

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MATHEUS MATHUCHENKO**

**DESIGN VIA SOFTWARE CAD E IMPRESSÃO 3D DE CUBETAS  
PARA ESPECTROSCOPIA UV/VIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**PONTA GROSSA**

**2018**

**MATHEUS MATHUCHENKO**

**DESIGN VIA SOFTWARE CAD E IMPRESSÃO 3D DE CUBETAS  
PARA ESPECTROSCOPIA UV/VIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de TCC como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Wagner E. Richter

**PONTA GROSSA**

**2018**



---

**TERMO DE APROVAÇÃO**

DESIGN VIA SOFTWARE CAD E IMPRESSÃO 3D DE CUBETAS PARA ESPECTROSCOPIA  
UV/VIS

por

**MATHEUS MATHUCHENKO**

Monografia apresentada no dia 4 de junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Matheus Pereira Postigo  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Marcos André Bechlin  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter  
(UTFPR)  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

**O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso.**

## RESUMO

MATHUCHENKO, Matheus. **Design via software CAD e impressão 3D de cubetas para espectroscopia UV/VIS**. 2018. 53 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

O estudo foi realizado promovendo uma comparação de desempenho entre um modelo comercial de cubeta de quartzo e diferentes protótipos, desenvolvidos por meio de um software CAD e impressos em uma impressora 3D, via técnica de modelagem por deposição de material fundido. As superfícies internas e externas dos protótipos foram preparadas e tratadas, com posterior colagem das janelas de vidro microscópico e testes de estanqueidade. Ao final do tratamento das superfícies e de garantia de vedação, em todas as cubetas foram realizadas varreduras entre os comprimentos de 400 e 780 nm de uma solução de Azul Brilhante FCF em água, a fim de realizar a comparação com o modelo comercial. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios para os valores máximos de absorbância, sendo 3,2% inferior no modelo confeccionado em PLA, 0,8% inferior no modelo confeccionado em ABS e 2,8% superior no modelo confeccionado em *Stainless Steel*/ PLA, quando comparados ao modelo comercial de quartzo. No quesito de cálculo de concentração de soluções, os modelos não demonstraram boa precisão, não sendo recomendados para análises quantitativas em sua configuração atual.

**Palavras-chave:** Polímeros. Cubetas. Prototipagem rápida. Modelagem por deposição de material fundido. Espectroscopia.

## ABSTRACT

MATHUCHENKO, Matheus. **Design via CAD software and 3D printing of cuvettes for UV/VIS spectroscopy**. 2018. 53 pages. Work Completion of course (Bachelor of Chemical Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The study was carried out promoting a performance comparison between a commercial quartz cuvette model and different prototypes, developed through a CAD software and printed on a 3D printer, via Fused Deposition Modeling - FDM. The internal and external surfaces of the prototypes were prepared and treated, with subsequent collage of windows made with microscopic glass and sealing tests. At the end of the surfaces treatment and insurance of the sealing, in all the cuvettes scans of a solution of Brilliant Blue FCF in water were realized between the wavelengths of 400 and 780 nm, in order to make the comparison with the commercial model. The results obtained were satisfactory for the maximum absorbance values, 3.2% lower in the model made in PLA, 0.8% lower in the model made in ABS and 2.8% higher in the model made in Stainless Steel PLA, when compared to the quartz commercial model. In the calculation of concentration of solutions, the models did not demonstrate a good precision and are not recommended for quantitative analyzes in their current configuration.

**Keywords:** Polymers. Cuvettes. Rapid prototyping. Fused deposition modeling. Spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ONDA ELETROMAGNÉTICA E COMPRIMENTO DE ONDA -----	11
FIGURA 2 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO SOB RADIAÇÃO ABSORVIDA-----	12
FIGURA 3 - TRANSIÇÃO DE ESTADOS POR ABSORÇÃO OU EMISSÃO DE ENERGIA-----	13
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA.	20
FIGURA 5 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA UM PROTETOR SOLAR -----	21
FIGURA 6 - TIPOS COMUNS DE CUBETA PARA MEDIDAS NAS REGIÕES UV/VIS-----	22
FIGURA 7 - PERDAS POR REFLEXÃO E ESPALHAMENTO EM CÉLULAS DE VIDRO COMUM --	23
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DE UMA MÁQUINA DE IMPRESSÃO VIA FDM -----	26
FIGURA 9 - VARIAÇÃO DAS PROPRIEDADES POLIMÉRICAS-----	28
FIGURA 10 - ISÔMEROS DE ÁCIDO LÁCTICO E LACTIDE-----	29
FIGURA 11 - MONÔMEROS QUE COMPÕEM O ABS -----	30
FIGURA 12 - PROTÓTIPO 1 -----	34
FIGURA 13 - POSIÇÃO DAS JANELAS NO PROTÓTIPO 1 -----	34
FIGURA 14 - PROTÓTIPO 2 -----	35
FIGURA 15 – POSIÇÃO DAS JANELAS NO PROTÓTIPO 2-----	35
FIGURA 16 - PROTÓTIPO 3 -----	36
FIGURA 17 - POSIÇÃO DAS JANELAS NO PROTÓTIPO 3 -----	36
FIGURA 18 - PROTÓTIPO 4 -----	37
FIGURA 19 - POSIÇÃO DAS JANELAS NO PROTÓTIPO 4 -----	37
FIGURA 20 - PROTÓTIPO 5 -----	38
FIGURA 21 - POSIÇÃO DAS JANELAS NO PROTÓTIPO 5 -----	38
FIGURA 22 – DIFERENÇA ENTRE PROTÓTIPO TRATADO E NÃO TRATADO COM ACETONA--	40
FIGURA 23 - TESTE DE VEDAÇÃO DO PROTÓTIPO 3 EM <i>STAINLESS STEEL PLA</i> -----	41
FIGURA 24 - ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS HACH DR-6000 -----	41
FIGURA 25 - COMPARAÇÃO ENTRE JANELAS DO PROTÓTIPO E MODELO COMERCIAL -----	46

## LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO ENTRE 400 E 780 NM PARA CUBETA COMERCIAL .	44
GRÁFICO 2 - COMPARAÇÃO DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO .....	45

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CORES COMPLEMENTARES DO ESPECTRO VISÍVEL .....	21
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DO COMPOSTO POLIMÉRICO <i>STAINLESS STEEL PLA</i> .....	31
TABELA 3 – PICOS DE ABSORBÂNCIA EM SEUS RESPECTIVOS COMPRIMENTOS DE ONDA.	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
AM	<i>Additive Manufacturing</i>
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
FDM	<i>Fused Deposition Modelling</i>
PET	Polietileno Tereftalato
PLA	Ácido Polilático
RFID	<i>Radio-Frequency Identification</i>
UV/VIS	Ultravioleta/Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>8</b>
1.1	DELIMITAÇÃO DO TEMA	9
1.2	JUSTIFICATIVA	9
1.3	PROBLEMA E PREMISSAS	10
1.4	OBJETIVOS	10
1.4.1	OBJETIVO GERAL	10
1.4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>11</b>
2.1	ANÁLISE COLORIMÉTRICA	11
2.2	NATUREZA DAS EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS	13
2.3	ESPECTROFOTOMETRIA E ABSORÇÃO DA LUZ	14
2.3.1	LEI DE LAMBERT	15
2.3.2	LEI DE BEER	17
2.4	LIMITAÇÕES DA LEI DE BEER-LAMBERT	18
2.5	INSTRUMENTAÇÃO	19
2.6	ESPECTROS DE ABSORÇÃO	20
2.7	QUESTÕES PRÁTICAS DA MEDIÇÃO DA TRANSMITÂNCIA E ABSORBÂNCIA	22
2.8	PROTOTIPAGEM RÁPIDA E MANUFATURA ADITIVA	24
2.8.1	<i>FUSED DEPOSITION MODELING</i> – FDM	26
2.9	CUBETAS POLIMÉRICAS	27
2.9.1	PLA – ÁCIDO POLILÁTICO	28
2.9.2	ABS – ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO	30
2.9.3	STAINLESS STEEL PLA	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>32</b>
3.1	DELINEAMENTO DA PESQUISA	32
3.2	LOCAL DA PESQUISA	32

3.3	MÉTODOS.....	32
3.3.1	LEVANTAMENTO DE DADOS .....	32
3.3.2	DESENVOLVIMENTO CONCEITUAL DOS MODELOS TRIDIMENSIONAIS .....	33
3.3.3	IMPRESSÃO VIA FDM .....	39
3.3.4	TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES .....	39
3.3.5	FIXAÇÃO DAS JANELAS E TESTE DE VEDAÇÃO .....	40
3.3.6	TESTES DE COMPARAÇÃO .....	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
4.1	FIXAÇÃO DAS JANELAS E TESTE DE VEDAÇÃO .....	43
4.2	TESTES DE COMPARAÇÃO E ESPECTROS DE ABSORÇÃO .....	43
4.3	INTERVALO DE 400 A 780 NM.....	44
4.3.1	CUBETA DE QUARTZO .....	44
4.3.2	CUBETAS DE PLA, <i>STAINLESS STEEL PLA</i> E ABS.....	45
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente aumento do acesso à meios tecnológicos de produção e sua também crescente acessibilidade tem trazido ao mundo acadêmico mecanismos de resolução de problemas até então indisponíveis. A popularização do acesso à prototipagem 3D é fruto de esforços árduos da academia em conjunto com a indústria, barateando custos e facilitando a produção de peças para inúmeros setores, que vão desde a medicina até a indústria. A modelagem por deposição fundida (*fused deposition modeling* – FDM) tem se destacado quando o assunto é prototipagem, fazendo uso do plástico fundido depositado camada após camada na construção de modelos 3D desenhados com o auxílio do computador.

Dentre as diversas utilizações vantajosas proporcionadas pela prototipagem, uma delas é permitir a confecção de cubetas para espectrofotômetros, que embora possam ser encontradas em variados tamanhos e modelos comerciais, estes podem eventualmente não atender à todas as necessidades de um experimento. Fazendo frente à estas dificuldades, a técnica de modelagem permite suprir uma necessidade de especificidade, ao possibilitar a obtenção de modelos complexos e únicos à um custo muito inferior aos modelos semelhantes comercializados, através do aumento da capacidade de customização aliado à um baixo custo de confecção.

A espectrofotometria UV/VIS é uma técnica de análise química que faz uso das medidas de absorção de determinadas espécies químicas para sua caracterização e quantificação, contidas num recipiente específico e transparente para o espectro eletromagnético utilizado (cubeta), quando estas (as espécies químicas) são excitadas ao interagir com a luz.

As cubetas tradicionais, normalmente confeccionadas em vidro silicato ou quartzo, embora apresentem bons resultados experimentais, possuem elevado custo, fator este que limita sua utilização em maior escala em disciplinas de métodos instrumentais de cursos de graduação. Fazendo uso das facilidades oferecidas pela prototipagem, este projeto busca oferecer uma alternativa à utilização das cubetas tradicionais disponíveis no mercado, por meio da confecção da base estrutural de cubetas com o auxílio de um software CAD e posterior impressão via técnica FDM e,

por fim, comparar os protótipos produzidos aos modelos comerciais, a fim de garantir sua usabilidade sem que haja interferências às análises.

## 1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

As análises espectroscópicas podem ser de grande valia em ambientes acadêmicos e empresariais, podendo ser aplicadas em diversos cenários que necessitem do fornecimento de dados sobre a composição de uma amostra. Embora nos últimos anos o uso de tais técnicas tenha se difundido, certas limitações ao seu uso ainda existem, tais como o custo de cubetas complexas e a dificuldade de customização de experimentos.

Visando contornar estes problemas e facilitar o acesso à tais técnicas, buscase popularizar o conhecimento prático por meio de uma maior disponibilidade de recursos na forma de equipamentos e dispositivos, dentre eles, cubetas complexas e customizáveis à um custo mais acessível.

Deste modo, espera-se a elaboração bem-sucedida de uma alternativa às cubetas tradicionais comercializadas utilizadas em análises de espectrofotometria UV/VIS, capaz de desempenhar o mesmo papel ou ainda possibilitar novas aplicações, impossibilitadas hoje nos modelos tradicionais pelas limitações de seus processos construtivos. Os possíveis resultados positivos obtidos permitem que os recursos destinados originalmente à tais componentes (cubetas comerciais) possam ser empregados em outras atividades, equipamentos ou pesquisas, possibilitando a criação novos equipamentos para laboratórios de pesquisa e graduação, envolvendo a utilização de impressão 3D, e abrindo portas para o desenvolvimento de novos produtos aplicáveis em áreas ainda não consideradas.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As cubetas comerciais atualmente utilizadas em análises de espectrofotometria UV/VIS confeccionadas em materiais como vidro silicato e quartzo possuem elevada fragilidade, sendo bastante suscetíveis à riscos em seu caminho ótico, fator este, capaz de inutilizar completamente os recipientes amostrais.

Outro fator de desvantagem acerca dos equipamentos tradicionais é seu elevado custo unitário, que pode chegar a centenas de reais. Para instituições de graduação com orçamentos limitados, o elevado custo torna-se desmotivador, o que por consequência, impossibilita um melhor aproveitamento em disciplinas voltadas a análises instrumentais.

Deste modo, justifica-se o desenvolvimento de novos designs para cubetas de análises espectroscópicas UV/VIS, que visem a redução de custos unitários e permitam o desenvolvimento de técnicas associadas à impressão 3D na confecção de novos dispositivos e equipamentos para laboratórios de pesquisa e graduação.

### 1.3 PROBLEMA E PREMISAS

Como a impressão 3D pode contornar as limitações experimentais relacionadas aos modelos de cubeta de análises espectrofotométricas comercialmente disponíveis?

### 1.4 OBJETIVOS

#### 1.4.1 Objetivo Geral

Desenvolver novos recipientes para conter as amostras analisadas por meio da espectrofotometria UV/VIS.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Replicar o design usual das cubetas disponíveis no mercado com o auxílio de um software CAD.
- Desenvolver novos modelos estruturais adaptados à prototipagem.
- Confeccionar diferentes protótipos de cubeta via técnica FDM com o auxílio de impressora 3D.
- Testar os modelos criados para possibilitar a comparação com cubetas tradicionais disponíveis no mercado.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

A variação da cor de um sistema a partir da alteração da concentração de determinado componente de um sistema forma a base do ramo da química das análises colorimétricas. A colorimetria se fundamenta na determinação da concentração de uma dada substância através da medição da absorção relativa da luz comparada à absorção em uma concentração conhecida desta mesma substância (VOGEL, 1989).

Tal análise é possível graças à propriedade das substâncias de absorverem e emitirem radiação eletromagnética quando sob algum estado de excitação eletrônica. A luz, podendo ser descrita como onda ou partícula, é constituída por ondas luminosas, que por sua vez, consistem em campos magnéticos e elétricos oscilantes perpendiculares. O comprimento de onda  $\lambda$  representa a distância entre os picos de cada onda, e possui o metro (m) como unidade. A frequência, representada por  $\nu$ , é o número de vezes que uma onda oscila a cada segundo, e cada oscilação por segundo é conhecida como 1 hertz (Hz). A frequência, cuja unidade é o segundo recíproco, é representada por  $s^{-1}$ . (HARRIS, 2011).

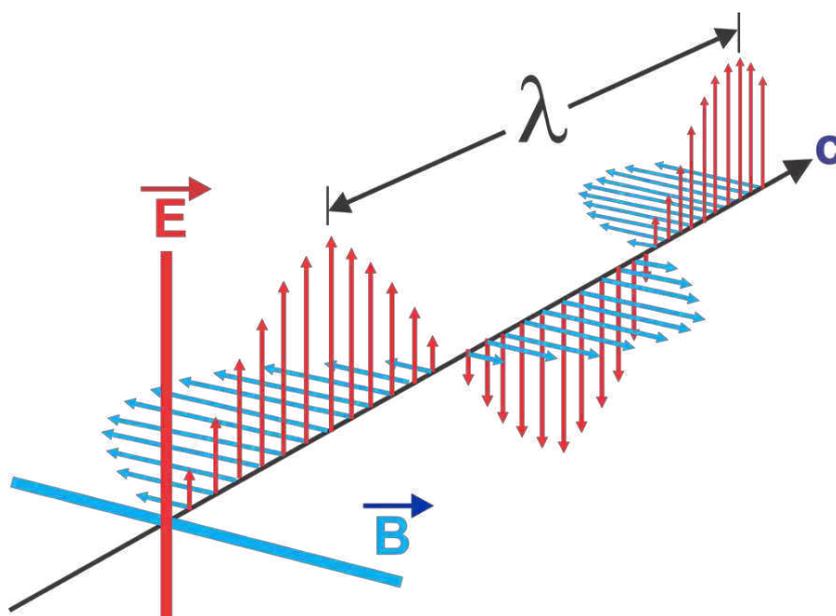


Figura 1 - Onda eletromagnética e comprimento de onda

Fonte: FIGUEIREDO E PAULA (2016)

O produto entre a frequência e o comprimento de onda é igual à velocidade da luz  $c$  ( $2,998 \times 10^8$  m/s no vácuo):

$$v \lambda = c \quad (1)$$

A luz pode também ser vista como composta por fótons, cuja energia é proporcional à sua frequência:

$$E = h\nu \quad (2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s).

Combinando (1) e (2), tem-se:

$$E = h \frac{c}{\lambda} = hc \frac{1}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (3)$$

onde  $\tilde{\nu}$  ( $=1/\lambda$ ) é chamado de número de onda.

De (3) pode-se concluir que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional ao número de onda. Na figura 2, é possível observar o espectro eletromagnético e os processos moleculares representativos que ocorrem quando uma certa quantidade de radiação é absorvida.

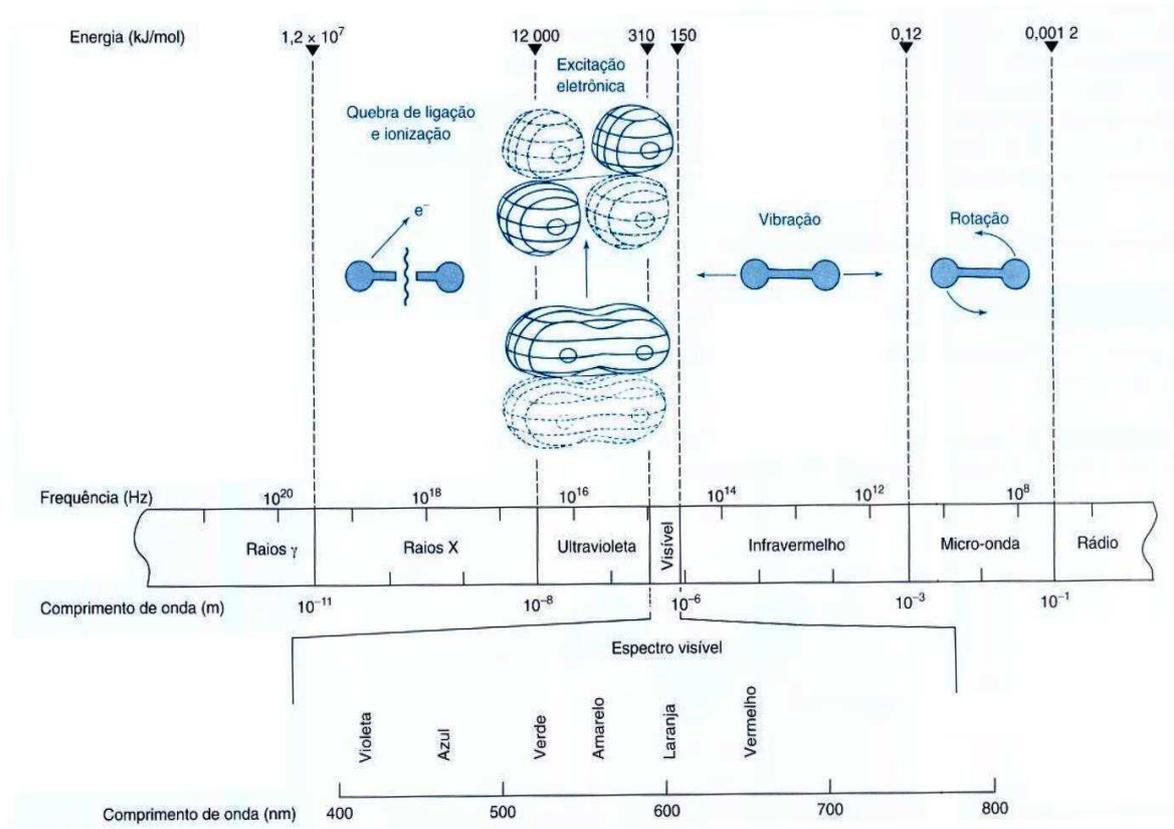


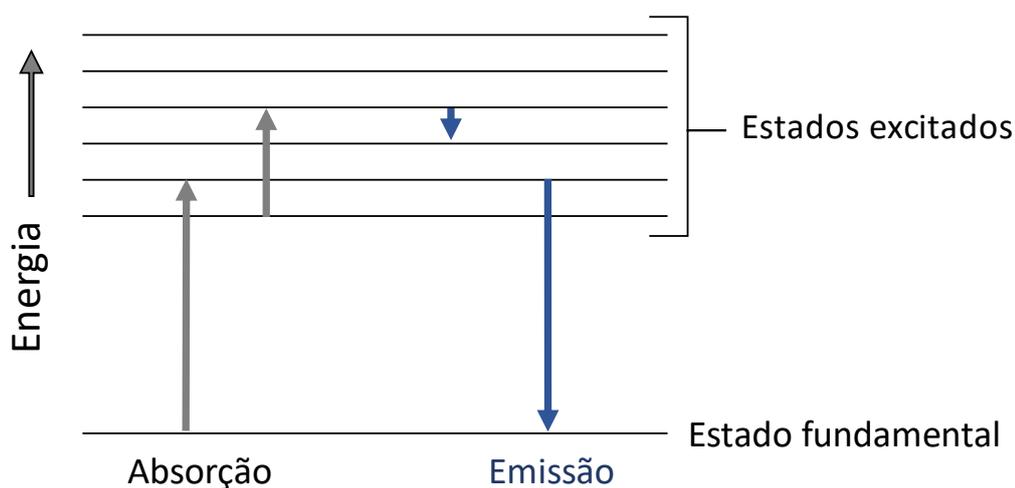
Figura 2 - Espectro eletromagnético sob radiação absorvida

Fonte: HARRIS (2011)

O espectro eletromagnético, que relaciona a frequência (Hz) e o comprimento de onda (m) de diferentes tipos de radiação eletromagnética mostra a faixa de luz visível (que pode ser detectada pelo olho humano). Atualmente não existe consenso sobre a extensão da faixa de luz visível. Para Vogel (1989) está entre 400 e 760 nm, segundo Pavia (2010) se situa entre 400 e 800 nm e segundo Harris (2011) está entre 380 e 780 nm.

## 2.2 NATUREZA DAS EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS

Quando uma molécula se encontra em seu estado de menor energia, diz-se que está em seu estado fundamental. Quando esta molécula absorve um fóton, tem um aumento em sua energia e se diz que passou para um estado excitado. Se esta mesma molécula emite um fóton, tem um decréscimo em sua energia. A radiação, em diferentes comprimentos de onda, promove diferentes efeitos sobre as moléculas. A radiação de micro-ondas promove um aumento na velocidade de rotação das moléculas, enquanto a radiação infravermelha excita as vibrações moleculares. Por sua vez, a radiação visível e a radiação ultravioleta promovem uma transição dos elétrons a estados de energia mais elevados. (HARRIS, 2011).



**Figura 3 - Transição de estados por absorção ou emissão de energia**

Fonte: Adaptado de HARRIS (2011)

A transição de um estado de energia mais baixa (estado inicial ou fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado) ocorre por meio da absorção de energia, e esse processo é quantizado, ou seja, a radiação absorvida é igual à

diferença de energia existente entre os estados fundamental e excitado. (PAVIA, 2010)

Nas espectroscopias ultravioleta e visível, a absorção de radiação eletromagnética nessa parte do espectro que promove as transições de estado, ocorre entre os níveis de energia eletrônicos. Uma vez que uma molécula absorve energia, um elétron passa de um orbital ocupado para um orbital desocupado que possui maior energia. Estatisticamente, é maior a probabilidade de essa transição ocorrer de um orbital ocupado de maior energia (HOMO) para um orbital desocupado de menor energia (LUMO), uma vez que a diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO é a menor entre os pares possíveis contendo um orbital ocupado e outro desocupado, fato que favorece a transição. As diferenças de energia entre os níveis eletrônicos variam entre 125 e 650 kJ/mol, para a maior parte das moléculas. (PAVIA, 2010).

### 2.3 ESPECTROFOTOMETRIA E ABSORÇÃO DA LUZ

Quando luz, mono ou policromática, incide sobre um meio homogêneo, parte desta luz é absorvida pelo meio, parte é refletida e a parcela restante é transmitida. Tal fato pode ser expressado por:

$$I_o = I_a + I_r + I_t \quad (4)$$

Onde:

$I_o$ : Luz incidente total;

$I_a$ : Fração de luz incidente absorvida pelo meio;

$I_r$ : Fração de luz incidente refletida pelo meio para as vizinhanças;

$I_t$ : Fração de luz incidente transmitida pelo meio;

Segundo Vogel (1989), para interfaces compostas por ar-vidro, assume-se que a reflexão da luz incidente é de aproximadamente 4%. Por meio do uso de um controle, como uma célula de comparação, por exemplo, é possível eliminar o termo  $I_r$ , que representa a fração de luz refletida. Deste modo, a equação (4) pode ser reescrita como:

$$I_o = I_a + I_t \quad (5)$$

O crédito pela investigação da variação da absorção da luz conforme ocorre variação na espessura do meio é frequentemente dado ao matemático suíço Johann

Heinrich Lambert (1728 – 1777), embora este tenha dado continuidade aos conceitos originalmente desenvolvidos pelo matemático e físico, Pierre Bouguer (1698 – 1758). Posteriormente, o físico e matemático alemão August Beer (1825 – 1863) aplicou experimentos semelhantes a soluções de diferentes concentrações. As leis que governam a absorção de radiação eletromagnética na forma de luz são conhecidas como “lei de Beer-Lambert” ou “lei de Beer-Lambert-Bouguer”. (VOGEL, 1989)

### 2.3.1 Lei de Lambert

A Lei de Lambert define que quando luz monocromática incide sobre um meio transparente, a taxa de decréscimo da intensidade com a espessura do meio é proporcional à intensidade da luz. Ou seja, a intensidade da luz emitida diminui exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente cresce algebricamente. Assim, qualquer camada de uma dada espessura do meio absorve a mesma fração de luz incidente. (VOGEL, 1989)

Esta lei pode ser expressada por meio de uma equação diferencial:

$$-\frac{dI}{db} = kI \quad (6)$$

onde  $I$  é a intensidade da luz incidente, com comprimento de onda igual a  $\lambda$ ,  $b$  é a espessura do meio e  $k$  é o fator de proporcionalidade. Denotando  $I_0$  como a intensidade da luz que incide sobre uma solução (ou como a intensidade de luz transmitida por um solvente puro) e  $I_t$  como a intensidade da luz que emerge da solução (luz transmitida), e integrando a equação (6) e considerando  $I_t = I_0$  quando  $l = 0$ , tem-se:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = kb$$

ou, reescrita,

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kb} \quad (7)$$

onde  $I_0$  representa a intensidade da luz incidente e  $I_t$  é a intensidade da luz transmitida em um meio absorvente de espessura  $b$ , e  $k$  é a constante para o comprimento de

onda e para o meio absorvente usado. Mudando de logaritmo natural para logaritmo comum, tem-se:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-0,4343kb} = I_0 \cdot 10^{-Kb} \quad (8)$$

onde K, conhecido como *coeficiente de absorção* equivale a  $K=k/0,23026$ , e define o inverso da espessura necessária de determinado material para reduzir a luz a 1/10 de sua intensidade original.

De (8), segue que:

$$\frac{I_t}{I_0} = 0,1 = 10^{-Kb} \quad \text{ou} \quad Kb = 1 \quad \text{e} \quad K = 1/b$$

A razão  $I_t/I_0$  é conhecida como *transmitância* (T) e representa a fração de luz incidente que é transmitida por uma espessura  $b$  do meio. A transmitância se encontra no intervalo entre 0 e 1. Quando não ocorre absorção de luz, a transmitância equivale a 1. Em contrapartida, se toda a luz incidente é absorvida, a transmitância equivale a 0. A transmitância também pode ser representada de modo percentual, que varia entre 0% e 100%. Uma transmitância de 40%, por exemplo, demonstra que 60% da luz incidente não é capaz de atravessar o meio amostral. A razão inversa  $I_0/I_t$  representa a opacidade de um meio. (HARRIS, 2011; PAVIA, 2010)

A absorbância do meio (também conhecida como densidade ótica), uma grandeza de grande utilidade para a análise química, é representada por "A" é dada pela relação:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = -\log \left( \frac{I_t}{I_0} \right) = -\log T \quad (9)$$

Caso não ocorra absorção de luz,  $I_0 = I_t$  e  $A = 0$ . Se 99% da luz incidente é absorvida, então 1% é transmitida. Assim,  $A=2$ . A absorbância é proporcional à concentração das moléculas presentes na amostra, responsáveis pela absorção da luz. (HARRIS, 2011; VOGEL, 1989)

### 2.3.2 Lei de Beer

Conhecendo a influência da espessura do meio na absorção da luz incidente e o fato de a análise quantitativa envolver o estudo de soluções, August Beer estudou os efeitos da concentração na absorção ou transmissão da luz nestas condições. Em seu estudo, observou que a mesma relação entre transmissão e espessura do meio desenvolvida por Lambert existia para a concentração da solução e a luz que esta era capaz de transmitir. (VOGEL, 1989).

Ou seja, a intensidade de um feixe de luz monocromática é reduzida exponencialmente à medida que a concentração do meio cresce algebricamente, conforme expressa a equação:

$$\begin{aligned} I_t &= I_0 \cdot e^{-k'c} \\ &= I_0 \cdot 10^{-0,4343k'c} = I_0 \cdot 10^{-K'c} \end{aligned} \quad (10)$$

onde “c” é a concentração da solução, k' e K' são constantes. Combinando (8) e (9), tem-se:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-acb} \quad (11)$$

ou

$$\log \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = acb \quad (12)$$

A equação (12) é tida como a equação fundamental da colorimetria e espectroscopia, sendo também conhecida como Lei de Beer-Lambert. Uma vez que a absorbância é adimensional, então o produto  $acb$  precisa ser adimensional. Deste modo, o valor de  $a$  depende das unidades em que a concentração e o tamanho do caminho ótico são expressos. Se  $c$  for expressada em mol/L e  $b$  em centímetros, então  $a$  recebe o símbolo  $\epsilon$  e é chamada de absorvidade molar, que indica a quantidade de luz absorvida em um comprimento de onda específico para determinada substância. (VOGEL, 1989; HARRIS, 2011)

$$A = \epsilon cb \quad (13)$$

## 2.4 LIMITAÇÕES DA LEI DE BEER-LAMBERT

No que diz respeito à generalização de que a absorvância está linearmente relacionada ao tamanho do caminho ótico, poucas exceções podem ser encontradas. Entretanto, mantendo a espessura  $b$  constante, ainda podem ser observados desvios de linearidade entre a absorvância e a concentração. Os desvios podem, de modo geral, acontecer em decorrência do modo pelo qual a medida da absorvância é feita (desvios instrumentais) ou por alterações químicas resultantes de variações na concentração (desvios químicos). Ambos os tipos de desvio podem oferecer limitações reais à aplicação da lei. (SKOOG, 2007).

A lei de Beer-Lambert descreve bem o comportamento de absorção de meios contendo concentrações relativamente baixas de analito, o que por si só, já a torna uma lei limitante. Em concentrações altas (normalmente superiores a 0,01M, as interações soluto-soluto, soluto-solvente ou até mesmo ligações de hidrogênio podem afetar o analito e sua absorvância. Em concentrações mais altas, as distâncias médias entre as moléculas ou íons (responsáveis por promover a absorção de luz) são encurtadas até o ponto em que cada partícula pode afetar a distribuição de cargas nas partículas que compõem a vizinhança, e isso pode afetar a capacidade da espécie analisada de absorver determinado comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. (SKOOG, 2007)

Outro efeito similar pode ocorrer quando o meio contém baixas concentrações de partículas absorventes, mas elevadas concentrações de eletrólitos, por exemplo, uma vez que a proximidade com os íons pode alterar a absorvância molar das partículas absorventes por meio de interações eletrostáticas; tal efeito pode ser minimizado por meio de técnicas de diluição. O índice de refração do meio também pode promover desvios da Lei de Beer-Lambert. Assim, se alterações de concentração promoverem mudanças significativas no índice de refração de uma solução, desvios poderão ser observados. De modo geral, tais efeitos são desprezíveis em concentrações menores que 0,01M (SKOOG, 2007).

Desvios químicos podem ocorrer quando o analito passa por transformações, como dissociação, associação ou reação com o solvente, que pode acarretar na geração de espécies com espectro de absorção diferentes do originalmente esperado. Também é possível que desvios sejam observados em decorrência da incidência de

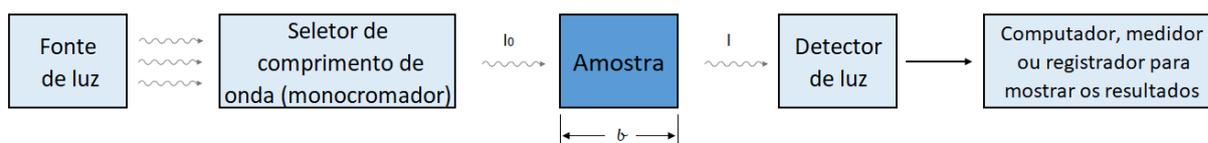
radiação policromática, uma vez que a lei de Beer-Lambert se aplica estritamente à medições realizadas com uma fonte de radiação monocromática. Desvios podem ocorrer ainda se a radiação incidente apresentar algum grau de dispersão ou espalhamento (fruto do monocromador que a originou) (PAVIA, 2010; SKOOG, 2007)

Outro desvio, quase trivial, mas ainda importante, diz respeito às cubetas não conformes que contém o analito e o branco. Caso estas possuam caminhos óticos desiguais ou não possuam as mesmas características óticas, um desvio  $k$  deve ser considerado na calibração da curva, e a equação (13) se torna:  $A = \epsilon cb + k$ . Tal erro pode ser evitado utilizando a mesma cubeta para a solução em branco e para o analito ou ainda, realizando uma regressão linear para encontrar o *slope* e o ponto de intersecção da curva. (SKOOG, 2007)

## 2.5 INSTRUMENTAÇÃO

Como visto, a luz total incidente sobre determinada substância é igual à soma das frações de luz refletida, absorvida e transmitida por esta. Se uma determinada substância absorve parte desta luz, a energia radiante do feixe incidente diminuirá conforme este atravessa a amostra, e tal diferença pode ser quantificada por instrumentos óticos. Um espectrômetro é um instrumento que possui um sistema ótico capaz de produzir dispersão em um feixe de radiação eletromagnética incidente e medir a quantidade de radiação transmitida no comprimento de onda desejado. Um fotômetro é um dispositivo capaz de medir a intensidade de uma radiação transmitida.

Quando combinados em um espectrofotômetro, estes instrumentos podem produzir um sinal que corresponde à diferença entre a radiação eletromagnética transmitida por um material de referência e a transmitida pela solução que é objeto de estudo, nos comprimentos de onda desejados. Em suma, um espectrofotômetro possui a capacidade de medir a transmissão da radiação eletromagnética incidente sobre uma amostra, em determinado comprimento de onda. (VOGEL, 1989; PAVIA, 2010; SKOOG, 2007)



**Figura 4 - Representação esquemática de uma análise espectrofotométrica.**

**Fonte: Adaptado de HARRIS (2011)**

Diferente dos instrumentos mais antigos, que faziam uso de prismas de vidro, nos instrumentos atuais o monocromador é uma rede de difração, responsável por dividir o feixe de luz em todos os comprimentos de onda que o compõem. O comprimento de onda desejado é focalizado por um sistema de fendas, e a luz transmitida tem sua intensidade registrada por um detector, sendo este normalmente um tubo fotomultiplicador, responsável por converter a radiação incidente em corrente elétrica.

O sinal elétrico amplificado pode então ser visualizado no galvanômetro, onde é lido como um valor de absorbância, que é proporcional à concentração da substância absorvente presente na amostra contida na cubeta. No caso de um instrumento de feixe duplo, a luz emitida pela fonte é separada em dois feixes, que incidem um sobre a amostra e outro sobre uma solução de referência. Os espectrofotômetros com frequência são calibrados para permitir uma leitura direta da absorbância e/ou transmitância percentual. (PAVIA, 2010)

## 2.6 ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Tendo em mente que a cor de uma substância está diretamente relacionada à sua habilidade de absorver radiação eletromagnética seletivamente na região do espectro visível, e sendo capaz de medir com alta precisão a intensidade de um feixe de luz, caso se deseje analisar uma solução medindo a extensão da banda nos quais alguns de seus componentes absorvem luz, a precisão será melhorada se as medições forem feitas no comprimento de onda onde ocorre absorção. Dito isto, deve-se ter em mente ainda que a cor observada é fruto da radiação que não está sendo absorvida, ou seja, pela radiação que está sendo transmitida através da amostra. A cor observada é o *complemento* da luz que foi absorvida, como mostra a tabela:

**Tabela 1 - Cores complementares do espectro visível**

Comprimento de onda da absorção máxima (nm)	Cor Absorvida	Cor Observada
380 - 420	Violeta	Verde amarelado
420 - 440	Violeta azulado	Amarelo
440 - 470	Azul	Laranja
470 - 500	Azul esverdeado	Vermelho
500 - 520	Verde	Púrpura avermelhado
520 - 550	Amarelo esverdeado	Violeta azulado
550 - 580	Amarelo	Violeta azulado
580 - 620	Laranja	Azul
620 - 680	Vermelho	Azul esverdeado
680 - 780	Vermelho	Verde

Fonte: Adaptado de HARRIS (2011)

O espectro ultravioleta/visível é geralmente registrado na forma de uma curva, construída com as medidas de absorção *versus* comprimento de onda. Os dados de absorbância são registrados no eixo das ordenadas e os dados de comprimento de onda ( $\lambda$ ) são registrados no eixo das abscissas, como ilustra a figura 5, onde está representado o espectro de absorção de um protetor solar típico, onde a região entre 400 e 320 nm corresponde à radiação conhecida como UV-A e a região entre 320 e 280 nm corresponde à radiação conhecida como UV-B.

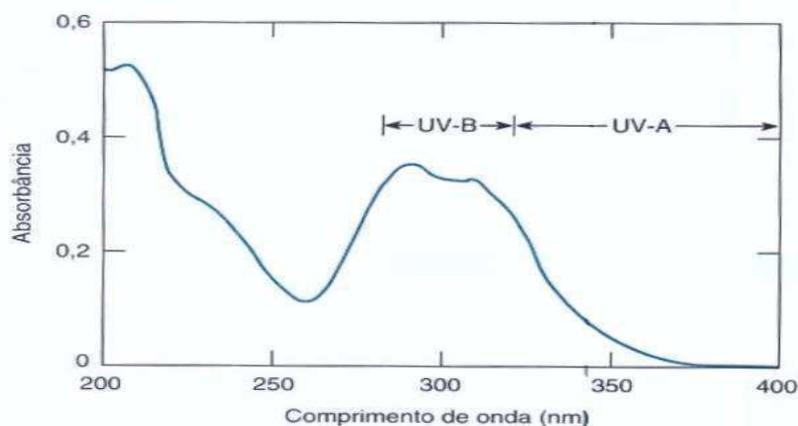


Figura 5 - Espectro de absorção para um protetor solar

Fonte: HARRIS (2011)

## 2.7 QUESTÕES PRÁTICAS DA MEDIÇÃO DA TRANSMITÂNCIA E ABSORBÂNCIA

Sendo a espectroscopia ultravioleta/visível um método quantitativo, espera-se que a precisão seja fator dominante no que diz respeito às análises desenvolvidas. Os valores de transmitância e absorbância podem ser obtidos em laboratório, desde que as soluções de analito estejam contidas em células ou cubetas transparentes e exista um equipamento adequado para a medição. Cubetas comuns possuem faces planas paralelas e formato retangular, com 1 cm de caminho óptico. Para soluções de baixa ou alta absorbância, cubetas com maiores ou menores caminhos ópticos podem ser encontradas.

Para soluções aquosas é possível utilizar cubetas comparativamente baratas, feitas de poliestireno, aplicáveis em análises com comprimentos de onda situados entre 380 e 800 nm. Cubetas padrão feitas de vidro são úteis para comprimentos de onda entre 340 e 1000 nm, mas para comprimentos de onda menores (até 220 nm) estas devem ser feitas de sílica, capaz de transmitir radiação ultravioleta e visível. Para comprimentos de onda ainda menores (até 185 nm) um tipo especial de sílica deve ser utilizado. (HARRIS, 2011; VOGEL, 1989)



**Figura 6 - Tipos comuns de cubeta para medidas nas regiões UV/VIS**

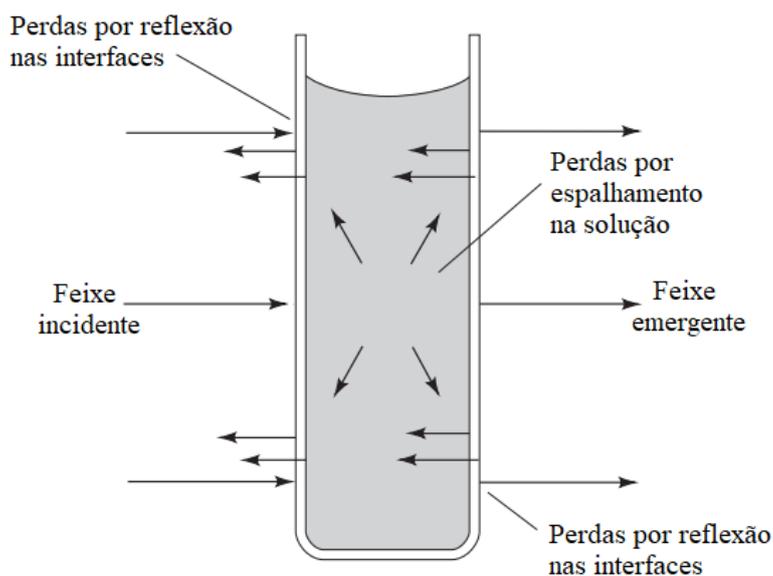
**Fonte: HARRIS (2011)**

Algumas cubetas também podem ser confeccionadas em materiais como o plástico e o vidro comum, mais baratos, mas que em contrapartida absorvem radiação ultravioleta. Sendo assim, cubetas de vidro ou plástico devem ser utilizadas apenas em medições de comprimentos de onda do espectro visível. Embora as cubetas sejam confeccionadas sob determinadas tolerâncias no que diz respeito ao seu tamanho,

até mesmo as células de elevada qualidade diferem ligeiramente entre si. Assim, visando a maior precisão, busca-se selecionar um par de cubetas compatível, uma para a solução em branco e outra para a solução analisada. Caso as células apresentem desigualdade acima do tolerado para a análise, fatores de correção devem ser aplicados ou a mesma célula deve ser utilizada para as medições dos comprimentos de onda das duas soluções. (VOGEL, 1989)

Algumas boas técnicas de operação são recomendadas no manuseio dos recipientes amostrais, dentre elas aconselha-se a manipulação com um tecido para evitar impressões digitais sobre as faces das cubetas, que devem ser mantidas rigorosamente limpas. A presença de impressões digitais ou resquícios de amostras prévias podem também afetar negativamente a análise, ao dispersar ou absorver parte da luz incidente. Assim, recomenda-se a lavagem e o enxágue das células com água destilada ao final de cada utilização, uma correta posição para a secagem visando evitar que qualquer líquido permaneça sobre as paredes e ainda a proteção de partículas de poeira, que promovem a dispersão da luz. (HARRIS, 2011)

Como já citado, desvios em análises espectroscópicas costumam ser recorrentes e difíceis de serem eliminados, e no que concerne aos recipientes amostrais, tais desvios podem ocorrer principalmente nas áreas de interface ar-parede ou parede-solução, devido ao fenômeno de reflexão, como mostra a figura 7.



**Figura 7 - Perdas por reflexão e espalhamento em células de vidro comum**

**Fonte: Adaptado de SKOOG (2007)**

## 2.8 PROTOTIPAGEM RÁPIDA E MANUFATURA ADITIVA

A prototipagem rápida é definida como uma tecnologia capaz de produzir modelos físicos por meio da deposição de um material base em camadas consecutivas, a partir de modelos tridimensionais elaborados em um sistema CAD, com o propósito de gerar um produto que atenda necessidades específicas e buscando a menor intervenção humana possível. A prototipagem consiste em duas fases: fase virtual (modelagem e simulação) e fase física (fabricação). (KAMINSKI, 2000; PHAM e GAULT, 1998; KAI *et al*, 1997)

Segundo Upcraft e Fletcher (2003), a prototipagem pode ser classificada de acordo com os processos descritos abaixo.

- *Binding Process*: Uma pasta líquida é depositada sobre o pó do material base, com o propósito de endurece-lo;
- *Curing Process*: Uma fonte de luz é a responsável pelo endurecimento de um polímero foto sensível, quando exposto a ela;
- *Dispensing Process*: O material base é fundido e então depositado ainda quente na forma de filamento ou por gotejamento em camadas consecutivas e individuais;
- *Sheet Process*: Finas camadas de um material são cortadas na forma desejada, e então empilhadas uma sobre a outra;
- *Sintering Process*: O material em pó é sinterizado por meio de uma fonte de calor, normalmente um feixe de laser.

Segundo Upcraft e Fletcher (2003), uma pesquisa realizada em 1999 identificou que existem pelo menos 40 tipos de processos de prototipagem rápida, sendo alguns destes estabelecidos como principais e outros ainda em desenvolvimento, na época. Por sua vez, os processos de prototipagem rápida podem ser classificados em três grupos: materiais líquidos, materiais sólidos (onde se enquadra a técnica de modelagem por fusão e deposição – FDM, utilizada neste trabalho) e materiais a base de pó. (SILVA e KAMINSKI, 2007)

O termo Prototipagem Rápida sempre foi utilizado por uma grande variedade de indústrias para descrever o processo de criação ou representação rápida de peças

antes de seu lançamento ou comercialização, ou seja, enfatiza a criação rápida de um protótipo ou modelo base do qual o produto final será derivado. Atualmente, é consenso que essa referência à técnica não descreve efetivamente as aplicações mais recentes desta tecnologia. (GIBSON *et al.*, 2015)

As melhorias na qualidade dos produtos de saída destas máquinas resultaram numa grande aproximação das peças ao produto final. De fato, inúmeras peças são atualmente manufaturadas por meio desta técnica, não podendo assim, serem chamadas de “protótipos”. Deste modo, uma nova terminologia tem sido adotada, descrevendo este processo como “Manufatura Aditiva”, também utilizada em sua forma abreviada “AM” (do inglês, *additive manufacturing*). (GIBSON *et al.*, 2015)

Como citado, o princípio básico desta tecnologia reside num modelo tridimensional inicialmente gerado em um sistema CAD, que permite a fabricação sem um planejamento de processos. Embora na realidade isto não seja tão simples quanto parece, a manufatura aditiva indiscutivelmente simplifica o processo produtivo de objetos tridimensionais complexos, uma vez que outros processos de manufatura requerem uma análise cuidadosa e detalhada da geometria das peças, a fim de determinar a ordem em que diferentes características devem ser fabricadas, quais ferramentas e processos devem ser utilizados e que montagem adicional eventualmente seja necessária para finalizar a peça. (GIBSON *et al.*, 2015)

Em contrapartida, a manufatura aditiva requer apenas alguns detalhes dimensionais básicos, conhecimento suficiente sobre o funcionamento da máquina e os materiais a serem utilizados. A chave do funcionamento desta técnica está na adição do material em camadas; cada camada é um fino corte transversal do modelo original. Quanto mais fina a camada, maior é a aproximação da peça ao modelo original. Embora todas as máquinas se baseiem no princípio de deposição, entre elas se difere quais materiais podem ser utilizados, como as camadas são criadas, e como estas camadas serão unidas. Estas diferenças determinarão a precisão do produto final comparado ao modelo, as propriedades mecânicas e do material, em quanto tempo a peça pode ser produzida, quanto pós-processamento será necessário, o tamanho da máquina, além do custo total (máquina e processo). (GIBSON *et al.*, 2015)

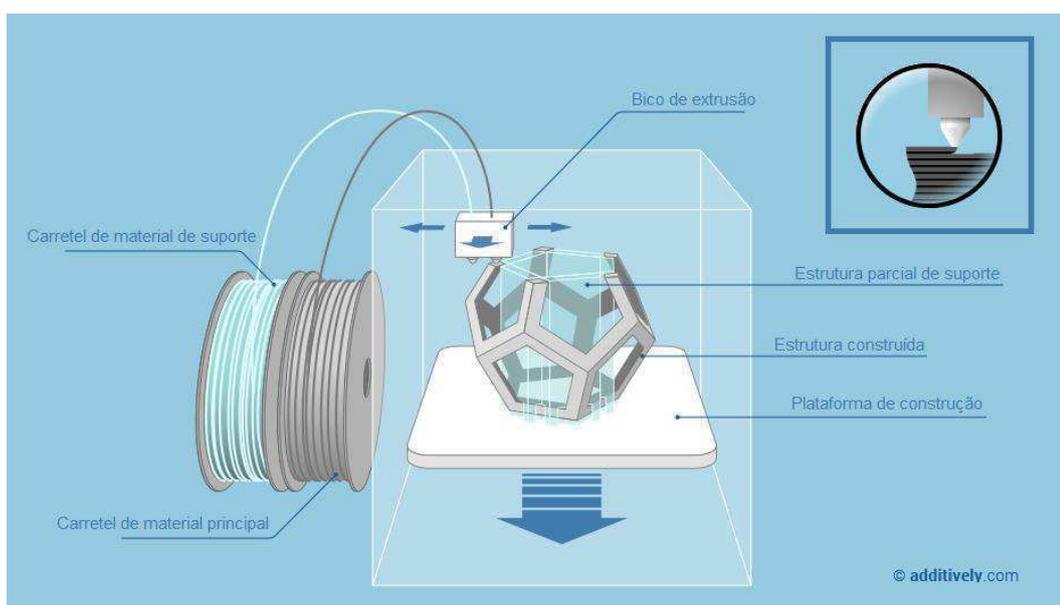
### 2.8.1 Fused Deposition Modeling – FDM

De longe a tecnologia de manufatura aditiva mais comum e largamente utilizada, a modelagem por deposição de material fundido usa uma câmara de aquecimento para liquefazer o polímero, que é então alimentado no sistema na forma de um filamento. O filamento é empurrado para o interior da câmara por um rolo de aperto, e isso gera a pressão de extrusão, que promove a deposição do material fundido camada por camada por um bico de extrusão que se move no plano X-Y.

A matriz de extrusão deposita finas camadas do material sobre uma plataforma mantida em temperatura inferior à do material, a fim de promover seu rápido endurecimento. Após o endurecimento, a plataforma é então rebaixada e uma nova camada é depositada pela matriz de extrusão, com o processo se repetindo até a construção completa do protótipo.

Simultaneamente à extrusão da resina ocorre a deposição de um outro material (mais fraco) através de um segundo bico de extrusão, com o propósito de dar suporte e sustentação ao protótipo. (GORNÍ, 2001; GIBSON *et al.*, 2015)

A figura 8 ilustra a estrutura de uma impressora que faz uso da técnica FDM, contendo os principais componentes e o perfil do bico de extrusão em destaque.



**Figura 8 - Ilustração de uma máquina de impressão via FDM**

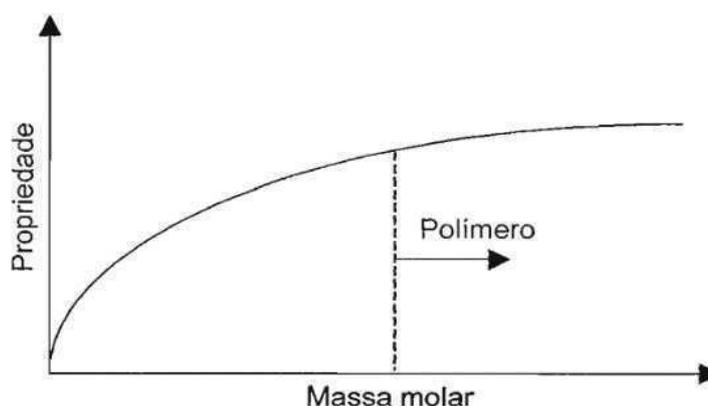
**Fonte: Adaptado de ADDITIVELY (2017)**

## 2.9 CUBETAS POLIMÉRICAS

Como citado, cubetas para análises espectroscópicas podem ser confeccionadas em materiais de menor qualidade, visando redução de custos. Mas tal redução ocorre em detrimento da precisão analítica e/ou diminuição da gama de comprimentos de onda que podem ser medidos, além de oferecer uma restrição à amostras incompatíveis quimicamente com o polímero, como pode ser o caso de alguns solventes como a acetona, por exemplo. Dentre estes materiais, encontra-se o poliestireno, que é um polímero largamente empregado devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas.

A palavra “*polímero*” tem origem na língua grega, onde *poli* significa “muitos” e *mero* significa “unidade de repetição”. Deste modo, os polímeros podem ser considerados macromoléculas, compostas por milhares de unidades de repetição conhecidas como “meros”. Uma vez que estas moléculas são unitárias, recebem o nome de monômeros, e quando unidos a outras unidades de repetição (monômeros) por meio de ligação covalente formam a grande gama de polímeros, podendo ser subdivididos em três classes: fibras, borrachas e plásticos. (CANEVAROLO, 2006; MANO, 1999)

Dentro da categoria de polímeros, estão os plásticos que podem ser subdivididos ainda, em termoplásticos, dotados da capacidade de se tornarem fluidos quando sujeitos a elevadas pressões e temperaturas e então moldados quando resfriados, como é o caso do polietileno tereftalato (PET) e os termofixos (ou termorrígidos), que após um processo de cura (processo semelhante à vulcanização, onde as propriedades físicas da resina são alteradas por uma reação química na presença de um catalisador) transformam-se irreversivelmente em materiais rígidos não solúveis e infusíveis, como a baquelite, por exemplo.



**Figura 9 - Variação das propriedades poliméricas**

**Fonte: CANEVAROLO (2006)**

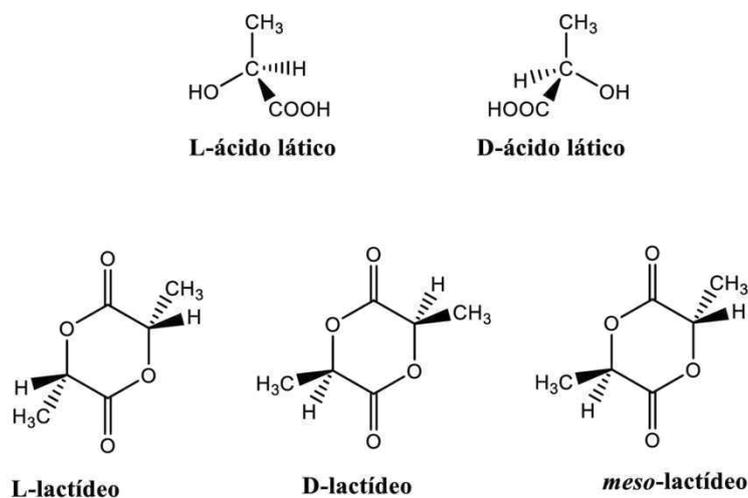
Como mostra a figura 9, de modo geral, as propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à sua massa molar, e uma vez que a faixa de valores de massa molar é bastante extensa, observa-se uma grande variação nas propriedades poliméricas, que crescem assintoticamente conforme aumenta a massa molar do composto. (CANEVAROLO, 2006; MANO, 1999).

Outro aumento digno de nota refere-se ao crescimento da indústria de polímeros e plásticos, que foi enorme e visível nas últimas décadas, podendo ser visto inclusive como uma revolução no setor industrial, onde o auge da indústria petroquímica possibilitou a transformação do petróleo em uma infinidade de artigos úteis, de relativo baixo custo e elevada aplicabilidade, desde copos descartáveis, passando por sacolas, embalagens, ferramentas, componentes de produtos eletrônicos, carros e até mesmo janelas de avião. Esse crescimento ilustra a fertilidade desta área do conhecimento, e justifica a continuidade de pesquisas e desenvolvimento de novos produtos dia após dia. (ABIPLAST, 2014)

### 2.9.1 PLA – Ácido Polilático

O Ácido Polilático (PLA), do inglês Poly (Lactic Acid) ou também poli(ácido láctico) pertence à família dos poliésteres alifáticos, termoplásticos e resistentes. Pode ser obtido a partir do ácido láctico através de fermentação bacteriana do amido ou de dextrose de milho, e tem como diferencial o fato de ser um biopolímero sintetizado a partir de fontes renováveis. (PRADELLA, 2006; LUNT, 1998; GUERRA, 2010; OLIVEIRA, 2006; WANG *et al.*, 2008).

Tanto o nome quanto a estrutura deste polímero podem variar com base em sua origem. Se o monômero base é uma estrutura de ácido láctico, recebe o nome de poli(ácido láctico); caso o monômero base seja uma molécula de lactide, o polímero resultante recebe o nome de poli(lactide). Ambas as espécies apresentam a mesma fórmula estrutural e as propriedades do PLA, como resistência mecânica, ponto de fusão ou cristalinidade dependem da estrutura do polímero e podem variar conforme as proporções dos isômeros, ilustrados na figura 10. (GAO, 2002; JAHNO, 2005)



**Figura 10 - Isômeros de ácido láctico e lactide**

**Fonte: Adaptado de JAHNO (2005)**

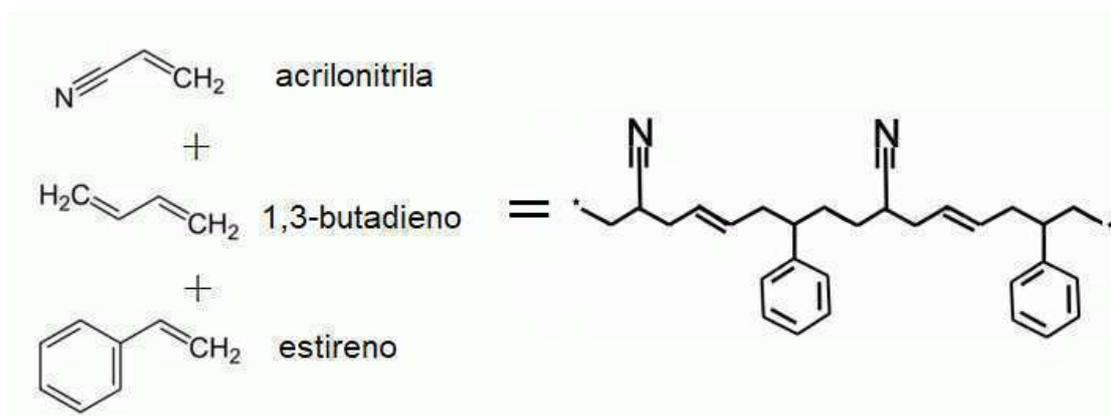
Sendo um dos polímeros mais comuns na prototipagem rápida, o PLA pode ser utilizado para a criação de peças com precisão relativamente alta, com detalhes de até 0,8 mm; embora recomende-se uma parede com espessura mínima de 1 a 2 mm para assegurar a resistência dos elementos. Devido à sua baixa temperatura de impressão (em torno de 60°C), o PLA quando resfriado apropriadamente, está menos sujeito a deformações, facilitando a impressão.

Quando exposto a temperaturas acima de 60°C, o PLA pode perder rapidamente sua integridade estrutural e sofrer deformação. Por se tratar de um polímero biodegradável, embora seja estável em condições atmosféricas normais, pode ser degradado em um prazo de 48 meses quando armazenado em água.

De modo geral, por ter uma ductilidade menor quando comparado a outros polímeros utilizados na prototipagem rápida, o PLA é mais indicado para casos em que o formato é mais crítico que o funcionamento, e mais apropriado para peças contendo detalhes mais refinados, devido à sua baixa temperatura de impressão. (3D HUBS).

### 2.9.2 ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

Derivado do inglês *acrylonitrile butadiene styrene*, o ABS é um copolímero (formado pela combinação de diferentes monômeros) composto por acrilonitrila, butadieno e estireno. Conforme varia-se a proporção de cada componente, alteram-se as propriedades do composto, mas de modo geral, o ABS é mais resistente que o poliestireno (que por sua vez lhe confere a superfície brilhante e certa rigidez), flexível até mesmo em temperaturas mais baixas (graças ao caráter borrachoso do butadieno) e química e termicamente resistente (graças à acrilonitrila). Bastante utilizado pela indústria, o ABS é um termoplástico leve e rígido, com boa resistência mecânica, o que lhe confere características ideais para aplicações que envolvam moldagem térmica. (HARPER, 1975; CANEVAROLO, 2006)



**Figura 11 - Monômeros que compõem o ABS**

Fonte: Adaptado de HARPER (1975)

Bastante utilizado na indústria automotiva, o ABS é um dos polímeros mais utilizados na técnica de prototipagem rápida devido à sua boa ductilidade, além de possuir uma boa resistência à flexão e um alongamento antes de fraturar.

Um diferencial das peças impressas em ABS reside no fato de suas superfícies poderem ser facilmente lixadas, e, posteriormente tratadas com acetona, que lhe confere um acabamento brilhante e torna a peça suave ao toque.

Normalmente recomendado para aplicações em temperaturas mais altas (em torno de 100°C), o ABS representa um desafio ligeiramente superior ao PLA no que diz respeito à prototipagem pela técnica FDM.

### 2.9.3 Stainless Steel PLA

Semelhante ao ácido polilático – PLA, o polímero *Stainless Steel PLA* é um termoplástico, mas leva em sua composição uma fração de aço inoxidável em pó, que lhe confere aparência de ferro fundido. A adição do componente metálico possui caráter meramente estético, uma vez que não fornece diferentes propriedades ao PLA. Sendo assim, o composto polimérico não possui maior resistência, tampouco conduz eletricidade, possuindo uma densidade aproximada de 2,4 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão entre 150 e 180°C. (PROTOPLANT; 3D HUBS)

A composição do composto polimérico pode ser vista na tabela 2, abaixo:

**Tabela 2 - Composição do composto polimérico *Stainless Steel PLA***

<b>COMPONENTES</b>	<b>% PESO TOTAL</b>
Resina polilactida	>30%
Ferro	43 – 52
Cromo	10 – 11
Pó de níquel	6 – 14
Molibdênio	1 – 1,5
Silício	0,3 – 0,6

**Fonte: Adaptado de PROTOPLANT**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 DELINEAMENTO DA PESQUISA

A classificação do presente trabalho foi realizada de acordo com sua natureza, abordagem, objetivo e procedimentos. A natureza deste estudo é classificada como pesquisa de caráter aplicado, uma vez que possui o objetivo de gerar conhecimento com foco na solução de uma problemática.

A abordagem do problema é de caráter qualitativo, pois não objetiva a tradução dos resultados em dados quantificáveis. No tocante aos objetivos, a pesquisa é classificada como exploratória, uma vez que busca esclarecer, desenvolver e/ou modificar conceitos e ideias, além de levantar metodologias aplicáveis em estudos futuros.

Por fim, considerando os procedimentos técnicos, a pesquisa é classificada como de caráter experimental pois consiste na determinação de um objeto de estudo, controlando variáveis que podem influenciar os resultados e observando seus efeitos. (GIL, 2008; KAUARK *et al.*, 2010)

#### 3.2 LOCAL DA PESQUISA

Os experimentos propostos foram realizados no Laboratório do Centro de Planejamento e Desenvolvimento (CPD), localizado nas dependências da Ajinomoto do Brasil Indústria e Comércio LTDA., situada no endereço Via Anhanguera, Km 131, Limeira, São Paulo.

#### 3.3 MÉTODOS

##### 3.3.1 Levantamento de Dados

A partir de medições realizadas em cubetas comerciais de poliestireno e quartzo, foram tomadas as dimensões de espessura das paredes e janelas, largura,

profundidade e altura, visando estabelecer um ponto de partida para a criação dos modelos, e tornar os protótipos compatíveis com todos os equipamentos que fazem uso destas.

### 3.3.2 Desenvolvimento Conceitual dos Modelos Tridimensionais

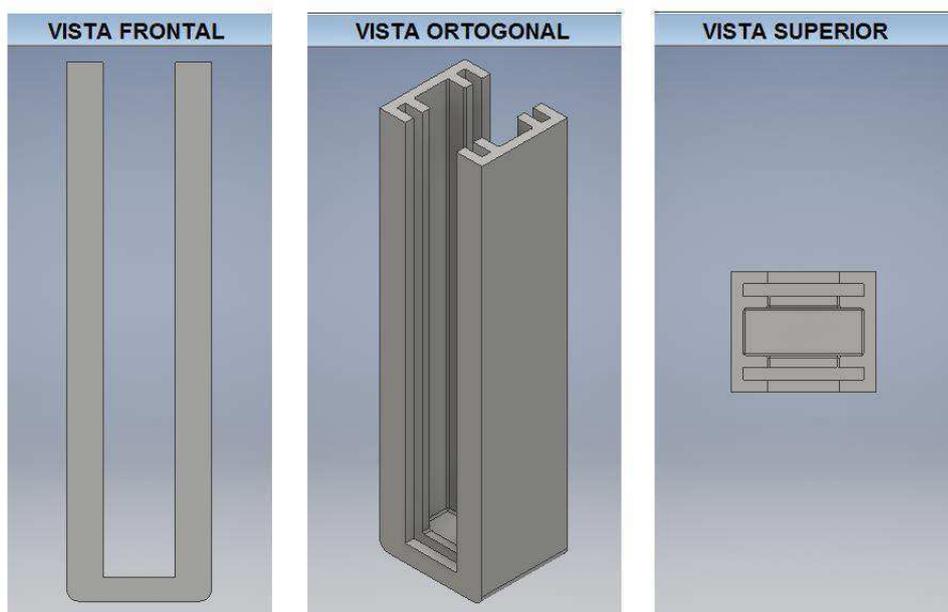
Como já mencionado, os modelos a seguir buscam substituir a parte estrutural das cubetas, que nos modelos comerciais, é produzida com o mesmo material das lâminas (por onde efetivamente passa o feixe de luz na análise), fator este que auxilia na elevação do custo de produção.

Considerando as dimensões definidas na etapa de medição, os modelos tridimensionais foram desenvolvidos utilizando os recursos de modelagem do software Inventor Professional 2016, propriedade da Autodesk. Ao todo, 5 modelos foram desenvolvidos buscando otimizar a confecção dos protótipos para facilitar as etapas de pós-processamento do modelo impresso, levando em consideração também a necessidade de oferecer boa vedação e fácil montagem. Todos os modelos possuem 12 mm de largura, 10 mm de profundidade (externa) e 45 mm de altura.

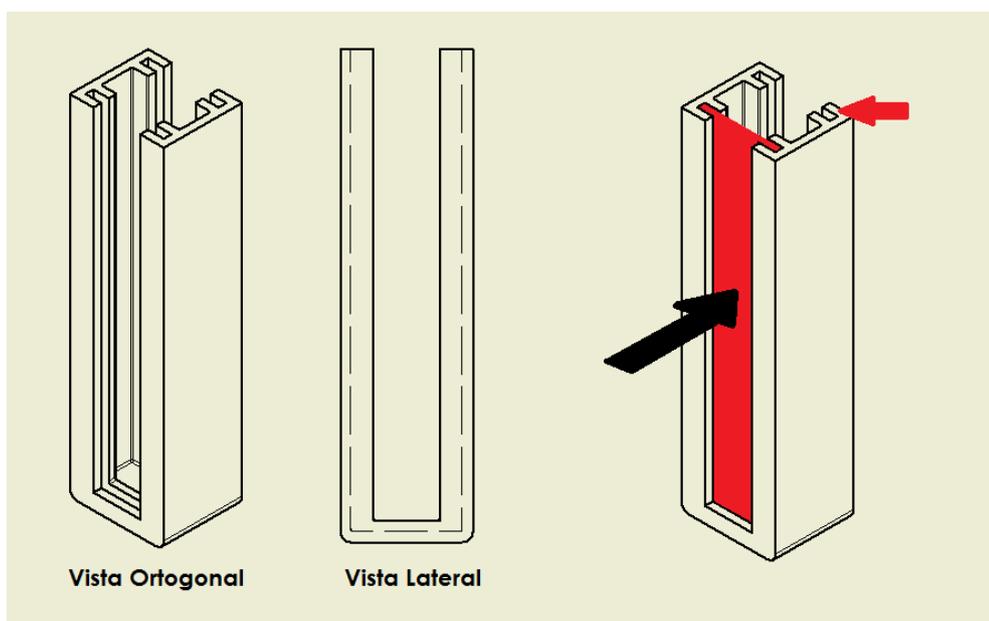
As figuras a seguir mostram os modelos conceituais desenvolvidos, apresentando a vista frontal, a vista ortogonal e a vista superior. Cada protótipo conta ainda com uma imagem ilustrativa contendo uma vista ortogonal e uma vista lateral do protótipo, além de uma terceira representação com um campo vermelho em destaque, que representa a posição onde as lâminas de vidro são fixadas. A seta de cor preta representa a direção do feixe de luz ao atravessar as lâminas e atingir a amostra, e a seta de cor vermelha representa a posição de fixação da janela de vidro.

### 3.3.2.1 Protótipo 1

Com trilhos de 1 mm para encaixe das janelas de vidro de microscopia, o protótipo 1 busca oferecer melhor vedação e minimizar vazamentos, como mostram as figuras 12 e 13.



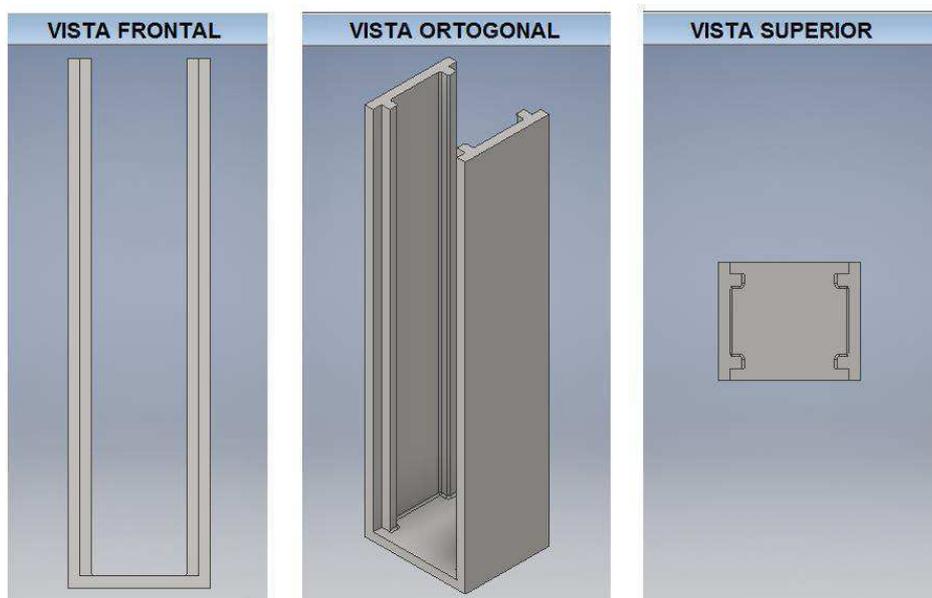
**Figura 12 - Protótipo 1**  
Fonte: Autoria própria (2017)



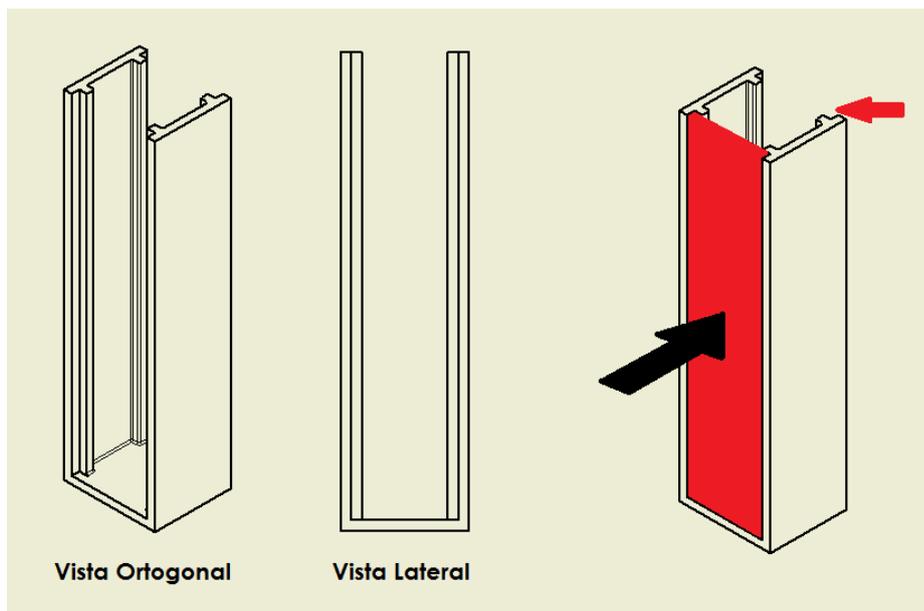
**Figura 13 - Posição das janelas no protótipo 1**  
Fonte: Autoria própria (2017)

### 3.3.2.2 Protótipo 2

Este protótipo conta suportes laterais para fixação das janelas de vidro de microscopia, estando menos sujeito à problemas de encaixe das janelas por variação na espessura do vidro, como mostram as figuras 14 e 15.



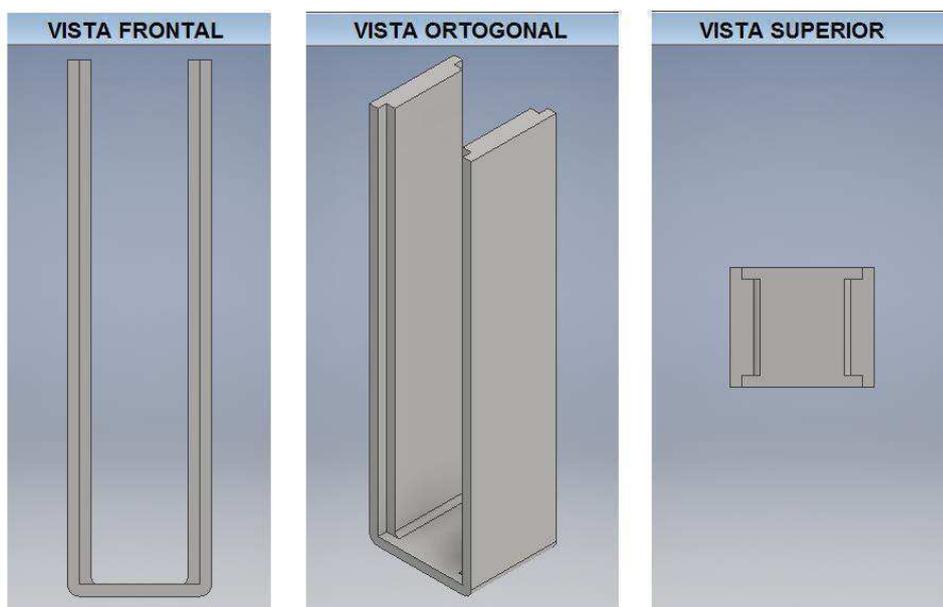
**Figura 14 - Protótipo 2**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**



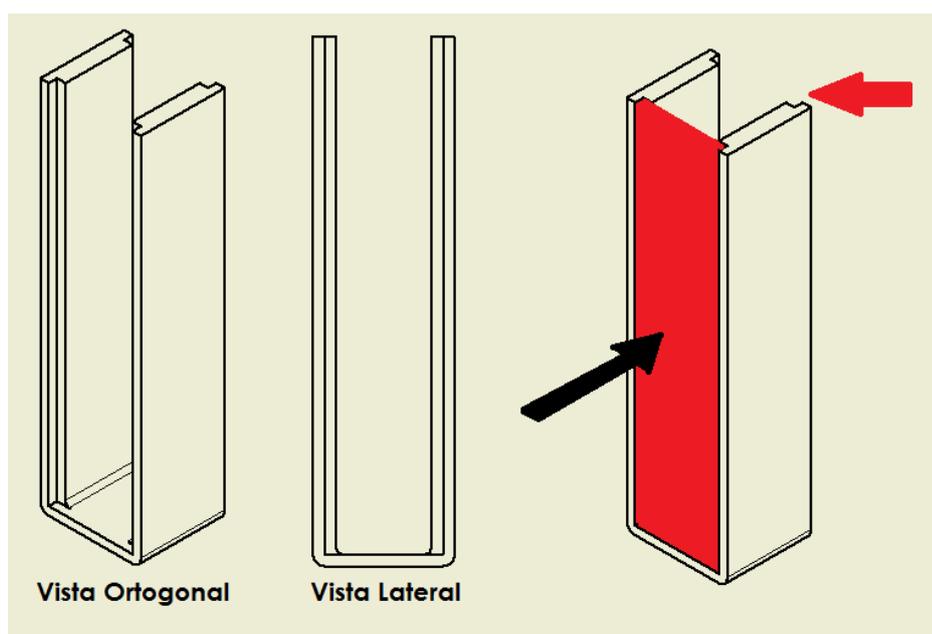
**Figura 15 – Posição das janelas no protótipo 2**  
**Fonte: Autoria própria (2017)**

### 3.3.2.3 Protótipo 3

Com suportes laterais para fixação das janelas de vidro microscópico semelhante ao modelo anterior, o protótipo 3 também oferece um melhor encaixe para as janelas, como mostram as figuras 16 e 17.



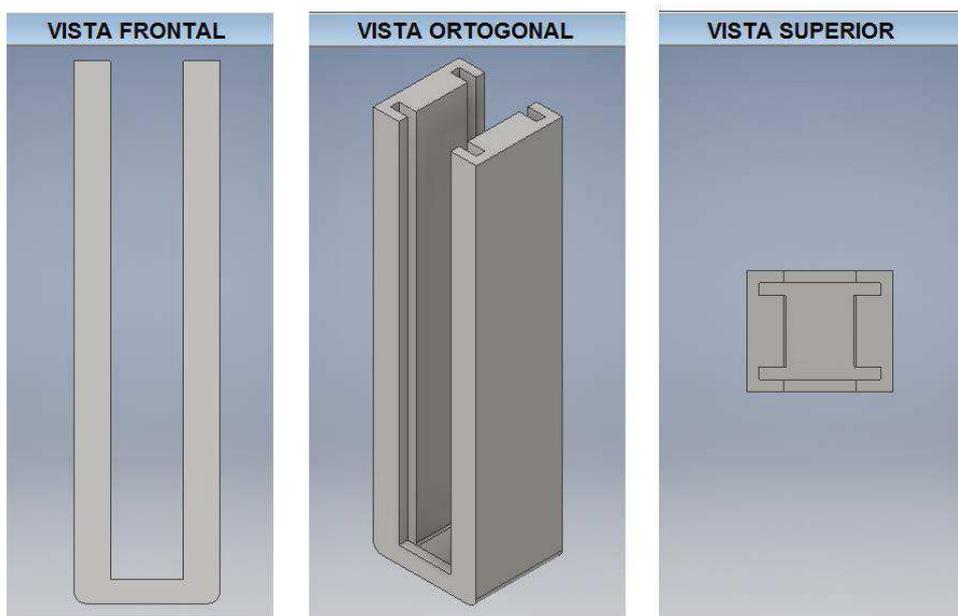
**Figura 16 - Protótipo 3**  
Fonte: Autoria própria (2017)



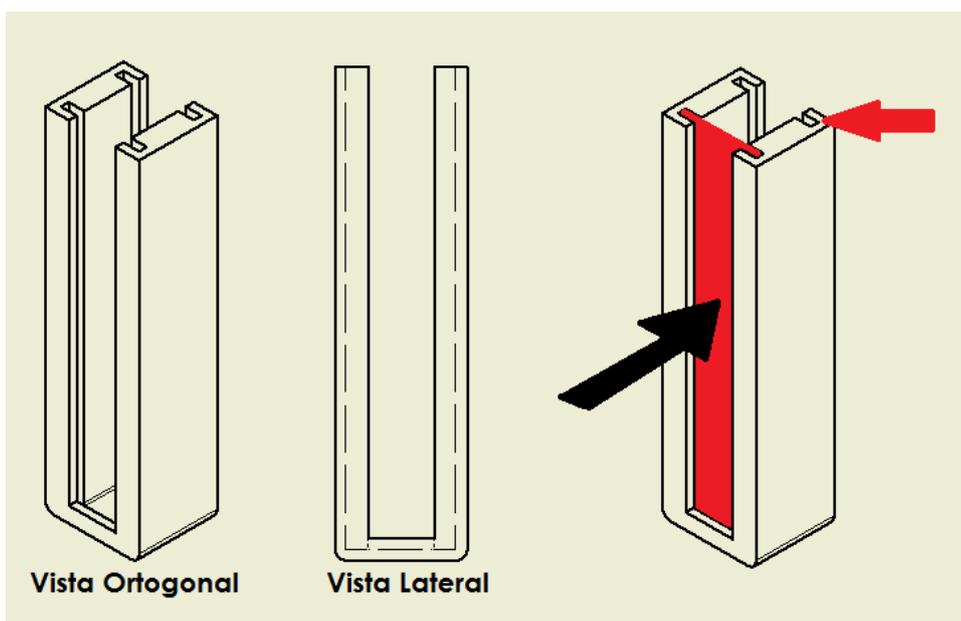
**Figura 17 - Posição das janelas no protótipo 3**  
Fonte: Autoria própria (2017)

### 3.3.2.4 Protótipo 4

Com trilhos de 1 mm para encaixe das janelas de vidro microscópico, o protótipo 4 busca oferecer melhor vedação e reduzir a possibilidade de ocorrerem vazamentos, como mostram as figuras 18 e 19.



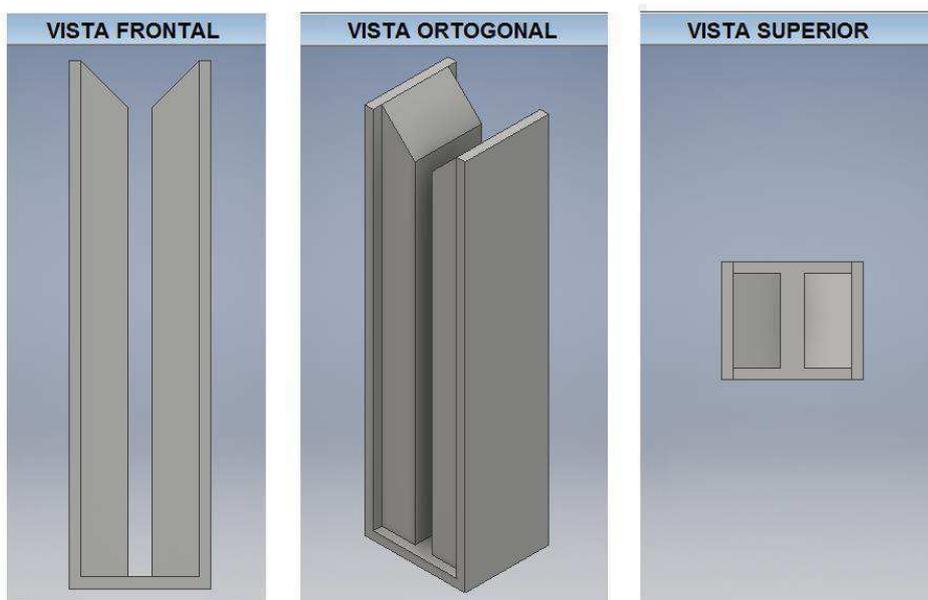
**Figura 18 - Protótipo 4**  
Fonte: Autoria própria (2017)



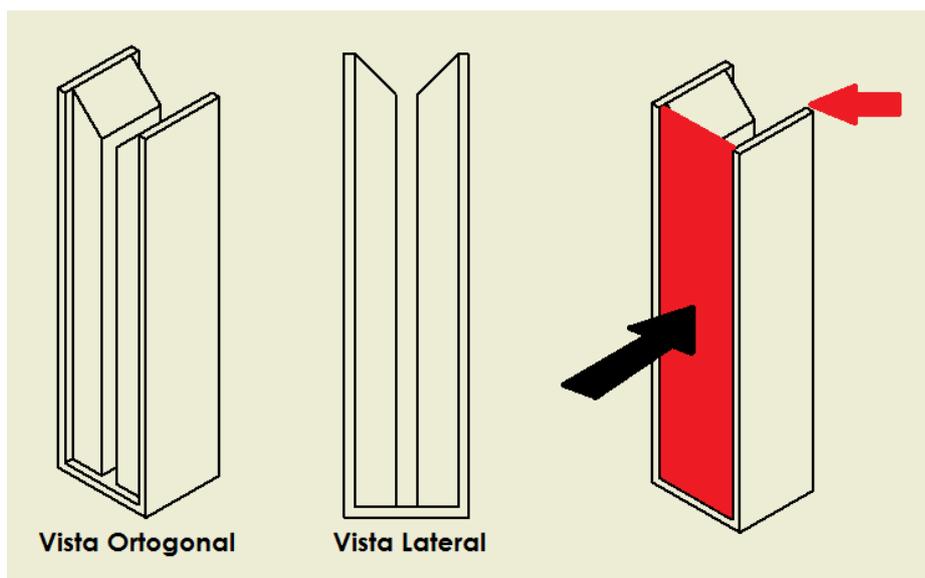
**Figura 19 - Posição das janelas no protótipo 4**  
Fonte: Autoria própria (2017)

### 3.3.2.5 Protótipo 5

Inspirada em uma micro cubeta, este modelo conta com uma maior área lateral de suporte para a fixação das janelas de vidro e um vão de 2 mm entre as paredes, como ilustram as figuras 20 e 21, sendo um modelo indicado para pequenos volumes amostrais.



**Figura 20 - Protótipo 5**  
Fonte: Autoria própria (2017)



**Figura 21 - Posição das janelas no protótipo 5**  
Fonte: Autoria própria (2017)

### 3.3.3 Impressão via FDM

Terminada a modelagem das cubetas e finalizada a conversão dos arquivos para o formato STL, os modelos passaram por um processo de fatiamento que transforma a geometria sólida do modelo em centenas (ou milhares) de camadas horizontais e planas. Esse processo fornece as informações necessárias à máquina de impressão para a construção das camadas, além de permitir conhecer a quantidade de material necessário para a impressão do modelo.

Os modelos foram impressos na cidade de São Carlos, no estado de São Paulo e esta etapa foi conduzida com a colaboração de Laureana Stelmastchuk Benasse Fontolan, doutoranda pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus São Carlos. Laureana é formada em Farmácia pela Universidade Presbiteriana Mackenzie, possui mestrado em Biotecnologia pelo Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo e possui larga experiência no desenvolvimento de projetos de automação *open source* para produção de proteínas através do uso de software e hardware livre em impressão 3D, e atualmente faz parte da maior comunidade mundial de serviços de impressão 3D, o 3D Hubs.

Todos os protótipos foram impressos em diferentes polímeros, e dentre estes, destacam-se: ABS, PLA e *Stainless Steel PLA*.

### 3.3.4 Tratamento das Superfícies

Uma vez que a técnica FDM faz uso de material fundido, é natural que a superfície apresente pequenas irregularidades, originadas por resquícios dos filamentos gerados na transição entre camadas pela movimentação do bico de extrusão. Sendo assim, todas as superfícies passaram por uma etapa de lixamento, para serem suavizadas e por exposição ao calor, de forma controlada, para promover a fusão da camada mais externa e remover o aspecto irregular.

Os protótipos confeccionados em ABS foram ainda submetidos à mais uma etapa de tratamento de superfície, realizado com acetona, que age como um solvente, permitindo que a camada exterior seja dissolvida, removendo as irregularidades criadas pelas diferentes camadas, como ilustra a figura 22, onde o protótipo da

esquerda não recebeu o tratamento com acetona enquanto o protótipo da direita recebeu.



**Figura 22 – Diferença entre protótipo tratado e não tratado com acetona**

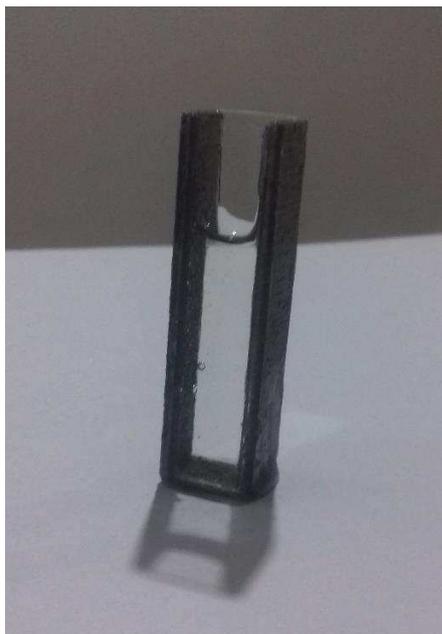
**Fonte: A autoria própria (2017)**

### 3.3.5 Fixação das Janelas e Teste de Vedação

As janelas, feitas de lâminas de vidro para microscópio foram inicialmente submetidas à uma etapa de corte manual, uma vez que suas dimensões (25,4 mm por 76,2 mm) não permitiam o uso direto. Com o auxílio de um cortador de vidro manual, as lâminas foram cortadas nas dimensões de 10 mm por 44 mm.

Com as superfícies já tratadas, prosseguiu-se para a etapa de colagem das janelas, realizada com um adesivo epóxi de dois componentes de secagem rápida, da marca Poxipol Transparente®, resistente a água, óleos, temperaturas de até 120°C e que não interage com as espécies químicas que eventualmente sejam analisadas com o auxílio da cubeta desenvolvida.

Após a secagem da cola e finalizado o tempo de cura total de 24h, procedeu-se o teste de vedação, através do enchimento das cubetas com água, que permaneceram em repouso sobre papel absorvente para identificação de vazamentos, como ilustra a figura 23.



**Figura 23 - Teste de vedação do protótipo 3 em *Stainless Steel PLA***

**Fonte: Autoria própria (2017)**

### 3.3.6 Testes de Comparação

Após a garantia de vedação de todos os protótipos, foram conduzidos os testes das cubetas desenvolvidas e análise de desempenho quando comparadas à uma cubeta comercial de quartzo, de mesmas dimensões. Com o auxílio de um espectrofotômetro UV/VIS com tecnologia RFID (identificação por radiofrequência, do inglês *Radio-Frequency Identification*) da marca Hach, modelo DR-6000®, ilustrado pela figura 24.



**Figura 24 - Espectrofotômetro UV/VIS Hach DR-6000**

**Fonte: HACH (2017)**

Inicialmente, com a cubeta comercial de quartzo parametrizou-se o perfil de absorção através de uma varredura de uma amostra de água ultrapura, em um intervalo de comprimento de onda entre 190-490 nm (ou seja, englobando o ultravioleta). Em seguida, na cubeta de quartzo fez-se a varredura completa neste intervalo de uma amostra de aminoácido histidina. Conduziu-se então a mesma varredura em diferentes protótipos das cubetas impressas contendo a amostra da solução diluída de histidina, para posterior comparação dos espectros de absorção.

Parametrizou-se novamente com a cubeta de quartzo o perfil de absorção através de uma varredura de uma amostra de água ultrapura no intervalo do espectro visível (400 – 700 nm). Então, na cubeta de quartzo conduziu-se uma varredura completa neste intervalo de uma amostra diluída da solução de histidina. Por fim, conduziu-se em diferentes protótipos das cubetas impressas uma varredura completa neste intervalo para obtenção do espectro de absorção, para posterior comparação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 FIXAÇÃO DAS JANELAS E TESTE DE VEDAÇÃO

Ao término da etapa de tratamento das superfícies notou-se que as lâminas de vidro de microscopia possuíam espessura superior à espessura dos trilhos definidos nos protótipos 1 e 4. Enquanto as lâminas possuem espessura variável entre 1 e 1,2 mm, os trilhos possuem largura fixa de 1mm. Buscando contornar o problema, promoveu-se o aquecimento das extremidades dos protótipos, para promover uma dilatação momentânea da estrutura impressa e permitir o encaixe das lâminas de vidro. Tal abordagem não obteve sucesso, uma vez que o calor promoveu o amolecimento da estrutura, e o encaixe forçado das janelas promoveu uma deformação das paredes e suportes de sustentação, comprometendo a vedação e extrapolando os limites aceitáveis para as dimensões do suporte de cubetas no interior do espectrofotômetro. Deste modo, para este estudo, todas as cubetas dos protótipos 1 e 4 foram descartadas, restando apenas, modelos dos protótipos 2, 3 e 5.

O teste de vedação conduzido evidenciou resultados abaixo do esperado, uma vez que todas as cubetas restantes (9 cubetas, sendo 3 de cada protótipo impressas em 3 diferentes materiais) apresentaram vazamento. Tais vazamentos ocorreram em virtude de irregularidades residuais presentes na superfície das cubetas e irregularidades nas dimensões das janelas (que foram cortadas manualmente, diminuindo a precisão). Verificados os pontos de vazamento, promoveu-se uma nova etapa de aplicação do adesivo epóxi na superfície externa dos protótipos, visando eliminar eventuais espaços livres entre a janela e a estrutura da cubeta que davam passagem para o líquido, por fim, resolvendo o problema.

### 4.2 TESTES DE COMPARAÇÃO E ESPECTROS DE ABSORÇÃO

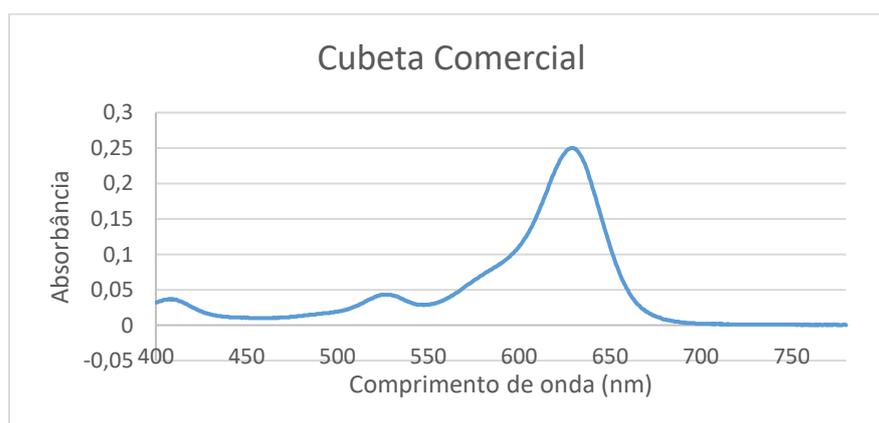
Buscando comparar o comportamento das cubetas em situações de análise, efetuou-se a varredura entre 400 e 780 nm de uma solução de corante alimentício azul brilhante FCF (E133). Uma vez que o objetivo do estudo consiste em promover uma análise qualitativa do desempenho das cubetas em diferentes cenários, a

concentração da solução é negligenciável considerando-se que a mesma solução foi utilizada para todas as análises. Deste modo, qualquer desvio eventualmente provocado por fatores relacionados à concentração da amostra pode ser desconsiderado ao garantir que todas as cubetas estejam sujeitas à esta mesma condição. Todas as análises comparativas foram conduzidas em triplicata nos modelos impressos do protótipo 3, que apresentou bons resultados de vedação, satisfatório suporte às janelas de vidro microscópico e maior resistência mecânica aparente. Os espectros que relacionam a absorbância com o comprimento de onda foram construídos considerando-se o valor médio das três análises, para cada um dos protótipos, e com a mesma solução de azul brilhante FCF.

### 4.3 INTERVALO DE 400 A 780 NM

#### 4.3.1 Cubeta de Quartzo

O teste inicial, conduzido em cubeta de quartzo com solução de azul brilhante FCF, estabeleceu o padrão de comparação, com seu espectro de absorção ilustrado pelo gráfico 1.



**Gráfico 1 – Espectro de absorção entre 400 e 780 nm para cubeta comercial**

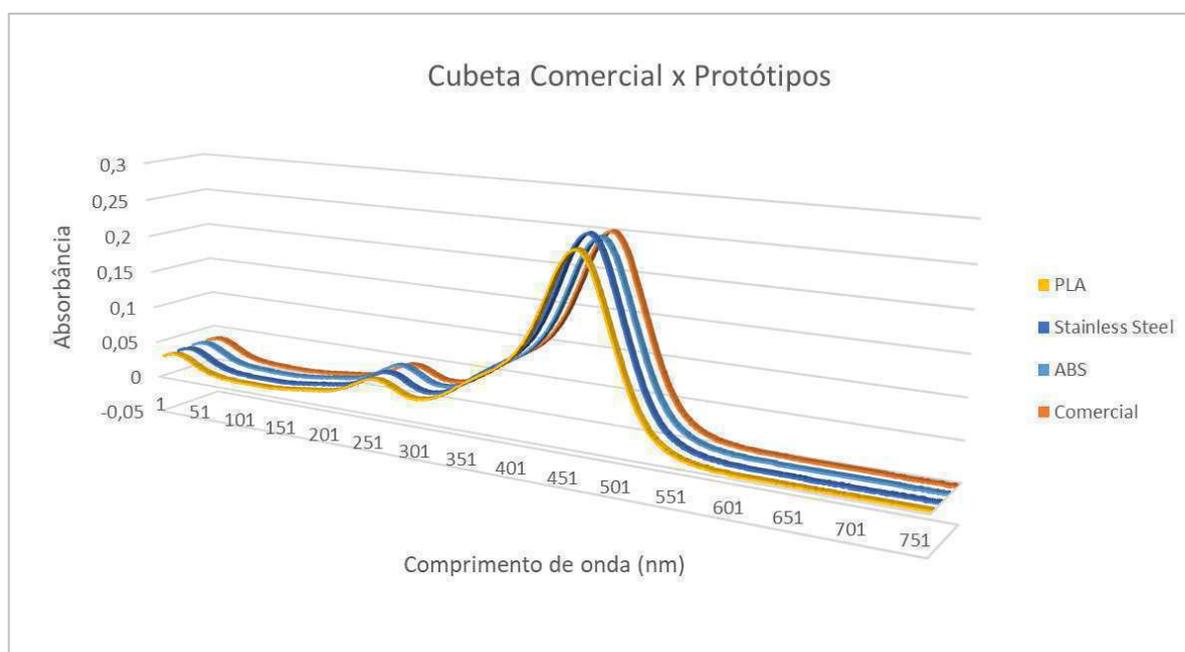
**Fonte: A autoria própria (2018)**

O pico observado na análise com a cubeta comercial ocorreu com um valor de absorbância igual a 0,25 em um comprimento de onda de 629,5 nm. Este valor,

observado experimentalmente está de acordo com a literatura, que cita um comprimento de onda para absorbância máxima do Azul FCF igual a 628 nm.

#### 4.3.2 Cubetas de PLA, *Stainless Steel PLA* e ABS

Os testes posteriores foram conduzidos em triplicata no protótipo 3 de cada respectivo polímero. Com as médias dos valores de absorbância, construiu-se o espectro de absorção para a solução de azul brilhante FCF em cada um dos modelos, e a fim de promover uma comparação visual facilitada com o modelo comercial, plotou-se num único gráfico os espectros de absorção de todos os protótipos. O espectro de absorção comparativo pode ser observado no gráfico 2.



**Gráfico 2 - Comparação de espectros de absorção**

**Fonte: Autoria própria (2018)**

Durante a análise o modelo confeccionado em PLA apresentou micro vazamentos por fissuras localizadas entre suas camadas poliméricas. Tal condição não trouxe prejuízo à análise, embora tenha evidenciado uma fragilidade inerente ao polímero constituinte e ao processo de impressão. Considerando que devido ao projeto, os protótipos apresentaram caminho óptico menor que o caminho óptico do modelo comercial, os valores obtidos foram normalizados a fim de permitir a comparação direta. Os picos observados nas análises são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Picos de absorvância em seus respectivos comprimentos de onda

CUBETA	ABSORVÂNCIA	$\lambda_{\text{máx}}$	DESVIO
Comercial	0,250 ± 0,00082	629,5 nm	
PLA	0,302 ± 0,00181	629,5 nm	+ 20,8%
ABS	0,310 ± 0,00096	629,5 nm	+ 24,0%
<i>Stainless Steel PLA</i>	0,321 ± 0,00193	629,5 nm	+ 28,4%

Da tabela 3, observa-se que o menor desvio na absorvância ocorre no protótipo confeccionado em ABS. Observa-se ainda que os valores de absorvância obtidos para os protótipos de PLA, ABS e *Stainless Steel PLA* são substancialmente superiores à absorvância obtida com a cubeta comercial.

Os desvios observados podem ser justificados pela coloração das janelas de vidro microscópico, utilizado nas janelas dos protótipos. O vidro microscópico, embora não sendo a opção mais indicada devido à sua coloração ligeiramente esverdeada, possui um custo mais acessível que justifica seu uso. Com a ocorrência de sua coloração levanta-se a hipótese de que uma maior parcela da luz incidente seja absorvida nos protótipos, quando comparados ao modelo comercial, como mostra a figura 25.

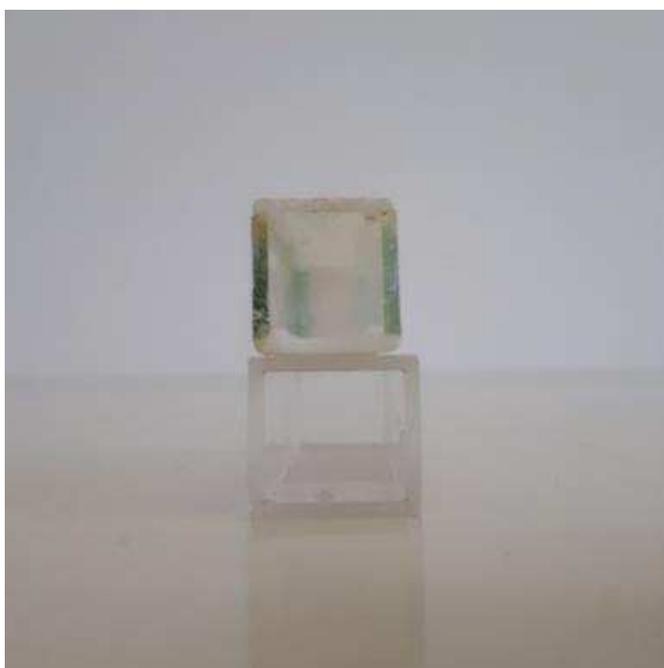


Figura 25 - Comparação entre as janelas do protótipo e modelo comercial

Fonte: Autoria própria (2018)

Por fim, é possível comparar o desempenho dos protótipos com relação ao modelo comercial, através do cálculo da concentração da solução de análise, por meio da equação 13 (equação de Beer-Lambert). Considerando uma absorvidade molar de  $\epsilon = 1,38 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (absorvidade molar para o azul brilhante FCF), um caminho óptico de 1 centímetro para o modelo comercial, assumindo que todos os protótipos de diferentes polímeros possuem um caminho óptico estimado de 0,8 centímetros e os valores máximos de absorbância conforme apresentados na Tabela 3, temos:

- Cubeta Comercial

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,250}{1,38 \times 10^5 * 1}$$

$$c = 1,812 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- Protótipo 3 - PLA

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,302}{1,38 \times 10^5 * 0,8}$$

$$c = 2,735 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- Protótipo 3 – ABS

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,310}{1,38 \times 10^5 * 0,8}$$

$$c = 2,808 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

- Protótipo 3 - *Stainless Steel PLA*

$$c = \frac{A}{\epsilon b} = \frac{0,321}{1,38 \times 10^5 * 0,8}$$

$$c = 2,907 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Como é possível observar, todos os protótipos apresentam desempenho inferior ao modelo comercial no que diz respeito à obtenção dos valores de concentração da solução de análise, ao fornecerem valores consideravelmente superiores ao estimado através da cubeta comercial. A hipótese levantada para justificar os desvios observados está relacionada aos diferentes tamanhos do caminho óptico dos protótipos, quando comparados ao modelo comercial. Nota-se que pequenas variações no comprimento do caminho óptico geram consideráveis desvios nos valores finais de concentração, e que janelas de vidro geram grande absorção da radiação incidente. Deste modo, é possível concluir que os protótipos encontram atualmente melhor aplicação em análises qualitativas e semiquantitativas ou em casos em que se pretende traçar o perfil espectroscópico de determinada substância sem necessariamente desejar conhecer precisamente sua quantidade. Tais fatores podem ser contornados com a adequação do comprimento do caminho óptico e substituição das janelas de vidro microscópico por janelas de quartzo.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso das técnicas de prototipagem rápida mostrou-se bastante eficaz quando empregado na confecção de modelos alternativos de cubetas para espectrofotometria UV/VIS. Aliando a capacidade de desenvolvimento de modelos complexos via software CAD à um modo de produção com custo relativamente baixo, esta técnica abre portas para a dinamização de análises até então impossibilitadas pela ausência de ferramentas adequadas.

A construção de protótipos funcionais de cubetas para análises espectrofotométricas permite o refinamento das técnicas de manufatura, e estabelece diretrizes iniciais para uma nova gama de aplicações da prototipagem nas análises experimentais. De modo geral, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, principalmente nos protótipos confeccionados em ABS. A possibilidade de fácil tratamento das superfícies com acetona mostrou-se primordial para garantir a estanqueidade dos modelos, bem como sua coloração promoveu menores desvios durante as análises. Os protótipos confeccionados neste polímero produziram resultados satisfatoriamente próximos aos obtidos pelo modelo comercial confeccionado em quartzo, no que diz respeito à construção dos espectros em varreduras entre 400 e 780 nm.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Visando contornar as falhas observadas neste estudo preliminar. No que tange à aplicação dos resultados obtidos para cálculos de concentração de soluções, existe uma boa margem para a promoção de melhorias, dentre elas o aumento na precisão dos modelos tridimensionais desenvolvidos por softwares CAD, através da compensação das possíveis variações de espessura das janelas utilizadas e das dimensões do suporte interno que permite o posicionamento das cubetas no interior do espectrofotômetro.

À respeito da base estrutural das cubetas, recomenda-se uma refinada seleção de polímeros que permitam facilitado tratamento superficial e sejam inertes à diferentes solventes. É possível ainda, explorar a precisão da impressão dos protótipos via técnica FDM através de ajustes finos no equipamento de impressão 3D.

Por fim, sugere-se o emprego de janelas de quartzo em substituição às janelas de vidro, utilizadas neste estudo, com o propósito de reduzir as interferências causadas pela absorção do seu material constituinte, ou ainda, de polímeros transparentes como acrílico ou poliestireno.

Este estudo abre caminho também para a elaboração de novos suportes internos dos espectrofotômetros, que podem eventualmente ser um empecilho por não permitirem o acondicionamento de cubetas com dimensões distintas daquelas empregadas nos principais modelos comerciais. Tal desenvolvimento certamente abre um novo leque de possibilidades para a customização de experimentos analíticos.

## REFERÊNCIAS

ADDITIVELY - - **Ilustração de uma máquina de impressão via FDM**. Disponível em: <<https://www.additively.com/en/learn-about/fused-deposition-modeling>>. Acesso em 20 ago. 2017

3D HUBS – **Knowledge Base**. Disponível em: <<https://www.3dhubs.com/knowledge-base>>. Acesso em 25 out. 2017.

FIGUEIREDO E PAULA, H. **Ondas eletromagnéticas e comprimento de onda**. Pixabay.com. 20/07/2016. Disponível em: <<https://pixabay.com/p-1526374>>. Acesso em: 12 ago. 2017.

FUSED DEPOSITION MODELING - (FDM). Disponível em: <<https://www.additively.com/en/learn-about/fused-deposition-modeling>>. Acesso em: 13 out. 2017.

GAO, Q. Et al. **Direct synthesis with melt polycondensation and microstructure analysis of poly (L-lactic acid-co-glycolic acid)**. Polymer Journal, 2002. v.34, n. 11, p. 786-793.

GIL, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 6 ed. São Paulo: Atlas, 2008

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing** . 2. ed. Nova York: Springer, 2015. 498 p.

GORNI, A. A. INTRODUÇÃO À PROTOTIPAGEM RÁPIDA E SEUS PROCESSOS. **Plástico Industrial**, [S.l.], n. 31, p. 230-239, mar. 2001.

HACH. **DR6000™ UV VIS Spectrophotometer with RFID Technology**. 2017. Disponível em <<https://www.hach.com/dr6000-uv-vis-spectrophotometer-with-rfid-technology/product?id=10239244800>>. Acesso em 2 out. 2017.

HARPER, C. A. **Handbook of plastic and elastomers**. McGraw-Hill, New York, 1975.

HARRIS, D. C.; **Explorando a Química Analítica**, 4. ed., LTC Editora: Rio de Janeiro, 2011.

KAI, C. C.; JACOB, G. K.; MEI, T. **Interface between CAD and Rapid Prototyping systems**. Part1: a study of existing interfaces. *Advanced Manufacturing Technology*, v.13, p.566-570, 1997.

KAMINSKI, P. C. **Desenvolvendo produtos com planejamento, criatividade e qualidade**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000.

KAUARK, F. S.; MANHÃES, F. C.; MEDEIROS, C. H. **Metodologia da pesquisa: um guia prático**. Itabuna: Via Litterarum, 2010.

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. **Polymer Degradation and Stability**, 1998. v.59, p.145.

MANO, E. B; MENDES L. C. - **Introdução a Polímeros**. 2 ed., Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1999.

MCCULLOUGH, E. J; YADAVALLI, V.K. **Surface modification of fused deposition modeling ABS to enable rapid prototyping of biomedical microdevices**. *Journal of Material Processing Technology*.n. 213, p. 947-954, 2013.

OLIVEIRA, Nelson S. **Solubillidade de gases em membranas poliméricas**. 2006. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2006.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. Cengage Learning, 2010.

PHAM, D. T.; GAULT, R. S. **A comparison of Rapid Prototyping Technologies.** International Journal of Machine Tools & Manufacture, v.38, p.1257-1287, 1998.

PISARUKA, Jelena; DYMOND, Marcus. A low volume 3D-printed temperature-controllable cuvette for UV visible spectroscopy. Analytical Biochemistry. Brighton, p. 52-55. jul. 2016.

PROTOPLANT. Proto-pasta *Stainless Steel* – *PLA*. Disponível em: <<https://www.proto-pasta.com/pages/stainless-steel-pla>>. Acesso em 15 out. 2017.

SILVA, G. C.; KAMINSKI, P. C. **Prototipagem rápida aplicada às peças utilizadas em ensaios estáticos de embalagens para acondicionamento e transporte de peças automotivas.** In: XVI Congresso e Exposição Internacionais da Tecnologia da Mobilidade, São Paulo, brasil, 28 a 30 de novembro de 2007, p.1-9. SAE Technical Paper Series n. 2007-01-2690., 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. 6 ed., Brooks Cole, 2007.

UPCRAFT, S.; FLETCHER, R. **The Rapid Prototyping Technologies.** Rapid Prototyping Journal, v.23, n. 4, p.318-330., 2003.

VOGEL, Arthur I. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis.** Harlow, Essex, England: New York :Longman Scientific & Technical ; Wiley, 1989.

WANG, Ning. et.al. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.109-118,2008.