



## Microdispositivo impresso em 3D para a síntese de nanopartículas caroço-casca de Au@Ag e suas aplicações em química analítica

Taíssa M. S. Lima, Lucas P. Bressan, e Géssica D. da Silveira.

Orientador: José Alberto Fracassi

### Introdução

A micro fluídica tem sido extensamente utilizada na síntese de nanopartículas, por permitir um controle maior dos parâmetros da reação, o que viabiliza a melhora no tamanho e na uniformidade das nanopartículas<sup>[1-5]</sup>. Contudo, durante a síntese podem ocorrer complicações como a aderência dos materiais sintetizados à parede dos microcanais, acarretando a necessidade de os microdispositivos serem limpos ou descartados<sup>[6]</sup>. Por serem criados de materiais de alto custo, isso acaba gerando uma desvantagem para esse método. Para minimizar esse problema, podemos usar como alternativa a técnica de fabricação de microdispositivos de baixo custo a partir da impressão 3D.

Dentro dessa técnica, uma das alternativas utilizadas é a impressão 3D baseada em modelagem por deposição fundida (FDM, do inglês fused deposition modeling). Método esse que pode produzir um microchip complexo em questão de minutos<sup>[7]</sup> empregando materiais de baixo custo como o *acrylonitrile butadiene styrene* (ABS) ou *poly(lactic acid)* (PLA), trazendo a possibilidade da substituição do dispositivo sem comprometer o orçamento ou o tempo. Contudo, uma das dificuldades da técnica comparada às outras é a resolução que é proporcional ao tamanho dos microcanais, mas que pode ser maximizada com o ajuste adequado dos parâmetros.

Sendo o ajuste de parâmetros uma outra vantagem deste método. Como tempo gasto para imprimir cada dispositivo é relativamente baixo, assim como o seu custo, os parâmetros podem ser ajustados constantemente. Isso faz com que possam ser feitos mais testes com diversos materiais, parâmetros e designs até chegar ao dispositivo impresso final, acarretando assim a um dispositivo altamente melhorado e com uma boa resolução sem ser necessário um grande investimento.

Na parte reacional a microfluídica apresenta uma série de vantagens ao modo convencional, pois podemos ter um maior controle na taxa de vazão, temperatura, quantidade e proporção de reagentes. Sendo assim pode ser aplicada a diversas sínteses como a síntese de nanopartículas caroço-casca. Esses tipos de nanopartícula apresentam diversas vantagens em relação as outras por conter dois tipos de materiais, podendo ser eles de caráter metálico, não metálico ou uma combinação, assim adquirindo diferentes propriedades<sup>[8-11]</sup>.

Nesse trabalho, propomos a fabricação de um dispositivo microfluídico para a síntese de nanopartículas caroço-casca de Au@Ag utilizando a técnica de impressão 3D baseada em FDM utilizando como material o PLA. Há registros de trabalhos utilizando como base dispositivos microfluídicos convencionais,

mas não em dispositivos desse tipo<sup>[12,13]</sup>. Pretendemos mostrar como ele pode ser uma alternativa de baixo custo e tempo.

## **METODOLOGIA**

### **Dispositivo impresso em 3D baseado em FDM**

Para o desenvolvimento e exportação do dispositivo foi usado o Fusion 360® (Autodesk, San Rafael, Estados Unidos), sendo então transferido para o Simplify3D® (Cincinnati, Estados Unidos). Esse software foi utilizado para controlar a impressora baseada em FDM, modelo Sethi3D S3® (Sethi3D, Campinas, Brasil) equipada com bico de latão de 0,2 e 0,4 mm. O material utilizado para a impressão foi o PLA (UP3D, São Paulo, Brasil).

A impressão foi realizada, em média, em 2 horas, sofrendo algumas variações de acordo com os parâmetros aplicados. E resultou em um microdispositivo final com um conjunto de canais em serpentina de 40 x 60 x 2 mm, três entradas para a inserção de reagentes utilizados na síntese e uma saída para coletar as nanopartículas sintetizadas. Nessas entradas e saídas foram acoplados tubos de silicone para facilitar a inserção de reagentes por meio de seringas e a retirada nas nanopartículas já sintetizadas.

### **Síntese de nanopartículas caroço-casca de Au@Ag**

Para a síntese das nanopartículas caroço-casca de Au@Ag usamos como base o modelo de crescimento de sementes, onde as nanopartículas atuam como centros de crescimento para um novo material a partir de uma nova reação<sup>[8, 14]</sup>. Como semente foi utilizado nanopartículas de ouro, produzidas com base em uma publicação anterior do grupo<sup>[5]</sup>, com algumas modificações para uma melhoria no tamanho e na forma das nanopartículas.

No dispositivo, além das nanopartículas de ouro, foi utilizado NaBH<sub>4</sub> como redutor da reação e AgNO<sub>3</sub>, sendo essa a fonte de prata para a formação da casca das nanopartículas. Para a inserção das soluções no microdispositivo foram utilizadas seringas suas vazões controladas pelas bombas de injeção. As vazões foram alteradas de modo a fornecerem 3 amostras. Após a síntese as nanopartículas foram armazenadas em microtubos de plástico sob refrigeração e então analisadas pelo método de espectrofotometria UV-Vis e medidas por microscopia de transmissão de elétrons (TEM).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **Microdispositivo impresso em 3D baseado em FDM**

Para a impressão do dispositivo escolhemos esse material devido ao seu baixo custo, disponibilidade e pelo bom grau de transparência, possibilitando assim um maior controle visual da reação. O dispositivo leva, em média, 2 horas para ser impresso e pesa em torno de 5g, o que leva, em média, a um preço de 5,50 reais.

O tempo de impressão está relacionado com a velocidade inicial de impressão utilizada, que foi variada durante o processo de fabricação devido a qualidade de impressão ser inversamente proporcional a velocidade. Com esses aprimoramentos, os canais foram projetados para ter largura e altura de 500 µm,

mas as imagens do MEV, da Figura 1c, mostram que eles têm 260  $\mu\text{m}$ , o que está dentro do previsto.

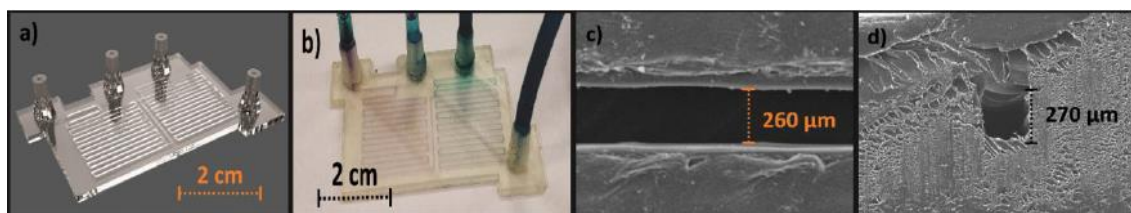


Figura 1 – (a) Renderização do [objeto CAD] utilizado para a impressão do dispositivo de microfluídico; (b) foto do dispositivo impresso em 3D com corante alimentício para aumentar o contraste; (c) MEV da parte superior dos canais; (d) vista em corte transversal dos canais. A escala de cada imagem está indicada na figura.

### Síntese e caracterização de Nanopartículas caroço-casca Au@Ag

Ao sintetizar as nanopartículas caroço-casca há uma mudança para o azul na superfície da ressonância de plasmon (SPR). Essa mudança pode ser notada no espectro de UV-Vis de 542 a 450 nm (Figura 2a amostra I e II) causado pela aumento na concentração de prata. Contudo, quando há um aumento muito significativo na concentração de prata uma banda em 700 nm aparece (Figura 2a amostra III), indicando a síntese de partículas maiores que podem aglutinar levando a precipitação de prata.

Utilizando Microscópio eletrônico de transmissão (TEM), foi caracterizado a amostra I. Assim foi possível confirmar o sucesso da reação a partir da diferença entre o tamanho da nanopartícula sintetizadas e as nanopartículas que foram usadas como semente (Figura 2d). Esses valores são significativamente diferentes no intervalo de confiança de 95% (t teste,  $p = 0,003$ ), o que indica que uma concha de prata é de fato formado em torno das sementes.

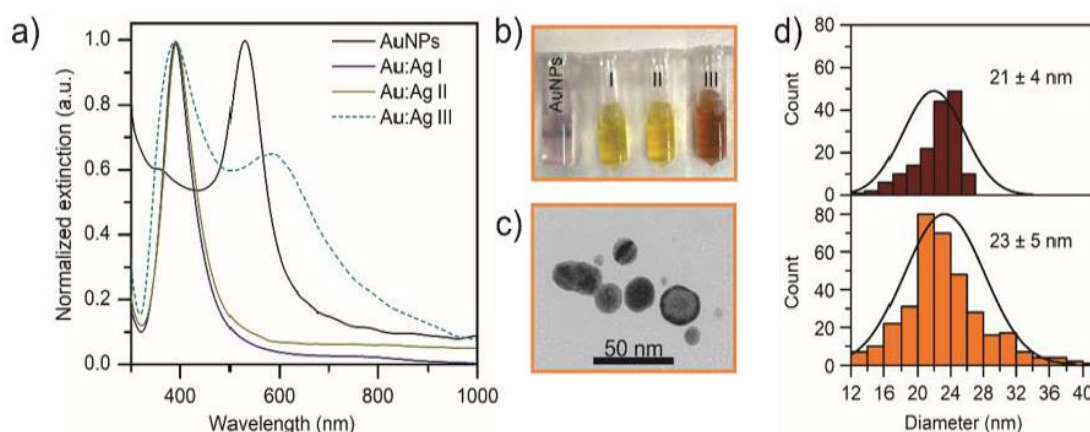


Figura 2 – (a) Espectro de extinção para diferentes amostras de nanopartículas; (b) imagens das soluções reais após a síntese; (c) imagem obtida através do TEM de algumas nanopartículas caroço-casca e (d) distribuição do tamanho e tamanho médio  $\pm$  desvio padrão para as nanopartículas de ouro e nanopartículas caroço-casca de Au@Ag.

Em suma, mesmo não apresentando uma resolução de canal ideal devido ao processo de deposição de material e a limitações da técnica, foi possível sintetizar nanopartículas. Possuindo elas uma boa distribuição de tamanho e uniformes que se assemelham as sintetizadas aos dispositivos convencionais, sendo sintetizadas em um dispositivo de fácil fabricação, baixo custo, em média 5,50 reais por dispositivo.

## CONCLUSÃO

Os microdispositivos fabricados utilizando a técnica de impressão 3D baseada em FDM podem ser utilizados para a síntese de nanopartículas carço-casca. Resultado evidenciado pela técnica de espectroscópicas e de microscopia eletrônica que mostrou que as nanopartículas foram formadas e apresentavam os parâmetros esperados para esse tipo de síntese. Podendo assim serem aptas para aplicação em análises na área de Química Analítica.

## BIBLIOGRAFIA

1. Song Y, Hormes J, Kumar CSSR (2008) Microfluidic synthesis of nanomaterials. *Small* 4:698–711. <https://doi.org/10.1002/smll.200701029>.
2. Makgwane PR, Ray SS (2014) Synthesis of Nanomaterials by Continuous-Flow Microfluidics: A Review. *J Nanosci Nanotechnol* 14:1338–1363. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9129>.
3. Boken J, Kumar D, Dalela S (2015) Synthesis of nanoparticles for plasmonics applications: A microfluidic approach. *Synth React Inorganic, Met Nano-Metal Chem* 45:1211–1223. <https://doi.org/10.1080/15533174.2014.900798>.
4. Martins JP, Torrieri G, Santos HA (2018) The importance of microfluidics for the preparation of nanoparticles as advanced drug delivery systems. *Expert Opin Drug Deliv* 15:469–479. <https://doi.org/10.1080/17425247.2018.1446936>
5. Bressan LP, Robles-Najar J, Adamo CB, et al (2019b) 3D-printed microfluidic device for the synthesis of silver and gold nanoparticles. *Microchem J* 146:1083–1089. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.043>.
6. Bandulasena M V., Vladislavljević GT, Odunmbaku OG, Benyahia B (2017) Continuous synthesis of PVP stabilized biocompatible gold nanoparticles with a controlled size using a 3D glass capillary microfluidic device. *Chem Eng Sci* 171:233–243. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.035>.
7. Tothill AM, Partridge M, James SW, Tatam RP (2017) Fabrication and optimisation of a fused filament 3D-printed microfluidic platform. *J*

Micromechanics Microengineering 27:035018. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa5ae3>.

8. Ghosh Chaudhuri R, Paria S (2012) Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem Rev* 112:2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
9. Hao N, Nie Y, Xu Z, Zhang JXJ (2019) Ultrafast microfluidic synthesis of hierarchical triangular silver core-silica shell nanoplatelet toward enhanced cellular internalization. *J Colloid Interface Sci* 542:370–378. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.021>.
10. Zheng D, Hu C, Gan T et al (2010) Preparation and application of a novel vanillin sensor based on biosynthesis of Au–Ag alloy nanoparticles. *Sens Actuat B Chem* 148:247–252. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.04.031>
11. BRESSAN, Lucas P.; LIMA, Taíssa M.; SILVEIRA, Gécica D. da; SILVA, José A. F. da. Low-cost and simple FDM-based 3D-printed microfluidic device for the synthesis of metallic core–shell nanoparticles. *Sn Applied Sciences*, [S.L.], v. 2, n. 5, 29 abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42452-020-2768-2>.
12. Knauer A, Eisenhardt A, Krischok S, Koehler JM (2014) Nanometer precise adjustment of the silver shell thickness during automated Au–Ag core–shell nanoparticle synthesis in micro fluid segment sequences. *Nanoscale* 6:5230. <https://doi.org/10.1039/c3nr06438g>.
13. Sebastián V, Jensen KF (2016) Nanoengineering a library of metallic nanostructures using a single microfluidic reactor.
14. Deroco PB, Melo IG, Silva LSR et al (2018) Carbon black supported Au–Pd core–shell nanoparticles within a dihexadecylphosphate film for the development of hydrazine electrochemical sensor. *Sens Actuat B Chem* 256:535–542. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.107>.