

OTIMIZAÇÃO DA PERFORMANCE ANALÍTICA DE SENSORES DE UMIDADE À BASE DE AMIDO POR MEIO DE ADITIVOS QUÍMICOS

Lívia Yumi Nakashima

Prof. Dra. Bianca Chieregato Maniglia

Prof. Dra. Laís Canniatti Brazaca

Universidade de São Paulo

livia.yumi@usp.br

Objetivos

A aplicação de biopolímeros na área de materiais vem despertando interesse devido às suas propriedades químicas e físicas, incluindo transparência, flexibilidade e biocompatibilidade^[1]. Tais materiais podem ser utilizados em diversos formatos (ex. hidrogéis, filmes e criogéis) e composições, sendo de fácil modificação com aditivos como sais e nanomateriais^[2], mas um estudo do efeito da adição de aditivos na performance analítica de tais dispositivos ainda carece. Sendo assim, este projeto propõe a construção de hidrogéis, membranas e criogéis baseados em amido contendo diferentes aditivos (NaCl, CaCl₂, grafeno) para aplicação como sensores de umidade relativa do ar através do monitoramento da resistência elétrica, tendo sua performance analítica avaliada em cada composição.

Métodos e Procedimentos

Preparo dos hidrogéis: gelatinização do amido em suspensão de água ou solução salina de NaCl ou CaCl₂ (10% m/m, b.s.) com aquecimento a 85°C por 30 min sob agitação. Em seguida, foram mantidos a 5°C por 24h.

Preparo dos criogéis: Seguiu-se o mesmo procedimento dos hidrogéis, porém ao invés da utilização de soluções salinas foi utilizado o grafeno. Após o tempo de 24 h, foram submetidos à lyophilização.

Preparo das membranas: gelatinização do amido em suspensão de água ou grafeno (5% m/m, b.s.) com aquecimento a 85 °C por 30 min sob agitação seguida de adição de glicerol e agitação por 15 min. Após esta etapa, os materiais foram submetidos a secagem a 35°C, com umidade de 50% por 10h.

Preparo dos dessecadores: para gerar diferentes umidades relativas utilizaram-se soluções saturadas de NaBr (60%) e NaCl (80%), água destilada (99%) e sílica (19%).

Cinética de absorção de água: os materiais foram submetidos a uma umidade relativa de 60% para verificar em quanto tempo haveria um aumento significativo em suas massas.

Síntese do grafeno: o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido foram sintetizados utilizando a metodologia de Hummer^[3]. Ambos os nanomateriais foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, microscopia de transmissão eletrônica e difração de raios-X.

Propriedades elétricas: as performances analíticas dos dispositivos foram avaliadas por meio de sua resistência elétrica, em diferentes umidades relativas, como 19%, 60%, 80% e 99%, utilizando um multímetro. Para melhor leitura, foram elaborados sistemas de medição da resistência elétrica impressos em 3D, com o intuito de se obter dados mais precisos.

Propriedades mecânicas: foram analisadas por um texturômetro, analisando os parâmetros de

elongação, tensão e módulo de Young das membranas.

Resultados

As **membranas** foram condicionadas em umidade relativa de 60%, sendo que depois de 8 horas de equilíbrio as análises foram realizadas. Observa-se, pelo resultado das medidas elétricas (Tabela 1), que em 28% UR, o valor da resistência elétrica é elevado em ambas as membranas, enquanto em alta umidade (99%), pode-se observar a diminuição da resistência, conforme esperado. Os resultados em 80% UR não seguiram o padrão observado e serão repetidos para melhor avaliação. Além disso, se compararmos a membrana com e sem grafeno, observa-se que, na presença deste, há uma resistência elétrica maior, o que pode ser explicado por sua hidrofobicidade.

Tabela 1- Medidas de resistência elétrica de membranas de amido.

Membrana	Resistência (MΩ)
Controle (28% UR)	Infinito
Grafeno (28% UR)	Infinito
Controle (60% UR)	161,9 ± 18,1
Grafeno (60% UR)	142,6 ± 7,1
Controle (80% UR)	215,1 ± 11,4
Grafeno (80% UR)	263,2 ± 59,4
Controle (99% UR)	0,21 ± 0,06
Grafeno (99% UR)	1,21 ± 0,15

Os **hidrogéis**, por outro lado, apresentaram grande instabilidade com relação aos demais materiais, pois estes apresentaram grande e constante perda de massa até que se tornassem um material rígido, não sofrendo interação significativa com as condições de umidades relativas. Para os **criogéis** (controle e com adição de grafeno), foi observado que em 19% UR a resistência elétrica era infinita. Em 99% UR, houve uma diminuição nos valores de resistência elétrica, conforme esperado (com grafeno: $1,21 \pm 0,15$ MΩ; sem grafeno: $210,97 \pm 67,66$ KΩ). Tal fato já era previsto visto que a água pode dissolver íons e

outras partículas carregadas presentes nela, resultando em um fluxo de corrente que gera um aumento na condutividade elétrica. Novamente, observa-se que a resistência do criogel com grafeno é mais alta do que sem. Da mesma maneira, isso pode estar relacionado ao grafeno apresentar um caráter hidrofóbico: devido à menor presença de água na estrutura, o material apresenta uma maior resistência elétrica. Para as propriedades mecânicas, foi observado que a adição do grafeno tornou as membranas mais rígidas, mesmo em umidades relativas mais altas (80%), corroborando com sua menor quantidade de água. As membranas controle expostas a 80% UR ficaram mais elásticas, com valor de elongação maior que as membranas com grafeno, que ficaram mais rígidas. As caracterizações do grafeno sintetizado foram coerentes com as descritas na literatura.

Conclusões

Portanto, foi observado que os biopolímeros à base de amido, utilizando aditivos como o grafeno, podem ser promissores como sensores de umidade relativa, pois além de biodegradáveis, flexíveis, também apresentam baixo custo. Porém, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre sua performance analítica e da influência do óxido de grafeno reduzido.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos pela oportunidade de realizar a pesquisa. Agradeço ao CNPq (processo: 128089/2023-7) e a FAPESP (2023/10141-2) pelo suporte financeiro. Agradeço também ao Laboratório de Bioanalítica, Microfabricação e Separações (BioMicS) e ao Laboratório de Biopolímeros e Fotoquímica.

Referências

- [1] J. Bae et al., "Tailored hydrogels for biosensor applications", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 89, p. 1–12, set. 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.05.001.
- [2] K. A. K. B. Pal, D. K. Majumdar, e A. K. Banthia, "Preparation of transparent starch based hydrogel membrane with potential application as wound dressing", 2006. [Online]. Disponível em: <http://www.sbaoi.org>.
- [3] Hummer method: Hummers, W.; Offeman, R. *Preparation of Graphitic Oxide*. J. Am. Chem. Soc., v. 80 (6), p.1339- 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.