato substituído pelo nucleófilo, formando as espécies Nu-R e ácido fosfórico. O mecanismo *via* quebra de ligação C-O é favorecido com melhores grupos de saída e ocorre preferencialmente em pH baixo, onde o grupo de saída é o ácido fosfórico. Já no caso da reação **(II)**, o nucleófilo ataca o átomo de fósforo central e desloca o álcool ou o íon alcóxido *via* quebra da ligação P-O, mantendo a ligação C-O intacta. Esse tipo de mecanismo ocorre em pH elevado, devido às espécies formadas no equilíbrio de protonação do substrato (COX; RAMSAY, 1964).

Um método bastante útil para visualizar o mecanismo de quebra da ligação P-O consiste na construção do diagrama de More O'Ferral-Jencks, para o caso específico do ataque do nucleófilo ao átomo de fósforo.

Figura 14 Representação esquemática do diagrama de More O'Ferrall-Jencks para as reações de substituição nucleofílica em ésteres de fosfato

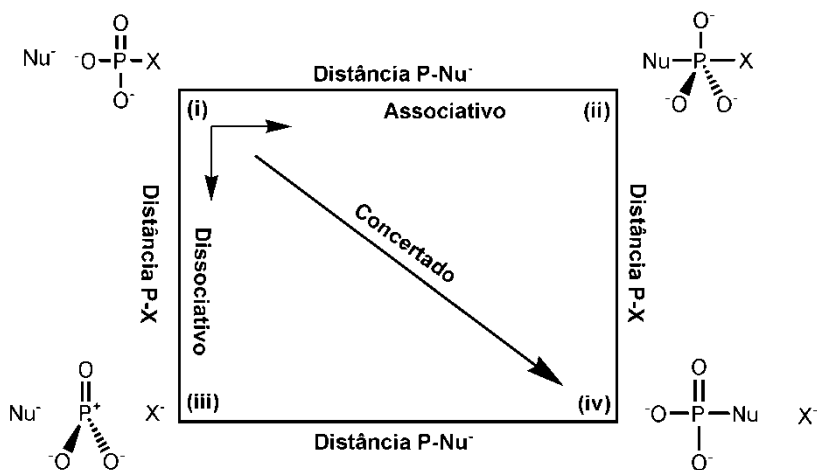
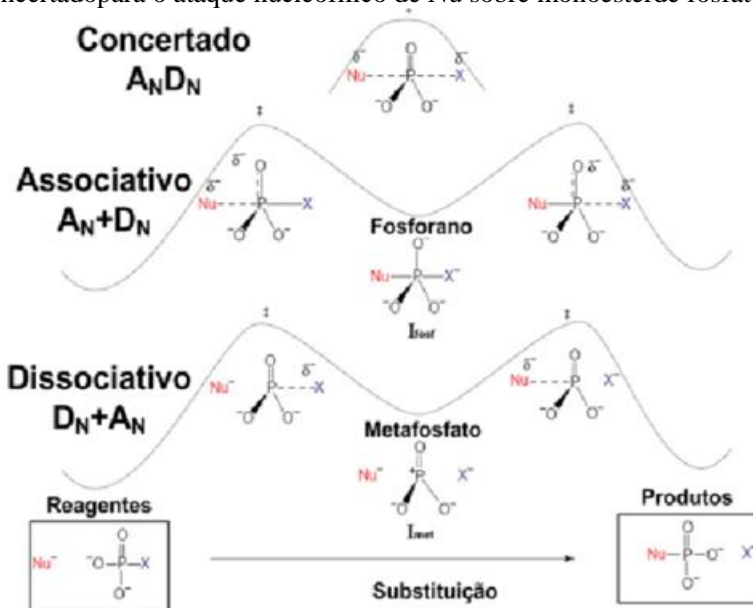


Figura 15 Coordenadas de reação dos caminhos associativo, dissociativo e concertado para o ataque nucleofílico de Nu sobre monoéster de fosfato



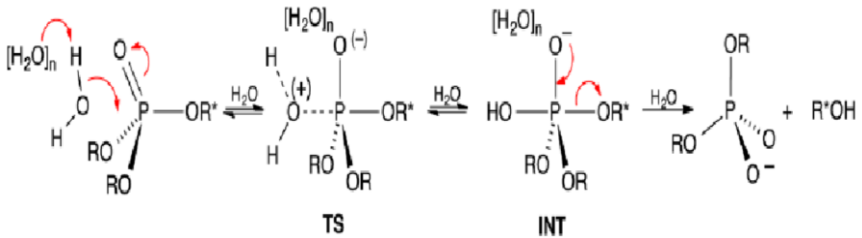
A partir do diagrama acima, três mecanismos de substituição nucleofílica para ésteres de fosfato podem ser identificados:

- a) Coordenada $A_N D_N$: representa o mecanismo concertado, o qual ocorre em uma única etapa, com adição do nucleófilo seguida sincronicamente da eliminação do grupo de saída, sem passar por intermediários.
- b) Coordenadas $D_N \rightarrow A_N$: corresponde ao mecanismo dissociativo do tipo S_N1 que ocorre em duas etapas, sendo a primeira etapa a eliminação do grupo de saída a qual determina a velocidade da reação, passando pelo intermediário metafosfato, seguido pelo ataque do nucleófilo.
- c) Coordenadas $A_N \rightarrow D_N$: corresponde ao mecanismo associativo que ocorre em duas etapas, sendo a primeira a adição nucleofílica com formação de intermediário pentacoordenado, seguido da eliminação do grupo de saída (DOMINGOS et al., 2003).

Os avanços recentes nos estudos da hidrólise dos triésteres de fosfato indicaram que a reatividade e a estabilidade do intermediário fosforano dependem significativamente dos grupos espectadores presentes (grupo OR na **Figura 16**) (MORA; KIRBY; NOME, 2012). Por exemplo, espera-se que substituintes equatoriais retiradores de elétrons sejam capazes de estabilizar tanto o intermediário (INT) quanto o estado de transição (TS) (KIRBY; NOME, 2015). A vida útil do intermediário é reduzida drasticamente pela presença de um bom grupo

de saída OR^* (retirador de elétrons) em uma posição *trans* ao ataque da espécie nucleofílica (KIRBY; NOME, 2015).

Figura 16 Molécula de água atuando como nucleófilo e base geral na reação de hidrólise de um triéster de fosfato



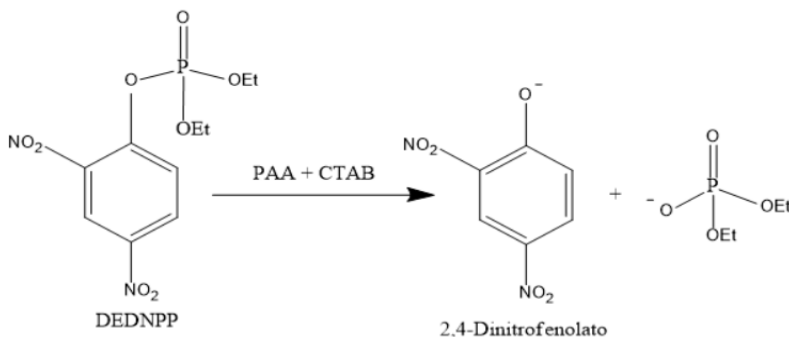
FONTE: (KIRBY; NOME, 2015)

2OBJETIVOS

2.1Objetivos Gerais

Desenvolver catalisadores supramoleculares nanoestruturados, baseados em poliácido acrílico (**PAA**) de diferentes massas molares e brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**), para reações de desfosforilação do triésterdiel 2,4-dinitrofenil fosfato (**DEDNPP**) (**Esquema 4**).

Esquema 4 Representação da hidrólise do DEDNPP na presença do complexo PAA/CTAB



2.2Objetivos específicos

- Caracterizar o equilíbrio ácido-base do **PAA2000** na ausência de surfactante *via* titulação potenciométrica;
- Identificar e caracterizar os agregados supramoleculares de PAA-CTAB para polímeros com diferentes massas molares, sendo essas de 2000, 5000, 450000 e 750000 g/mol, e diferentes concentrações de surfactante;
- Determinar o tamanho e o potencial zeta (ζ) dos agregados formados;

- Realizar estudos cinéticos de reações de desfosforilação utilizando os complexos polímero/surfactante em função da concentração de surfactante e pH.
- Avaliar o mecanismo de desfosforilação do **DEDNPP** através do efeito isotópico cinético do solvente ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$).
- Utilizar sondas fluorescentes para avaliar a polaridade dos complexos supramoleculares e relacionar estas propriedades com a atividade catalítica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os polímeros PAA 2000 e PAA 5000 foram adquiridos da Sigma-Aldrich, já os PAA 450000 e PAA 750000 foram adquiridos da Scientific Polymer Products. O surfactante CTAB também foi adquirido da Sigma-Aldrich. O pireno (pureza 99,0) foi adquirido da Sigma-Aldrich e devidamente recristalizado e purificado. O substrato dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) foi sintetizado de acordo com a metodologia descrita por Moss e Ihara (MOSS; IHARA, 1983). Os demais reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Carlo Erba, Merk, Acros e Vetec, e tratados com técnicas adequadas quando necessário.

3.2 Metodologia

3.2.1 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica do PAA 2000 foi realizada em um sistema automatizado (pHmetro 713 e 765 Dosimat, Metrohm). Uma solução contendo 25 mL de solução de PAA (1×10^{-3} mol L⁻¹) foi adicionada em uma cela termostatizada de 50 mL e empH 3. A solução foi titulada com KOH livre de CO₂ (0,1 mol L⁻¹).

3.2.2 Determinação da CAC e da CMC por condutividade

As titulações condutimétricas foram realizadas para a determinação da CAC e CMC em sistemas de CTAB e PAA. As medidas de condutividade foram realizadas no condutivímetro Metrohm Modelo 712, usando uma cela termostatizada de 50 mL, a 25 °C. Para as titulações o volume inicial na cela foi de 25 mL. As concentrações dos

polímeros foram calculadas com o intuito de manter o número de carboxilatos constantes ($[\text{COO}^-] = 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$) para os polímeros com diferentes massas molares. Assim sendo, as concentrações dos polímeros PAA 2000, 5000, 450000 e 750000 foram de 1×10^{-4} , 4×10^{-5} , $4,48 \times 10^{-7}$ e $2,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Para cada solução de polímero variou-se a concentração de CTAB. Os tampões utilizados para manter os pHs nas medidas cinética foram: Bis-tris (pKa 6,5) e tris (pKa 8,25) todos em concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. As medidas foram realizadas a 25 °C, em pH 9 e pH 6.

3.2.3 Avaliação da micropolaridade local através da escala de polaridade de pireno

Os espectros emissão do Py foram registrados em um espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian, com uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação, voltagens e tamanho de fenda ajustável. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 334 nm, a concentração de pireno nas análises foi de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram preparadas como descrito na seção 3.2.2. As medidas foram realizadas a 25°C e em pH 9 e pH 6.

3.2.4 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas com auxílio dos equipamentos: Densímetro Anton Paar DMA 45000, módulo de índice de refração RXA 170 e viscosímetro Anton Paar Lovis 2000M. As soluções foram preparadas como descrito na seção 3.2.2.

3.2.5 Determinação do tamanho dos agregados e do potencial zeta

Os tamanhos hidrodinâmicos e o potencial Zeta dos agregados foram determinados com o auxílio do equipamento de espalhamento dinâmico de luz BrookhavenZetaPlus/Bi-MAS com laser operando em 657 nm. Para esse experimento utilizou-se as concentrações dos PAA anteriormente citadas e variou-se a concentração de **CTAB**. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C em pH 9 e pH 6.

3.2.6 Cinética de desfosforilação do **DEDNPP**

As reações de hidrólise do **DEDNPP** foram acompanhadas com auxílio de um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, acoplado a um banho termostatizado da Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a um microcomputador que contém o sistema de aquisição e tratamento de dados CaryWinUV 3.00. Foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e 1,0 cm de caminho ótico para todas as medidas. As reações foram iniciadas com 3mL da solução de agregados de PAA e CTAB tamponada, a qual foi adicionada uma alíquota de 15 µL de solução estoque $5,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de DEDNPP em acetonitrila (estocada em freezer). Dessa forma a concentração do substrato nas reações foi de $2,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os tampões utilizados para manter os pHs nas medidas cinética foram: Citrato ($pK_{a1} 3,15$ e $pK_{a2} 4,77$), Bis-tris ($pK_a 6,5$) e Tris ($pK_a 8,25$) todos em concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

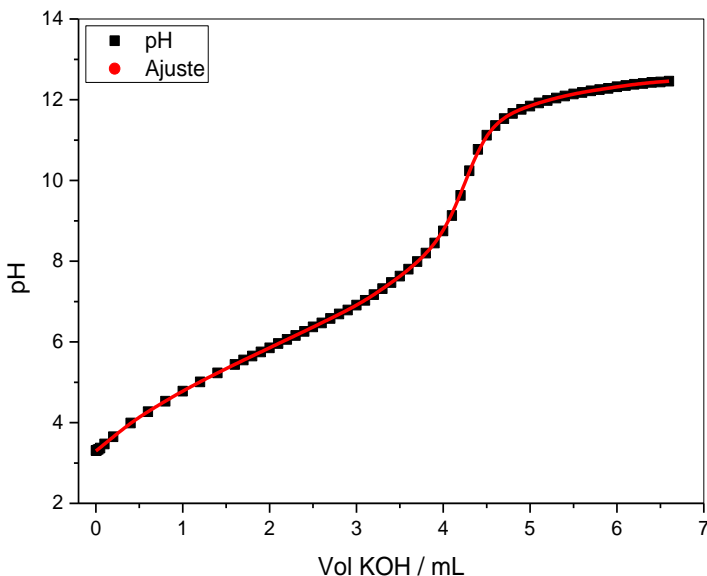
As reações de desfosforilação do **DEDNPP** foram acompanhadas pelo aparecimento do produto 2,4-dinitrofenolato (DNP) em 360 nm. As constantes de velocidade observada (k_{obs}) de pseudo-primeira ordem foram determinadas a partir das cinéticas de absorbância em função do tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Titulação potenciométrica do PAA

O valor do pK_a do grupo carboxilato no ácido acético livre é de 4,76(HARRIS, 2007). Para valores de pH menores do que o pK_a há predominantemente o grupo protonado, e para pH acima do pK_a o grupo carboxilatodesprotonado prevalece. O estado de ionização do grupo carboxilato em PAA influencia diretamente suas propriedades e foi avaliado por titulação potenciométrica para o **PAA2000**(Figura 17).

Figura 17 Titulação potenciométrica do $[PAA2000]=1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ com KOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$



A curva de titulação mostrou uma faixa de tamponamento compreendida entre os pHs 3 e 8. Esse resultado pode estar relacionado à presença de diferentes pK_{as} . De fato, o ajuste da curva mostrou 3 pK_{as} aparente, dos quais os pK_{as} de 4,6 e 6,8 são mais representativos em porcentagens de grupos (Tabela 2). O pK_a do **PAA** de 4,6 é equivalente ao valor esperado do pK_a do ácido acético livre. O segundo

pK_a observado com valor de 6,8 difere significativamente do valor esperado, e pode ser explicado pela proximidade entre os grupos carboxilatos negativamente carregados, que desestabiliza a base conjugada, favorecendo a protonação do grupo carboxilato em pH maiores, portanto o pK_a observado é maior.

Tabela 2 Valores de pK_a do PAA determinados por titulação potenciométrica

pKa	Faixa tamponante	% grupos
3.4	2.4 - 4.4	3%
4.6	3.6 - 5.6	45%
6.8	5.8 - 7.8	52%

Os estudos posteriores de caracterização dos agregados de **PAA/CTAB** foram realizados em pH 9, para garantir que o polímero estivesse totalmente desprotonado.

4.2 Avaliação da formação de complexos PAA/CTAB por condutividade

A Interação entre PAA e CTAB foi avaliada por medidas de condutividade em pH 9. As **Figura 18e 19** mostram os perfis de condutividade com a adição de CTAB em solução aquosa e na presença de **PAA2000** em pH 9. Na ausência do polímero (**Figura 18**) verifica-se que o aumento da concentração do **CTAB** gerou um aumento proporcional na condutividade, confirmando que há um aumento de íons livres em solução. Em concentrações ainda mais altas de surfactante o aumento da condutividade se tornou menos significativo, mostrando que há formação de agregados micelares com menor mobilidade do que os íons livres em solução, a interseção dessas duas retas resulta na **CMC**, que foi de $9,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e está dentro da faixa esperada para o **CTAB** em água (0,8 a $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (MUKERJEE; MYSELS, 1972). Na presença de **PAA** em pH 9 (**Figura 19**) há o surgimento de uma inflexão em baixas concentrações de surfactante, **CAC**, que corresponde ao início da formação do agregado. Neste ponto ocorrem as primeiras interações eletrostáticas entre os grupos carregados negativamente do polímero e a cabeça polar catiônica do surfactante, efeito controlado pelo espalhamento linear de carga na cadeia polimérica. Uma ligeira inflexão logo após a **CAC** está relacionada com uma mudança estrutural

do agregado, devido à saturação do polímero, e foi indicada na **Figura 19** como **SB**.

Figura 18 Condutância específica (k) para a complexação/interação CTAB em pH 9 a 25°C

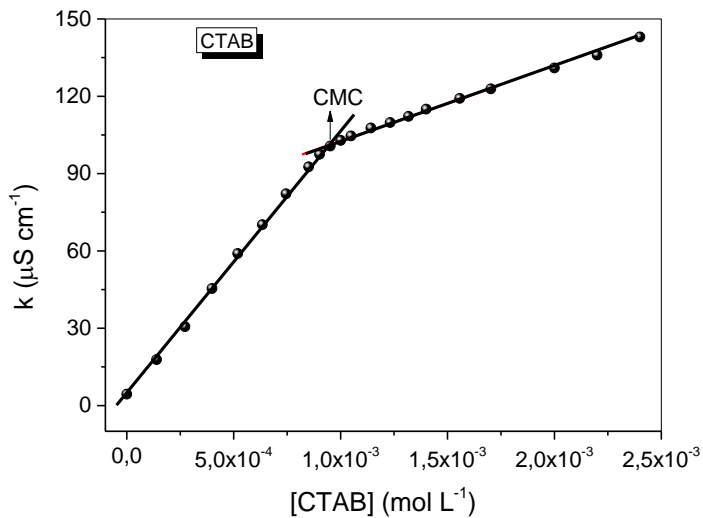
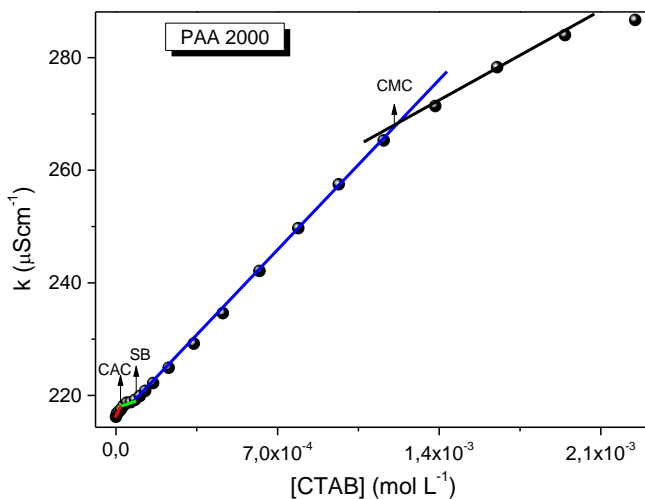


Figura 19 Condutância específica (k) para a complexação/interação PAA 2000 ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 9 a 25°C



Os perfis de condutividade foram avaliados para PAA com diferentes massas molares, como exemplificado para o **PAA50000** na Figura 14. Os valores de **CAC**, **SB** e **CMC** na presença dos diferentes polímeros são apresentados na **Tabela 3**.

Figura 20 Condutância específica (k) para a interação CTAB e PAA 5000 ($4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em pH 9 e 25°C

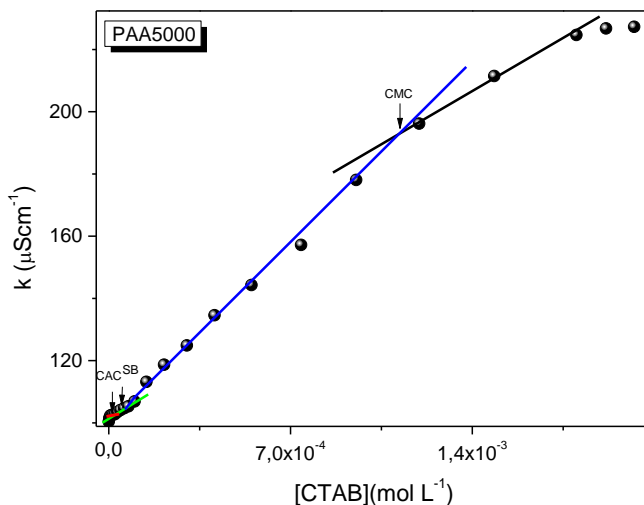


Tabela 3 Valores de Concentração Agregacional Crítica (CAC), Segunda quebra (SB) e Concentração Micelar Crítica (CMC) da agregação PAA/CTAB em pH 9 a 25°C

	CAC ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	SB ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	CMC ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
PAA 2000	0,22	0,70	12,0
PAA 5000	0,26	0,68	11,2
PAA450000	0,28	0,77	10,0
PAA750000	0,30	1,18	13,5

Como pode ser visto na **Tabela 3**, a interação polímero-surfactante foi praticamente independente do tamanho da cadeia polimérica, mostrando apenas pequenos aumentos no valor de **CAC** com

o aumento da massa molar do polímero. De maneira similar, os valores de CMC também não foram afetados pelo tamanho do polímero. Este resultado é consistente com o fato de que o número de grupos carboxilatos na solução foi mantido constante. O efeito maior foi observado na segunda quebra, onde as interações cooperativas tornam-se relevantes.

4.3 Escala de micropolaridade pireno (Py)

A formação de microambientes com diferentes polaridades para as misturas polímero-surfactante foram avaliadas em concentrações constantes de polímero e diferentes concentrações de **CTAB**. Os espectros de fluorescência obtidos para o **PAA2000** são mostrados na **Figura 21**. A partir desses espectros obteve-se o perfil da polaridade relativa em diferentes concentrações de **CTAB**, pela razão das bandas I_I e I_{III} , como pode ser observado na **Figura 22** para os polímeros com diferentes massas molares.

Figura 21 Espectro de emissão de fluorescência do pireno em misturas de PAA/CTAB, em diferentes concentrações de CTAB. $[PAA2000]=1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ $[Pireno]=5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, pH= 9 a 25 °C.

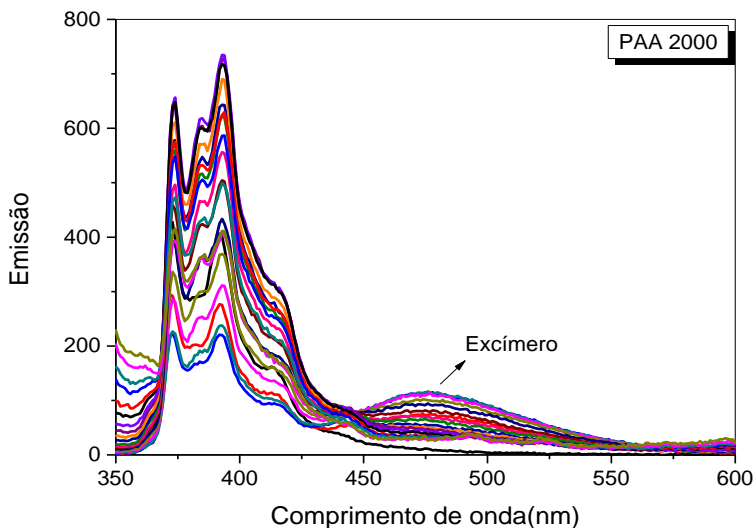
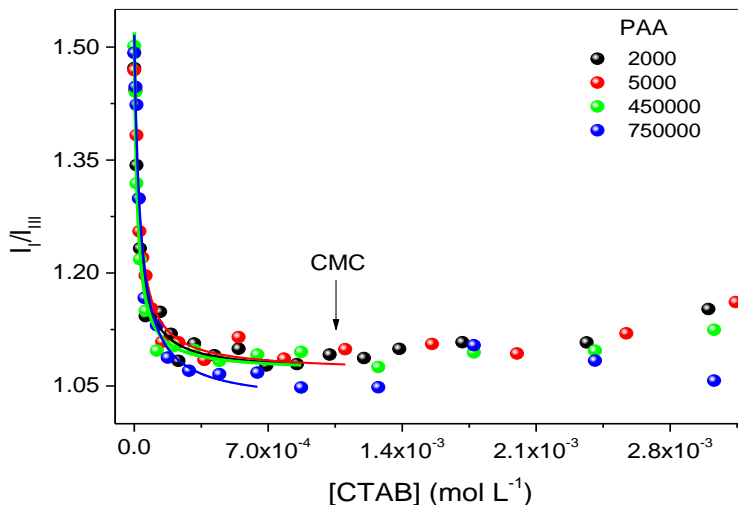


Figura 22 Razão das intensidades das bandas II/III para os agregados PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB. A concentração de $[\text{COO}^-]$ foi de $2,76 \text{ mmol L}^{-1}$ e a de $[\text{Pireno}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9 a 25°C



O perfil observado para a razão entre as bandas I_I e I_{III} (**Figura 22**) foi similar para todos os polímeros estudados. Na ausência de surfactante, a razão entre as bandas foi de aproximadamente 1,5, mostrando a alta polaridade da solução polimérica. Aumentando levemente a concentração de surfactante observou-se uma diminuição brusca da razão das bandas I_I e I_{III} , evidenciando a formação de microambientes hidrofóbicos com polaridade comparável ao etanol, em regiões muito abaixo da formação de micelas. Estes resultados são consistentes com a formação de agregados supramoleculares determinados anteriormente. Os valores de CAC foram determinados pelo ponto de inflexão da razão entre as bandas e são apresentados na **Tabela 4**. Os valores de CAC determinados através da técnica de fluorescência são muito próximos aos determinados pela técnica de condutividade. De maneira similar aos estudos de condutividade, não houve diferença significativa nos valores de CAC com o tamanho da cadeia polimérica.

As constantes de ligação (K_b) dos agregados de PAA com diferentes massas molares e CTAB foram determinadas através da razão da intensidade de I_I/I_{III} , com o auxílio da **Equação 1**.

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

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**; **IR₀** é a razão I_I/I_{III} para o **PAA** não ligado; e **[CTAB]** é a concentração de **CTAB**.

Tabela 4 Valores de CAC e da constante de ligação **K_b** dos agregados PAA/CTAB determinados por fluorescência em pH 9 e 25°C

	CAC (10 ⁴ mol L ⁻¹)	K_b (10 ³ Lmol ⁻¹)
PAA 2000	0,22±0,03	48,9±8,2
PAA 5000	0,27±0,03	40,6±9,7
PAA 450000	0,20±0,03	62,0±11,0
PAA 750000	0,29±0,03	33,0±11,0

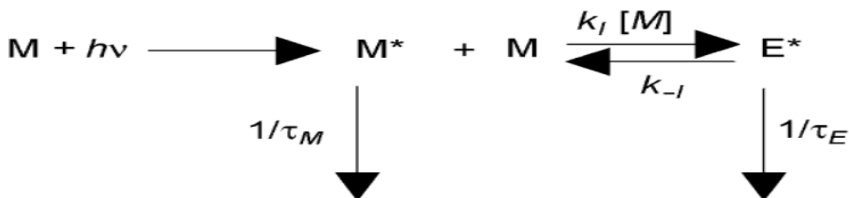
Com exceção do **PAA450000**, pode-se observar para os demais polímeros que as constantes de ligação apresentaram uma tendência, na qual se tem uma diminuição dos valores de **K_b**, com o aumento da massa molar do polímero. Contudo, essa variação está dentro do erro, confirmando os perfis similares observados na **Figura 22**. Estes resultados são coerentes, uma vez que a ligação neste caso é governada por atrações eletrostáticas envolvendo os mesmos grupos (carboxilato e CTA⁺).

4.4 Avaliação dos microambientes por excímero

A formação de um excímero de pireno está representada de maneira simplista e adaptada no **Esquema 5** (DUHAMEL, 2005). Pode-se observar que para formar um excímero (E*) necessita-se que uma molécula de pireno no estado eletrônico excitado (M*) encontre outra molécula de pireno no estado fundamental (M) (DUHAMEL, 2005; PANDEY et al., 2003). Portanto, se a concentração local de pireno é

alta, tem-se uma alta probabilidade de formação de excímero. Em outras palavras, formação de excímero é mais comum quando há altas concentrações de pireno em solvente ou quando o pireno está dentro de uma cavidade de solvatação que proporciona um ambiente facilitador de formação de excímero, já que esse processo é controlado por difusão.

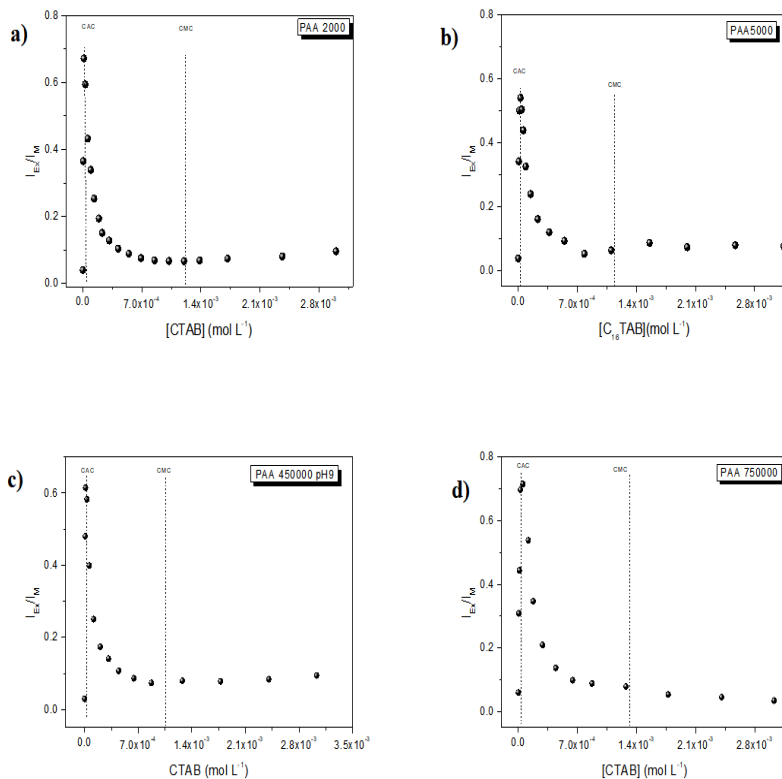
Esquema 5 Representação da formação do excímero de Pireno.



Fonte:(DUHAMEL, 2005)

No processo de agregação do **PAA/CTAB** os espectros de emissão do pireno mostraram o aparecimento de uma banda larga adicional em 475 nm, relacionada à formação de excímero (**Figura 16**). Na concentração de pireno utilizada ($5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e 25°C , a presença de excímero não é observada em meio homogêneo. Contudo, com a formação de microdomínios hidrofóbicos com a formação dos agregados polímero-surfactante há a partição do pireno para estes microambientes, levando ao aumento da concentração local do pireno, e assim, possibilitando a formação de excímero. Analisando as razões das bandas de excímero e monômero (I_{EX}/I_M) em função da concentração de **CTAB** (**Figura 23**), para todos os agregados de **PAA/CTAB**, observa-se que há um pico de intensidade máxima de emissão de excímero. Aumento posterior da concentração de **CTAB** leva à diminuição da intensidade de emissão relacionada ao excímero. Isso ocorre devido ao aumento de microambientes hidrofóbicos, o que leva a diluição da sonda nos agregados, e conseqüentemente diminui a probabilidade de agregação do pireno (BAINS; PATEL; NARAYANASWAMI, 2011; BĀRAN et al., 2014; PANDEY et al., 2003; THOMAS, 1980).

Figura 23 Razão entre as bandas de excímero e monômero (I_{EX}/I_M) do pireno em diferentes concentrações de CTAB em pH 9 a 25 °C



A CAC dos complexos de polímero-surfactante foi relacionada à intensidade máxima das razões I_{EX}/I_M . Os valores obtidos são apresentados na **Tabela 5**, que compara os resultados obtidos por condutividade e escala de polaridade do pireno, com boa aproximação.

Tabela 5 Comparação dos valores de CAC dos agregados PAA/CTAB obtidos por condutividade, escala de polaridade pireno e formação de excímero.

	CAC (10^{-4} mol L $^{-1}$) Condutividade	CAC (10^{-4} mol L $^{-1}$) Polaridade	CAC (10^{-4} mol L $^{-1}$) Excímero
PAA 2000	0,22	0,22±0,03	0,18
PAA 5000	0,26	0,27±0,03	0,20
PAA450000	0,28	0,20±0,03	0,17
PAA750000	0,30	0,29±0,03	0,50

4.5 Medidas de viscosidade

A viscosidade é uma medida da resistência que um líquido apresenta para fluir, e é um método simples e amplamente utilizado para determinar propriedades físicas e reológicas das soluções poliméricas. A viscosidade depende basicamente do volume hidrodinâmico da molécula de polímero. Em solução o polímero encontra-se rodeado de solvente e quanto maior a interação com o solvente maior será o raio hidrodinâmico. Logo, o volume hidrodinâmico depende da interação do polímero com o solvente, da massa molar do polímero e da temperatura (MEHRDAD; SAMADIANI; POORMOOSA, 2013).

As mudanças de viscosidade dos agregados supramoleculares **PAA/CTAB**, para **PAA** de diferentes massa molares em função da concentração de **CTAB** em pH 9, estão dispostas nas **Figuras 24 e 25**. Os resultados de viscosidade obtidos mostram claramente a dependência da viscosidade com a massa molar do polímero. O aumento da viscosidade dos polímeros com a massa molar é consequência das interações atrativas intra ou intermolecular, ou seja, do emaranhamento das cadeias poliméricas, que aumentam a resistência ao escoamento.

Figura 24 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, $[PAA]=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA5000]=4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA450000]=4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9 e 25 °C

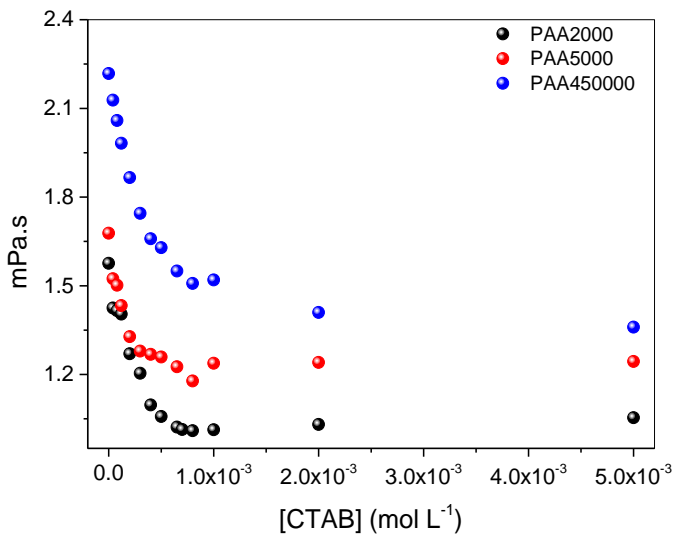
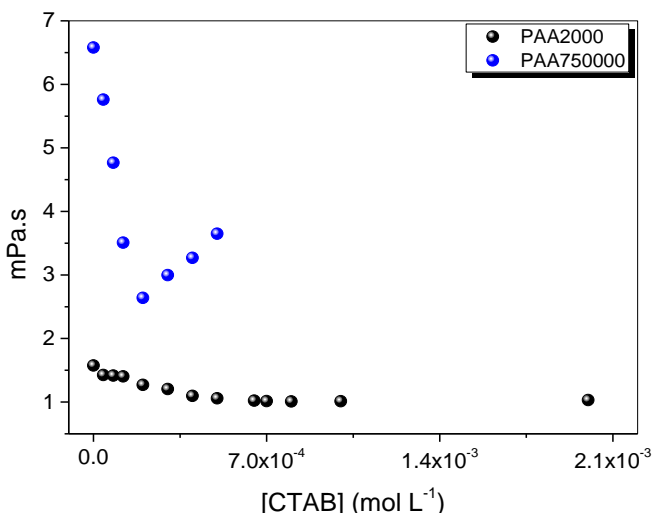


Figura 25 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, $[PAA]=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA5000]=4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA450000]=4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 9 e 25 °C



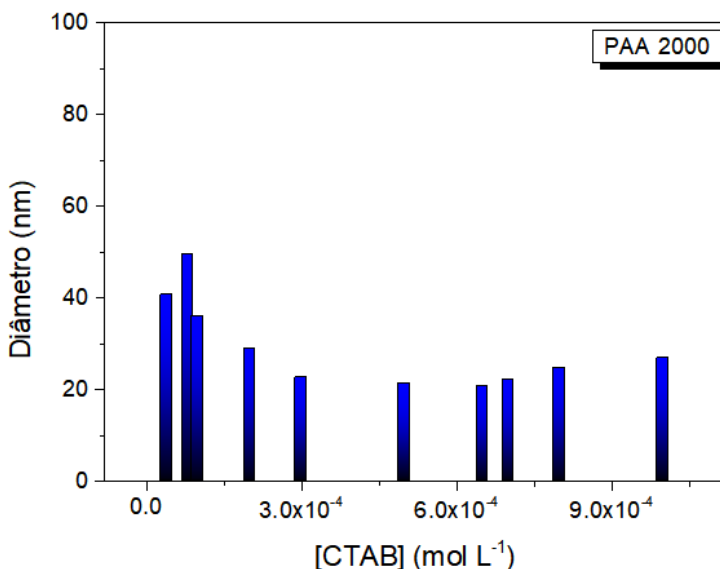
Analisando a formação de complexo polímero-surfactante, observa-se uma diminuição exponencial da viscosidade com o aumento da concentração de **CTAB**. Este resultado indica claramente a alteração estrutural da cadeia polimérica com a formação dos agregados supramoleculares. Na ausência de surfactante, as cadeias de polímeros emaranham-se entre si, levando ao aumento da viscosidade da solução. Com a adição de surfactante, as forças interações eletrostáticas entre o polímero e o surfactante levam a formação de agregados nanoparticulados organizados (como será visto na próxima seção) que não oferecem resistência ao escoamento.

O perfil de viscosidade distinto observado **PAA750000**, que inicialmente diminui com o aumento da concentração de surfactante e depois aumenta com a adição de **CTAB**, pode ser justificado pela formação de agregados maiores e pequenos precipitados que dificultaram o escoamento durante a análise.

4.6 Determinação do tamanho dos agregados e potencial Zeta

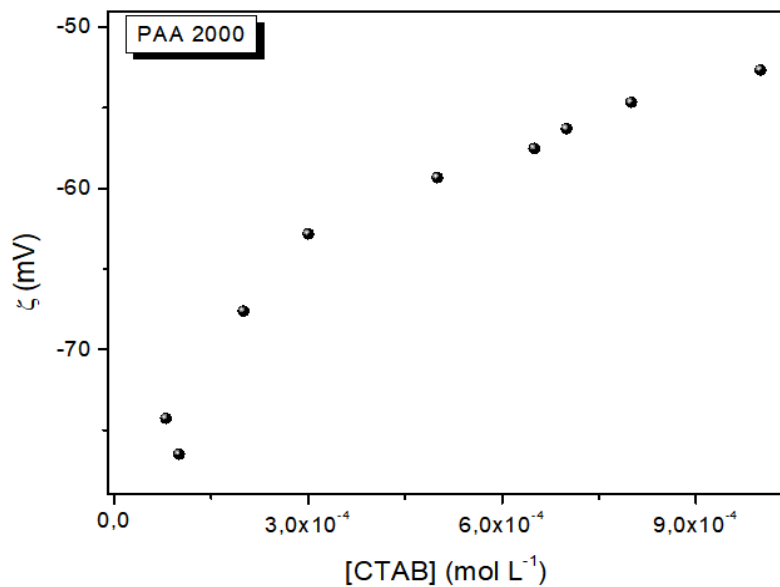
O diâmetro hidrodinâmico dos agregados **PAA2000/CTAB** foram determinados por espalhamento de luz dinâmico (DLS). Como pode ser observado na **Figura 26**, em concentrações de surfactante maior do que a CAC tem-se a formação de nanopartículas com tamanho de 20 a 40 nm, na faixa de concentração estudada. Este resultado está em concordância com as medidas de viscosidade discutidas anteriormente.

Figura 26 Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de PAA/CTAB em pH 9 e 25°C. [PAA]= $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



Os valores de potencial zeta dos agregados polímero-surfactante são mostrados na **Figura 27**. Verifica-se que valores de potencial zeta dos agregados são negativos, e que se tornam menos negativos com o aumento da concentração de CTAB. Ainda assim, estes valores são altos e possibilitam a grande estabilidade do complexo.

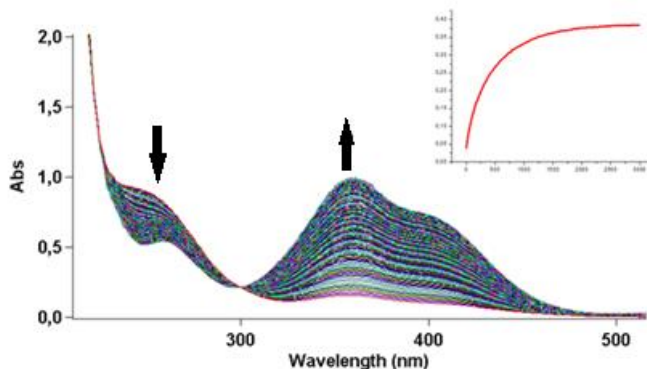
Figura 27 Potencial Zeta (ζ) para o sistema CTAB/PAA em pH 9 e 25°C. $[PAA2000]=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



4.7 Avaliação da atividade catalítica dos complexos sobre reações de desfosforilação

As reações de desfosforilação do **DEDNPP** foram acompanhadas pelo aparecimento do produto **DNP** (**Esquema 4**), na região de 360 nm, conforme indicado por uma seta na **Figura 28**.

Figura 28 Espectros sucessivos de UV-Vis para a reação de desfosforilação do DEDNPP em pH 9 e 25 °C

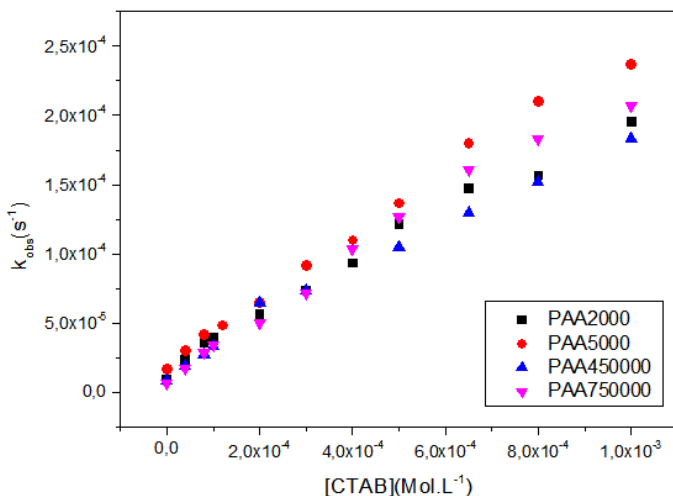


Em todas as reações, as cinéticas apresentaram um perfil de pseudo-primeira ordem em relação ao substrato, representado pela figura inserida no canto direito da **Figura 28**, que demonstra o aumento da absorvância em função do tempo de acordo com a formação do produto **DNP**.

4.7.1 Efeito da concentração de surfactante

Como parte inicial dos estudos cinéticos comparou-se o efeito da concentração de **CTAB** na reação de desfosforilação do triéster **DEDNPP** catalisada pelo agregado supramolecular de **PAA/CTAB** em pH 9. Na **Figura 29** os perfis obtidos para os diferentes polímeros são evidenciados.

Figura 29 Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da concentração de surfactante na presença de PAA, para a reação do DEDNPP com: PAA2000 (■) PAA5000 (●) PAA450000 (▲) e PAA750000 (▼). $[COO^-] = 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 9 e 25°C



O aumento da concentração de **CTAB** levou a um aumento da velocidade desfosforilação do **DEDNPP** com perfis similares, independente do polímero estudado. O aumento da constante de velocidade para concentrações de **CTAB** maiores do que a **CAC**, são decorrentes da formação de ambientes hidrofóbicos que levam a incorporação do substrato em regiões próximas aos sítios reativos.

Quando se analisa a concentração de **CTAB** próximo a $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ observa-se que o agregado com **PAA5000** é o que apresentou maior efeito catalítico, porém esse aumento na velocidade não é muito maior do que para os demais agregados. Assim, pode-se concluir que o tamanho na cadeia polimérica não apresenta grande influencia sobre a reação de hidrólise do **DEDNPP**. Este fato está em concordância com as caracterizações feitas anteriormente.

4.7.2 Efeito do pH

Visto que os perfis cinéticos são semelhantes independentemente do polímero, avaliou-se o perfil de pH para reação de hidrólise do **DEDNPP** apenas para **PAA2000** (**Figura 30**). Observa-se que a velocidade da reação é maior em pH mais alcalino, com duas regiões distintas, a primeira com o patamar próximo a 4,5 e a segunda na região de 6,5. Esse resultado pode ser relacionado com as diferentes espécies protolíticas do PAA em função do pH. Sendo assim, os resultados foram ajustados com a equação 2, que considera dois valores médios de pK_a para os equilíbrios de dissociação ácida dos grupos ácido carboxílico do polímero.

$$k_{\text{obs}} = k_0 + [\text{PAA}](k_2\chi_2 + k_3\chi_3) \quad (2)$$

onde:

$$\chi_2 = \frac{K_{a2}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a2}[H^+] + K_{a2}K_{a3}}$$

$$\chi_3 = \frac{K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^2 + K_{a2}[H^+] + K_{a2}K_{a3}}$$

As constantes de velocidade k_2 e k_3 referem-se às reações de DEDNPP com as espécies progressivamente aniônicas de PAA, e k_0 representa a constante de hidrólise espontânea do substrato. Os parâmetros obtidos no ajuste são apresentados na **Tabela 6**.

Figura 30 Perfil de pH da decomposição de DEDNPP na presença de agregados de PAA/CTAB, empregando-se PAA $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (PAA 2000; [COOH] $\approx 2,76$ mmol L⁻¹) e CTAB $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, a 25°C. A linha sólida corresponde ao ajuste com a equação (2)

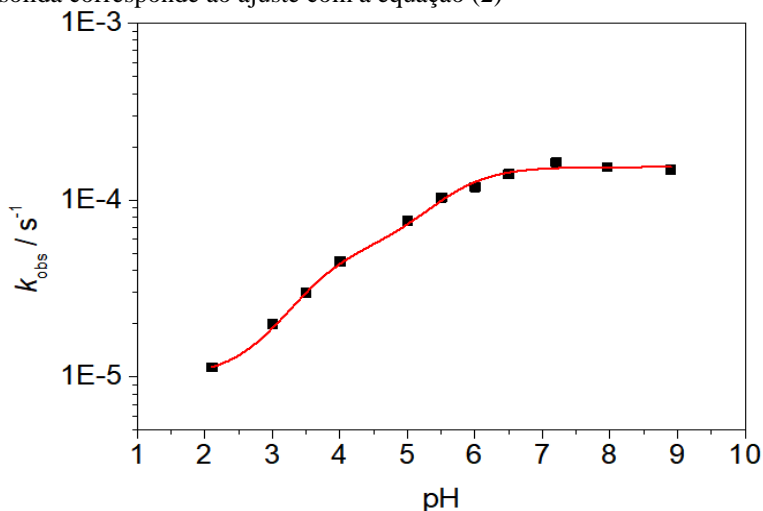


Tabela 6 Constantes de velocidade e de equilíbrio envolvidas na decomposição de DEDNPP por PAA/CTAB (PAA 2000), a 25 °C

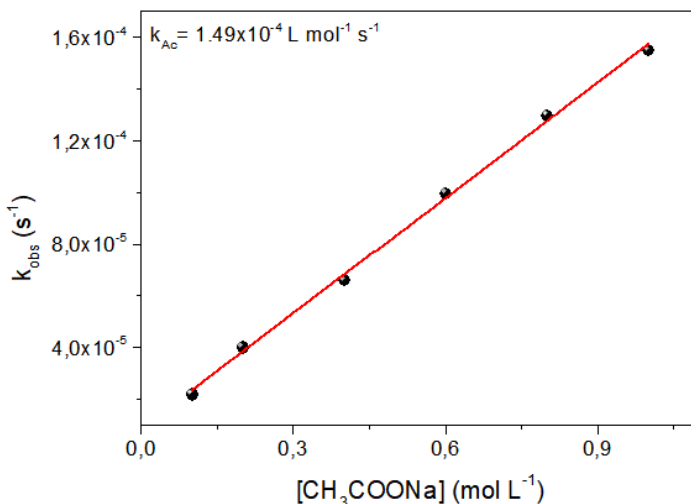
k_0 / s^{-1}	$1,00 \times 10^{-5}$
$k_2 / L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	1,10
$k_3 / L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	3,59
pK_{a1}	3,60
pK_{a2}	5,57

A hidrólise espontânea do **DEDNPP** possui constante de velocidade igual a $1,00 \times 10^{-5} s^{-1}$, enquanto os valores das constantes de velocidade na presença de catalisador supramolecular de **PAA/CTAB** foram de 1,1 e 3,59 L mol⁻¹s⁻¹ para k_2 e k_3 , respectivamente (**Tabela 6**), isso representa um aumento na velocidade de reação de $1,1 \times 10^5$ e $3,59 \times 10^5$, comparativamente a k_0 .

Para avaliar a importância dos complexos supramoleculares na atividade catalítica do grupo carboxilato, determinou-se a constante de

velocidade de segunda ordem do acetato livre (**Figura 31**), que foi de $1,48 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Quando se compara o efeito catalítico do grupo carboxilato no complexo supramolecular com relação ao carboxilato livre em acetato, tem-se um aumento de $7,4 \times 10^3$ e $2,4 \times 10^4$ vezes para k_2 e k_3 , respectivamente.

Figura 31 Constantes de velocidades observadas para a reação de desfosforilação do DEDNPP em função da concentração de acetato, em água e 25 °C

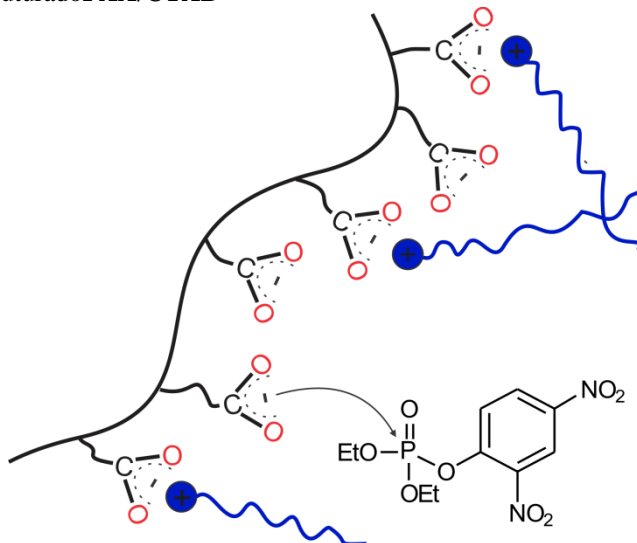


4.7.3 Efeito isotópico

Para avaliar o efeito isotópico cinético de solvente (SKIE), realizou-se a hidrólise do **DEDNPP** catalisado pelo agregado **PAA2000** em concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de **CTAB** de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio aquoso deuterado (D_2O) em pD 9 e H_2O em pH 9. A razão das constantes de velocidade observáveis em meios H_2O e D_2O ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$) foi de 1,1. O efeito isotópico cinético do solvente apresentado para a reação do **DEDNPP** é suficientemente baixo ($k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 1$) para que a reação ocorra exclusivamente *via* mecanismo nucleofílico (**Esquema 6**), indicando que a transferência de próton na etapa determinante da reação

é um efeito insignificante (KIRBY et al., 2009). Logo, pode-se sugerir que o mecanismo é nucleofílico.

Esquema 6 Representação esquemática do mecanismo nucleofílico para reação de hidrólise do **DEDNPP** catalisada pelo agregado nanoestruturado **PAA/CTAB**



4.8 Caracterização e avaliação catalítica dos complexos PAA/CTAB em pH 6

Os agregados supramoleculares **PAA/CTAB** foram caracterizados em pH 6, no qual uma parte dos grupos carboxilatos estão protonados. Segundo os resultados da titulação potenciométrica no pKa 6,80 cerca de 26% dos grupos carboxilatos estão protonados. Os valores de **CAC**, **CMC** e **Kb** determinados por condutividade e fluorescência são apresentados nas tabelas **Tabelas 7 e 8**, respectivamente.

Tabela 7 Valores de CAC, SB e CMC dos agregados de PAA/CTAB, determinados por condutividade em pH 6 a 25°C

	CAC (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	SB (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	CMC (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)
PAA 2000	0,32	1,5	8,2
PAA 5000	0,23	1,3	8,3
PAA450000	0,26	1,3	10,0
PAA750000	0,15	1,4	9,1

Tabela 8 Valores de CAC e K_b dos agregados de PAA/CTAB, determinados por fluorescência em pH 6 a 25 °C

	CAC (10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	K_b (10 ³ L mol ⁻¹)
PAA 2000	0,23±0,03	54,0±9,7
PAA 5000	0,22±0,03	54,2±11,0
PAA 450000	0,20±0,03	55,0±11,7
PAA 750000	0,20±0,03	49,9±9,3

Analisando os valores de **CAC** do surfactante pela técnica de condutividade observa-se uma tendência decrescente com o aumento da massa molar do polímero. Porém assim como no pH 9, os experimentos de fluorescência de pireno em pH 6 indicaram que os valores de CAC são muito próximos entre si. Ao se comparar os resultados em pH 6 e 9, observa-se uma grande semelhança entre os valores de CAC e K_b,

mostrando que a formação o agregado não foi afetada pela presença de grupos carboxilatos protonados. Contudo, alterações foram observadas para a SB e a CMC, que envolvem as interações hidrofóbicas.

As medidas de viscosidade dos polímeros na ausência de surfactante em pH 6 (**Figura 31**) foram menores do que em pH 9. Esse resultado pode ser explicado pela menor quantidade de grupos negativamente carregados em pH 6, o que diminui a repulsão destes, possibilitando o enovelamento da cadeia polimérica e a diminuição da viscosidade. Com o aumento da concentração de CTAB verificou-se a diminuição da viscosidade devido à formação dos agregados nanoestruturados (**Figura 32**) entre polímeros e surfactantes, que reduz o volume hidrodinâmico do polímero e a sua viscosidade.

Figura 32 Viscosidade intrínseca dos agregados de PAA/CTAB em diferentes concentrações de CTAB, $[PAA2000]=1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA5000]=4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[PAA450000]=4,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $[PAA750000]=2,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 6 e 25 °C

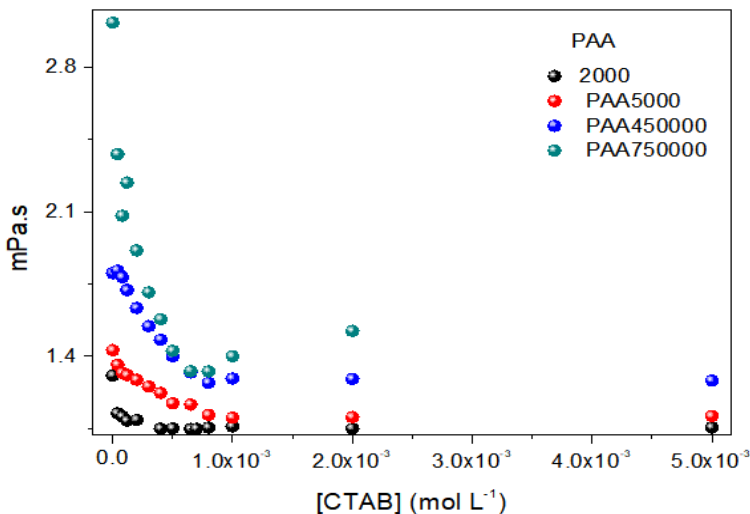
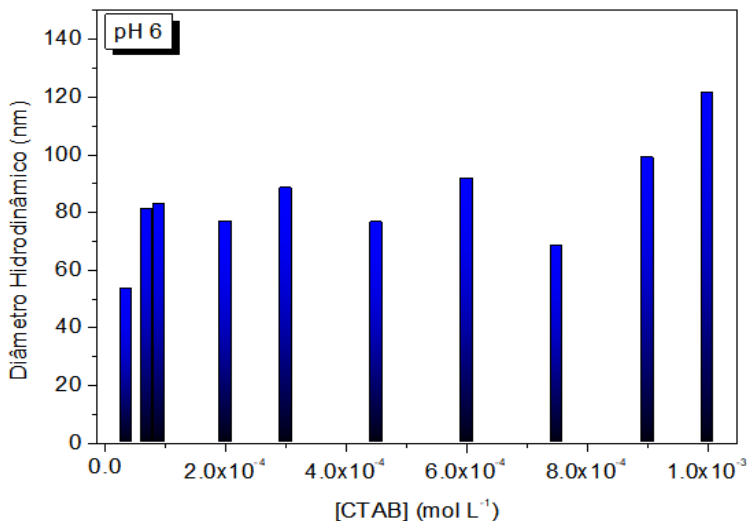


Figura 33 Diâmetro hidrodinâmico dos agregados de PAA/CTAB em pH 6 e 25 °C. $[PAA2000] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$



A atividade catalítica dos complexos **PAA/CTAB** foi avaliada em pH 6, em função da concentração do surfactante. Como pode ser visto na **Figura 34**, tem-se uma grande dependência da massa molar do polímero em contraste ao que foi observado em pH 9. Com o aumento do tamanho da cadeia polimérica, tem-se uma diminuição da constante de velocidade observada, como pode ser evidenciado na **Figura 35**, em concentrações de CTAB de $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 35 Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da concentração de surfactante na presença de PAA de diferentes massas molares a 25 °C e $[COO^-] = 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$

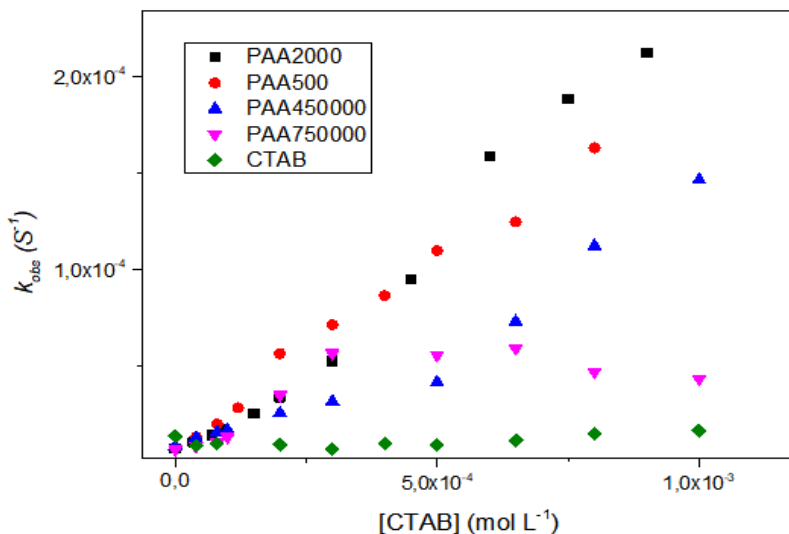
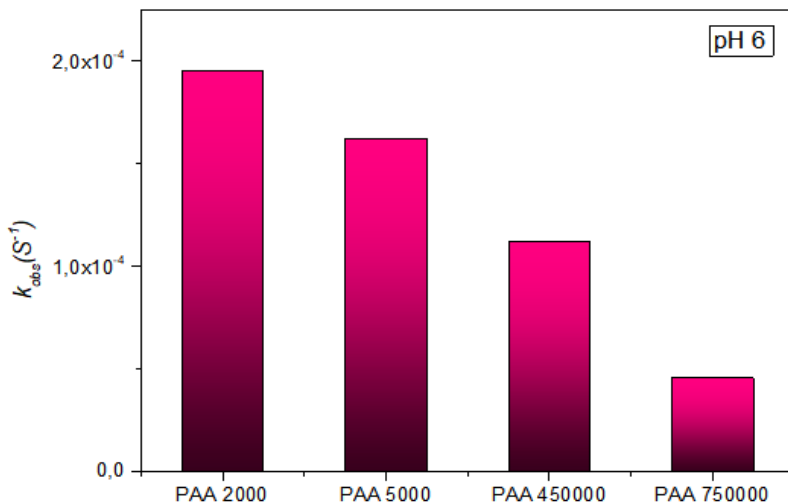


Figura 36 Constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da massa molar do polímero e $[CTAB] = 8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a 25 °C. $[COO^-] = 2,76 \text{ mmol L}^{-1}$



5 CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização físico-química e aplicação dos agregados supramoleculares de **PAA/CTAB**, em diferentes massas molares de poliácido acrílico indicam que:

- i. O processo de agregação começa em concentrações de surfactantes abaixo da **CMC**, região essa denominada de **CAC** na qual o processo de agregação inicia com a interação eletrostática entre a cabeça catiônica do surfactante e os carboxilatos no polímero;
- ii. Através da técnica de fluorescência pode-se concluir que esses agregados apresentam microambientes polares;
- iii. Os valores de **CAC** e constante de ligação **K_b** dos agregados são parecidos entre si, dentro da margem de erro mesmo com polímeros de cadeia hidrocarbônica de tamanhos diferentes, visto que as espécies que interagem são as mesmas;
- iv. Através dos resultados de viscosidade, tamanho e potencial zeta, conclui-se que a interação **PAA/CTAB**, leva a formação de complexos nanoestruturados estáveis, oriundo da interação do carboxilato com **CTAB**;
- v. Quanto à aplicação dos agregados de **PAA/CTAB** na catálise da reação de desfosforilação do **DEDNPP**, pode-se concluir que o presente agregado apresenta um alto efeito catalítico. Incrementos na constante de velocidade de até $3,59 \times 10^5$ vezes com relação à hidrólise espontânea foram encontrados. Ao comparar a eficiência catalítica do carboxilato no complexo e na forma livre, os incrementos de até $2,41 \times 10^4$ vezes.

- vi. Em pH 9 a reação de desfosforilação ocorre *via* mecanismo nucleofílico.
- vii. A atividade catalítica dos complexos supramoleculares **PAA/CTAB** em pH 6, que apresenta uma porcentagem dos carboxilatos protonados, mostrou-se dependente da massa molar do polímero, devido ao maior efeito das interações cooperativas neste sistema.

6REFERENCIAS

ABELL, K. W. Y.; KIRBY, A. J. Intramolecular general acid catalysis of intramolecular nucleophilic catalysis of the hydrolysis of a phosphate diester. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1171, 1983.

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

ANSARI, A. A.; KAMIL, M. Interaction of Oppositely Charged Polymer– Surfactant System Based on Surface Tension Measurements. **Journal of Petroleum Science Research**, v. 2, n. 1, p. 6, 2013.

ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern Physical Organic Chemistry**. Sausalito, CA: University Science, 2006.

ARAKI, K.; TOMA, H. E. Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6a, p. 962–975, nov. 2002.

AULT, A. General Acid and General Base Catalysis. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 1, p. 38, jan. 2007.

AZIZ, H. R.; SINGLETON, D. A. Concert along the Edge: Dynamics and the Nature of the Border between General and Specific Acid–Base Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 16, p. 5965–5972, 26 abr. 2017.

BAINS, G.; PATEL, A. B.; NARAYANASWAMI, V. Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes. **Molecules**, v. 16, n. 9, p. 7909–7935, 14 set. 2011.

BĀRAN, A. et al. Comparing the spectral properties of pyrene as free molecule, label and derivative in some colloidal systems. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 193–199, jul. 2014.

BARRY, N. P. E.; THERRIEN, B. Pyrene: The Guest of Honor. In: **Organic Nanoreactors**. Elsevier, 2016. p. 421–461.

BUIST, G. J. et al. Micellar effects upon the hydrolysis of bis-2,4-dinitrophenyl phosphate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 13, p. 4072–4078, jul. 1970.

BUNTON, C. A. et al. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. **Accounts of Chemical Research**, v. 24, n. 12, p. 357–364, dez. 1991.

BUNTON, C. A.; SAVELLI, G. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. In: **Advances in Physical Organic Chemistry**. [s.l.]Elsevier, 1986.v. 22p.213–309.

CABANE, B.; DUPLESSIX, R. Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water: a neutron scattering study. **Journal de Physique**, v. 43, n. 10, p. 1529–1542, 1982.

CASTRO, N. S. S. et al. Fluorescence anisotropy of fluorescein derivative varies according to pH: Lessons for binding studies. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 372, p. 59–62, mar. 2019.

CORONA-MARTÍNEZ, D. O.; GOMEZ-TAGLE, P.; YATSIMIRSKY, A. K. Electrophilic Assistance to the Cleavage of an RNA Model Phosphodiester via Specific and General Base-Catalyzed Mechanisms. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 20, p. 9110–9119, 19 out. 2012.

COX, J. R.; RAMSAY, O. B. Mechanisms of Nucleophilic Substitution in Phosphate Esters. **Chemical Reviews**, v. 64, n. 4, p. 317–352, 1 ago. 1964.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher, 2012.

DEMOS, W. **EFEITO DE AGREGADOS SUPRAMOLECULARES DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO, POLIÁCIDO ACRÍLICO E ALQUIL IMIDAZOL NA HIDRÓLISE DE TRIÉSTERES DE FOSFATO**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2017.

DOMINGOS, J. B. et al. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 745–753, out. 2003.

DUHAMEL, J. Pyrene fluorescence to study polymeric systems. In: **Molecular Interfacial Phenomena of Polymers and Biopolymers**. [s.l.]Elsevier, 2005.

DWARS, T.; PAETZOLD, E.; OEHME, G. Reactions in Micellar Systems. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 44, p. 7174–7199, 11 nov. 2005.

EI 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. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 526–532, ago. 2001

EVANS, D. F. Self-organization of amphiphiles. **Langmuir**, v. 4, n. 1, p. 3–12, jan. 1988.

EVANS, D. F.; NINHAM, B. W. Molecular forces in the self-organization of amphiphiles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 2, p. 226–234, jan. 1986.

FARIA, A. C. et al. Hydrolysis of benzoic anhydride mediated by ionenes and micelles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 289, n. 1–2, p. 106–111, jun. 2008.

FENDLER, E. J.; FENDLER, J. H. Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications. In: **Advances in Physical Organic Chemistry**. [s.l.]Elsevier, 1970. v. 8p.271–406.

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

FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry: Systems that mimic aspects of biomembranes hold promise for controlling the rates and stereochemistry of reactions, enhancing solar energy conversion, and targeting drug delivery. **Chemical & Engineering News**, v. 62, n. 1, p. 25–38, 2 jan. 1984.

GEROLA, A. P. et al. Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as Catalysts for Phosphate Transfer Reactions. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 2230–2239, 3 mar. 2017.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 7th ed, 3rd printing ed. New York: W. H. Freeman, 2007.

HOLMBERG, K. (ED.). **Surfactants and polymers in aqueous solution**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2003.

HRENOVIC, J.; IVANKOVIC, T. Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture. **Open Life Sciences**, v. 2, n. 3, 1 jan. 2007.

KACZMAREK, H.; SZALLA, A. Photochemical transformation in poly(acrylic acid)/poly(ethylene oxide) complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 180, n. 1–2, p. 46–53, maio 2006.

KANICKY, J. R. et al. **CHAPTER 11 Surface Chemistry in the Petroleum Industry**. 2001.

KATIYAR, R. S.; JHA, P. K. Phase behavior of aqueous polyacrylic acid solutions using atomistic molecular dynamics simulations of model oligomers. **Polymer**, v. 114, p. 266–276, abr. 2017.

KIRBY, A. J. Efficiency of proton transfer catalysis in models and enzymes. **Accounts Of Chemical Research**, v. 30(7), p. 290–296, 1997.

KIRBY, A. J. et al. Activating Water: Efficient Intramolecular General Base Catalysis of the Hydrolysis of a Phosphate Triester. **Chemistry - A European Journal**, v. 15, n. 34, p. 8475–8479, 24 ago. 2009.

KIRBY, A. J.; NOME, F. Fundamentals of Phosphate Transfer. **Accounts of Chemical Research**, v. 48, n. 7, p. 1806–1814, 21 jul. 2015.

KIRBY, A. J.; YOUNAS, M. The reactivity of phosphate esters. Diester hydrolysis. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, p. 510, 1970.

KOGEJ, K.; ŠKERJANC, J. Effect of polyelectrolyte on the aggregation of cationic surfactants in aqueous solutions. **Acta Chimica Slovenica**, v. 45(4), p. 443–453, 1998.

KRAUT, D. A.; CARROLL, K. S.; HERSCHLAG, D. Challenges in Enzyme Mechanism and Energetics. **Annual Review of Biochemistry**, v. 72, n. 1, p. 517–571, jun. 2003.

LA MESA, C. Polymer–surfactant and protein–surfactant interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 1, p. 148–157, jun. 2005.

LAKOWICKZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2. ed. New York: Kluwer Academic & Plenum Publications, 1999.
LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Lehninger principles of biochemistry**. 6th ed ed. New York: W.H. Freeman, 2013.

LIM, P. F. C. et al. Study of Interaction between Cetyltrimethylammonium Bromide and Poly(acrylic acid) by Rheological Measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 26, p. 6491–6496, jul. 2003.

LIZ, D. G. et al. Supramolecular phosphate transfer catalysis by pillar[5]arene. **Chemical Communications**, v. 52, n. 15, p. 3167–3170, 2016.

MACHADO, V. G.; NOME, F. Compostos fosfatados ricos em energia. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 351–357, jun. 1999.

MANDER, L. (ED.). **Comprehensive natural products II: chemistry and biology**. Amsterdam: Elsevier, 2010.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87–93, fev. 2001.

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

MEHRDAD, A.; SAMADIANI, N.; POORMOOSA, L. Effect of temperature and hydrochloric acid on the intrinsic viscosity of poly(acrylic acid) in aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 177–182, nov. 2013.

MEHTA, S. K. et al. Biomimetic amphiphiles: properties and potential use. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 672, p. 102–120, 2010.

MELLO, R. DA S. **UTILIZAÇÃO DE MACROMOLÉCULAS CONTENDO O GRUPO FUNCIONAL ÁCIDO HIDROXÂMICO COMO MODELOS MIMÉTICOS NA CLIVAGEM DE ÉSTERES DE FOSFATO E ACETATO: AVALIANDO O EFEITO DA COOPERATIVIDADE ENTRE GRUPOS FUNCIONAIS.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2010.

MELLO, R. S. et al. Polymers Containing Hydroxamate Groups: Nanoreactors for Hydrolysis of Phosphoryl Esters. **Langmuir**, v. 27, n. 24, p. 15112–15119, 20 dez. 2011.

MORA, J. R.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Theoretical Study of the Importance of the Spectator Groups on the Hydrolysis of Phosphate Triesters. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 16, p. 7061–7070, 17 ago. 2012.

MOROI, Y. **Micelles: theoretical and applied aspects.** New York: Plenum Press, 1992.

MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 61, n. 2, p. 319, fev. 1972.

MYERS, D. **Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications.** 2nd ed ed. New York: Wiley-VCH, 1999.

MYERS, D. **Surfactant science and technology.** 3rd ed ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006.

NAŁECZ-JAWECKI, G.; GRABIŃSKA-SOTA, E.; NARKIEWICZ, P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 54, n. 1, p. 87–91, jan. 2003.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772–776, set. 2002.
O'BRIEN, P. J. Catalytic Promiscuity and the Divergent Evolution of DNA Repair Enzymes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 2, p. 720–752, fev. 2006.

ORTH, E. S. **REAÇÕES NUCLEOFÍLICAS DE DESFOSFORILAÇÃO COM IMIDAZOL E HIDROXAMATO: MODELAGEM EM SISTEMAS INTRA- E INTERMOLECULAR, POLIMÉRICO E MICELAR**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2011.

PANDEY, S. et al. Characterization of Solvation Environment Provided by Dilute Poly(sulfonyl maleic anhydride-co-dodecyl vinyl ether) Solutions at Various pH Using Pyrene and 1,3-Bis(1-pyrenyl)propane as Fluorescence Probes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 3, p. 425–435, mar. 2003.

PICULELL, L. et al. Controlling structure in associating polymer-surfactant mixtures. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 8, p. 1419–1434, 1 jan. 2007.

PINKSTON, J. D.; DELANEY, T. E.; BOWLING, D. J. Characterization of low molecular weight poly(acrylic acid) samples by capillary supercritical fluid chromatography and capillary supercritical fluid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Microcolumn Separations**, v. 2, n. 4, p. 181–187, jul. 1990.

QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 14, p. 1844–1850, jul. 1979.

ROMANI, A. P.; GEHLEN, M. H.; ITRI, R. Surfactant–Polymer Aggregates Formed by Sodium Dodecyl Sulfate, Poly(*N*-vinyl-2-

pyrrolidone), and Poly(ethylene glycol). **Langmuir**, v. 21, n. 1, p. 127–133, jan. 2005.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and interfacial phenomena**. 4th ed ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.

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

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

SCHRAMM, L. L. (ED.). **Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry**. Cambridge, U.K. ; New York: Cambridge University Press, 2000.

SMITH, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p. 470–478, 2008.

STÎNGĂ, G. et al. Monitoring the confinement of methylene blue in pyrene labeled poly(acrylic acid). **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 125–133, jan. 2019.

TADROS, T. F. (ED.). **Colloids in cosmetics and personal care**. Weinheim: WILEY-VCH-Verl, 2008a.

TADROS, T. F. **Applied surfactants: principles and applications**. 2. repr ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008b.

TADROS, T. F. **An introduction to surfactants**. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2014.

TANFORD, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 24, p. 2469–2479, nov. 1974.

TANFORD, C. **The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes**. 2nd ed ed. Malabar, Fla: Krieger, 1991.

TANG, X. et al. Supramolecularly Catalyzed Polymerization: From Consecutive Dimerization to Polymerization. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 28, p. 8545–8549, 9 jul. 2018.

TAYLOR, D. J. F.; THOMAS, R. K.; PENFOLD, J. Polymer/surfactant interactions at the air/water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 132, n. 2, p. 69–110, abr. 2007.

THOMAS, J. K. Radiation-induced reactions in organized assemblies. **Chemical Reviews**, v. 80, n. 4, p. 283–299, ago. 1980.

VILKOS, V. V. B. A study of the spectra of pyrene. **University of British Columbia**, 1971.

WANDERLIND, E. H. **HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO NOS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO. EFEITOS SUPRAMOLECULARES EM REATIVIDADE E ACIDEZ**. 2017.

WANDERLIND, E. H. et al. Cu(II)-catalyzed hydrolysis of tris-2-pyridyl phosphate assisted by sodium dodecyl sulfate micelles. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 32, n. 1, p. e3837, jan. 2019.

WANG, C. et al. Interactions between Methacrylic Acid/Ethyl Acrylate Copolymers and Dodecyltrimethylammonium Bromide. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 19, p. 4667–4675, maio 2003.

WESTHEIMER, F. Why nature chose phosphates. **Science**, v. 235, n. 4793, p. 1173–1178, 6 mar. 1987.

WESTHEIMER, F. H. The Role of Phosphorus in Chemistry and Biochemistry: An Overview. In: WALSH, E. N. et al. (Eds.). **Phosphorus Chemistry**. Washington, DC: American Chemical Society, 1992. v. 486p.1–17.

WOGGON, W.-D. From Enzyme Models to Model Enzymes. By Anthony J. Kirby and Florian Hollfelder. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 23, p. 3867–3867, 25 maio 2010.

WOLFENDEN, R.; SNIDER, M. J. The Depth of Chemical Time and the Power of Enzymes as Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 12, p. 938–945, dez. 2001.

YOON, H.-J.; JANG, W.-D. Polymeric supramolecular systems for drug delivery. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 2, p. 211–222, 2010

YOSHINAGA, T.; HIRATSUKA, H.; TANIZAKI, Y. Electronic Absorption Spectra of Pyrene and Hydropyrenes. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 50, n. 12, p. 3096–3102, dez. 1977.

ZHANG, H. et al. Synthesis and Characterization of Poly(glyceric Acid Carbonate): A Degradable Analogue of Poly(acrylic Acid). **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 39, p. 12660–12666, 7 out. 2015.

ZHOU, S.; CHU, B. Assembled Materials: Polyelectrolyte-Surfactant Complexes. **Advanced Materials**, v. 12, n. 8, p. 545–556, abr. 2000.

