

# Determinação dos $pK_a$ 's de derivados de óxido de grafeno e nanofita de grafeno: distinção dos grupos funcionais

José G. L. Ferreira (IC), <sup>1,\*</sup>Jéssica Eliza S. Fonsaca (IC),<sup>1</sup> Sirlon F. Blaskievicz (IC),<sup>1</sup> Mauricio Terrones<sup>2</sup> (PQ), Aldo J. G. Zarbin (PQ),<sup>1</sup> Elisa S. Orth (PQ)<sup>1</sup>. joseferreira@ufpr.br

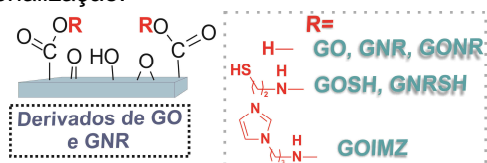
<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba-PR, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Física, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, EUA.

Palavras Chave: grafeno,  $pK_a$ , titulação potenciométrica.

## Introdução

Nanomateriais de carbono têm sido foco de muito interesse por suas excepcionais características elétricas, óticas, mecânicas e térmicas.<sup>1</sup> Devidos aos grupos funcionais presentes em sua cadeia, os derivados de óxido de grafeno (GO) e nanofita de grafeno (GNR) são promissores no desenvolvimento de nanomateriais multifuncionais. Esses podem ser funcionalizados com grupos específicos, por exemplo, com características catalíticas.<sup>2</sup> O objetivo deste trabalho é determinar os  $pK_a$ 's de derivados de GO e GNR através da titulação potenciométrica (Esquema 1). Assim espera-se distinguir os grupos funcionais e amparar a caracterização de amostras funcionalizadas, bem como avaliar o grau de funcionalização.



Esquema 1

## Resultados e Discussão

As amostras foram obtidas por metodologias adotadas no laboratório GQM-UFPR.<sup>2,3</sup> GOSH e GOIMZ correspondem aos derivados de GO funcionalizados com tiol (SH) e imidazol (IMZ), respectivamente. Entre os derivados de GNR, tem-se GONR e GNRSH, que são a forma oxidada (mais grupos oxigenados) e tiolada, respectivamente. As amostras foram tituladas potenciometricamente em célula de vidro termostatizada pela adição de KOH padronizado, sendo os valores de pH monitorados. A determinação dos  $pK_a$ 's foi feita através de cálculo iterativo pelo programa BEST7<sup>4</sup> considerando a influência dos grupos funcionais presentes. A Tabela 1 apresenta os valores de  $pK_a$ 's obtidos. Para todas as amostras, propõe-se que o  $pK_{a1}$  e  $pK_{a3}$  referem-se aos grupos ácidos carboxílicos (COOH) e fenóis, respectivamente. Para GO e GONR,  $pK_{a2}$  também refere-se a COOH, de menor acidez. Essas atribuições são consistentes com a literatura.<sup>5</sup> Já para GOSH e GNRSH, atribui-se  $pK_{a2}$  ao grupo SH, valor menor que observado em um tiol simples

como cisteamina ( $pK_a \sim 9$ ). No entanto, essa menor acidez foi observado em outras amostras complexas, como proteínas que contam com estabilização pelos grupos vizinhos.<sup>6</sup> Para GOIMZ,  $pK_{a2}$  se deve ao grupo IMZ, similar ao encontrado no resíduo histidina em proteínas. Por fim, observa-se uma maior contribuição em fração molar dos grupos atribuídos ao  $pK_{a2}$  para GOSH, GNRSH e GOIMZ, comparados com seus precursores GO e GNR. Isso confirma a funcionalização dos derivados com os grupos SH e IMZ.

Tabela 1. Valores de  $pK_a$ 's obtidos

	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$
GO	6,32±0,01	8,69±0,01	10,29±0,01
GOIMZ	4,20±0,02	6,51±0,02	9,58±0,02
GOSH	4,56±0,02	6,46±0,02	9,19±0,02
GNR	6,30±0,01	-----	10,24±0,01
GONR	6,28±0,01	7,83±0,01	10,28±0,01
GNRSH	6,30±0,01	7,85±0,01	10,33±0,01

## Conclusões

Os resultados confirmam a presença dos grupos COOH e fenol em todas as amostras analisadas e atribuição de seus  $pK_a$ 's com grande precisão. Ainda, foi possível detectar os sítios de SH e IMZ, confirmando a funcionalização dos derivados. A técnica utilizada é uma promissora ferramenta de caracterização físico-química e elucidação estrutural de nanomateriais, pois seus comportamentos estão intrinsecamente relacionados aos equilíbrios dos seus grupos. De fato, o design de nanocatalisadores depende de grupos catalíticos, com maior atividade na forma desprotonada.

## Agradecimentos

UFPR, CNPq, CAPES, Fundação Araucária, INCT-Catálise, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT de Nanomateriais de Carbono, NENNAM (F.Araucária/CNPq), PIBIC/CNPq.

<sup>1</sup> Domingues, S. H.; et al. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2592.

<sup>2</sup> Orth, E. S., et al. *Carbon* **2013**, 61, 543.

<sup>3</sup> Fonsaca, J.E.S. et al. 37<sup>a</sup> RASBQ, 2014.

<sup>4</sup> Martell, A. E., Hancock, R. D. *Metal complexes in aqueous solution* **1996**.

<sup>5</sup> Konkena, B., et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 867.

<sup>6</sup> Vohnik, S. et al. *J. Protein Sci* **1998**, 7, 193.