

# DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS PARA EME COM MEMBRANA POROSA INTEGRADA FABRICADO POR IMPRESSÃO 3D

**Palavras-Chave:** IMPRESSÃO 3D, ELETROEXTRAÇÃO, MEMBRANA, MICRODISPOSITIVO, ELETROFORESE CAPILAR, MELAMINA

**Autores/as:**

**JUAN MATIAS SANTOS, IQ, UNICAMP**

**REVERSON FERNANDES QUERO, IQ, UNICAMP**

**Prof. Dr. DOSIL PEREIRA DE JESUS (orientador), IQ, UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

Nos últimos anos, a impressão 3D emergiu como uma ferramenta muito útil e versátil na fabricação de uma variedade de dispositivos em diversas áreas, incluindo a química analítica. Sua popularidade se deve aos diversos benefícios oferecidos, como rapidez, custo reduzido e eficiência na utilização de materiais. Atualmente, a impressão 3D desempenha um papel de grande importância na fabricação de protótipos e dispositivos nas áreas médicas, aeroespacial, joias, dentre outros, destacando-se como uma tecnologia indispensável nesses campos.<sup>1</sup>

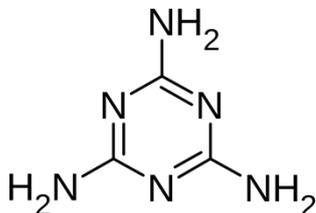
A técnica de eletroextração em membrana (EME) foi desenvolvida em 2006 por Stig Pedersen-Bjergaard<sup>2</sup> para a extração de espécies carregadas em soluções aquosas. Utilizando a membrana líquida suportada (SLM, do inglês Supported Liquid Membrane), que consiste, geralmente em um solvente orgânico imobilizado em uma membrana porosa imiscível em água. A EME possibilita a migração dos

analitos carregados em direção ao eletrodo de carga oposta, localizado na solução acceptora, sob a aplicação de um campo elétrico.

Durante o processo, os analitos carregados atravessam a SLM e são transferidos para a solução acceptora devido à ionização e à direção do campo elétrico. A transferência de massa na EME resulta da combinação de difusão passiva e eletromigração, o que torna o processo relativamente rápido. Além disso, a natureza discriminatória da SLM e do campo elétrico permite a obtenção de uma amostra extraída de forma seletiva. A EME destaca-se por sua simplicidade e seletividade, e possui uma ampla gama de aplicações em diferentes áreas.

A melamina é uma triazina composta de 66,6% de nitrogênio (Figura 1) e é adicionada de maneira ilegal em produtos alimentícios como leites e rações para animais, a fim de burlar testes de qualidade, dando um falso positivo para análises da quantidade de proteínas nesses produtos. A melamina quando sozinha não gera danos à saúde de humanos e animais,

mas ingerida pode causar diferentes tipos de problemas renais, como cálculo ou até insuficiência, podendo levar à óbito. Por isso, sua análise, detecção e quantificação nesses produtos se faz importante.

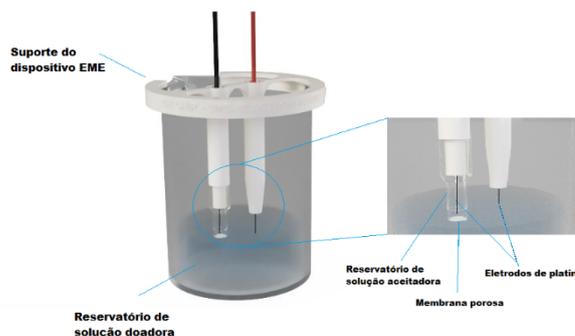


**Figura 1:** Estrutura molecular da melamina

Com base nisso, o desenvolvimento de um dispositivo para EME com a membrana porosa incorporada, fabricado em uma única etapa de impressão 3D, para pré-concentrar a melamina, se faz bastante interessante e traria uma alta inovação.

## METODOLOGIA:

O arranjo experimental EME com membrana porosa integrada (ilustrado na figura 2) foi fabricado utilizando uma impressora DLP 3D (Phrozen Sonic Mighty Revo 14K) e resinas fotocuráveis. A membrana porosa foi fabricada empregando camadas múltiplas de 10 µm com geometrias em grid sobrepostas e intercaladas com ângulos de 10 graus. Este arranjo cria regiões porosas internas que permitem o uso de uma SLM. A impressão 3D por fotopolimerização permite a polimerização adjacente e entre camadas, resultando na retração e diminuição dos orifícios projetados, formando uma estrutura tridimensional em formato de “colmeia”.



**Figura 2:** Dispositivo para eletroextração com membrana porosa integrada



**Figura 3:** Dispositivo com membrana porosa integrada fabricada por impressão 3D



**Figura 4:** Esquema ilustrando a sobreposição das camadas impressas que formam a membrana porosa



**Figura 5:** Estrutura da membrana

A membrana deve ser colocada em contato com um solvente (SLM), que aumenta a seletividade da extração. Como solventes, foram testados uma mistura de 1-(2-Nitrophenoxy) octane (NPOE) e Di(2-etilhexil) ftalato (DEHP)

em uma proporção 9:1 (v/v) e também o solvente orgânico 1-octanol. A mistura de NPOE com DEHP apresentou maior entumescimento da resina e conseqüentemente, deformação na estrutura e possivelmente fechamento dos poros. Já o 1-octanol demonstrou entumescimento maior e por conseqüência, uma maior preservação da estrutura inicial das membranas.

Uma fonte de tensão foi então conectada aos eletrodos e um potencial elétrico de 100V foi aplicado durante 15 minutos, enquanto a solução doadora é agitada com auxílio de uma barra e um agitador magnéticos.

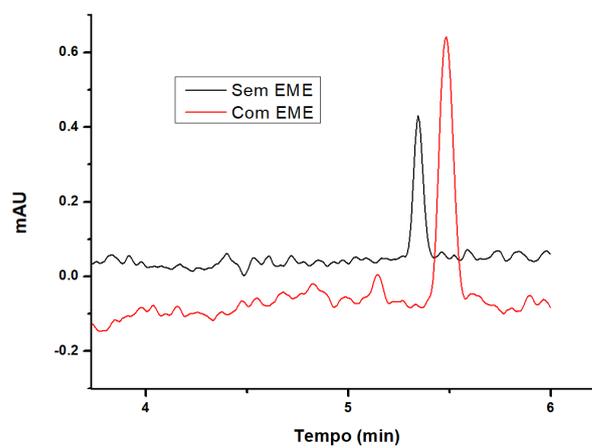
Após o procedimento de eletroextração, foi realizada a etapa de análise offline, empregando a técnica de eletroforese capilar (CE). O equipamento de CE utilizado foi o 7100 Capillary Electrophoresis da Agilent Technologies e o detector utilizado é um UV-VIS DAD (arranjo de diodos).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A eletroextração foi realizada utilizando uma solução de melamina com concentração de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  em HCl 1 mM como solução doadora e uma segunda solução de HCl 10 mM como solução aceptora. Durante a aplicação do potencial elétrico, utilizou-se um multímetro para verificar e acompanhar a corrente elétrica. Os valores de corrente elétrica obtidos foram adequados para este procedimento, sendo registrados valores entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{A}$ , se mostrando bastante estável durante todo o processo.

A amostra extraída (acceptora) foi então injetada e analisada por CE, resultando em eletroferogramas que mostram um pico

associado à melamina. Comparando o eletroferograma (Fig. 3) obtido da solução aceptora após extração com uma amostra não extraída (doadora), pode-se perceber que o dispositivo de EME é capaz de extrair o analito e pré-concentrar o mesmo com um fator de 3x. Uma vez otimizada as condições de extração (potencial, tempo, agitação e pH das soluções) espera-se obter fatores de pré-concentração muito maiores.



**Figura 3:** Eletroferogramas mostrando picos da melamina. O eletrólito utilizado foi o fosfato, o comprimento do capilar é de 60 cm e seu diâmetro interno é de  $50 \mu\text{m}$  e o comprimento de onda observado é de 210 nm.

Estes resultados indicam a possibilidade de utilizar técnicas de impressão 3D para fabricar dispositivos para EME contendo membranas porosas integradas.

Ao utilizar a mistura de NPOE e DEHP como o solvente da membrana, os resultados demonstraram fator de concentração menores, além de apresentar uma menor reprodutibilidade entre os eletroferogramas, isso porque o maior entumescimento causado por este solvente, promovia alterações imprevisíveis nos poros da membrana, diminuindo ou até mesmo fechando

os buracos por onde ocorre a migração do analito.

## CONCLUSÕES:

Um dispositivo para EME impresso em 3D, capaz de extrair e pré-concentrar melamina, foi desenvolvido e segue sendo otimizado. Os desafios de se imprimir uma membrana porosa integrada ao dispositivo são grandes e seguem sendo estudados. Diferentes versões destas membranas, impressas com resinas fotocuráveis distintas e variando o tamanho de poro, vêm sendo testadas com o objetivo de obter eletroextrações mais eficientes.

A impressão 3D e a etapa de EME ainda estão em desenvolvimento e aprimoramento, buscando otimizar a uniformidade do campo elétrico e a eficiência da migração iônica, melhorando a reprodutibilidade e eficiência das extrações. Assim, será possível controlar parâmetros da eletroextração, como a corrente elétrica, através de diferentes geometrias e estruturas de poros das membranas. Para isso, na impressão 3D será necessário otimizar a interpolação das camadas impressas e a intensidade de luz ultravioleta utilizada na fotopolimerização. O emprego da impressão 3D na fabricação de dispositivos EME, com membrana porosa integrada, promete avanços significativos na eficiência e eficácia dos processos de pré-concentração, sendo uma área de pesquisa promissora para futuros desenvolvimentos tecnológicos.

## BIBLIOGRAFIA

1. WANG, Lujun; PUMERA, Martin. **Recent advances of 3D printing in analytical**

**chemistry: Focus on microfluidic, separation, and extraction devices.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 135, p. 116151, 2021.

2. PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; RASMUSSEN, Knut Einar. **Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: new concept for rapid sample preparation of biological fluids.** Journal of Chromatography A, v. 1109, n. 2, p. 183-190, 2006.