



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA EM MATERIAIS

Bernardo Rodrigues Correa Tavares

**INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO PONTO DE INJEÇÃO E DOS
PARÂMETROS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS
DE PLACAS CRANIOFACIAIS BIOREABSORVÍVEIS EM PLA**

Florianópolis

2023

Bernardo Rodrigues Correa Tavares

**INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO PONTO DE INJEÇÃO E DOS
PARÂMETROS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS
DE PLACAS CRANIOFACIAIS BIOREABSORVÍVEIS EM PLA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Tavares, Bernardo Rodrigues Correa
INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO PONTO DE INJEÇÃO E DOS
PARÂMETROS DE PROCESSO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE
PLACAS CRANIOFACIAIS BIOREABSORVÍVEIS EM PLA / Bernardo
Rodrigues Correa Tavares ; orientador, Gean Vitor Salmoria,
2023.
133 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Placas
craniofaciais. 3. Implantes bioabsorvíveis. 4. Moldagem por
injeção. 5. Poli(ácido lático) PLA. I. Salmoria, Gean Vitor. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Bernardo Rodrigues Correa Tavares

Influência do posicionamento do ponto de injeção e dos parâmetros de processo nas propriedades mecânicas e térmicas de placas craniofaciais bioreabsorvíveis em PLA

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado em 15/05/2023 pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria

Universidade Federal de Santa Catarina, EMC/UFSC – Presidente

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Universidade Federal de Santa Catarina, EMC/UFSC – Membro

Prof. Dr. Rodrigo A. Paggi

Instituto Federal de Santa Catarina/Caçador – Membro Externo

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em ciência e engenharia de materiais.



Documento assinado digitalmente
Joao Batista Rodrigues Neto
Data: 18/07/2023 17:21:28-0300
CPF: ***.810.989-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Coordenador do Programa



Documento assinado digitalmente
GEAN VITOR SALMORIA
Data: 19/07/2023 10:27:04-0300
CPF: ***.305.709-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023

*Dedico este trabalho a todos aqueles que acreditam no impossível,
ou melhor dizendo, aos que acreditam que não há tarefa
ou objetivo impossível de ser realizado.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, que disponibilizaram a estrutura para a realização do mestrado e formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES que forneceu o apoio financeiro ao desenvolvimento do mestrado.

Ao meu orientador do mestrado, professor Dr. Gean Vitor Salmoria, por todos os conhecimentos passados e pela compreensão nos momentos difíceis.

Ao Rogério do PGMAT, sempre muito prestativo e esclarecedor durante todo o período do mestrado.

Ao professor Armando Albertazzi G. Jr. do LabMetro/UFSC, pela disponibilização do polariscópio para o ensaio de fotoelasticidade.

Aos colegas do LEBm, especialmente à Loise Silva, pela ajuda na realização dos ensaios DSC e FT-IR.

Aos amigos do NIMMA, especialmente ao Vinícius Deon, pela parceria e amizade criada durante os longos dias dentro do laboratório, sem contar todo auxílio e conhecimento passado durante a realização desta pesquisa; ao Gustavo Ferrari e Victor Rodrigues, pelas caronas e ajuda nos momentos que precisei quando estava longe de Florianópolis.

À minha família e aos meus amigos, dos mais próximos aos mais distantes, por terem me incentivado de alguma forma e me dado forças para atingir mais esta conquista.

À minha mãe, Jane Estrela, o meu maior agradecimento, por sempre acreditar no meu potencial, continuar incentivando o meu desenvolvimento profissional e acadêmico e por estar sempre ao meu lado, independente da circunstância.

À Clara Santo, por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis desta pesquisa, sempre me apoiando e dando suporte emocional para alcançar o meu objetivo.

E a todos que, de maneira direta ou indireta, auxiliaram na execução deste trabalho.

*"That's for all the kids out there
who dream the impossible.*

You can do it too."

Lewis Hamilton

RESUMO

Implantes como placas e parafusos tem sido utilizado em cirurgias de fixação óssea desde o ano de 1900. Com a evolução das técnicas e materiais utilizados, os biomateriais metálicos vêm sendo substituídos por biomateriais poliméricos, principalmente pela sua capacidade de absorção pelo corpo. Dentre os polímeros sintéticos bioabsorvíveis, os poliésteres pertencentes ao grupo dos poli α -hidroxiácidos como o poli (ácido láctico) (PLA), o poli (ácido glicólico) (PGA) e suas blendas Poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) são os polímeros mais utilizados na fabricação de implantes craniofaciais devido à características como: comportamento termoplástico, excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade e a possibilidade de adaptação de propriedades mecânicas e químicas durante a síntese. Além das propriedades provenientes da natureza desses materiais, o modo de fabricação das peças tem influência direta em suas propriedades finais. Utilizando a moldagem por injeção, é possível personalizar as propriedades dos implantes e seu tempo de degradação no organismo somente variando os parâmetros de processamento e geometria do molde. Na presente pesquisa foi investigado a influência do posicionamento do ponto de injeção e dos parâmetros de processo nas propriedades mecânicas e térmicas de placas craniofaciais bioreabsorvíveis em PLA. Após fabricados o molde e as placas, foram realizados diversos ensaios mecânicos, térmicos e estruturais com o objetivo de avaliar a mudança desses fatores nas propriedades finais dos implantes. Os resultados desse estudo mostraram que, por apresentar maior estabilidade dimensional, menores variações em suas dimensões em diferentes pontos da placa (dimensional pós tratamento mais próximo ao do projeto), menor nível de tensões internas antes e após tratamento térmico, e melhores propriedades mecânicas entre as condições de injeção após o tratamento térmico, a condição II (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) junto a localização do ponto de injeção no meio da placa (CII-M-T), mostrou-se a condição de injeção mais adequada para fabricação dos implantes.

Palavras-chave: placas craniofaciais, implantes bioabsorvíveis, moldagem por injeção, poli (ácido láctico) PLA.

ABSTRACT

Implants such as plates and screws have been used in bone fixation surgeries since the year 1900. With the evolution of techniques and materials used, metallic biomaterials have been replaced by polymeric biomaterials, mainly due to their ability to be absorbed by the body. Among the bioabsorbable synthetic polymers, Polyesters belonging to the group of poly α -hydroxy acids such as poly (lactic acid) (PLA), poly (glycolic acid) (PGA) and their blends Poly (L-lactic acid-co-glycolic acid) (PLGA) are the polymers most used in the manufacture of craniofacial implants due to characteristics such as: thermoplastic behavior, excellent biocompatibility, low toxicity and the possibility of adapting mechanical and chemical properties during synthesis. In addition to the properties derived from the nature of these materials, the way in which the parts are manufactured has a direct influence on their final properties. Using injection molding, it is possible to customize the properties of the implants and their degradation time in the body just by varying the processing parameters and geometry of the mold. In the present research, the influence of the positioning of the injection point and the process parameters on the mechanical and thermal properties of bioresorbable PLA craniofacial plates was investigated. After manufacturing the mold and the plates, several mechanical tests were carried out, thermal and structural factors in order to evaluate the change of these factors in the final properties of the implants. The results of this study showed that, due to its greater dimensional stability, smaller variations in its dimensions at different points of the plate (post-treatment dimensional closer to that of the design), lower level of internal stresses before and after heat treatment, and better mechanical properties among the injection conditions after heat treatment, condition II (Lower Temperature and Higher Injection Flow) together with the location of the injection point in the middle of the plate (CII -M-T), showed- if the most suitable injection condition for the manufacture of implants.

Keywords: craniofacial plates, bioabsorbable implants, injection molding, poly(lactic acid) PLA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Canais de alimentação e posicionamento dos pontos de injeção.	22
Figura 2: Comparativo do gradiente de pressão de injeção.	22
Figura 3: Comparativo do gradiente de temperatura na frente do fluxo.	23
Figura 4: Ossos do crânio e da face.	25
Figura 5: Implantes e locais de fixação maxilofaciais.	26
Figura 6: Osteossíntese tridimensional de placa bioreabsorvível em cirurgia ortognáticas e fratura zigomático-maxilar complexa.	27
Figura 7: Formas isométricas do PLLA e PDLA.	32
Figura 8: Reação de abertura de anel e estrutura do PLA.	33
Figura 9: Rotas de obtenção do PLLA.	34
Figura 10: Hidrólise dos poliésteres.	35
Figura 11: Caminho de biorreabsorção do PLA.	36
Figura 12: Degradação autocatalítica e degradação superficial.	37
Figura 13: Influência da proporção isomérica na temperatura de transição vítrea do PLA.	38
Figura 14: Modelos moleculares de uma hélice 10_3 e uma cadeia PLA contendo 30% de defeitos.	39
Figura 15: Grau de cristalinidade, energia de fratura em flexão, modo de propagação de trincas e tamanho de esferulitos para PLA.	40
Figura 16: Microestrutura de um polímero semicristalino moldado por injeção: Centro - estrutura da pele e do núcleo observada por microscopia de luz polarizada; Esquerda: padrão WAXS da camada de pele e estrutura Shish-Kebab; Direita: padrão WAXS da camada central e estrutura esferulítica.	41
Figura 17: Fratura frágil de um PLA amorfo.	43
Figura 18: Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a tração em PLA realizados por KULINSKI e PIORKOWSKA (2005) (A) e RATHI et al. (2011) (B).	43
Figura 19: Modelo de formação de <i>crazing</i>	44
Figura 20: Tipos de movimentos das cadeias e segmentos das cadeias poliméricas.	45
Figura 21: Placas e parafusos em polímeros biodegradáveis e absorvíveis para fixação óssea maxilofacial.	47
Figura 22: Máquina injetora.	49
Figura 23: Camada congelada e frente do fluxo.	51
Figura 24: Ponto de injeção restrito (retangular).	56
Figura 25: Ponto de injeção restrito (circular).	57
Figura 26: Ponto de injeção em leque.	58
Figura 27: Ponto de injeção tipo flash.	58
Figura 28: Ponto de injeção capilar.	59
Figura 29: Ponto de injeção em aba.	60
Figura 30: A) Entrada ao lado da aba. B) Fluxos poliméricos após passar pelo ponto de injeção.	60
Figura 31: Ponto de injeção submarino (submerso).	61
Figura 32: Ponto de injeção submarino curva (unha de gato).	61
Figura 33: Ponto de injeção em anel.	62
Figura 34: Ponto de injeção em disco.	62
Figura 35: Esquerda: Geometria da placa de fixação. Direita: Vista isométrica da placa de fixação.	64

Figura 36: Cavidades e insertos do molde da máquina de moldagem por injeção.....	64
Figura 37: Geometria dos canais de alimentação do molde.	65
Figura 38: Inserto e geometria negativa dos canais e placas.	66
Figura 39: Inserto de resina usinado.....	67
Figura 40: Inserto de alumínio sendo usinado.....	68
Figura 41: Insertos e placa porta molde móvel.....	68
Figura 42: Esquerda: Polimento dos insertos. Direita: Inserto após o polimento.	69
Figura 43: Esquerda: Método tratamento térmico BU (Antes). Direita: Método tratamento térmico BU (Durante).....	71
Figura 44: Método tratamento térmico BS	72
Figura 45: Pontos de medição.	73
Figura 46: Medição do comprimento das placas.	73
Figura 47: Medição da largura das placas nos 3 pontos.	74
Figura 48: Medição da espessura das placas nos 3 pontos.	74
Figura 49: Fluxograma das caracterizações realizadas.....	76
Figura 50: Média dos comprimentos para diferentes condições de injeção.	77
Figura 51: Média das larguras no ponto 1 para diferentes condições de injeção	79
Figura 52: Média das larguras no ponto 2 para diferentes condições de injeção.	79
Figura 53: Média das larguras no ponto 3 para diferentes condições de injeção.	79
Figura 54: Média da espessura no ponto 1 para diferentes condições de injeção.	82
Figura 55: Média da espessura no ponto 2 para diferentes condições de injeção.	82
Figura 56: Média da espessura no ponto 3 para diferentes condições de injeção.	82
Figura 57: Termograma DSC representativo da amostra de PLLA moldada por injeção.....	85
Figura 58: Dados obtidos dos termogramas para placas com ponto de injeção no meio e placas com ponto de injeção na ponta, ...	86
Figura 59: Fotoelasticidade das placas injetadas no centro e na ponta nas 4 condições de injeção.....	89
Figura 60: Esquerda: Perfil de temperatura de frente de fluxo. Direita: Perfil de pressão de injeção.....	90
Figura 61: Fotoelasticidade das placas injetadas no centro e na ponta.	91
Figura 62: Gráfico Tensão X Deformação das placas injetadas em seu estado de referencia (STA).	92
Figura 63: Análise ANOVA-DOE das três propriedades mecânicas das placas.....	94
Figura 64: Teste post hoc de Tukey das três propriedades mecânicas das placas em seu estado de referência.	95
Figura 65: Espectro referente aos pellets secos. Em azul, grupamentos característicos do PLA, C–H, C=O, –CH ₃ e C–O, da esquerda para a direita.	96
Figura 66: Espectro referente à placa injetada no meio na condição IV (STA). Em azul, grupamentos característicos do PLA, C–H, C=O, –CH ₃ e C–O, da esquerda para a direita. Em vermelho, grupamentos que indicam degradação, O–H, C≡C e C–H aromático.....	97
Figura 67: Espectro referente à placa injetada na ponta na condição IV (STA). Em azul, grupamentos característicos do PLA, C–H, C=O, –CH ₃ e C–O, da esquerda para a direita. Em vermelho, grupamentos que indicam degradação, O–H, C≡C e C–H aromático.....	97
Figura 68: Placas em seus três estados térmico (STA/BU/BS).	99
Figura 69: Empenamentos nas placas após o tratamento térmico.	100
Figura 70: Média dos comprimentos para diferentes condições de injeção após tratamento térmico.....	101

Figura 71: Média das larguras no ponto 1 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	102
Figura 72: Média das larguras no ponto 2 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	103
Figura 73: Média das larguras no ponto 3 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	103
Figura 74: Análise estatística Anova-DOE e teste de Tukey da Largura no Ponto 1 das placas após BU.	105
Figura 75: Média da espessura no ponto 1 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	106
Figura 76: Média da espessura no ponto 2 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	106
Figura 77: Média da espessura no ponto 3 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.....	106
Figura 78: Dados obtidos dos termogramas para placas com ponto de injeção no meio e placas com ponto de injeção na ponta - BU	109
Figura 79: Análise estatística Anova-DOE e teste de Tukey da cristalinidade (%C) das placas após BU.	111
Figura 80: Comparativo das tensões fotoelásticas entre as placas tratadas e não tratadas.	113
Figura 81: Placas visualizadas por luz polarizada após tratamento térmico em todas condições de injeção.....	114
Figura 82: Gráfico Tensão X Deformação das placas após o tratamento térmico (BU).	115
Figura 83: Curvas DSC - CI-M-STA	127
Figura 84: Curvas DSC - CI-P-STA.....	127
Figura 85: Curvas DSC - CI-M-BU	128
Figura 86: Curvas DSC - CI-P-BU.....	128
Figura 87: Curvas DSC - CII-M-STA	128
Figura 88: Curvas DSC - CII-P-STA	129
Figura 89: Curvas DSC - CII-M-BU	129
Figura 90: Curvas DSC - CII-P-BU	129
Figura 91: Curvas DSC - CIII-M-STA.....	130
Figura 92: Curvas DSC - CIII-P-STA	130
Figura 93: Curvas DSC - CIII-M-BU.....	130
Figura 94: Curvas DSC - CIII-P-BU	131
Figura 95: Curvas DSC - CIV-M-STA.....	131
Figura 96: Curvas DSC - CIV-P-STA.....	131
Figura 97: Curvas DSC - CIV-M-BU.....	132
Figura 98: Curvas DSC - CIV-P-BU	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicação biomédica de biomateriais poliméricos	29
Tabela 2: Propriedades dos polímeros PLA, PGA e suas blends.	31
Tabela 3: Tempo de bioabsorção do PLLA, PLDLA e PGA.	33
Tabela 4: Variação de propriedades em função da composição do PLA.	34
Tabela 5: Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) em copolímeros de PLA.....	38
Tabela 6: Influência do grau de cristalinidade em propriedades de PLLA.	42
Tabela 7: Fresas de dois cortes helicoidais de uso geral.	66
Tabela 8: Parâmetros de corte	67
Tabela 9: Parâmetros das condições de injeção.....	70
Tabela 10: Parâmetros fixos utilizados no processamento.	70
Tabela 11: Diferença dimensional em relação ao comprimento do projeto.	78
Tabela 12: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 1.....	80
Tabela 13: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 2.....	80
Tabela 14: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 3.....	81
Tabela 15: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 1.....	83
Tabela 16: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 2.....	83
Tabela 17: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 3.....	84
Tabela 18: Comparação das propriedades térmicas entre as condições de injeção e os pontos de injeção.....	87
Tabela 19: Propriedades Mecânicas das Placas em seu Estado de Referência (STA).	94
Tabela 20: Diferença dimensional em relação ao comprimento do projeto.	101
Tabela 21: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 1 após o tratamento térmico.....	104
Tabela 22: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 2 após o tratamento térmico.....	104
Tabela 23: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 3 após o tratamento térmico.....	104
Tabela 24: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 1 após o tratamento térmico.....	107
Tabela 25: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 2 após o tratamento térmico.....	107
Tabela 26: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 3 após o tratamento térmico.....	108
Tabela 27: Comparação das propriedades térmicas entre as condições de injeção e os pontos de injeção após BU.....	110
Tabela 28: Propriedades Mecânicas das Placas após o tratamento térmico (BU).....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

ANOVA – Análise de Variância

ASTM – American Society for Testing and Materials

CAD – Computer Aided Design

CAM – Computer Aided Manufacturing

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DSC – calorímetro diferencial de varredura

E – Módulo de flexão

E' - Módulo de armazenamento

E'' - Módulo de perda

FDA – Food and Drug Administration

FTIR- Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier

ISO – International Organization for Standardization

M_n – Massa molar numérica média

M_p – Massa molar viscosimétrica média

M_w – Massa molar ponderal média

PDLA – poli (D-ácido láctico)

PDLLA – poli (D, L – ácido láctico)

PGA – poli (ácido glicólico)

PLA – poli (ácido láctico)

PLGA – poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico)

PLLA – poli (L-ácido láctico)

Tan δ – Tangente de perda

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_m – Entalpia de fusão

LISTA DE SÍMBOLOS

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

ε – Deformação

σ – Tensão de ruptura

%C – Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Justificativa	20
2. OBJETIVOS.....	24
2.1. Objetivo Geral.....	24
2.2. Objetivos Específicos.....	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. Traumatologia Craniofacial e Osteossíntese Maxilofacial	25
3.1.1. Biomateriais.....	28
3.1.2. Biomateriais poliméricos.....	28
3.1.3. Biomateriais poliméricos biodegradáveis/bioreabsorvíveis	29
3.1.4. Polímeros empregados em placas craniofaciais	31
3.1.5. Poli (Ácido láctico) (PLA)	32
3.1.5.1. Influência da estrutura molecular do PLA nas suas propriedades	37
3.1.5.2. Comportamento mecânico do PLA.....	42
3.2. Moldagem por injeção de dispositivos poliméricos bioreabsorvíveis	46
3.3. Parâmetros de injeção	51
3.4. Ponto de injeção e sua localização.....	54
3.5. Classificação dos Pontos de Injeção	55
3.5.1. Ponto de injeção restrito (retangular)	56
3.5.2. Ponto de injeção restrito (circular)	57
3.5.3. Ponto de injeção em leque	57
3.5.4. Ponto de injeção tipo flash.....	58
3.5.5. Ponto de injeção capilar.....	59
3.5.6. Ponto de injeção em aba	60
3.5.7. Ponto de injeção submarino.....	61
3.5.8. Ponto de injeção em anel e disco.....	62
4. METODOLOGIA	63
4.1. Materiais	63

4.2.	Métodos.....	63
4.2.1.	Projeto das placas craniofaciais	63
4.2.2.	Projeto do molde e canais de injeção.....	64
4.2.3.	Fabricação do molde.....	65
4.2.4.	Fabricação das placas	69
4.2.5.	Tratamentos Térmicos	70
4.3.	Caracterização.....	72
4.3.1.	Análise Dimensional.....	72
4.3.2.	Tensão Residual por Luz Polarizada	74
4.3.3.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	75
4.3.4.	Ensaio de flexão em single cantilever	75
4.3.5.	Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	75
4.3.6.	Análise estatística	76
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1.	Capítulo 1 – Placas Moldadas por Injeção (STA)	77
5.1.1.	Análise Dimensional.....	77
5.1.1.1.	Comprimento das placas	77
5.1.1.2.	Largura das placas.....	78
5.1.1.3.	Espessura das placas.....	81
5.1.2.	Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	84
5.1.3.	Tensão Residual por Luz Polarizada	89
5.1.4.	Ensaio de Flexão Single Cantiléver.....	92
5.1.5.	Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	95
5.2.	Conclusão Capítulo 1	98
5.3.	Capítulo 2 – Placas Tratadas Termicamente (BU/BS)	99
5.3.1.	Estabilidade Dimensional	99
5.3.2.	Análise Dimensional.....	100
5.3.2.1.	Comprimento das placas tratadas termicamente	100
5.3.2.2.	Largura das placas tratadas termicamente.....	102
5.3.2.3.	Espessura das placas tratadas termicamente	105
5.3.3.	Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)	108
5.3.4.	Tensão Residual por Luz Polarizada	112
5.3.5.	Ensaio de Flexão Single Cantiléver.....	114
5.4.	Conclusão Capítulo 2	116
6.	Conclusão final.....	117

7. Sugestão para trabalhos futuros.....	119
8. Referencial Teórico	120
9. APÊNDICE A – Curvas DSC	127

1. INTRODUÇÃO

Na traumatologia craniofacial, a forma mais comum para correção de fraturas ou assimetria nos ossos da face ou do crânio é a cirurgia de fixação. Esse procedimento consiste na fixação dos ossos fraturados por meio de implantes, como placas e parafusos, visando o reposicionamento e imobilização dos mesmos no lugar correto, proporcionando a osteossíntese e o restabelecimento da funcionalidade biomecânica da estrutura (SANTOS; MEUHER, 2013).

Esta técnica cirúrgica de fixação interna tem sido um grande sucesso pois proporciona uma maior estabilidade da região e um maior controle dimensional, se comparadas às técnicas de fixação externa, diminuindo o tempo de cicatrização e evitando cicatrizações erradas devido a angulação do osso regenerado, a formação de calo ósseo acentuado e o encurtamento do osso remodelado (AUGAT et al., 2018).

Os primeiros estudos com implantes de fixação datam do ano de 1899, onde era utilizado prata na fabricação das placas e aço galvanizado para os parafusos (STEINBACH, 1900). Com os avanços dos estudos na área, tornou-se padrão utilizar titânio puro (Ti) ou a liga de titânio Ti-6Al-4V (ASTM F136-13).

A função dessas placas cirúrgicas é de proporcionar estabilidade mecânica à fratura e auxiliar na imobilização da estrutura óssea, porém, devido à natureza metálica do titânio, as placas podem sofrer corrosão e/ou ocasionar efeitos de *stress shielding*, necessitando de uma segunda intervenção cirúrgica para a remoção da placa após a cicatrização inicial, aumentando o tempo total de cicatrização (LANDES et al., 2007).

Devido a esses problemas, implantes fabricados com polímeros bioreabsorvíveis, como a família dos poli (α -hidróxi ácidos), o poli (ácido láctico) (PLA), o poli (ácido glicólico) (PGA) e seus copolímeros, tem sido estudados e utilizados no lugar dos implantes metálicos. Esses materiais apresentam características vantajosas em relação as placas metálicas, como uma maior biocompatibilidade, bioreabsorção, transferência gradual da carga ao tecido ósseo e similaridade de suas propriedades mecânicas com o mesmo, como por exemplo o módulo elástico (E), sendo de aproximadamente 3 GPa para o PLA, de 1~20 GPa para os ossos e 112 GPa para a liga Ti-6Al-4V, eliminando o problema de *stress shielding*, eliminação controlada da placa de forma natural por vias metabólicas, permeabilidade eletromagnética permitindo o

acompanhamento da cicatrização óssea, e a eliminação da necessidade, risco e custo de uma potencial cirurgia de remoção do dispositivo metálico (PIETRZAK, 2009).

A definição da geometria do implante para aplicação cirúrgica depende da anatomia do local de aplicação e da patologia a ser tratada, conforme Figura 5. A resistência mecânica da placa e suas propriedades físicas, térmicas e químicas dependem não só do material utilizado na fabricação, como da forma de processamento, da estrutura e da geometria da peça (PIETRZAK, 1997).

Devido à complexa geometria da região craniofacial, a utilização de implantes de fixação, como placas e parafusos, requer que as placas sejam conformadas pelo cirurgião durante a cirurgia, com o objetivo de adaptar o implante às diferentes geometrias da superfície óssea de cada paciente (PIETRZAK, 1997). Devido à sua estrutura, o procedimento de conformação dos implantes poliméricos é realizado pelo aquecimento do material até uma temperatura superior à sua temperatura de transição vítrea (T_g), seguido da conformação mecânica na superfície óssea do paciente e finalizando com o resfriamento da placa, proporcionando a sua geometria final (PIETRZAK, 2009).

A fabricação no Brasil dos dispositivos bioreabsorvíveis, como placas e parafusos, ainda se encontra em uma posição inicial. Em maioria, esses produtos e sua tecnologia de fabricação são importados de países como EUA ou Alemanha, tornando-os mais caros e menos acessíveis (MELO, 2017), fazendo este estudo de suma importância no avanço da fabricação e utilização desta classe de dispositivos e materiais em nosso país devido a majoritária utilização destes materiais (PLA/PLGA) para esta finalidade.

1.1. JUSTIFICATIVA

Dentro os diferentes tipos de processamento de polímeros para a produção de implantes, como por exemplo moldagem por injeção, Fused Deposition Modeling (FDM) e Fused Filament Fabrication (FFF), ambas técnicas de fabricação por impressão 3D, a escolha de processamento dos implantes por moldagem por injeção é a mais indicada devido às altas demandas de mercado, produzindo mais peças em menos tempo e com uma alta replicabilidade.

Em um estudo realizado por MELO (2017) sobre a influência dos parâmetros de processo na injeção de corpos de prova em PLGA (Poli (L-ácido láctico-co-ácido glicólico)), variando temperatura (210 e 240 °C) e vazão de injeção (10 e 25 cm³/s), concluiu-se que a menor vazão de injeção resultou na fabricação de placas com uma estrutura heterogênea, a maior temperatura de injeção resultou em uma concentração de tensões próxima ao ponto de injeção enquanto a menor temperatura ao longo de toda a peça.

Seu trabalho seguinte, agora utilizando placas de fixação craniofaciais no lugar dos corpos de prova, sobre a influência dos parâmetros de processo na degradação de placas de PLGA, Melo (2017) utilizou uma vazão de injeção fixa de 10 cm³/s e as temperaturas de injeção 240 e 280 °C. Concluiu-se que ambas temperaturas de trabalho permitem produzir as placas de PLGA com propriedades mecânicas satisfatórias. A grande diferença entre elas se dá pela cristalinidade e orientação das cadeias, devido as diferentes taxas de resfriamento, o que interfere diretamente no tempo de degradação. Quanto mais cristalino, maior o tempo para a degradação. Essa diferença na cristalinidade proporciona a escolha da placa com a cinética de degradação mais adequada para a aplicação, mas ainda faltam dados ou estudos sobre as necessidades clínicas/cirúrgicas em termos de exigências mecânicas relativas à fixação dessas placas.

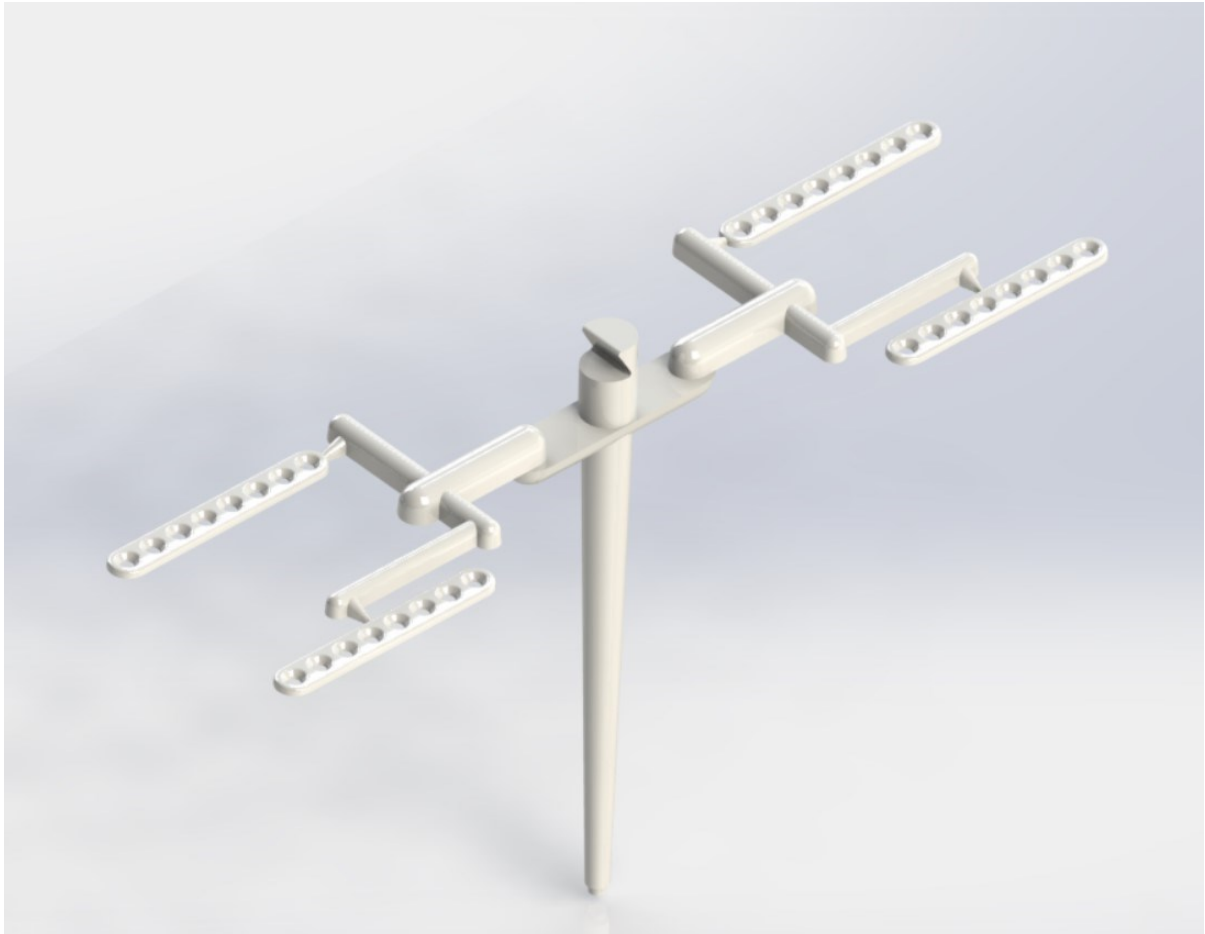
Procurando solucionar esse problema, NETO (2019) realizou um estudo de pesquisa sobre a influência dos parâmetros de processo de injeção para a mesma placa, injetada no mesmo molde, mas aproximando o estudo a condições reais de utilização que não foram abordadas na pesquisa anterior, realizando tratamentos térmicos nas placas, elevando-as a temperaturas superiores à sua T_g , e depois caracterizando-as mecânica, térmica e estruturalmente. Temperaturas de injeção de 232, 237 e 242 °C e vazões de injeção de 20, 25 e 30 cm³/s foram os parâmetros utilizados e analisados.

Após os tratamentos térmicos e as caracterizações térmicas, geométricas e mecânicas, realizadas por NETO (2019) observou-se que todas as placas apresentaram contração em seu comprimento e alterações estruturais devido a exposição das mesmas a temperaturas superiores à sua T_g , além da presença de tensões residuais e orientação e estiramento molecular ao longo das peças. A partir dessas informações, pode-se concluir que devido ao molde ter apenas um ponto de injeção e o mesmo estar localizado na extremidade (ponta) da placa, que possui uma grande diferença nas dimensões entre seu grande comprimento e suas pequenas largura e altura, a geometria do molde gera diferenças de pressão e densidade ao longo da placa durante a injeção e o resfriamento, ocasionando na orientação e estiramento das cadeias poliméricas, tornando este método de fabricação ineficiente para uso real. Foi sugerido alterações no ponto de injeção do molde com o objetivo de diminuir a orientação e estiramento das cadeias e, conseqüentemente, a retração da peça.

Outro parâmetro de injeção que poderia ser investigado para resolução do problema é a temperatura de molde. O aumento da temperatura do molde ajuda a aumentar a taxa de cristalização de produtos injetados em PLA e, conseqüentemente, aumentar algumas propriedades mecânicas, como tempo de degradação, alongação até a ruptura e módulo elástico. Em um estudo realizado por Tábi et al. (2022), em que uniu diferentes temperaturas de molde, diferentes agentes nucleantes e plastificantes com o intuito de aumentar a cristalinidade das amostras e diminuir o tempo de cristalização durante o ciclo de injeção, foi constatado apenas um aumento da cristalinidade das amostras, mas sem variações significativas nas propriedades mecânicas. Além disso, foi constatado que embora a cristalinidade do PLA moldado por injeção possa ser aumentada ainda mais por um posterior recozimento, o empenamento e a distorção inerentes das peças recozidas restringem a usabilidade desse método de pós-produção, evidenciando que, para esta pesquisa, a modificação da temperatura de molde e posterior recozimento não é o melhor caminho a ser seguido devido aos empenamentos e distorções.

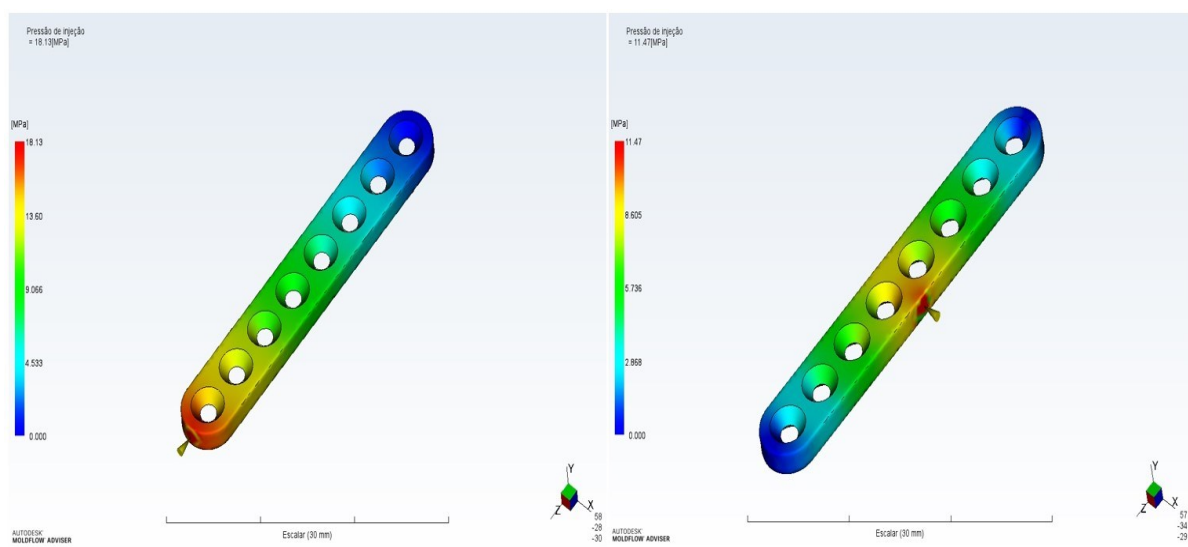
Análises preliminares computacionais no software Autodesk MoldFlow, simulando a injeção da placa com diferentes posicionamentos dos pontos de injeção, demonstram que essa mudança causa grandes alterações nos gradientes de pressão e temperatura ao longo da peça durante seu processamento, o que, teoricamente, diminuiria o estiramento e orientação das cadeias poliméricas, embasando e justificando a realização desta pesquisa, conforme podem ser conferidos na Figura 1, Figura 2 e Figura 3.

Figura 1: Canais de alimentação e posicionamento dos pontos de injeção.



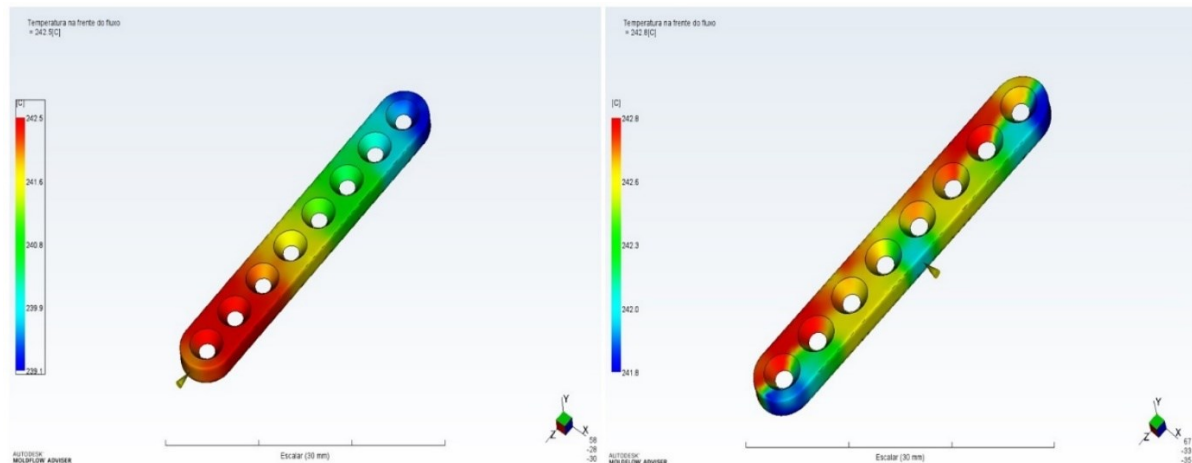
Fonte: O autor.

Figura 2: Comparativo do gradiente de pressão de injeção.



Fonte: O autor.

Figura 3: Comparativo do gradiente de temperatura na frente do fluxo.



Fonte: O autor.

Dentro deste contexto, dando continuidade aos estudos em moldagem por injeção de placas de fixação craniofacial de PLGA iniciados por MELO (2017) e NETO (2019), a presente pesquisa procura contribuir para a área de engenharia de materiais e biomedicina através da correção dos problemas previamente encontrados, relacionados aos parâmetros de injeção e posicionamento do ponto de injeção, e obtenção de implantes aptos para utilização clínica.

A realização desta pesquisa é de grande importância para o avanço tecnológico e científico brasileiro nesta área de pesquisa, uma vez que no Brasil existem poucas empresas que sintetizam polímeros biomédicos bioreabsorvíveis de alta qualidade e poucas que fabricam implantes bioreabsorvíveis, sendo necessário importar esses produtos e sua tecnologia de fabricação, tornando-os caros e pouco acessíveis.

O sucesso na fabricação dos implantes proporcionará um grande avanço para o desenvolvimento desses produtos em nosso país e os tornará mais baratos e acessíveis para uso em cirurgias craniofaciais.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Investigar a influência da localização do ponto de injeção e de parâmetros de processo no comportamento dimensional, mecânico e térmico de placas craniofaciais de PLA moldadas por injeção e pós tratadas termicamente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Investigar o projeto geométrico do molde analisando as diferentes posições de ponto de injeção por simulação computacional do processo de moldagem por injeção de PLA.

2) Investigar diferentes valores de velocidade de injeção e temperatura de injeção no processo de moldagem por injeção em duas geometrias de moldes com ponto de injeção em diferentes posições.

3) Estudar o comportamento dimensional, térmico e mecânico das placas craniofaciais fabricadas em diferentes parâmetros de processo e diferentes pontos de injeção.

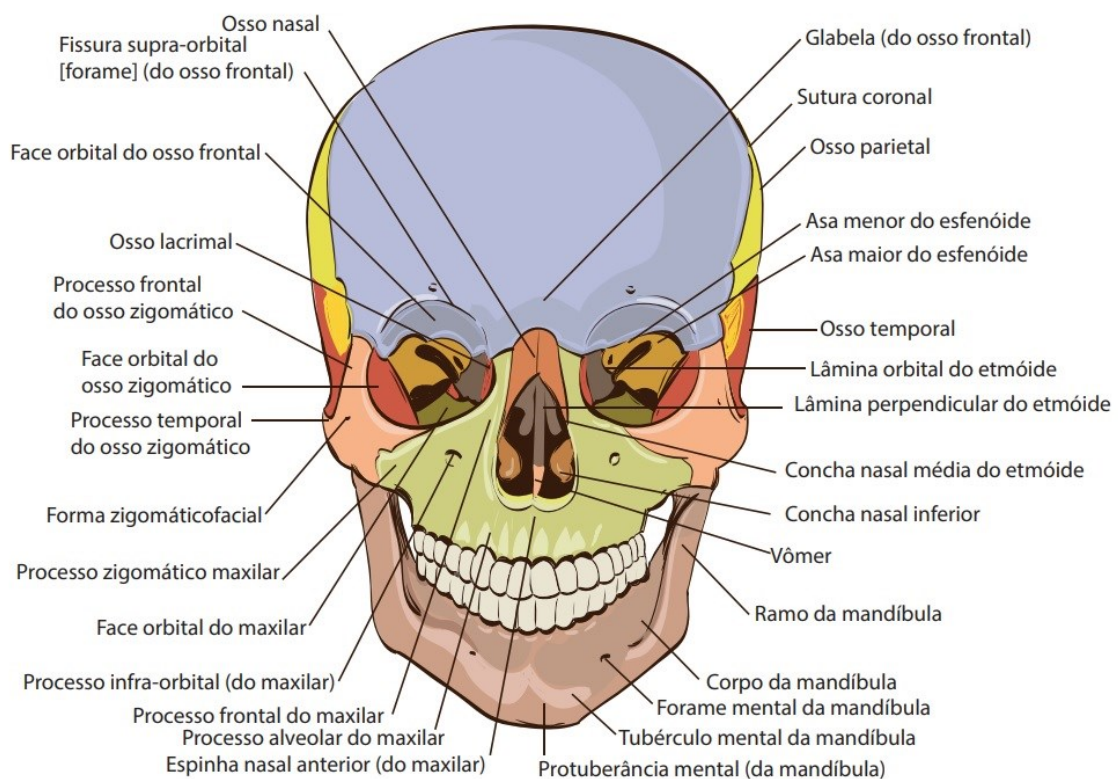
4) Avaliar a influência do pós processamento térmico no comportamento dimensional, térmico e mecânico das placas craniofaciais fabricadas com diferentes parâmetros de processo e diferentes pontos de injeção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRAUMATOLOGIA CRANIOFACIAL E OSTEOSSÍNTESE MAXILOFACIAL

Dentre os mais diversos motivos para fraturas faciais, se destacam as quedas ou acidentes, sejam eles esportivos, de trabalho, automobilístico, de bicicleta e de moto, assim como agressões por armas de fogo e atropelamentos. Dentre esses, o principal motivo dessas fraturas é observado nos acidentes com condutores de motocicletas. Os traumatismos gerados por esses eventos podem ocorrer em diversos locais da face (Figura 4), pois dependem do tipo, da direção e da forma do impacto (SANTOS; MEURER, 2013).

Figura 4: Ossos do crânio e da face.



Fonte: (SANTOS; MEURER, 2013)

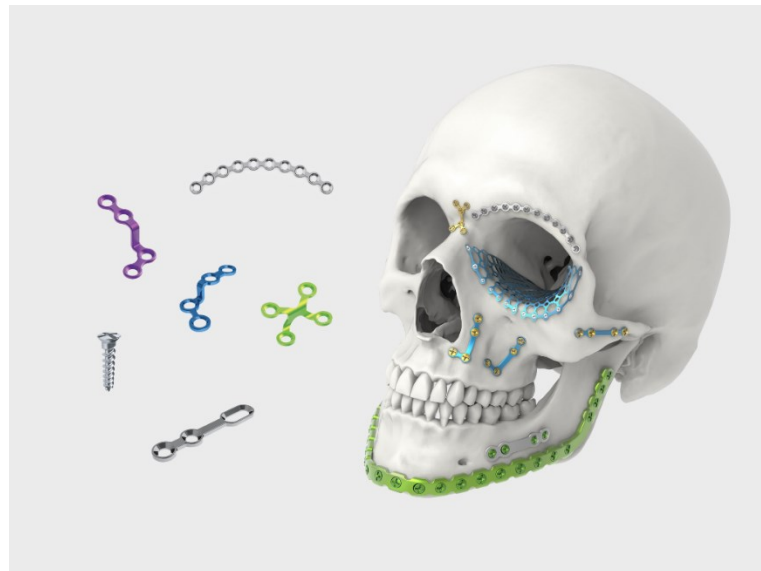
Quando ocorre uma fratura em algum osso facial, o objetivo do tratamento consiste em promover uma rápida reparação do tecido ósseo, restabelecer o contorno anatômico e a estética facial e devolver as funções nasal, ocular e mastigatória ao paciente. Para o sucesso do tratamento, utilizando-se da técnica de osteossíntese, quatro princípios básicos devem ser seguidos (SANTOS; MEURER, 2013):

1. Redução da fratura: reposicionamento dos fragmentos ósseos na sua posição anatômica.
2. Fixação e contenção dos segmentos: para que ocorra a reparação óssea.
3. Imobilização dos segmentos: importante para manter a melhor condição fisiológica para a regeneração óssea.
4. Restabelecimento da oclusão dentária original: que serve como guia para o reposicionamento anatômico do arcabouço ósseo.

A osteossíntese é uma intervenção cirúrgica realizada nas extremidades de um osso fraturado, visando sua união e fixação. O procedimento de osteossíntese maxilofacial é realizado no tratamento e reabilitação de pacientes que sofreram fraturas ósseas na região maxilar, facial e do crânio (LANDES; BALLON; ROTH, 2006).

A fixação e imobilização dos segmentos ósseos é realizada através de implantes, no caso da osteossíntese maxilofacial, na forma de placas e parafusos (KANNO et al., 2018), conforme por ser observado na Figura 5.

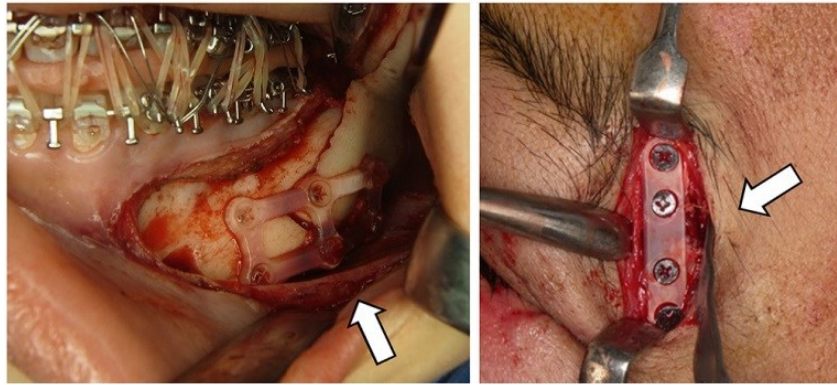
Figura 5: Implantes e locais de fixação maxilofaciais.



Fonte: (JEIL MEDICAL, 2021)

Cirurgias ortognáticas, procedimento para correção de alterações de crescimento anômalo dos maxilares, e cirurgias para correção cefalométrica (estrutura do crânio e da face) de desproporções da face e dos dentes, assim como má oclusão (problemas de encaixe e relação maxila e mandíbula) (Figura 6), utilizam-se da técnica de osteossíntese para resolução desses problemas (LANDES; BALLON; ROTH, 2006).

Figura 6: Osteossíntese tridimensional de placa bioreabsorvível em cirurgia ortognáticas e fratura zigomático-maxilar complexa.



Fonte: (KANNO et al, 2018)

Devido as cirurgias de osteossíntese demandarem de uma fixação estável para uma recuperação e cicatrização óssea sem intercorrências, placas e parafusos metálicos tem sido usado ao longo dos anos obtendo resultados clínicos estáveis e de sucesso (MAZZONETTO, 2004). Inicialmente esses implantes eram fabricados em prata e aço galvanizado (STEINBACH, 1900), mas atualmente o material metálico mais utilizado para esta finalidade é o titânio e suas ligas, pois apresenta propriedades mecânicas satisfatórias, como resistência mecânica e estabilidade dimensional, assim como biocompatibilidade, fácil manuseio, bom contraste em tomografia computadorizada e compatibilidade com radiografias e ressonância magnética (KANNO et al., 2018).

Apesar do seu excelente desempenho, resultados de sucesso e das propriedades e características compatíveis com a função de utilização das placas, o uso do titânio apresenta alguns dos mesmos problemas ocasionados por implantes metálicos em geral, apresentando certas desvantagens, como a liberação de íons metálicos, acúmulo em alguns órgãos e a continuação de estímulos mecânicos (MAZZONETTO, 2004).

Paralelamente a esses, problemas como *stress shielding* e consequente enfraquecimento ósseo local devido à alta rigidez dos implantes, reações do tecido, interferência com radioterapia e a necessidade potencial de cirurgia de remoção secundária por motivos como palpabilidade, afrouxamento, dor, infecção e deiscência, com o risco concomitante de complicações da cirurgia de remoção, motivaram desenvolvimento de implantes com materiais alternativos (PIETRZAK, 2003; KANNO et al., 2018).

3.1.1. Biomateriais

Muitas são as definições do que é um biomaterial, dentre elas podemos citar Hench e Erthridge “um biomaterial é usado para fazer dispositivos para substituir uma parte ou função do corpo de uma maneira segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável (HENCH; ERTHRIDGE, 1982), Black “um material viável usado em um dispositivo médico, destinado a interagir com sistemas biológicos” (BLACK, 1992) e Williams, "qualquer substância (exceto drogas) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que pode ser usada por qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (WILLIAMS, 1987). Dentre essas e muitas outras, pode-se concluir que biomateriais é todo aquele material ou dispositivo, de origem natural ou sintética, compatível com a biologia humana, utilizado para auxiliar na recuperação ou funcionamento de alguma parte ou sistema do corpo humano.

Suas aplicações em tratamentos são as mais variadas, e incluem itens como suturas, agulhas, cateteres, placas, obturações dentárias, etc, e são cada vez mais utilizados na medicina atual (PARK; BRONZINO, 2002). Os implantes produzidos na forma de placas fixadoras, foco deste trabalho, são atualmente produzidas utilizando biomateriais metálicos e poliméricos.

3.1.2. Biomateriais poliméricos

Materiais poliméricos sintéticos têm sido amplamente e cada vez mais utilizados em dispositivos médicos como substituintes de metal e cerâmica. Suas principais vantagens em relação aos materiais metálicos ou cerâmicos são facilidade de fabricação, podendo ser processados das mais diversas formas e formatos, custo razoável e possibilidade de customização de suas propriedades físicas e mecânicas através do seu processamento. As propriedades requeridas de biomateriais poliméricos são semelhantes a outros biomateriais, ou seja, biocompatibilidade, esterilizabilidade, propriedades mecânicas e físicas adequadas e capacidade de fabricação (LEE, 1989).

O critério geral para selecionar um polímero para uso como biomaterial é adequar as propriedades mecânicas e o tempo de degradação às necessidades da aplicação. O polímero ideal para uma aplicação apresenta as seguintes propriedades:

- Não provoca uma resposta inflamatória/tóxica desproporcional ao seu efeito benéfico;
- É metabolizado no corpo após cumprir seu propósito sem deixar vestígios;
- É facilmente processado na "forma final do produto";
- Tem prazo de validade aceitável;
- É facilmente esterilizado.

As propriedades mecânicas combinam com a aplicação de modo que a resistência suficiente permanece até que o tecido adjacente tenha cicatrizado (MIDDLETON et al., 2000).

Apesar da existência de centenas de polímeros e de que muitos deles possam ser utilizados como biomateriais, apenas alguns são principalmente utilizados na fabricação de dispositivos médicos, de descartáveis a implantes de longo prazo, como os apresentados na Tabela 1 **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 1: Aplicação biomédica de biomateriais poliméricos

Polímeros Sintéticos	Aplicações
Policloreto de vinila (PVC)	Bolsa de sangue e solução, embalagem cirúrgica, conjuntos IV, dispositivos de diálise, frascos de cateter, conectores e cânulas
Polietileno (PE)	Frasco farmacêutico, malha tipo TNT, cateter, bolsa, recipiente flexível e implantes ortopédicos
Polipropileno (PP)	Seringas descartáveis, membrana oxigenadora de sangue, sutura, malha tipo TNT e enxertos vasculares artificiais
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Bomba de sangue e reservatórios, membrana para dialisador de sangue, lente ocular implantável e cimento ósseo
Poliestireno (PS)	Frascos de cultura de tecidos, garrafas rotativas e utensílios para filtro
Polietilenotereftalato (PET)	Sutura implantável, malha, enxertos vasculares artificiais e válvula cardíaca
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Cateter e enxertos vasculares artificiais
Poliuretano (PU)	Filme, tubulação e componentes
Poliamida (Náilon)	Filme de embalagem, cateteres, suturas e peças de molde

Fonte: (PARK; BRONZINO, 2002)

3.1.3. Biomateriais poliméricos biodegradáveis/bioreabsorvíveis

Biodegradação é um termo associado a materiais passíveis de serem decompostos pela natureza por meio de mecanismos hidrolíticos sem a ajuda de enzimas e/ou mecanismo enzimático. Outros termos como absorvível e reabsorvível também são usualmente encontrados na literatura para indicar biodegradação.

Vert et al. (1992) propôs uma classificação de acordo com a maneira em que ocorre a degradação dos polímeros:

- Biodegradável: polímero e/ou dispositivo que degrada ocasionando uma dispersão *in-vivo*, porém, sem que ocorra eliminação de seus produtos e sub-produtos pelo organismo.
- Bioabsorvível: polímero e/ou dispositivo que se dissolve em fluidos orgânicos sem diminuição da massa molecular.
- Biorreabsorvível: polímero e/ou dispositivo que degrada pela redução de tamanho das moléculas, sendo essas metabolizadas pelo organismo e ocorrendo a eliminação total do material e seus subprodutos.

Entretanto, o termo bioabsorvível tem sido utilizado para designar estes materiais de maneira geral, enquanto o termo bioreabsorvível é utilizado para enfatizar os materiais que são antes degradados de alguma forma para então serem metabolizadas pelo organismo.

Devido ao avanço no estudo de materiais utilizados em engenharia biomédica, o interesse em biomateriais poliméricos biodegradáveis aumentou drasticamente ao longo da última década. Isso está relacionado ao fato de essa classe de biomateriais apresentar duas vantagens principais que os biomateriais não biodegradáveis não possuem.

A primeira vantagem são que eles não provocam reações de corpo estranho crônicas permanentes, pois são gradualmente absorvidos pelo corpo humano e não deixam vestígios permanentes de resíduos nos locais de implantação. A segunda vantagem é que esses materiais são capazes de regenerar tecidos por meio da interação de sua biodegradação com células imunológicas como macrófagos. Devido a essas vantagens, implantes cirúrgicos fabricados com polímeros bioreabsorvíveis podem ser utilizados no tratamento de fraturas ósseas faciais, além de outras aplicações (KHANG et al., 1997).

Vários são os polímeros que se encaixam nessa classificação e já foram amplamente testados em uma grande gama de aplicações médicas, como a poli (dioxanona), poli (carbonato de trimetileno) e poli (carbonato), mas o que mais se destacam devido a sua boa biocompatibilidade, biodegradabilidade controlável, processabilidade relativamente boa e customização das propriedades através da composição das blendas e formas de

processamento, são os polilactídeos (PLA), poliglicólidos (PGA), poli (glicolídeo-co-lactídeos) (PLGA) (KHANG et al., 1997).

Embora esses biomateriais poliméricos biodegradáveis originados de poliésteres alifáticos lineares sejam os mais comercialmente significativos, novos polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos estendem esse domínio, incluindo os poli (ortoésteres), polianidridos, polissacarídeos, poli (éster-amidas), poliarilatos à base de tirosina ou poliminocarbonatos ou policarbonatos, poli (D, L lactide-uretano), poli (β -hidroxibutirato), (ϵ -caprolactona), poli [bis (carboxilatofenoxi) fosfazeno], poli (aminoácidos), pseudo-poli (aminoácidos) e copolímeros derivados de aminoácidos e não aminoácidos (PARK; BRONZINO, 2002).

3.1.4. Polímeros empregados em placas craniofaciais

Dentre os polímeros sintéticos bioabsorvíveis, os poliésteres pertencentes ao grupo dos poli α -hidroxiácidos como o poli (ácido láctico) (PLA), o poli (ácido glicólico) (PGA) e suas blendas são os polímeros mais utilizados na fabricação de implantes craniofaciais devido à características como: comportamento termoplástico, excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade e a possibilidade de adaptação de propriedades mecânicas e químicas durante a síntese de seus isômeros ópticos (PLLA e PDLA) e blendas conforme mostrado na Tabela 2. Para a aplicação em implantes craniofaciais, busca-se polímeros com tempo de reabsorção entre 4 e 6 meses, dependendo do local de aplicação e idade do paciente. (MIDDLETON et al., 2000).

Tabela 2: Propriedades dos polímeros PLA, PGA e suas blendas.

Polímero	T _m (°C)	T _g (°C)	E (GPa)	Alongamento (%)	Tempo de degradação (Reabsorção)(meses)
PGA	225-230	35 - 40	7	15-20	6 - 12
PLLA	175-178	60 - 65	2,7	5 - 10	36 - 60
PDLLA	Amorfo	55 - 60	1,9	3 - 10	12 - 16
PDLGA 85/15	Amorfo	50 - 55	2	3 - 10	5 - 6
PDLGA 75/25	Amorfo	50 - 55	2	3 - 10	4 - 5
PDLGA 65/35	Amorfo	45 - 50	2	3 - 10	3 - 4
PDLGA 50/50	Amorfo	45 - 50	2	3 - 10	1 - 2
Osso	-	-	1 - 20	-	-
Aço	-	-	210	-	-

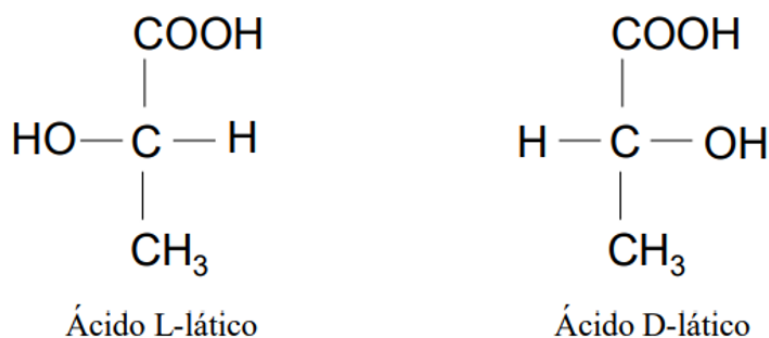
Fonte: (MIDDLETON et al., 2000)

3.1.5. Poli (Ácido láctico) (PLA)

O ácido láctico é um composto orgânico que participa de vários processos bioquímicos orgânicos. No organismo humano, é resultado da metabolização celular da glicose, responsável pela produção energética do corpo. O ácido láctico, quando acumulado no organismo após exercícios físicos, é responsável por dores musculares e câimbras (ABCMED, 2016).

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero proveniente do ácido láctico e ocorre na forma de dois isômeros óticos, L- e D-, de acordo com o posicionamento do seu grupo lateral metila (CH_3), sendo a configuração do PLLA/PDLA de ocorrência natural e a do PDLLA de forma sintética (MIDDLETON et al., 2000). Este polímero é sintetizado a partir do monômero do ácido láctico (ácido 2-hidroxi-propanóico), o qual é opticamente ativo e apresenta duas formas isoméricas: ácido L-lático (levogiro) e ácido D-lático (dextrogiro), respectivamente PLLA e PDLA, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7: Formas isométricas do PLLA e PDLA



Fonte: RIBEIRO, 2006

Com estrutura molecular orientada, o homopolímero de PLLA apresenta até 37% de cristalinidade e resistência à degradação hidrolítica muito superior ao PDLLA (PIETRZAK et al., 1997), fato ocasionado pelo impedimento na organização das cadeias e formação de cristais poliméricos devido a presença do isômero D-, gerando uma estrutura amorfa ao polímero (AURAS et al., 2004).

Devido a forma amorfa que este copolímero se apresenta, ele possui uma maior taxa de degradação sem geração de fragmentos cristalinos, em outras palavras, ele é absorvido em menor tempo pelo organismo quando comparado ao PLLA, que apresenta uma maior

cristalinidade, sendo essa uma das vantagens do uso do PLDLA quanto ao tempo de absorção do organismo. O tempo de absorção destes polímeros é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Tempo de bioabsorção do PLLA, PLDLA e PGA.

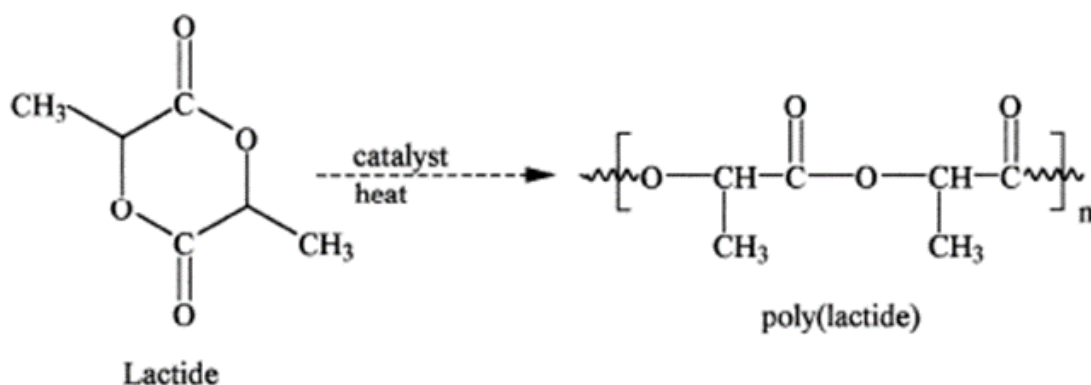
Polímero	PLLA	PLDLA	PGA
Tempo de degradação até a completa bioabsorção (meses)	> 24	12~16	6~12

Fonte: (RIBEIRO, 2006)

Devido as propriedades e características geradas pela orientação molecular, as aplicações iniciais do PDLLA como polímero amorfo consistiam em sistemas de liberação controlada de medicamento (*drug delivery*) onde a dispersão homogênea do fármaco em uma matriz polimérica monofásica é relevante (ENGELBERG et al., 1991). Paralelamente, o uso do PLLA como polímero semicristalino era realizado em aplicações ortopédicas e como material de sutura, onde eram necessárias e requisitadas propriedades mecânicas superiores (ENGELBERG et al., 1991). Atualmente estes polímeros são encontrados em diversos produtos comerciais de fixação óssea (MUKHERJEE et al., 2011; KIM et al., 2017).

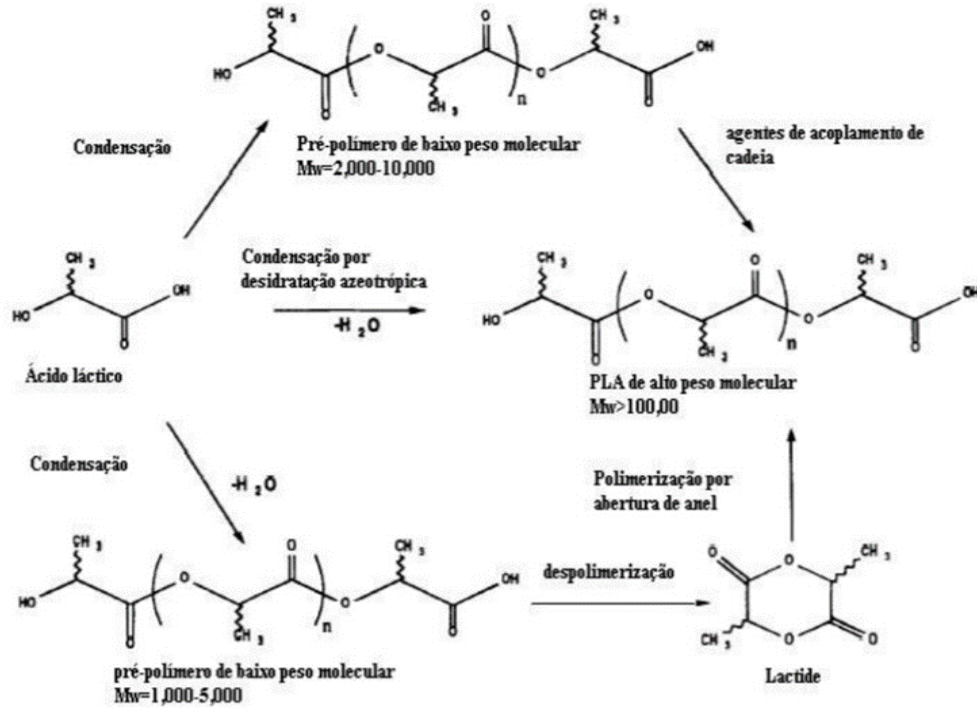
Para a síntese do PLA existem dois métodos, sendo a forma menos usual a policondensação direta de ácido láctico, e a utilizada a polimerização por abertura do anel láctico, que é o dímero cíclico do ácido láctico, conhecido como lactídeo (LUNT, 1998), podendo ser observado na Figura 8 e Figura 9.

Figura 8: Reação de abertura de anel e estrutura do PLA.



Fonte: (MIDDLETON et al., 2000).

Figura 9: Rotas de obtenção do PLLA.



Fonte: (LUNT, 1998)

A síntese utilizando o lactídeo tem a capacidade de produzir PLA com peso molecular controlado, podendo atingir diversos graus de polimerização e consequente propriedades mecânicas e térmicas distintas, conforme mostrado na Tabela 4 (LASPRILLA et al., 2012). A produção do dímero cíclico (lactídeo) apresenta o potencial para ajustar a arquitetura molecular no produto final. Ao controlar o tempo de residência e as temperaturas em combinação com o tipo e a concentração do catalisador, é possível controlar a proporção, o sequenciamento das unidades de ácido D- e L-láctico e a taticidade dos grupos metila, produzindo um PDLLA de maneira controlada (LASPRILLA et al., 2012; LUNT, 1998).

Tabela 4: Variação de propriedades em função da composição do PLA.

Polímero	Peso Molecular médio em peso (M_w)	Resistência à tração (MPa)	E (MPa)	Def. até ruptura (%)	T_g	T_m	Cristalinidade (%)
L-PLA	50000	28	1200	6,0	54	170	30
L-PLA	100000	50	2700	3,3	58	159	15
L-PLA	300000	48	3000	2,0	59	178	29
D,L-PLA	107000	29	1900	6,0	51	-	-
D,L-PLA	550000	35	2400	5,0	53	-	-

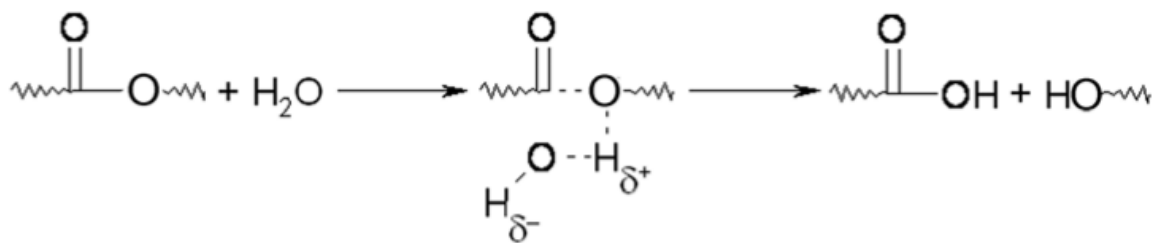
Fonte: (ENGELBERG et al., 1991).

Vale também ressaltar a versatilidade do processo de síntese deste polímero, sendo possível polimerizar o PLA por abertura de anel no estado fundido, em solução ou em massa por meio de polimerização catiônica, aniônica ou outros mecanismos coordenados de inserção dependendo do catalizador (LASPRILLA et al., 2012).

Fazendo o caminho inverso da síntese, a degradação por hidrólise do PLA produz ácido láctico, um subproduto natural do metabolismo anaeróbico no corpo humano, sendo este incorporado no ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) para ser finalmente excretado pelo corpo como dióxido de carbono e água (JAHNO, 2005).

Em contato com aos fluidos aquosos do corpo humano, a degradação do PLA se inicia através da hidratação. Com a presença das moléculas de água, a sequência da degradação ocorre através da hidrólise das ligações ésteres, originando produtos na forma de oligômeros (ou monômeros) solúveis e não tóxicos, conforme pode ser observado na Figura 10

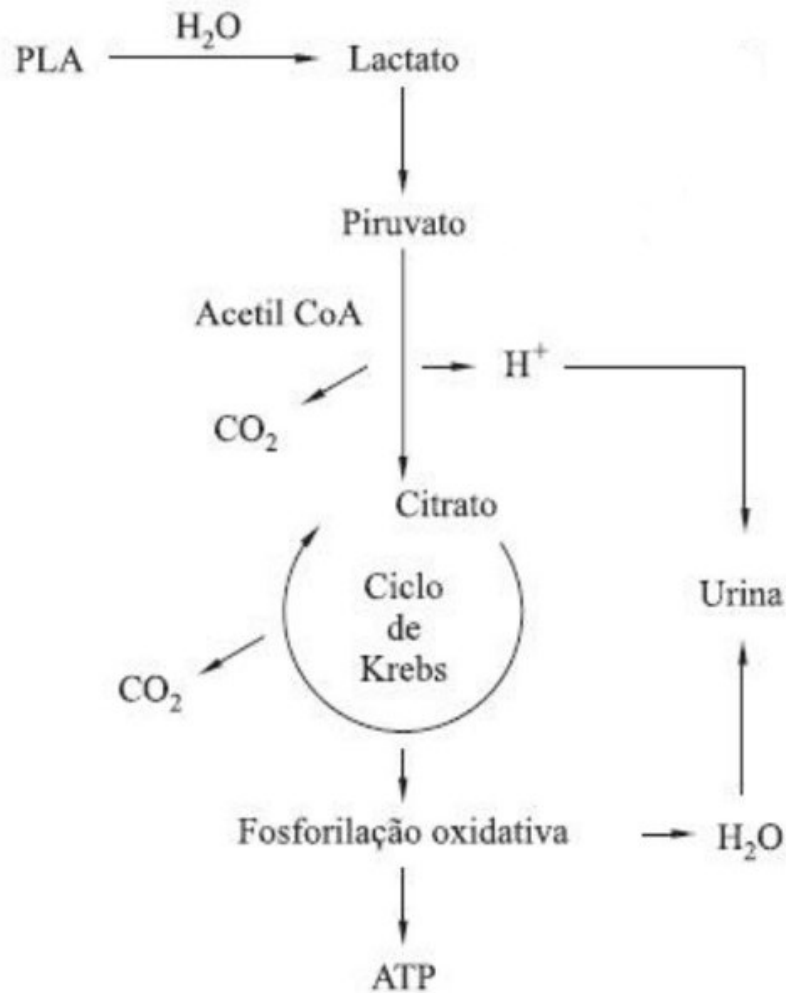
Figura 10: Hidrólise dos poliésteres.



Fonte: EGLIN; ALINI (2008)

A degradação prossegue por um processo biologicamente ativo (por enzimas) ou pela clivagem hidrolítica passiva. Após degradado, a reabsorção do PLA ocorre com a oxidação do ácido láctico e sua conversão em ácido pirúvico. Com a presença da acetil coenzima A, ocorre a liberação de CO_2 e, conseqüentemente, a decomposição em citrato. O citrato é, então, incorporado ao Ciclo de Krebs, resultando em CO_2 e H_2O , tendo sua eliminação sendo realizada através da urina e da respiração, encerrando o ciclo de reabsorção do PLA (ALI et al., 1993). A sequência de biorreabsorção do PLA é mostrada na Figura 11.

Figura 11: Caminho de biorreabsorção do PLA.

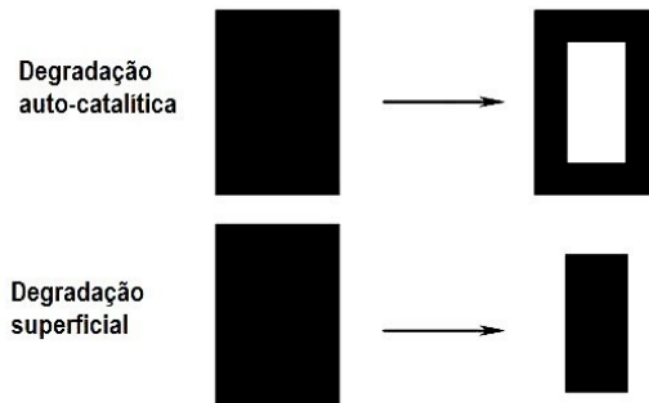


Fonte: BARBANTI et al., 2005

Iniciada a o processo de hidrólise do PLA, são gerados terminais ácidos que, quando próximos à superfície do dispositivo, são facilmente difundidos para o organismo. Essa fase de degradação, pode ser acelerada pelo efeito autocatalítico, onde o próprio PLA atua como catalizador acelerando o processo de degradação (GLARNER; GOGOLEWSKI, 2007).

Na parte interna e longe da superfície a difusão destes produtos é dificultada gerando uma diminuição do pH devido ao acúmulo de grupos ácidos, contribuindo para a aceleração do processo. Logo, fica evidente que a geometria do dispositivo influencia na taxa e modo de degradação do material que o constitui. Um exemplo da diferença entre a degradação autocatalítica e a degradação superficial pode ser visto na Figura 12.

Figura 12: Degradação autocatalítica e degradação superficial.



Fonte: EGLIN; ALINI (2008)

Outro cuidado no que se refere a degradação de dispositivos bioreabsorvíveis, deve ser a forma de esterilização dos dispositivos. Esse processo, dependendo da forma como é realizado, pode influenciar nas propriedades mecânicas e no comportamento *in-vivo* do PLA. A forma mais comum de esterilização hospitalar é pela técnica à vapor que utiliza um alto teor de humidade e temperaturas acima de 100°C, que ultrapassam drasticamente a temperatura de transição vítrea (T_g) do PLA (58°C). Nela, o calor gerado na esterilização é transferido para o meio em que está contido o implante, atingindo a temperatura necessária para destruição de todas as formas vivas microbianas (ASSUMPÇÃO, 1973). Com esse aquecimento proveniente do vapor e a umidade do mesmo, podem ocorrer degradações no material e deformações no produto (WUISMAN; SMIT, 2006).

3.1.5.1. Influência da estrutura molecular do PLA nas suas propriedades

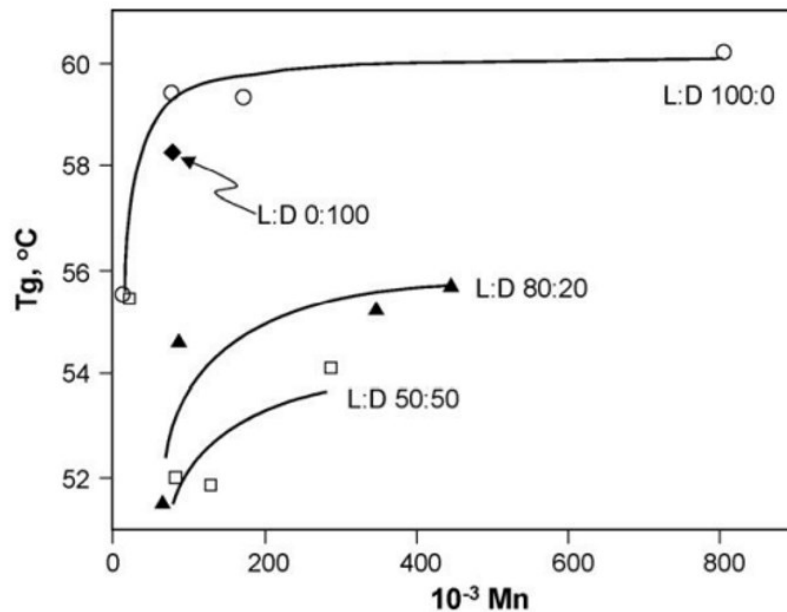
A estrutura e propriedades dos polímeros são afetadas significativamente pela geometria e distribuição dos monômeros nas cadeias poliméricas. Conforme demonstrado na Figura 7, devido a presença de um carbono quiral, o PLA possui dois estereoisômeros, o ácido L-lático (levogiro) e o ácido D-lático (dextrogiro). Quando a cadeia polimérica do PLA ou qualquer outro polímero é formada por mais de um tipo de unidade monomérica, esse polímero pode ser classificado como um copolímero. Devido as diferentes configurações, o PLA pode se apresentar em 2 tipos de polímeros e 2 tipos de copolímeros, sendo eles:

- PLLA: poli (ácido L-lático) contendo apenas o isômero L;
- PDLA: poli (ácido D-lático) contendo apenas o isômero D;
- PDLLA: o copolímero poli (ácido D,L-lático) contendo os isômeros L e D misturados;

- P(L/D,L)LA: copolímero poli (ácido L-lático-co-ácido(D,L)-lático) contendo blocos de isômeros L e D misturados e blocos apenas de isômeros L.

A Figura 13 e a Tabela 5 ilustram a diferença que as diferentes proporções destes isômeros causam em apenas duas de suas propriedades, como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão.

Figura 13: Influência da proporção isomérica na temperatura de transição vítrea do PLA.



Fonte: (NASER et al., 2021)

Tabela 5: Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) em copolímeros de PLA

Proporção (L/D,L)	T_g (°C)	T_m (°C)
100/00	63	178
95/05	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Fonte: (BIGG, 2004)

A organização espacial das cadeias também influencia nas propriedades dos polímeros. Estudos realizados por AOU e HSU (2007) mostraram a forte influência da configuração das cadeias nas propriedades térmicas e mecânicas de PLA amorfos.

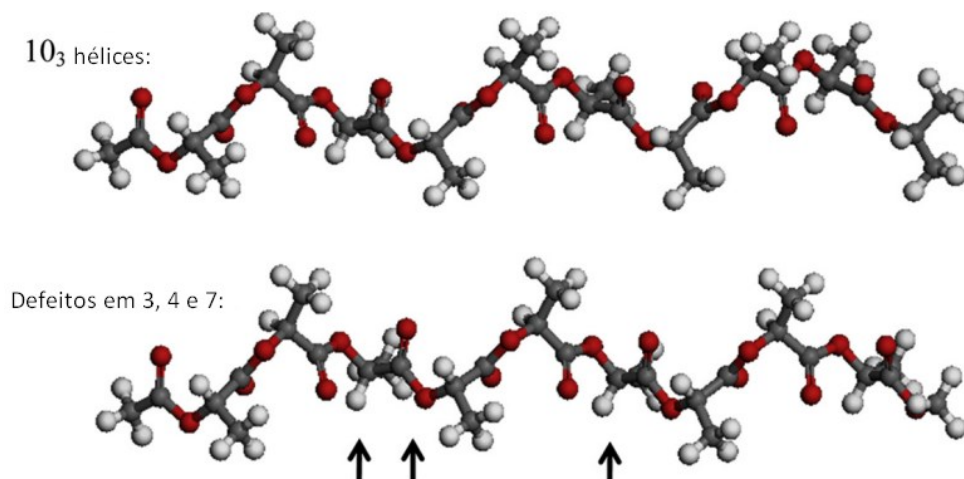
O processo de envelhecimento do material, sendo diretamente afetado pela entalpia e cinética de relaxação, são significativamente modificados de acordo com a configuração, conformação e presença de defeitos nas cadeias do PLA.

Como muitos polímeros semicristalinos, o PLA é polimórfico com quatro formas cristalinas possíveis: α , β , γ , ϵ (também chamado de estereocomplexo) e uma forma cristalina desordenada α' . Entre todas as formas de cristal de PLA mencionadas acima, o α - e o α' -formas são as mais significativas do ponto de vista prático. Eles se desenvolvem durante o processamento de fusão do PLA, como na moldagem por injeção, e também durante o recozimento. Ambas as formas α e α' têm uma célula unitária ortorrômbica, mas a forma α' tem uma forma de empacotamento menos ordenada e densidade mais baixa em comparação com a forma α mais ordenada. Essas duas principais fases cristalinas, α e α' , se diferenciam apenas por uma leve distorção em algumas de suas moléculas (LIN et al., 2010)

Essa variação estrutural é muito sutil, mas induz alterações significativas nas propriedades do material. Por exemplo, os parâmetros da célula unitária das fases cristalinas são praticamente idênticos, no entanto, o calor de fusão de equilíbrio para as fases α e α' são 90 e 60 J/g, respectivamente (KALISH et al., 2011).

A Figura 14 mostra a conformação mais comum das cadeias do PLA (da célula unitária α), em hélices do tipo 10_3 , ou seja, com 10 Å de comprimento a cada 3 unidades monoméricas e outra cadeia contendo 70% de células α 30% de celular α' , em que apresentam uma distorção nas moléculas 3, 4 e 7 das cadeias (KALISH et al., 2011).

Figura 14: Modelos moleculares de uma hélice 10_3 e uma cadeia PLA contendo 30% de defeitos.



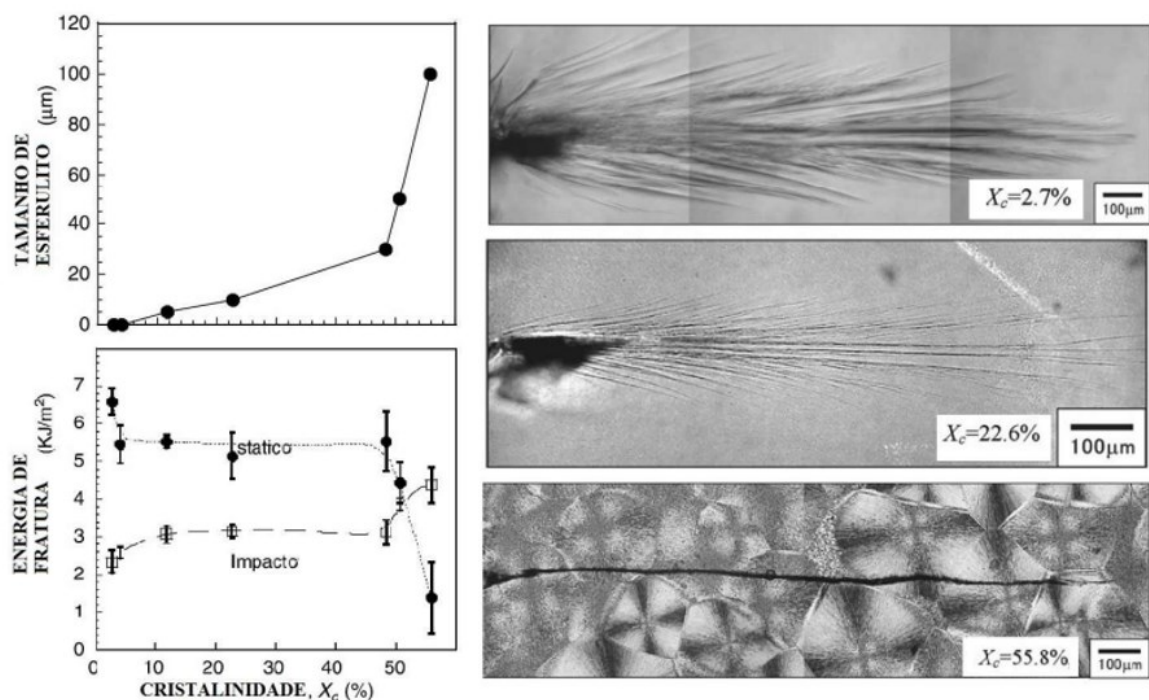
Fonte: (KALISH et al, 2011)

Por fim, a relação em termos de organização, posicionamento e interação entre as cadeias também influencia nas propriedades dos polímeros. Elementos estruturais como as lamelas, os cristalitos, os sistemas cristalinos e o grau de cristalinidade, que muitas vezes são influenciados pelas condições do processo de moldagem, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas poliméricas.

O grau de cristalinidade, que é a quantidade de cadeias organizadas (lamelas e cristalitos) presentes na estrutura polimérica do material, sofre influência de diversos fatores, principalmente da taxa de resfriamento durante o processamento, sendo determinante nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do material. Quanto maior a cristalinidade, mais próximas as cadeias estão umas às outras e, conseqüentemente, maior a densidade de ligações secundárias entre essas cadeias, levando a uma maior rigidez.

A interrelação entre o grau de cristalinidade, energia de fratura em flexão, modo de propagação de trincas e tamanho de esferulitos em amostras de PLA foi analisada por Park et al. (2006) e pode ser verificada na Figura 15.

Figura 15: Grau de cristalinidade, energia de fratura em flexão, modo de propagação de trincas e tamanho de esferulitos para PLA.



Fonte: (PARK et al, 2006)

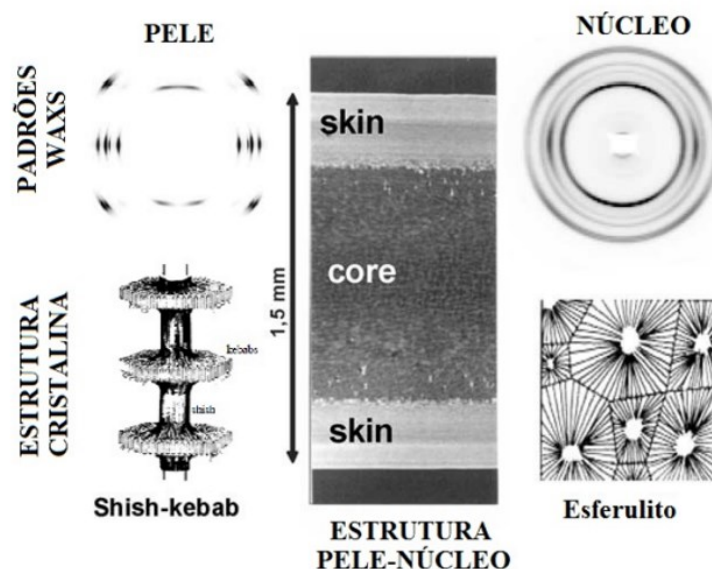
Dependendo do processo de moldagem da peça, níveis mais complexos de estruturas podem ser desenvolvidos.

Um polímero semicristalino que passou pelo processo de moldagem por injeção pode apresentar uma estrutura heterogênea e anisotrópica, desenvolvida pelas restrições impostas pelo ambiente termomecânico aplicado ao polímero durante o processamento.

Na pele (parte mais externa) as moléculas são afetadas pela tensão de cisalhamento proveniente da injeção e um rápido resfriamento devido ao contato com as paredes do molde, ocasionando em uma alta orientação das cadeias moleculares na direção do fluxo. Essas regiões possuem estruturas cristalinas do tipo *shish-kebab* com cadeias altamente orientadas formando feixes centrais (*shishes*) nos quais crescem epitaxialmente lamelas radiais (*kebabs*). Já o núcleo é composto por estruturas esferulíticas devido à maior distância das paredes do molde, o que resulta em um baixo nível de cisalhamento e um resfriamento mais lento. A relação entre volume e núcleo também afeta significativamente o comportamento mecânico de peças injetadas (VIANA, 2005).

Por microscopia óptica é possível observar essas duas regiões denominadas pele e núcleo. Essas regiões e os padrões de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (WAXS) utilizados para caracterização destas estruturas são ilustrados na Figura 16.

Figura 16: Microestrutura de um polímero semicristalino moldado por injeção: Centro - estrutura da pele e do núcleo observada por microscopia de luz polarizada; Esquerda: padrão WAXS da camada de pele e estrutura Shish-Kebab; Direita: padrão WAXS da camada central e estrutura esferulítica.



Fonte: VIANA (2005)

Outras propriedades mecânicas relacionadas ao grau de cristalinidade do PLA também foram analisadas por PEREGO et al. (1996), conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Influência do grau de cristalinidade em propriedades de PLLA.

Estado	Como processado	Recozido a 105 °C
T _m (°C)	178	178
Cristalinidade (%)	9	70
Em tração		
Resistência a tração (MPa)	59	47
Deformação de ruptura (%)	1,5	1,3
Módulo elástico (MPa)	3550	4100
Em flexão		
Flexural strength (MPa)	64	51
Deformação de ruptura (%)	2,0	1,6
Módulo elástico (MPa)	3650	4200
Resistência ao impacto		
Izod, entalhado (kJ/m ²)	1,9	3,2
Izod, sem entalhe (kJ/m ²)	13,5	18,0
Resistência térmica		
HDT (°C)	57	66
Vicat (°C)	60	157

Fonte: PEREGO et al. (1996)

3.1.5.2. Comportamento mecânico do PLA

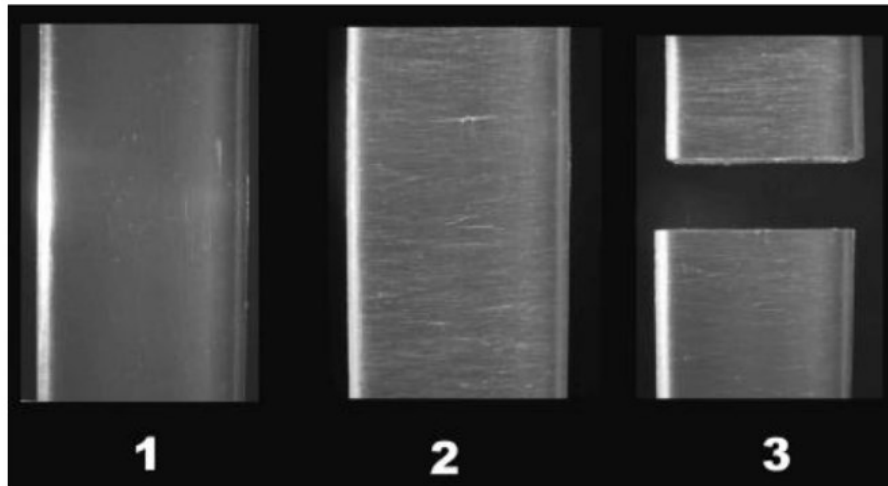
Dependendo da forma de processamento e das características intrínsecas, o mesmo polímero pode apresentar dois tipos de comportamentos quando solicitado mecanicamente, podendo apresentar comportamento frágil (pouca ou nenhuma deformação plástica) ou comportamento dúctil (grande deformação plástica). Essa diferença de comportamento pode ser visualizada na Figura 17 e Figura 18.

O comportamento dúctil apresenta várias etapas, iniciando pela deformação elástica e finalizando na fratura. A deformação elástica ocorre até o dispositivo atingir o ponto de escoamento, onde a seção transversal é diminuída na região do pescoço e começa a deformação plástica do material. Uma vez já bastante modificado e estirado pela deformação, o material perde cada vez mais sua capacidade de escoar, resultando na formação da fibrilação, que são defeitos que iniciam a presença de trincas que culminam na fratura.

O comportamento frágil do material ocorre em duas etapas, onde se inicia a deformação elástica, que é geralmente menor que a de um material dúctil, e fratura através da

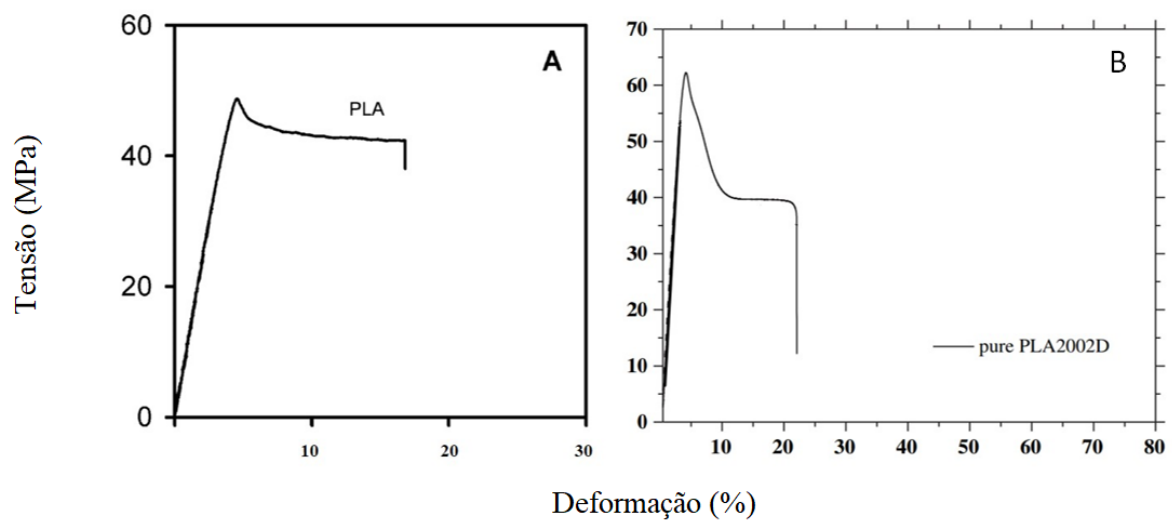
fibrilação ao final dessa deformação no ponto que, para os materiais dúcteis, seria o ponto de escoamento. Não há estiramento e diminuição da seção transversal, apenas o rompimento do material.

Figura 17: Fratura frágil de um PLA amorfo.



Fonte: AURAS et al. (2010)

Figura 18: Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a tração em PLA realizados por KULINSKI e PIORKOWSKA (2005) (A) e RATHI et al. (2011) (B)



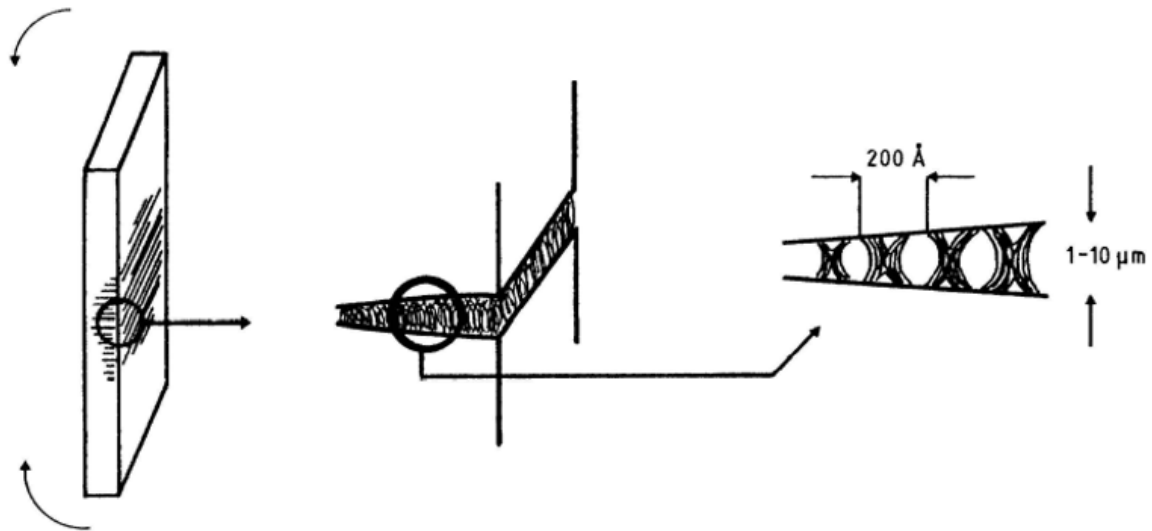
Fonte: (A) PIORKOWSKA (2005), (B) RATHI et al. (2011)

A fibrilação costuma ocorrer com o mecanismo de *crazing* (multifibrilamento), uma forma de escoamento geralmente encontrada, mas não exclusivamente, em termoplásticos amorfos quando deformados em temperatura abaixo da T_g (BIRLEY et al., 1997).

Um exemplo de fissura por *crazing* pode ser visto na Figura 17, onde macroscopicamente percebe-se finas fissuras na peça. O processo de formação do *crazing* é

mostrado na Figura 19 onde as fissuras aparecem orientadas perpendicularmente à direção de máxima tensão trativa, com a presença de microfibrilas orientadas com a direção do carregamento.

Figura 19: Modelo de formação de *crazing*.



Fonte: BIRLEY et al. (1997)

À temperatura ambiente o PLA apresenta um comportamento frágil e fratura pelo mecanismo de *crazing* (AURAS et al., 2010). Pode-se atribuir essa fragilidade ao rápido envelhecimento do material, uma vez que a temperatura ambiente está a aproximadamente 33°C abaixo da sua T_g .

Esse fenômeno foi mostrado por WITZKE (apud LIM et al., 2008) onde realizou-se ensaios em corpos de prova imediatamente após têmpera à baixas temperaturas e em corpos de prova mantidos a temperatura ambiente por cerca de 3h a 8h. Os corpos temperados apresentaram uma deformação a ruptura muito superior aos corpos mantidos a temperatura ambiente, os quais tornaram-se muito frágeis.

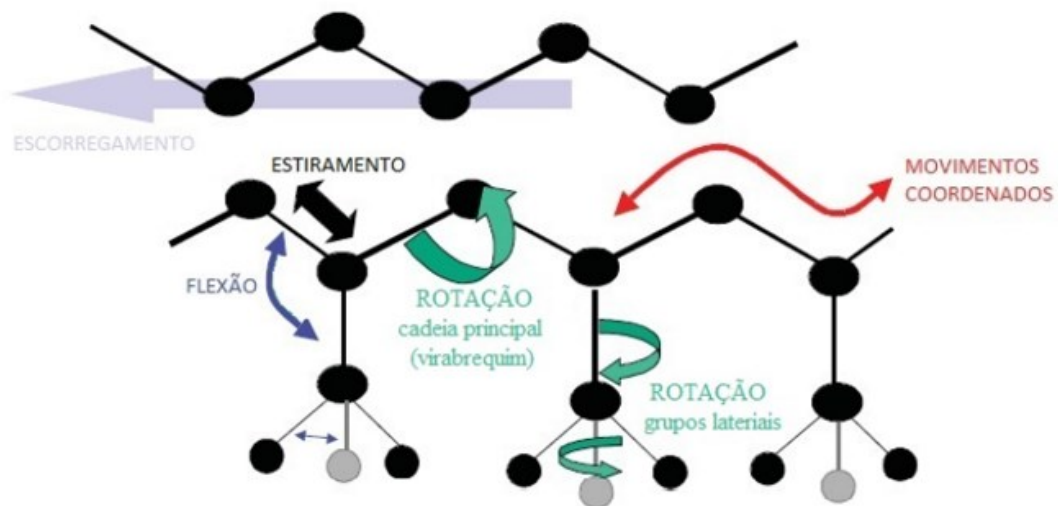
Ainda que muito úteis e essenciais para a caracterização dos materiais, a utilização de ensaios de curta duração deve ser feita de maneira criteriosa, pois refletem mais as propriedades da peça moldada em si do que propriedades intrínsecas do material (POTSCH; MICHAELI, 1995). Para o correto projeto de dispositivos implantáveis, como placas de fixação e parafusos, deve-se ter também um cuidado com a influência do carregamento e do ambiente corpóreo, pois, à longo prazo, as propriedades podem sofrer elevada deterioração.

Algumas dificuldades em projetar mecanicamente peças poliméricas são citadas por BIRLEY et al. (1997), sendo:

- Comportamento viscoelástico dependente da taxa e duração do carregamento;
- Recuperação incompleta e dependente do tempo quando é cessado o carregamento;
- Propriedades frequentemente anisotrópicas dependentes da morfologia local;
- Grande sensibilidade à temperatura e outros fatores ambientais.
- A tensão não é linearmente dependente da deformação;

Essas características citadas por Birley et al., são majoritariamente determinadas pelo comportamento viscoelástico do material. Enquanto a deformação elástica é resultado de estiramentos e deformações nas cadeias principais, o fluxo viscoso ocorre com o deslizamento das cadeias. Quando segmentos da cadeia principal adquirem energia suficiente para realizarem movimentos de rotação, ocorre o principal mecanismo de relaxação, conhecido como mecanismo de virabrequim (*crankshaft model*) (MENARD, 2008). Esses movimentos são ilustrados na Figura 20.

Figura 20: Tipos de movimentos das cadeias e segmentos das cadeias poliméricas.



Fonte: MENARD (2008)

A ativação desses diferentes tipos de movimentos das cadeias e seus segmentos influenciam diretamente na temperatura de transição vítrea (T_g) do material e, junto a fatores como o grau de emaranhamento e o volume livre, alteram o comportamento mecânico do material.

A sensibilidade do PLA ao tempo de aplicação de carga durante testes de longa duração como o DMA, onde busca-se verificar propriedades como fluência e relaxação de tensões, já foi evidenciada pelos autores SMIT et al. (2010) e ENGELS et al. (2010). Segundo os autores, essa sensibilidade pode levar ao dimensionamento incorreto dos dispositivos caso as perdas das propriedades mecânicas em função do tempo não sejam consideradas no projeto da peça.

3.2. MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS BIOREABSORVÍVEIS

Qualquer processo de transformação ou moldagem de polímeros passa por três etapas básicas: plastificação, conformação e estabilidade da forma. Na plastificação, o material é levado a um estado em que sua forma possa ser modificada através de aquecimento, dissolução ou por ação de reagentes químicos. A etapa da conformação é responsável pela forma geométrica da peça, geralmente utilizando ferramentas como molde/matriz e pressão externa para reproduzir seu formato. A última etapa, a estabilização da forma, é realizada pelo endurecimento do material, por resfriamento, cura ou remoção de solventes até a temperatura ambiente (BIRLEY et al., 1991).

O tipo de processamento do polímero determina a estrutura e a forma da peça e tem grande influência na massa molar final do material. O efeito do processamento nos poli (ácido lácticos) (PLA) resulta em diferentes propriedades mecânicas do produto final. Em um estudo realizado por GHOSH (2007), foi constatado que maiores temperaturas de injeção e maiores temperaturas do molde levam a menores espessuras das camadas congeladas e que a variação na temperatura de injeção pode levar a uma variação na deformação máxima do produto de 189%, por exemplo.

Implantes como as placas e parafusos de PLA-PGA (Figura 21) utilizados em cirurgia podem ser fabricados por moldagem por injeção (GIBBONS, 1992). Os parâmetros utilizados nesse processo de moldagem determinam, em parte, as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Peso molecular, percentual de cristalinidade e orientação da cadeia são algumas dessas propriedades.

Figura 21: Placas e parafusos em polímeros biodegradáveis e absorvíveis para fixação óssea maxilofacial.



Fonte: (KANNO et al., 2018)

A temperatura de processamento, também referenciada como temperatura do fundido, é um parâmetro fundamental para o sucesso no processo de obtenção dos dispositivos, em especial pelo fato dos polímeros biodegradáveis serem geralmente sintetizados por meio de polimerização por abertura de anéis de seus monômeros. Neste tipo de síntese existe um equilíbrio termodinâmico tanto no sentido da polimerização como no inverso. Esse equilíbrio pode ser afetado por temperaturas de injeção desreguladas, podendo ocasionar em uma grande queda na massa molar da peça, comprometendo suas propriedades mecânicas (HYON et al., 1997). Em um estudo realizado por LEENSLAG et al. (1987), foi descrito que para a fabricação de implantes de PLLA deve ser utilizada uma temperatura de injeção em aproximadamente 200°C.

São diversos os parâmetros de processo que influenciam nas propriedades e na qualidade final do produto, como tempo de resfriamento, pressão de injeção, velocidade de injeção, tempo de injeção, tempo de enchimento, temperatura de fusão, temperatura do molde, formato da geometria de moldagem, propriedade do material fundido, velocidade de fusão e etc. (FUNG, 2003). Além desses parâmetros, mudanças nas propriedades mecânicas da peça podem ocorrer devido a ação plastificante gerada pelo excesso de monômero do polímero, além de catalisar a hidrólise do material (MIDDLETON et al, 1998). Portanto, esses materiais devem ser processados na menor temperatura possível.

Segundo a ABIPLAST (2021), a moldagem por injeção é a segunda técnica mais amplamente usada para a fabricação de materiais termoplásticos. Sua característica mais excepcional é a velocidade na qual as peças podem ser produzidas. Para os termoplásticos, a solidificação da carga injetada é quase imediata, resultando em tempos de ciclo para esse processo realmente curtos, normalmente da ordem de 10 a 30 segundos.

Esse processo é composto por várias etapas, executadas em ordem, e que se repetem a cada ciclo, produzindo uma ou mais peças por vez, apresentando indução de excelentes superfícies dos manufaturados e possibilitando a moldagem das mais variadas formas de produtos (FUNG, 2003). O processo de moldagem é utilizado em mais de 33% de todos os materiais plásticos processados mundialmente, devido a sua maior versatilidade referente à complexidade geométrica, aplicação e produtividade. É uma técnica que permite a fabricação de peças com design complexos e várias condições de processamento.

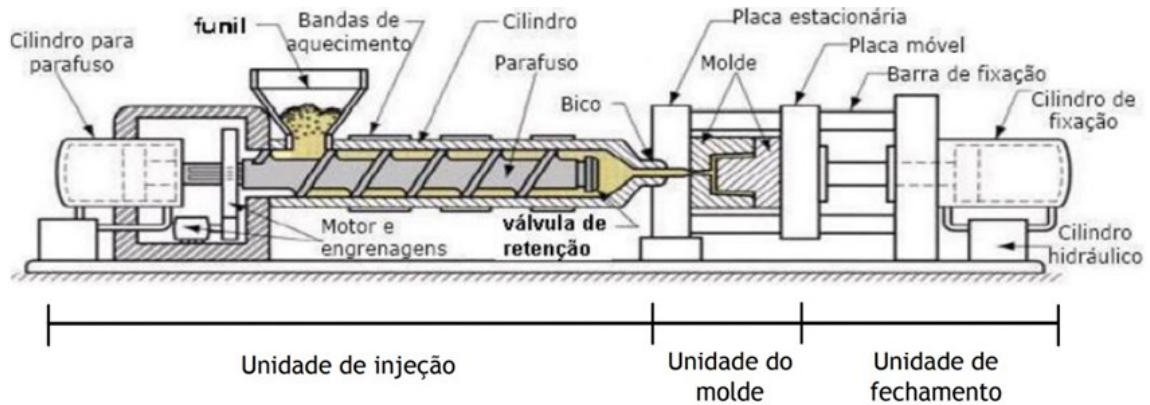
Este processo consiste basicamente em forçar o polímero amolecido ou fundido, através de uma rosca/pistão, para o interior da cavidade de um molde com o formato da peça final. Após o resfriamento a peça é então extraída. O formato da peça, e consequentemente da cavidade, é primeiro modelado por CAD (Computer-Aided Design) e depois utilizado para projetar e fabricar o molde.

A máquina injetora (Figura 22) é composta por três unidades fundamentais: unidade de injeção, unidade do molde e unidade de fechamento, e funciona através de ciclos definidos por parâmetros ajustáveis calculados (BLASS, 1988).

A unidade de injeção tem o objetivo de fundir e injetar o polímero na cavidade do molde, e é composta pelo funil de alimentação, o cilindro ou barril de plastificação, resistências elétricas para aquecimento do cilindro, a rosca ou pistão, válvula de prevenção de retorno (ou anel de bloqueio), sistema hidráulico para mover a rosca ou pistão para frente e para trás e bico de injeção (BLASS, 1988).

A unidade do molde tem a função de dar a forma as peças moldadas através da geometria das cavidades do molde. O sistema é composto pelas placas de fixação (estacionária e móvel) e pelo molde, composto por sistema de alimentação, sistema de resfriamento, sistema de aquecimento e cavidade (BLASS, 1988).

Figura 22: Máquina injetora.



Fonte: (BLASS, 1988)

O ciclo de injeção é composto por 6 etapas que ocorrem sempre na mesma ordem (BLASS, 1988), são elas:

1) Fechamento do molde: o ciclo de moldagem é iniciado pelo fechamento e travamento do molde.

2) Dosagem: plastificação e homogeneização do polímero no cilindro de injeção, gerado pelo movimento de rotação da rosca recíproca e de aquecimento do cilindro por resistências elétricas.

3) Injeção: injeção do polímero fundido para o interior da cavidade do molde através do movimento linear de avanço da rosca recíproca e bloqueio do contrafluxo pela ação do anel de bloqueio.

4) Recalque: após o preenchimento das cavidades, a pressão nas mesmas é mantida até a solidificação completa do(s) ponto(s) de injeção. Esse processo é denominado como recalque, e se destina a compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento, evitando a ocorrência de defeitos de moldagem e outras imperfeições, assim como variações dimensionais.

5) Resfriamento: após a etapa de recalque, a peça é mantida no molde fechado para sua completa solidificação. O resfriamento prossegue até que a peça moldada apresente resistência mecânica suficiente para poder ser retirada do molde sem sofrer deformações ou perda de parâmetros dimensionais. Essa etapa controla o ciclo total de injeção, já que é a etapa de maior duração e depende de fatores como a espessura do molde, capacidade calorífica do material moldado e das propriedades desejadas para a peça.

6) Extração: fase final do ciclo de moldagem, após o resfriamento o molde é aberto e a peça extraída por ação de extratores mecânicos, hidráulicos ou elétricos. Alguns produtos podem ser extraídos com o auxílio de ar comprimido ou manualmente pelo operador da máquina injetora. O ciclo de moldagem é então reiniciado por um novo fechamento do molde e etapas posteriores.

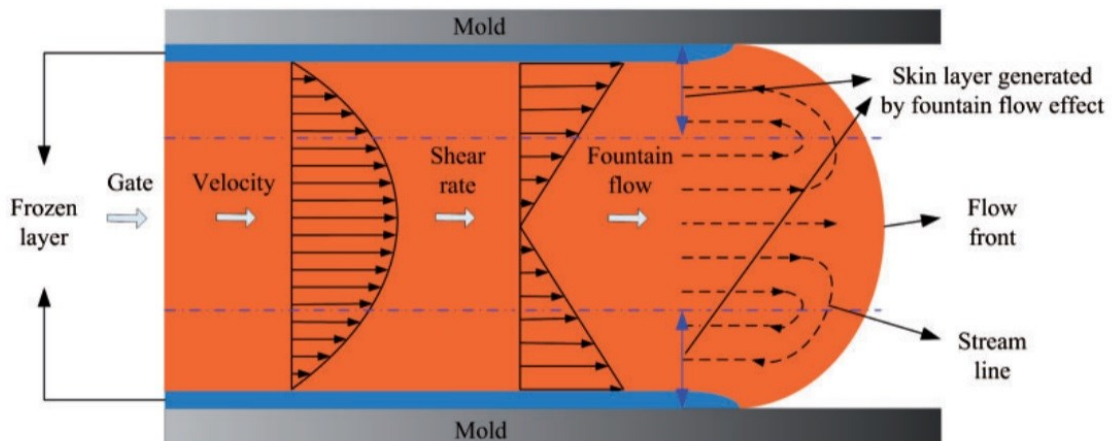
O comportamento reológico dos plásticos é a propriedade mais importante para o processamento, em virtude deste comportamento afetar todos os processos onde ocorre o escoamento do material, seja dentro do cilindro plastificador ou no molde. O preenchimento do molde é especialmente influenciado pelo comportamento reológico dos polímeros, visto que a viscosidade determina certas características tais como a pressão de injeção ou força de fechamento necessárias para a máquina injetora, estabelecendo também a mínima espessura de parede ou o máximo comprimento de fluxo da peça (ROSATO, 2000).

GHOSH et al. (2007) fizeram a análise da influência dos parâmetros de processamento na recuperação da deformação de corpos de prova em PLLA e Vieira et al. (2013) em corpos de prova de PLDLA, e conclui-se as peças processadas em menor temperatura, de maneira geral, apresentaram maior resistência mecânica, devido a orientação molecular na estrutura da peça injetada. Para maximizar a resistência mecânica de peças injetadas em PLDLA quando submetidas a esforços de tração, o autor recomenda o uso de baixa temperatura de fundido.

Depois de fundido, o polímero é conduzido até as cavidades do molde pelo sistema de alimentação do molde, que contém o canal de injeção, os canais de distribuição primário e secundário, a retenção do canal e os pontos de injeção, também conhecidos como “*gates*”. Para projetar esse sistema é necessário o conhecimento do fluxo do material no estado fundido nos canais de distribuição, que pode ser avaliado em softwares de simulação de injeção como o Autodesk MoldFlow e o SolidWorks Plastics, verificando, também, a posição do ponto de injeção para o melhor fluxo.

Durante o fluxo de injeção o contato do polímero fundido quente com as paredes do molde pode resultar na formação da camada congelada, “*frozen layer*”, conforme pode ser visto na Figura 23 (DONG et al., 2015).

Figura 23: Camada congelada e frente do fluxo.



Fonte: (DONG et al., 2015).

Quanto maior o tempo de injeção, maior o tempo de contato com a parede do molde, ocasionando em uma maior espessura da camada congelada formada. Aumentando a velocidade de injeção para diminuir o tempo de preenchimento obtém-se um fluxo de canal mais largo e com menor espessura da camada congelada.

A frente do fluxo (“*Flow Front*”) durante o preenchimento também apresenta uma camada resistente ao fluxo devido ao atrito com a parede do molde. Para evitar que esse material afete a cavidade de preenchimento do produto, são projetadas as retenções do canal (DONG et al., 2015).

O ponto de injeção é um fator de grande influência no fluxo e na formação da camada congelada. Sua localização nas paredes mais espessas da geometria do produto torna o fluxo mais fluido na direção de camadas mais espessas para as menos espessas, gerando um melhor preenchimento dessas cavidades. A estabilidade da peça e sua homogeneidade está associada as linhas de solda (ou ementa fria) que são formadas no percorrer do fluxo. Quanto menor for a distância entre essas linhas, mais estável é o produto (DONG et al., 2015).

3.3. PARÂMETROS DE INJEÇÃO

No processamento de termoplásticos por moldagem por injeção, os parâmetros de injeção controlam a moldagem e tem influência direta e indireta no produto formado. A influência de cada parâmetro é apresentada a seguir (CAVALHEIRO, 2007):

Velocidade de avanço do fuso ou perfil de injeção: quanto maior for seu valor, maior será a velocidade de escoamento do material pela cavidade, consequentemente, maior a taxa de cisalhamento, favorecendo a dissipação viscosa, o que modifica a temperatura da massa;

Pressão de injeção: controla a força e a velocidade do movimento axial do parafuso durante a injeção;

Pressão de recalque ou perfil de recalque: regula a pressão no interior da cavidade após a injeção, o que promove maior ou menor compactação das macromoléculas poliméricas;

Tempo, posição ou pressão de comutação: momento em que o avanço do parafuso deixa de ser controlado pela velocidade programada e passa a respeitar a pressão de recalque preestabelecida, marcando a transição entre injeção e recalque. Assim como o parâmetro anterior, este também tem influência na pressão na cavidade;

Tempo de recalque: define o período que a pressão de recalque ficará atuando sobre o material no interior da cavidade. Este fator, associado a pressão de recalque, garante que não exista contra fluxo de material da cavidade para o fuso;

Temperatura do cilindro de aquecimento: regula a temperatura da massa;

Tempo de residência: influencia a temperatura da massa. É o tempo máximo que o material pode permanecer no “canhão” sem que ocorra sua degradação;

Velocidade de rotação do parafuso: influencia na temperatura da massa;

Temperatura do fluido de resfriamento do molde: ajusta a temperatura das paredes da cavidade do molde, influenciando a taxa de resfriamento do termoplástico no interior da cavidade;

Vazão do fluido de refrigeração: assim como a variável anterior, controla a taxa de resfriamento;

Tempo de molde fechado: altera a taxa de resfriamento do material, pois após a abertura do molde, o componente passa a resfriar não uniformemente, tendo primeiramente apenas um dos lados resfriado ao ar, fato este que só é balanceado após a extração;

Contrapressão: é a pressão do atuador do parafuso contrária ao seu retorno durante a etapa de dosagem, modifica a temperatura e a homogeneidade da massa;

Curso de dosagem: modifica a quantidade de material dosado, assim pode alterar a pressão no interior da cavidade durante a injeção e o recalque;

Força de fechamento: caso esse parâmetro seja inferior ao correto, o material sai da cavidade para a superfície de fechamento do molde, por consequência diminuindo a pressão na cavidade. Isso resulta em alteração da massa, erro dimensional e surgimento de rebarbas.

Número de Pontos de Injeção: têm influência sobre o gradiente de pressão e temperatura da massa no interior da cavidade, os quais estão relacionados com a estabilidade dimensional da peça.

Durante o processo de injeção os termoplásticos passam por um complexo ciclo termomecânico, resultando em uma grande variação nas propriedades reológicas, mecânicas e fluídicas do material devido aos altos gradientes de temperatura, pressão e da taxa de cisalhamento tanto ao longo da espessura da peça injetada, quanto ao longo do fluxo do material. Empenamentos, retrações localizadas, variações nas propriedades mecânicas e tensões residuais são algumas das consequências desse histórico termomecânico sofrido pelo material. Esses fatores influenciam diretamente a qualidade final, o desempenho mecânico e a vida útil da peça (VIANA, 2005).

Propriedades mecânicas tais como módulo, tensão máxima e tensão de ruptura, são afetadas em consequência da variação dos parâmetros de injeção. Um delineamento fatorial sobre o PLLA envolvendo temperatura de injeção, pressão de injeção, temperatura do molde e pressão de recalque já foram avaliadas por GHOSH et al. (2007). Foram estudadas as variáveis de injeção, a morfologia e as propriedades finais (módulo, tensão de ruptura, tensão máxima). Nesse estudo foi constatado a presença de tensões residuais no produto moldado devido à pressão exercida na injeção, à pressão de recalque ou ao volume a ser injetado.

De acordo com ALMEN e BLACK (1963), tensões residuais são aquelas tensões existentes em um corpo sem que nele estejam agindo quaisquer forças externas. São elásticas e se superpõe as cargas de serviços, podendo ser benéficas ou não às estruturas e/ou equipamentos, dependendo de sua magnitude, sinal e distribuição. Elas permanecem no componente mesmo depois de cessadas as forças externas aplicadas sobre ele previamente. Este estado de tensões se auto equilibra e o resultado das forças e de momentos que as tensões residuais produzem é zero. Qualquer perturbação como remoção de material ou aplicação de carregamentos térmicos e mecânicos alteram o seu estado e causam a sua redistribuição de modo que as tensões se equilibrem novamente. Vários casos apontam as tensões residuais como principal causa de falha de equipamentos, tendo como agravante o fato de a maioria das vezes permanecerem incógnitas, desde a fabricação até a falha.

3.4. PONTO DE INJEÇÃO E SUA LOCALIZAÇÃO

Uma entrada ou ponto de injeção é um canal ou abertura que conecta um sistema de alimentação a uma cavidade e possui uma pequena área de superfície em comparação com o restante do sistema de alimentação. Suas principais funções são (HARADA, 2004):

- Esfriar o material localizado entre a cavidade do molde e o sistema de alimentação assim que o vazão da cavidade estiver preenchido.
- Permitir a separação entre o produto e os canais de alimentação (galhos) de forma manual ou automática.
- Reduzir marcas aparentes na peça injetada provocadas pelo sistema de alimentação.
- Reduzir a necessidade de recalque (pressão final de injeção) necessária após a injeção para compensar a contração do polímero.

A entrada controla a velocidade do fluxo e o "empacotamento" do material que é injetado na cavidade. O tamanho e a forma da peça determinam o tipo, a localização e dimensões do ponto de injeção. Ele deve ser localizado em um local pouco visível ou imperceptível, se possível, pois sempre produz vestígios de imperfeições na peça. Às vezes, esse problema impede que eles sejam colocados no melhor local ou local mais indicado (HARADA, 2004).

A localização ideal do ponto de injeção é o local mais próximo possível do centro da peça, com o objetivo de minimizar a distância que o material deve percorrer para preencher a cavidade. Se o projeto da peça não permitir esse local, deve-se utilizar um ponto de injeção maior, ou vários pontos por cavidade, permitindo um enchimento mais rápido (HARADA, 2004).

Na maioria dos casos, a localização do ponto de injeção é limitada pela posição da cavidade e pela linha divisória do molde. é melhor localizar o ponto de injeção de modo que o plástico fundido entre na parte da cavidade com seção mais espessa da peça, pois diminui o tempo de resfriamento/endurecimento do polímero e evita marcas de "rechupe" (HARADA, 2004). Além disso, essa localização minimiza as tensões oriundas da compressão e descompressão das cadeias poliméricas geradas pela transição do fluxo polimérico entre seções estreitas e espessas da cavidade (BRYCE, 1996).

Caso a peça tenha espessuras de paredes uniformes, o ponto de injeção pode ser localizado em qualquer lugar. (BRYCE, 1996).

O posicionamento das cavidades no molde, independentemente de sua quantidade, deve ser simétrico em relação ao eixo do bico de injeção para assegurar uma distribuição uniforme de pressões. Frequentemente estas necessidades determinam a localização das entradas (HARADA, 2004).

A dimensão do ponto de injeção depende das seguintes condições:

- Fluidez do material a ser moldado,
- Espessura da parede do produto,
- Volume de material a ser injetado,
- Temperatura do material fundido,
- Temperatura do molde.

3.5. CLASSIFICAÇÃO DOS PONTOS DE INJEÇÃO

Os diferentes tipos de pontos de injeção de um sistema de alimentação indireto, que é aquele em que é necessário a utilização de um, ou mais, ponto(s) de injeção, são classificados como:

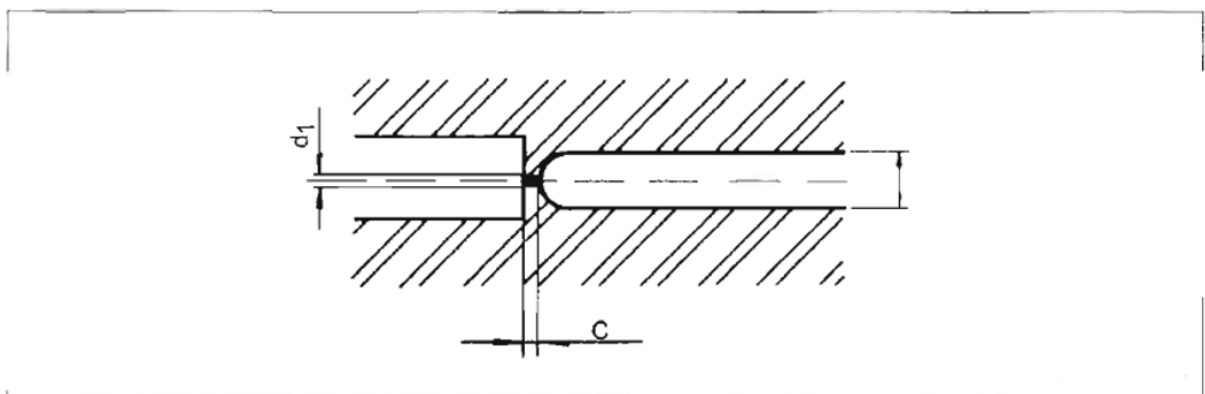
- Ponto de injeção restrito (circular e retangular);
- Ponto de injeção em leque;
- Ponto de injeção tipo flash;
- Ponto de injeção capilar;
- Ponto de injeção em aba;
- Ponto de injeção submarino;
- Ponto de injeção em anel;
- Ponto de injeção em disco;

3.5.1. Ponto de injeção restrito (retangular)

Caracteriza-se por uma abertura entre o canal de alimentação e a cavidade onde é moldado o produto (Figura 24). É utilizado para alimentação lateral ou pelo centro, sendo adequado particularmente para materiais de fácil fluxo e não é recomendada para materiais viscosos. Suas vantagens são:

- Solidifica rapidamente, após o término do fluxo do material.
- Reduz a necessidade de manter a pressão final para compactação, com consequente diminuição de tensões na área do ponto de injeção.
- Pode ser cortada com maior facilidade.
- Melhora a aparência do produto, pois não requer um acabamento posterior.

Figura 24: Ponto de injeção restrito (retangular)

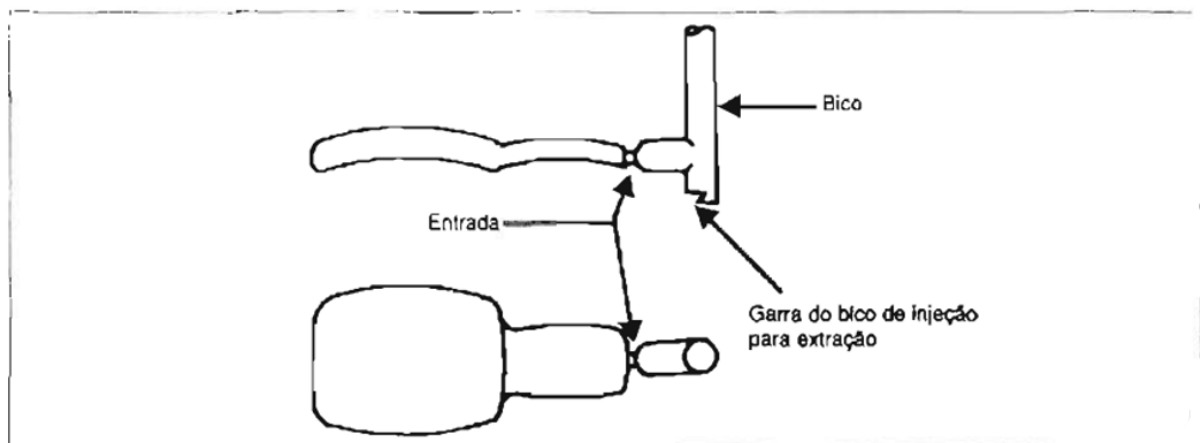


Fonte: (HARADA, 2004).

3.5.2. Ponto de injeção restrito (circular)

Os pontos de injeção restritos circulares (Figura 25) e semicirculares oferecem pouca resistência ao fluxo do material devido ao seu tamanho relativamente grande. Por esse fator, foram muito utilizados no princípio do desenvolvimento da moldagem por injeção devido às máquinas na época possuírem pouca pressão disponível. Atualmente, são utilizados para injetar peças com espessuras superiores a 6 mm e de alta viscosidade, como cabos de escovas ou materiais sensíveis ao calor. Convém utilizar o ponto de injeção restrito circular para reduzir as tensões internas ocasionadas pela orientação do fluxo, mas, em contrapartida, ocorre um aumento no tempo de ciclo para solidificação do material (HARADA, 2004).

Figura 25: Ponto de injeção restrito (circular)

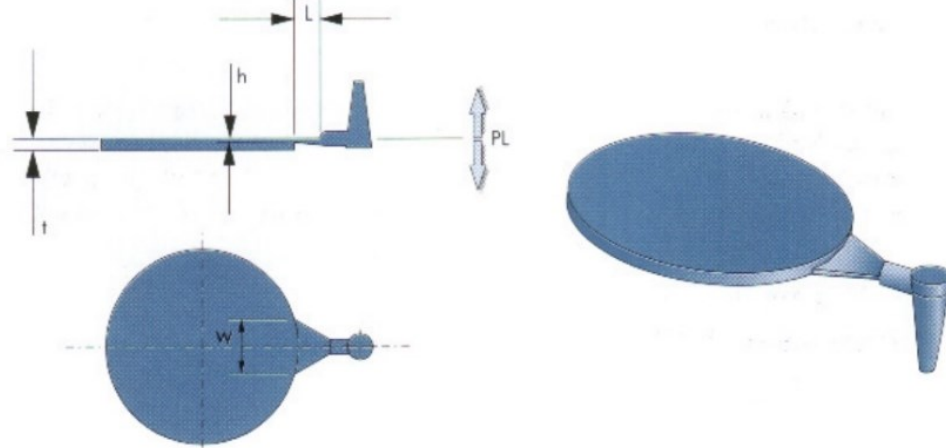


Fonte: (HARADA, 2004).

3.5.3. Ponto de injeção em leque

O ponto de injeção tipo leque (Figura 26) se assemelha ao ponto restrito circular, só que é achatado e mais largo. É utilizado para peças com grande área e paredes estreitas, como visores de relógios e lentes (HARADA, 2004). Como permite criar uma frente de fluxo uniforme, em alguns casos, minimiza o efeito de empenamento devido à orientação molecular (GARCIA, 2009).

Figura 26: Ponto de injeção em leque



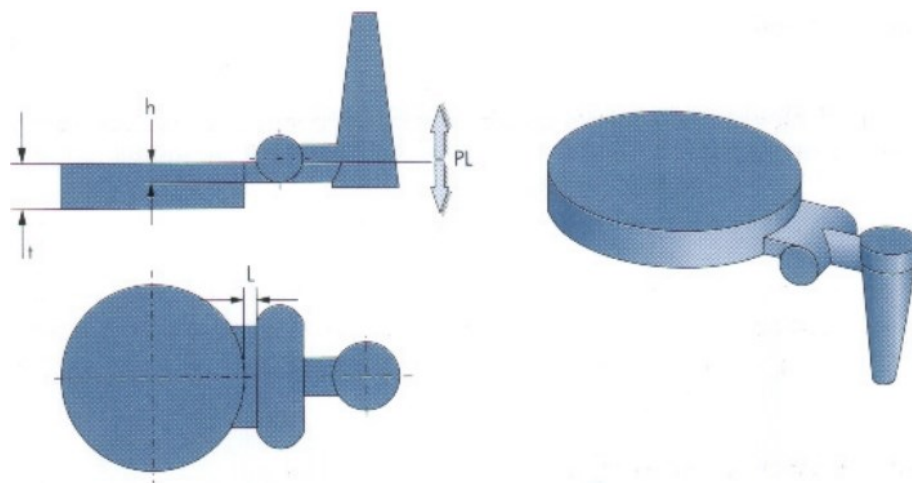
Fonte: (GARCIA, 2009).

3.5.4. Ponto de injeção tipo flash

O ponto de injeção do tipo "flash" (Figura 27) é utilizado para injeção de peças com áreas grandes e planas. Nele, um canal secundário, paralelo à cavidade, é alimentado pelo canal principal. Este tipo de ponto possibilita um rápido enchimento da cavidade, assim como um rápido resfriamento, o que leva a ciclos curtos de operação. O ponto tipo flash possui uma seção transversal maior que a do tipo em leque, o que possibilita um enchimento mais fácil da cavidade (HARADA, 2004).

A desvantagem deste ponto de injeção é o seu longo canal de distribuição, o que resulta em um aumento do material utilizado durante a injeção. Dessa forma, se dá a preferência a um ponto de desenho intermediário entre os tipos flash e leque (HARADA, 2004).

Figura 27: Ponto de injeção tipo flash



Fonte: (GARCIA, 2009).

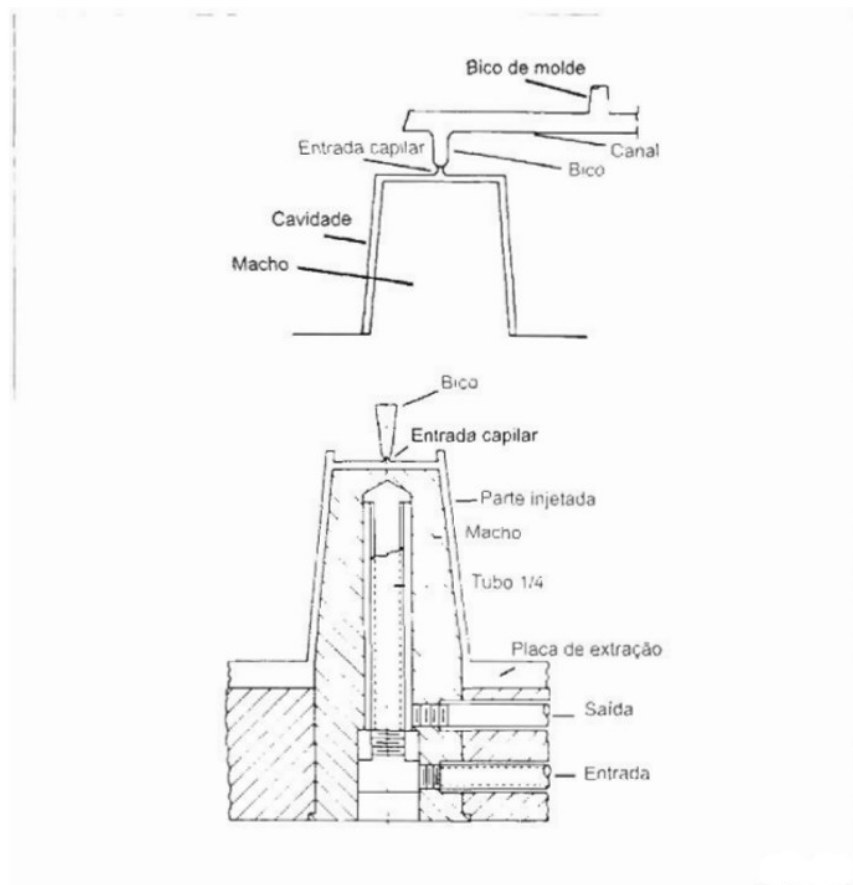
3.5.5. Ponto de injeção capilar

O ponto de injeção capilar (Figura 28) é usada sempre que o desenho do projeto permite, porém, não deve ser empregada com materiais muito viscosos ou sensíveis ao calor. A entrada capilar é a melhor maneira de controlar o fluxo de entrada para a cavidade, sendo de extrema importância para balancear as entradas dos moldes com muitas cavidades (HARADA, 2004).

Este tipo de ponto de injeção é característico de moldes de três placas. Uma das vantagens deste tipo de injeção é a possibilidade de colocar o ponto de injeção no centro de superfícies cuja normal é paralela à direção de extração, permitindo a retirada automática do canal de injeção (GARCIA, 2009).

A principal desvantagem é que, quanto maior a entrada, mais veloz se tornará o fluxo do plástico, fazendo com que parte da energia cinética seja convertida em calor e, em casos extremos, causando queima ou degradação do material (HARADA, 2004).

Figura 28: Ponto de injeção capilar.

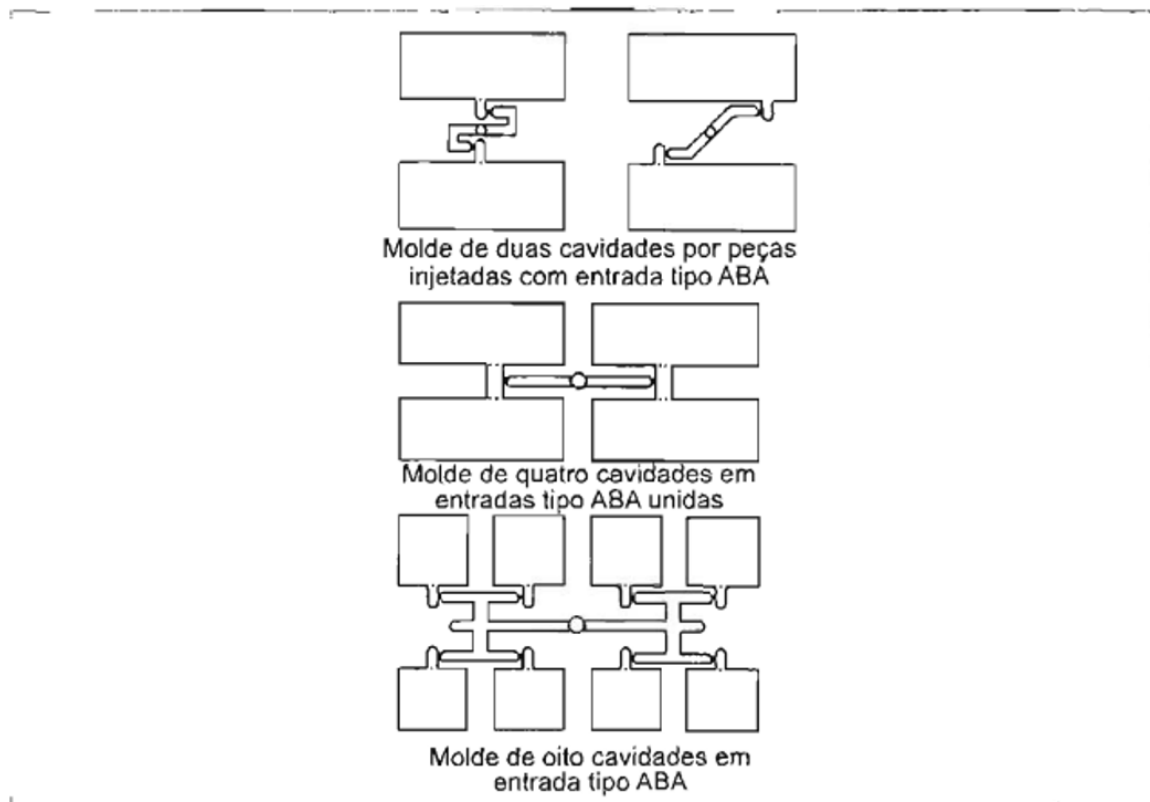


Fonte: (HARADA, 2004).

3.5.6. Ponto de injeção em aba

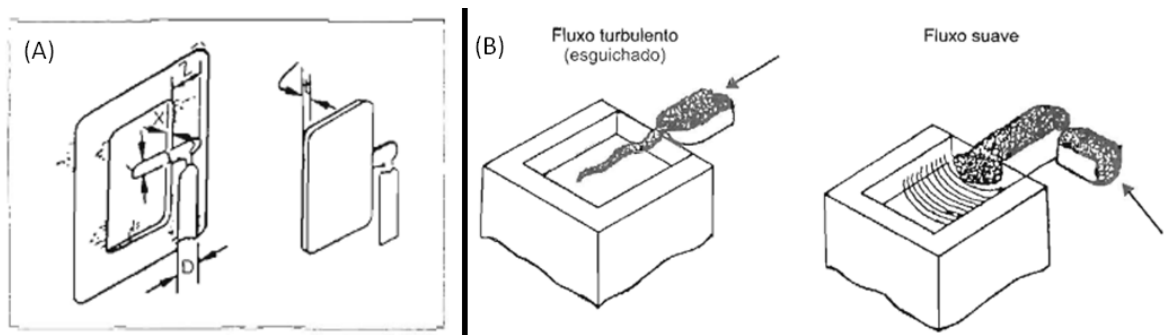
O ponto de injeção em aba (Figura 29) é uma solidificação da entrada capilar, utilizada nos casos onde o material que entra não pode ser dirigido diretamente contra um obstáculo. Pode-se notar na Figura 30(A), que a entrada capilar se encontra ao lado da aba e, portanto, choca-se contra a parede oposta da mesma. Isso converte o jateamento inicial em uma massa compacta que posteriormente entra na cavidade na forma de uma onda suave (Figura 30(B)). A entrada deverá ser feita na metade de aba.

Figura 29: Ponto de injeção em aba.



Fonte: (HARADA, 2004).

Figura 30: A) Entrada ao lado da aba. B) Fluxos poliméricos após passar pelo ponto de injeção.

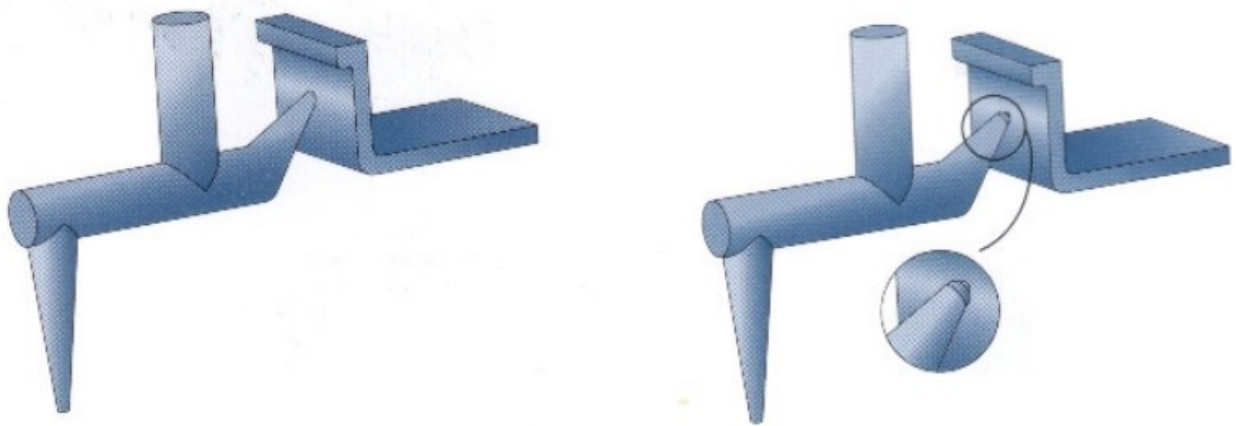


Fonte: (HARADA, 2004).

3.5.7. Ponto de injeção submarino

O ponto de injeção submarino (Figura 31), geralmente de forma circular, é utilizado em retirada do canal de injeção automático em moldes de duas placas, sem necessidade de recurso ao molde de três placas. Inconvenientemente, esse ponto deixa uma marca muito visível na parte lateral das peças, principalmente em peças coloridas, o que em muitos casos pode comprometer a sua aplicação (GARCIA, 2009).

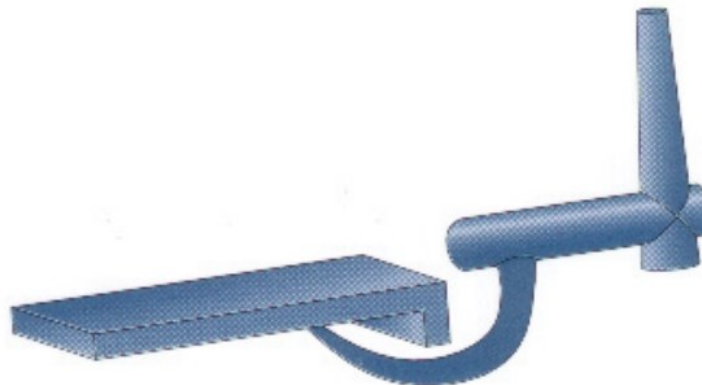
Figura 31: Ponto de injeção submarino (submerso).



Fonte: (GARCIA, 2009).

O ponto de injeção submarino tem uma variante chamado submarina curvo (unha-de-gato) (Figura 32), em que apresenta a vantagem de esconder a marca do ponto de injeção na peça. Por outro lado, tem como desvantagem uma maior complexidade de construção e um maior risco de uma extração defeituosa, podendo o material se partir e ficar uma parte dentro do canal do ponto, com o seu subsequente entupimento.

Figura 32: Ponto de injeção submarino curva (unha de gato).

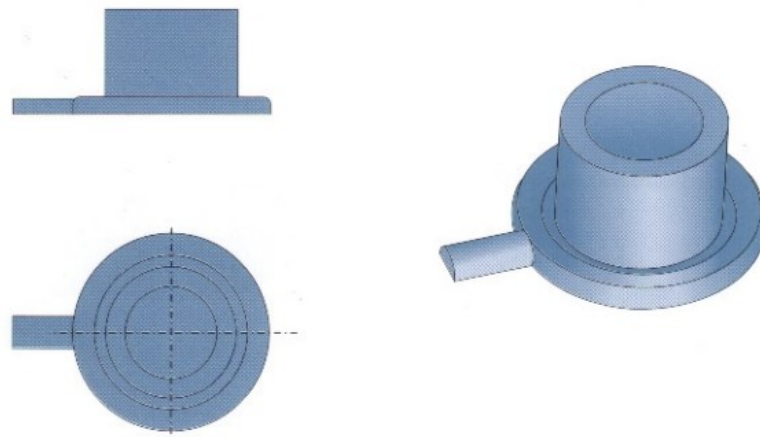


Fonte: (GARCIA, 2009).

3.5.8. Ponto de injeção em anel e disco

Os pontos de injeção em anel e em disco são modificações do tipo leque, sendo especiais para certos tipos de peças. O ponto de injeção tipo anel (Figura 33) é usado para peças cilíndricas, ocas ou tubulares, fornecendo um fluxo uniforme ao longo do cilindro e evitando o desvio do fluxo devido às altas pressões de injeção (HARADA, 2004). A principal vantagem desta utilização deste ponto de injeção é a uniformidade da espessura ao longo do perímetro da peça, permitindo o preenchimento da cavidade com um fluxo paralelo e sem linhas de solda (GARCIA, 2009).

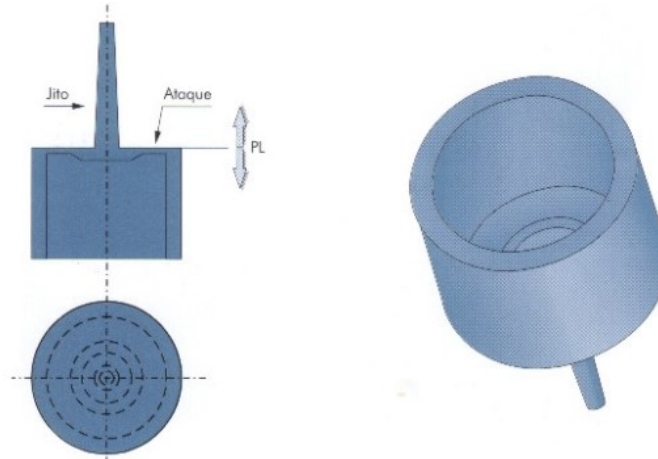
Figura 33: Ponto de injeção em anel.



Fonte: (GARCIA, 2009).

O ponto de injeção em disco (Figura 34) é utilizado em peças com geometria circular para reduzir sua fragilidade devido à linha de solda. É semelhante ao ponto em anel, mas, neste caso, a alimentação é feita no interior da peça. (GARCIA, 2009).

Figura 34: Ponto de injeção em disco



Fonte: (GARCIA, 2009).

4. METODOLOGIA

O presente projeto de pesquisa foi desenvolvido na Universidade Federal de Santa Catarina, no Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA), sendo este o principal fornecedor dos equipamentos e matérias-primas necessários para fabricação do molde e dos implantes de fixação craniofaciais, assim como sua caracterização mecânica e estrutural, sendo estes a análise dimensional, ensaio de flexão, DMA e análise estatística de dados. Em conjunto, foram realizadas no Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm) e no Laboratório de Metrologia e Automatização (LabMETRO) caracterização termo-física do dispositivo através de ensaios DSC, FT-IR e tensão residual por luz polarizada.

4.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados na fabricação do molde são resina epóxi RENCAST CW 436 BR para o molde de testes, e alumínio Al 5083 para o molde protótipo.

O material utilizado neste estudo foi o Ingeo™ Biopolymer 3251D, um poliácido láctico (PLLA) fornecido pela empresa NatureWorks LLC (Minnesota, EUA) no formato de grãos irregulares com diâmetro médio de 2 mm.

O peso molecular médio do PLA foi estimado em $M_w = 90.000$ g/mol e sua polidispersividade em 1,6 (VOLPE et. al., 2017). Esse biopolímero, segundo o seu fabricante, possui sua T_m na faixa de $162,5 \pm 6,5$ °C, sua T_g na faixa de $57,5 \pm 2,5$ °C, uma viscosidade relativa de 2,5 e índice de fluidez de $13,3 \times 10^{-2}$ g/s à 210°C (GRECO, MAFFEZZOLI, 2016).

4.2. MÉTODOS

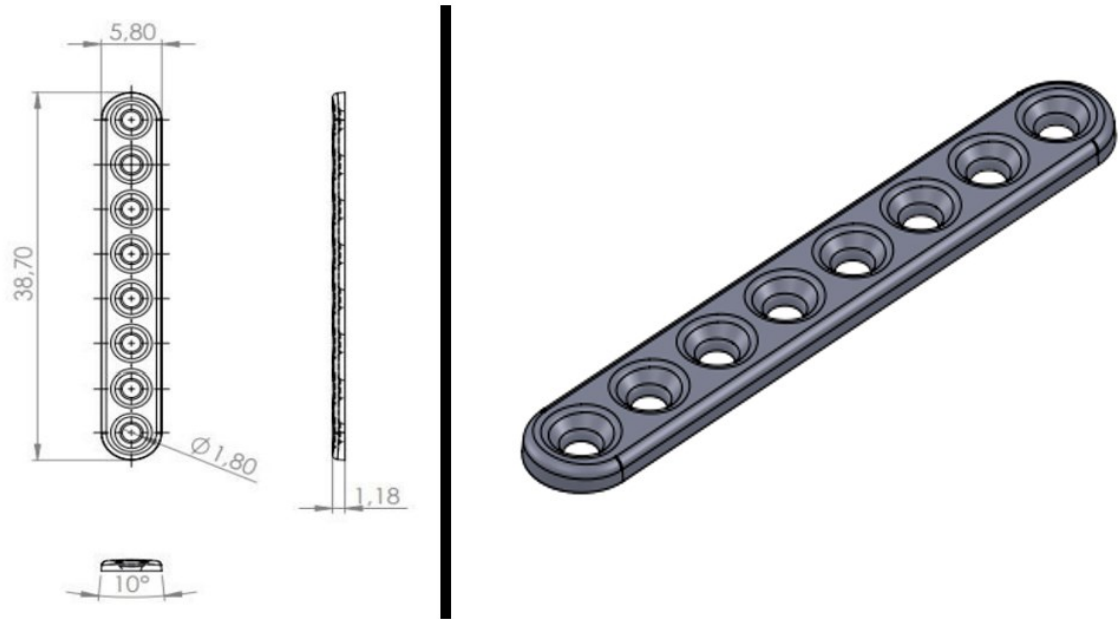
4.2.1. Projeto das placas craniofaciais

As peças empregadas nos ensaios desta pesquisa já contavam com uma geometria definida em que foi modificada apenas os ângulos de saída nas suas arestas para facilitar a extração do molde. O implante foi projetado em software CAD para auxiliar na fabricação do molde e ser utilizado nas simulações de injeção.

As placas foram projetadas utilizando o software CAD SolidWorks 2020, contendo 38,70mm de comprimento, 5,8mm de largura, 1,18mm de espessura, 8 furos escareados de

1,8mm de diâmetro e um ângulo de saída de 10° nas laterais para facilitar a extração do molde, conforme Figura 35.

Figura 35: Esquerda: Geometria da placa de fixação. Direita: Vista isométrica da placa de fixação.

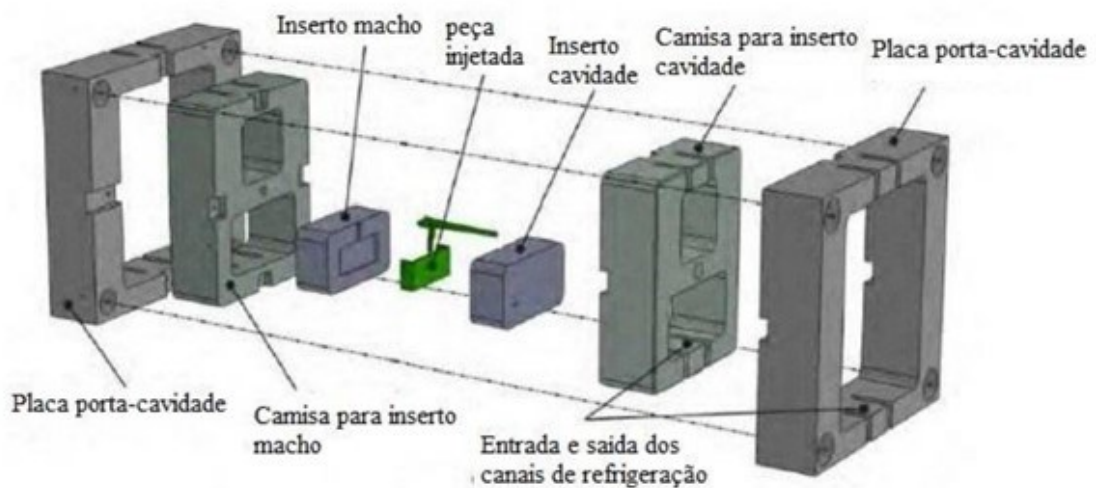


Fonte: O autor.

4.2.2. Projeto do molde e canais de injeção

O projeto da geometria do implante e o inserto do negativo desta geometria, seguindo as dimensões da cavidade utilizada na injetora, foram projetados pelo software 3D CAD SolidWorks 2020 (Concord, MA). O molde da injetora segue o modelo descrito na Figura 36.

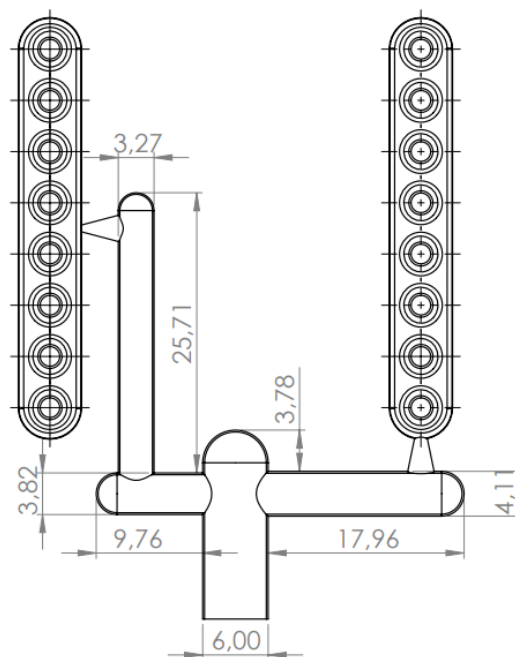
Figura 36: Cavidades e insertos do molde da máquina de moldagem por injeção



Fonte: (MICHAELI et. al., 1995)

Devido à diferente posição dos pontos de injeção, os canais de alimentação possuem diferentes comprimentos e áreas de seção transversal. Para que o polímero fundido preenchesse os canais e as placas ao mesmo tempo, foi necessário realizar o correto dimensionamento da geometria dos canais para que tivessem o mesmo volume. Após calculados e dimensionados, realizou-se simulações de injeção no software 3D CAE SolidWorks Plastics com diferentes polímeros, como PEAD, PA, PS e PLA, afim de validar o correto dimensionamento dos canais e pontos de injeção e confirmar o preenchimento dos canais e das placas simultaneamente. A geometria e as dimensões dos canais são ilustradas na Figura 37.

Figura 37: Geometria dos canais de alimentação do molde.

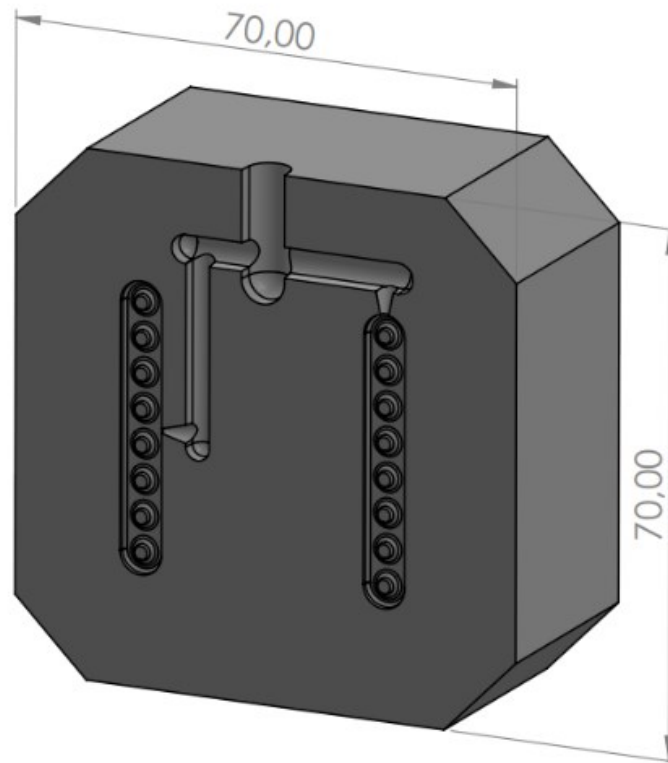


Fonte: O autor.

4.2.3. Fabricação do molde

O molde foi projetado para fabricação de duas placas, sendo uma alimentada com um ponto de injeção na parte central da placa e outra alimentada por um ponto de injeção na extremidade longitudinal da placa em um mesmo *shot* com o intuito de ambas as placas serem alimentadas por canais com o mesmo perfil de pressão de injeção. A geometria do implante, o inserto negativo desta geometria e os canais de alimentação do molde primeiro foram projetados no software CAD SolidWorks 2020. Após simulado o processo de injeção no software CAE SolidWorks Plastics e definido o conceito geométrico final (Figura 38), um molde protótipo foi fabricado em resina para testes (Figura 39).

Figura 38: Inserto e geometria negativa dos canais e placas.



Fonte: O autor.

A cavidade do molde foi usinada em um bloco de resina epóxi RENCAST CW 436 BR de dimensões 70 x 70 x 30 mm de comprimento, largura e altura respectivamente por prototipagem por subtração, utilizando uma fresadora da marca CNC Roland MDX 540. Para a usinagem das cavidades do molde foram utilizadas três fresas, descritas na Tabela 7 (ABNT ISO 3855, 2012).

Tabela 7: Fresas de dois cortes helicoidais de uso geral.

Código	Tipo	D. Ponta (mm)	C. Corte (mm)	D. Haste (mm)	C. Total (mm)
205153 E	Esférica	0,5	1,5	3	38
2133 E	Esférica	1	3	3	38
2263 E	Esférica	2	6	3	38

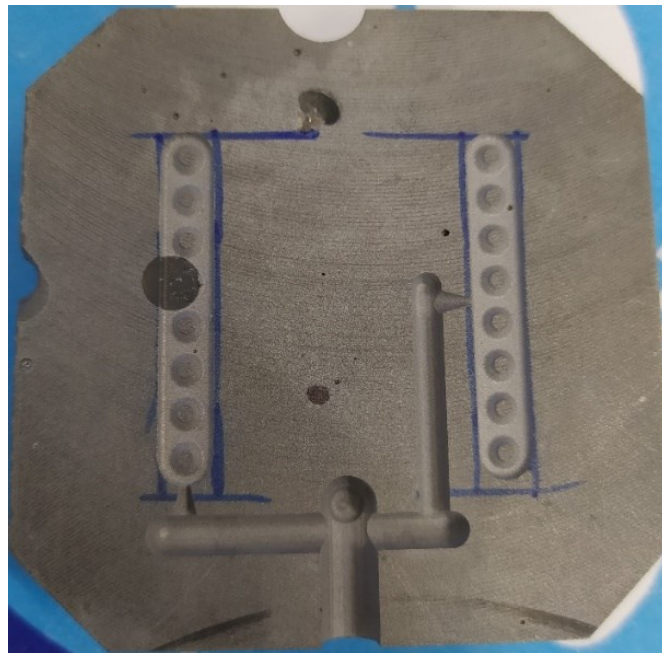
Obs.: D. é referente ao diâmetro e C. é referente ao comprimento.

A nomenclatura usada segue o modelo das ferramentas da máquina ROLAND: o primeiro número é o número de gumes da ferramenta, o segundo é o diâmetro da ferramenta, o terceiro é o comprimento de corte, o quarto o é comprimento total e o E que é de tipo esférico. O molde em resina e alumínio foi fabricado com tipo de corte discordante (*upcut*). Os parâmetros de corte para resina estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros de corte

Parâmetro	Desbaste	Acabamento	Desbaste	Acabamento	Acabamento
Ferramenta	E2-2-12-38		E1-1-3-38		E0,5-0,3-0,9-38
Velocidade de corte [mm/min]	400	810	300	500	150
R.P.M. do cabeçote (Spindle) [R.P.M]	12000	12000	12000	12000	12000
Profundidade de corte axial (ap-cutting-in amount) [μm]	0,5	0,1	0,2	0,1	0,05
Profundidade de corte radial (ae- path rate) [μm]	1	0,1	0,5	0,1	0,05
Sobremetal [μm]	0,1	0	0,1	0	0

Figura 39: Inserto de resina usinado.

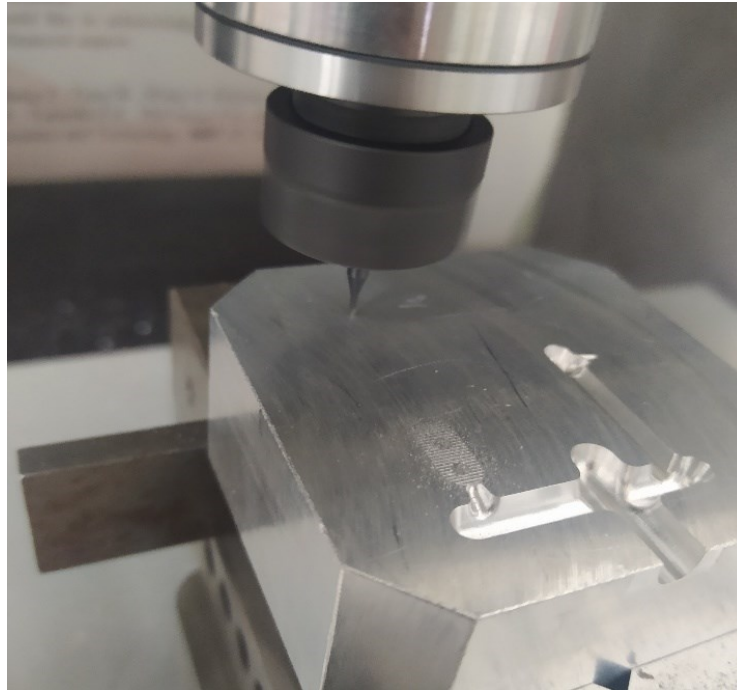


Fonte: O autor.

Com o resultado positivo quanto a geometria dos canais após os testes de injeção utilizando o molde em resina, o molde protótipo em alumínio foi fabricado utilizando os mesmos parâmetros de corte (Figura 40).

O bloco de alumínio Al 5083 de mesmas dimensões foi utilizado para a fabricação do molde protótipo. Na extremidade do canal principal de alimentação, foi feito um furo de 3mm passante para o encaixe do pino extrator. Dessa forma, limita-se o risco de a peça sofrer algum tipo de deformação ou dano durante a sua extração, uma vez que o pino empurra os canais de injeção.

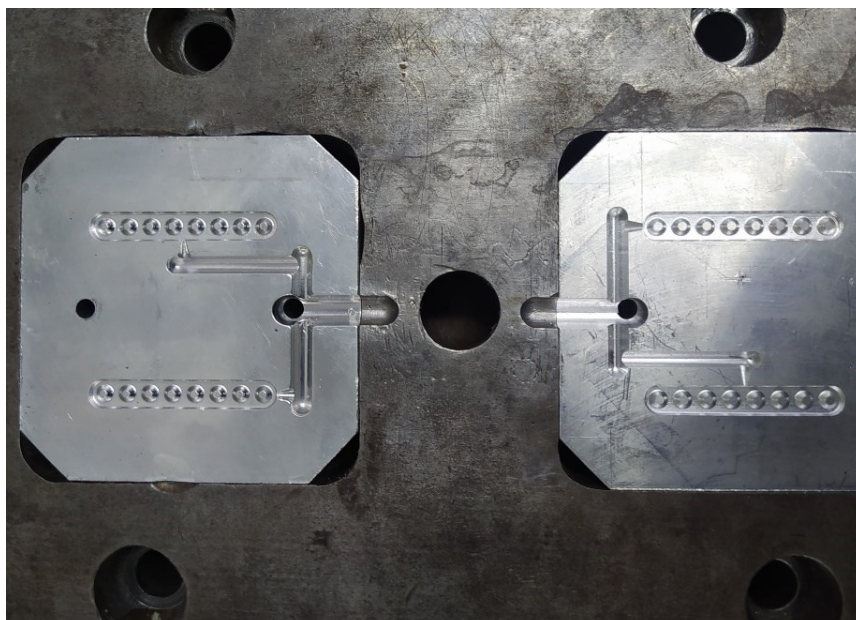
Figura 40: Inserto de alumínio sendo usinado.



Fonte: O autor.

Foram projetados dois insertos afim de se obter 4 dispositivos por ciclo de injeção, duas placas com ponto de injeção no meio e duas placas com ponto de injeção na ponta, evitando o desperdício de material, uma vez que as a cada ciclo de injeção são injetados 8,357g de material, sendo 0,948g referente às 4 placas (0,237g por placa) e 7,4g dos canais de injeção e a bucha de injeção (Figura 41).

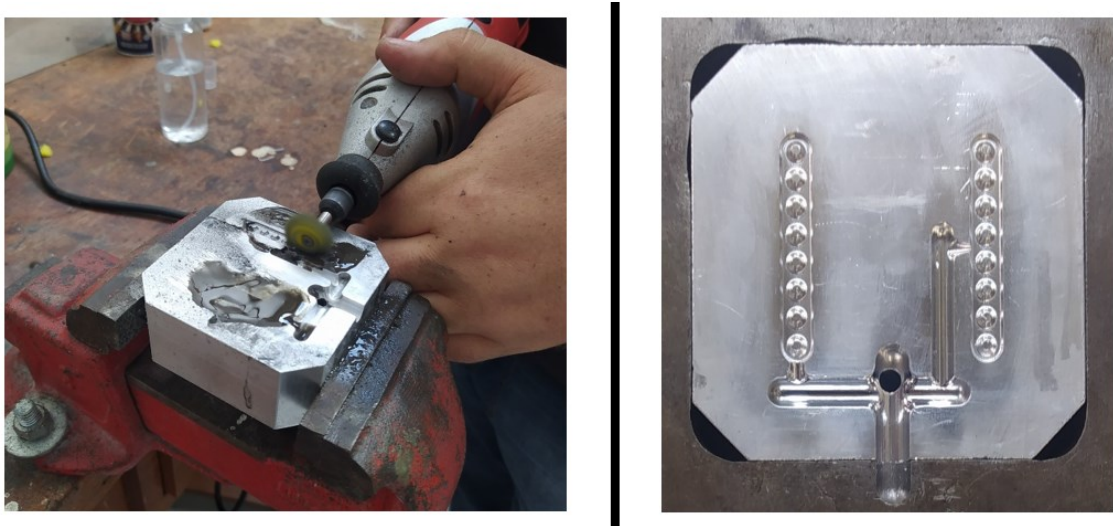
Figura 41: Insertos e placa porta molde móvel.



Fonte: O autor.

Após a usinagem, o molde em alumínio passou pelo processo de polimento. Nesse processo utilizou-se uma micro retífica com discos de esponja na sua extremidade. O primeiro passo foi realizar o polimento utilizando pasta abrasiva 400, o segundo foi utilizar pasta abrasiva 600 e para finalizar o polimento utilizou-se alumina (Figura 42).

Figura 42: Esquerda: Polimento dos insertos. Direita: Inserto após o polimento.



Fonte: O autor.

4.2.4. Fabricação das placas

Os dispositivos foram fabricados no Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva (NIMMA), pelo método de moldagem por injeção de termoplásticos.

Os PLA pellets foram secos durante 24 horas a 100°C e depois alimentados em uma máquina injetora ARBURG 270S/250-70 com um molde de alumínio contendo 2 placas iguais, cada uma contando com duas placas com o posicionamento do ponto de injeção em locais diferentes, um na ponta da placa e outro no meio da lateral da placa, mantido à temperatura ambiente de 25°C.

Para investigar a variação das propriedades mecânicas e térmicas das placas de acordo com o processamento e posição dos pontos de injeção, dois foram os parâmetros variados e analisados neste estudo. Duas temperaturas de fusão ($T = 188^{\circ}\text{C}$ e $T = 210^{\circ}\text{C}$) e duas vazões de injeção ($Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$ e $Q = 20\text{cm}^3/\text{s}$). As temperaturas de injeção foram selecionadas de acordo com as temperaturas mínimas e máximas de injeção de acordo com o fabricante do material e as vazões de injeção foram selecionadas de acordo com pesquisas relacionadas à implantes fabricados em PLA, como à pesquisa realizada por GHOSH et al (2007), por

exemplo. Os outros parâmetros foram mantidos constantes para todas as condições. Esses parâmetros são mostrados na Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 9: Parâmetros das condições de injeção.

Condição de Injeção	Temperatura de Injeção (°C)	Vazão de Injeção (cm ³ /s)
CI	188	10
CII	188	20
CIII	210	10
CIV	210	20

Tabela 10: Parâmetros fixos utilizados no processamento.

Parâmetros	Valor
Temperatura do molde (T_{amb})	25°C
Pressão de injeção	1500 MPa
Pressão de recalque	5 MPa
Tempo de injeção	2 s
Tempo de resfriamento	90 s
Velocidade do parafuso	100 mm/s
Diâmetro da rosca do parafuso	12 mm

Após fabricadas, as placas foram devidamente separadas, catalogadas e embaladas em *ziplocks* e mantidas dentro de um dissecador para evitar o contato com o ambiente externo (radiação e ar) para prevenir qualquer contaminação posterior e minimizar a degradação do polímero pela luz e umidade.

4.2.5. Tratamentos Térmicos

Anteriormente a sua utilização *in vivo*, as placas para fixação óssea bioabsorvíveis devem passar por tratamento térmico que as leve acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g). Na prática, o cirurgião aquece os implantes à uma temperatura em que sejam passíveis de serem moldados de acordo com o local de aplicação craniofacial do paciente para que seja realizada a correta fixação da placa. O tratamento térmico realizado nesta pesquisa tem a finalidade de simular o procedimento realizado pelo cirurgião, aquecendo as placas acima de sua T_g e depois resfriando-as, para que se possa analisar as mudanças nas propriedades

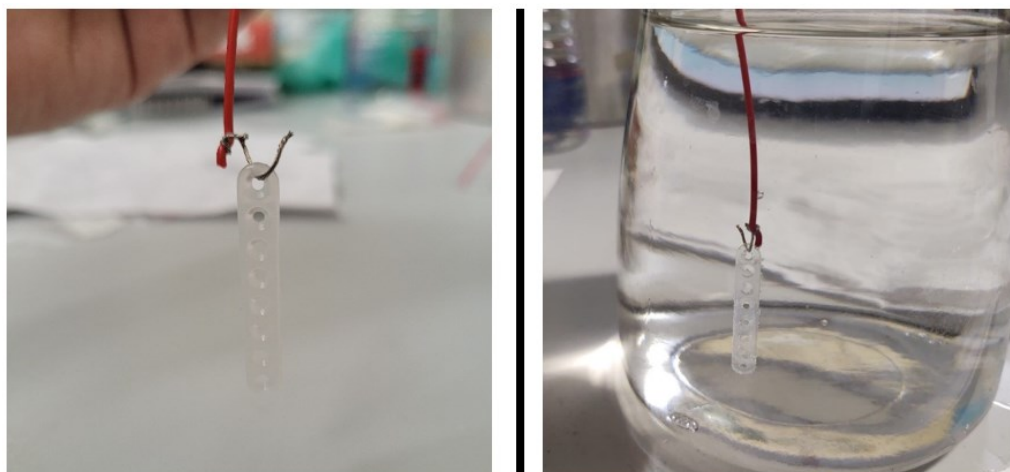
termomecânicas e estabilidade dimensional das placas da forma mais próxima possível ao que ocorre na fixação dos implantes durante a cirurgia.

Com o intuito de analisar a mudança das propriedades das placas após o tratamento térmico e de analisar a influência do contato com a água nas propriedades das placas, as placas foram separadas em 3 lotes e foi realizado dois tipos de tratamentos térmicos, denominados Banho Úmido (BU) e Banho Seco (BS).

Lote 1 – Referência (STA): as placas que não sofreram nenhum tipo de aquecimento após sua fabricação.

Lote 2 – Banho Úmido (BU): as placas foram retiradas dos pacotes, foi realizada a sua caracterização dimensional, então levadas ao banho térmico em contato direto com água destilada a 90°C durante 30s e posteriormente resfriados ao ar sob convecção livre, na temperatura ambiente da sala de 22 °C (Figura 43). Durante o banho térmico as placas foram cuidadosamente colocadas dentro do recipiente com a água aquecida por meio de um gancho inserido no primeiro furo após o ponto de injeção das placas com ponto de injeção na ponta e no primeiro furo da esquerda das placas com ponto de injeção no meio. Após retiradas, resfriadas e secas, as placas foram novamente embaladas para posteriores testes de caracterização.

Figura 43: Esquerda: Método tratamento térmico BU (Antes). Direita: Método tratamento térmico BU (Durante)



Fonte: O autor.

Lote 3 – Banho Seco (BS): as placas foram retiradas dos pacotes, foi realizada a sua caracterização dimensional, embaladas individualmente em um *ziplock*, então levadas ao tratamento térmico sem contato direto com água destilada a 90°C durante 30s e

posteriormente resfriados ao ar sob convecção livre, na temperatura ambiente da sala de 22 °C (Figura 44). Durante o banho térmico as placas foram cuidadosamente colocadas dentro do recipiente com água aquecida por meio de uma pinça segurando a extremidade do *ziplock*. Após retiradas e resfriadas, as placas foram novamente embaladas em uma nova embalagem para posteriores testes de caracterização.

Figura 44: Método tratamento térmico BS



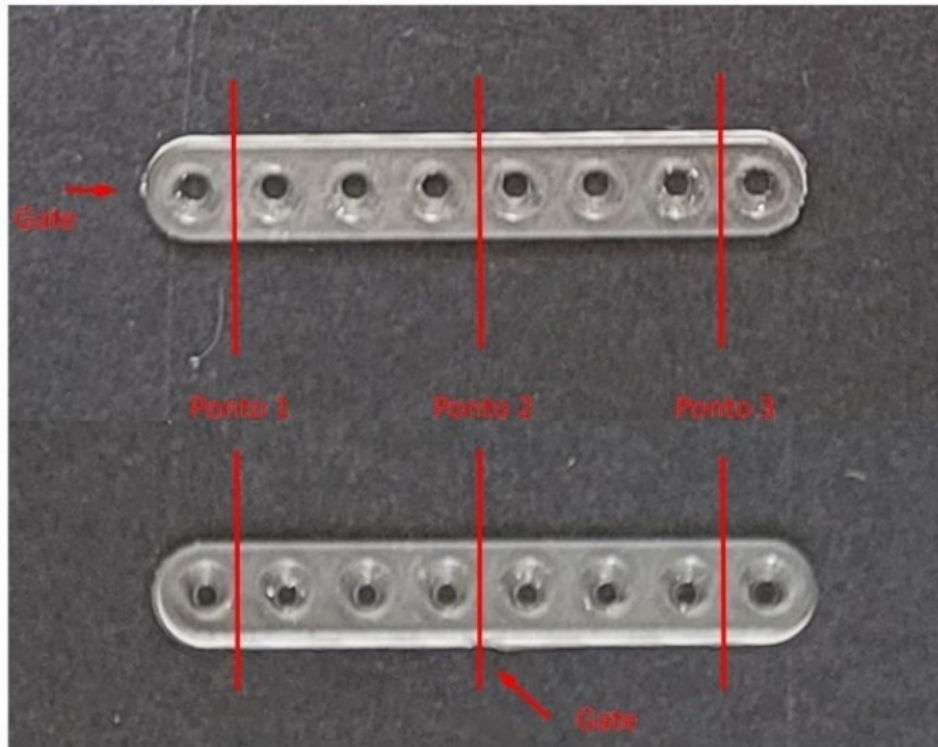
Fonte: O autor.

4.3. CARACTERIZAÇÃO

4.3.1. Análise Dimensional

Para a realização da análise dimensional foram feitas as medições nas três dimensões das placas, sendo comprimento (c), largura (l) em 3 pontos e espessura (e) em 3 pontos. Esses pontos são descritos nas imagens a seguir. Os pontos são definidos contando a partir do ponto de injeção das placas injetadas na ponta, e da esquerda para a direita das placas injetadas no meio. O ponto 1 é localizado entre os furos 1 e 2, o ponto 2 é localizado entre os furos 4 e 5 e o ponto 3 é localizado entre os pontos 7 e 8, conforme Figura 45.

Figura 45: Pontos de medição.



Fonte: O autor.

O comprimento, a largura e a espessura das placas foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital conforme a Figura 46, Figura 47 e Figura 48.

Figura 46: Medição do comprimento das placas.



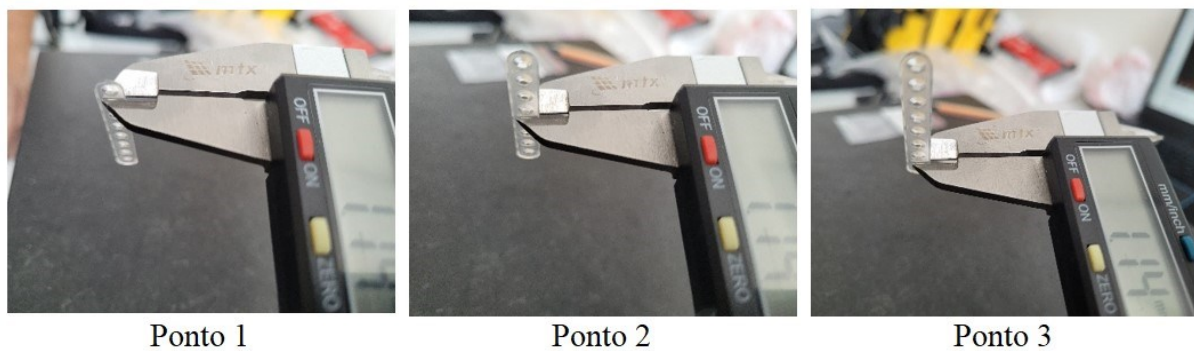
Fonte: O autor.

Figura 47: Medição da largura das placas nos 3 pontos.



Fonte: O autor.

Figura 48: Medição da espessura das placas nos 3 pontos.



Fonte: O autor.

4.3.2. Tensão Residual por Luz Polarizada

Por ser um material fotoelástico, ou seja, ser um material em que suas propriedades óticas podem variar sob deformação mecânica, avaliou-se a tensão residual das placas pela técnica de luz polarizada com polariscópio (Photolastic Inc, Malvern, Pa, EUA) compreendendo lentes polarizantes e quartos de onda com 250 mm de diâmetro, seguindo o procedimento segundo ASTM D 4093. Este método permite observar anisotropia óptica ou birrefringência ao longo da geometria da placa que pode ocorrer no processo de moldagem por injeção, indicando regiões com a presença de tensões residuais.

Foi realizada essa análise focada nas placas do Lote 1 (STA), uma vez que o posterior aquecimento das placas remove todas as tensões residuais provenientes do processo de injeção. Foram comparadas as placas com ponto de injeção no meio e ponto de injeção na ponta dentro de cada condição, e posterior comparação entre as placas com ponto de injeção no meio nas 4 condições e placas com ponto de injeção na ponta nas 4 condições.

4.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para determinar as transições térmicas e a entalpia de tensão residual das placas de PLA moldados por injeção em um PerkinElmer 6000 (Waltham, Massachusetts, EUA) com atmosfera de nitrogênio (20 cm³/min), utilizando óxido de alumínio como padrão. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min em uma faixa de aquecimento de 30°C a 210°C, utilizando um peso médio de amostra de 7 mg retirado da região central das placas. Foram analisadas as propriedades térmicas: temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de relaxação (ΔH_r) e entalpia de cristalização (ΔH_c). O grau de cristalinidade (%C) foi determinado utilizando a Equação (1).

Equação 1: Equação do cálculo de cristalinidade.

$$Xc(\%) = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão, ΔH_c é a entalpia de cristalização e ΔH_m° é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, considerado 93,6 J/g (PEIXOTO, 2015).

4.3.4. Ensaio de flexão em single cantilever

As amostras foram submetidas ao teste de flexão *single cantilever*, a uma velocidade de 1N/min, com capacidade máxima de 3N, mantendo temperatura constante de 25°C. A partir de cada teste, foram obtidas as tendências do módulo elástico (E), deformação máxima (ϵ_r) e tensão máxima de ruptura (σ_r).

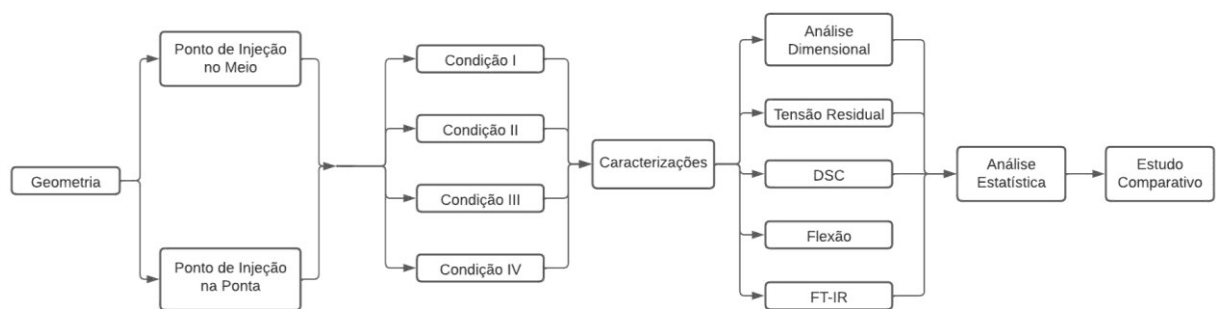
4.3.5. Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada analisando as superfícies no modo de transmitância em um espectrômetro PerkinElmer Frontier (Waltham, Massachusetts, United States. Conforme estabelecido pela norma técnica ASTM E1252, trinta e duas (32) leituras foram coletadas por espectro, na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹. Para as análises, foram preparados filmes dos corpos de prova. Com a técnica FT-IR, foram identificados os grupos funcionais característicos presentes no polímero bioreabsorvível e foi verificado as possíveis alterações decorrentes da degradação.

4.3.6. Análise estatística

Análise de variância (ANOVA) foi realizada em todas as propriedades analisadas e nos parâmetros de moldagem por injeção, considerando um limite significativo de 95% de confiança. O valor de P foi investigado quanto à significância dos fatores. Também foram utilizados testes *posthoc* de Tukey com o intuito de verificar os grupos com diferenças significativas dentro do intervalo de confiança. O nível de significância (alpha) considerado em toda as análises foi de 5%. O caminho realizado em toda análise e caracterização pode-se ser melhor observado na Figura 49.

Figura 49: Fluxograma das caracterizações realizadas.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CAPÍTULO 1 – PLACAS MOLDADAS POR INJEÇÃO (STA)

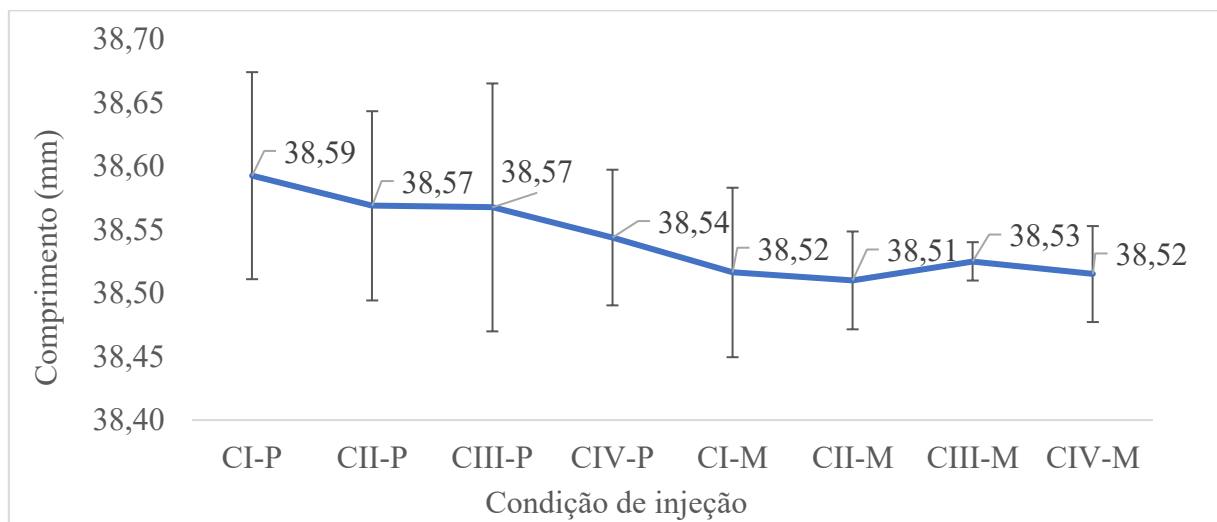
5.1.1. Análise Dimensional

O estudo de análise dimensional foi realizado para verificar as possíveis variações dimensionais das placas injetadas em relação ao dimensional do projeto. Foi realizada a medida no comprimento e em 3 pontos da largura e da espessura.

5.1.1.1. Comprimento das placas

As placas no geral apresentaram uma retração média de 0,41% em relação ao comprimento do seu projeto. As placas injetadas no meio apresentaram uma menor variação entre as medidas (menor desvio padrão), mas uma contração maior do que as placas injetadas na ponta, apresentando uma diferença de 1% entre seu comprimento médio e contração 0,13% superior. As médias e desvio padrão das placas para ambos os pontos de injeção e condições de injeção podem ser visualizadas na Figura 50.

Figura 50: Média dos comprimentos para diferentes condições de injeção.



Sobre as condições de injeção, as menores variações foram observadas na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) para ambos os pontos de injeção e as maiores variações foram observadas na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) das placas injetadas no meio e CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) das placas injetadas na ponta. As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 11.

Tabela 11: Diferença dimensional em relação ao comprimento do projeto.

Dimensional em relação ao projeto - Comprimento (38,7mm)				
Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-0,11	-0,28%	-0,34%	0,077
CII-P	-0,13	-0,34%		
CIII-P	-0,13	-0,34%		
CIV-P	-0,16	-0,40%		
CI-M	-0,18	-0,47%	-0,47%	0,042
CII-M	-0,19	-0,49%		
CIII-M	-0,18	-0,45%		
CIV-M	-0,19	-0,48%		

A análise fatorial ANOVA-DOE evidenciou que a mudança do ponto de injeção pode causar diferença no comprimento das placas. Realizando um posterior teste de Tukey, verificou-se um Valor-P=0,09, evidenciando não haver diferença significativa entre as médias, demonstrando estatisticamente que o ponto de injeção não influencia no comprimento das placas.

5.1.1.2. Largura das placas

Em relação a largura, foi realizada a medição em 3 pontos da placa, apresentando variações distintas de dilatação e retração de acordo com a localização do ponto de injeção, condições de injeção e ponto de medição. No geral, foi observado que para as placas no meio a temperatura de injeção foi o parâmetro mais influente na variação das medidas, apresentando dilatações em menores temperaturas e retrações em maiores temperaturas. Para as placas injetadas na ponta, a vazão de injeção foi o parâmetro mais influente, apresentando dilatações em maior vazão e retrações em menor vazão. As médias e desvio padrão das placas para ambos os pontos de injeção e condições de injeção nos três pontos de medição podem ser visualizadas na Figura 51, Figura 52 e Figura 53.

Figura 51: Média das larguras no ponto 1 para diferentes condições de injeção

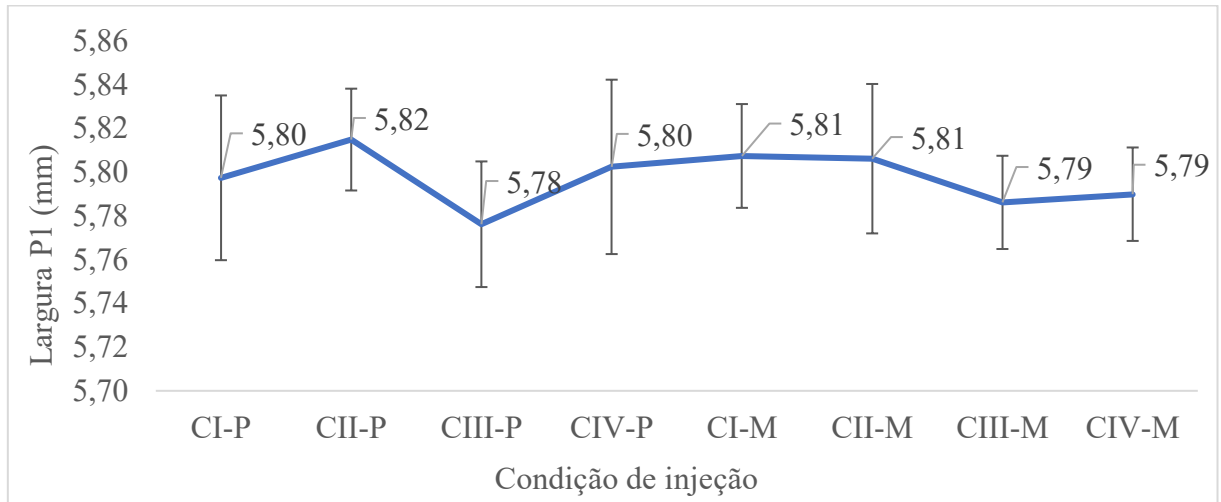


Figura 52: Média das larguras no ponto 2 para diferentes condições de injeção.

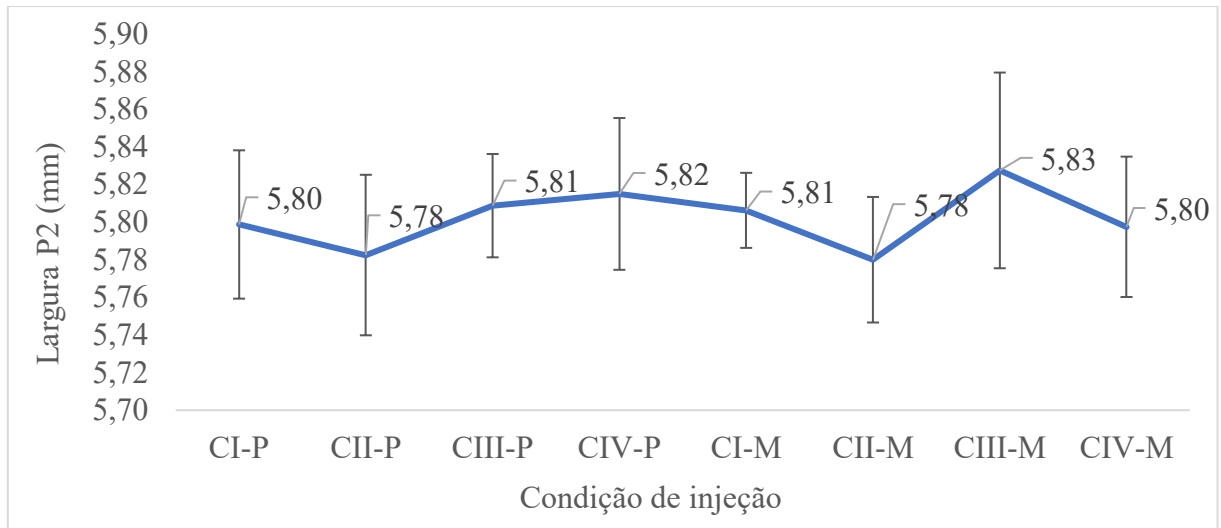
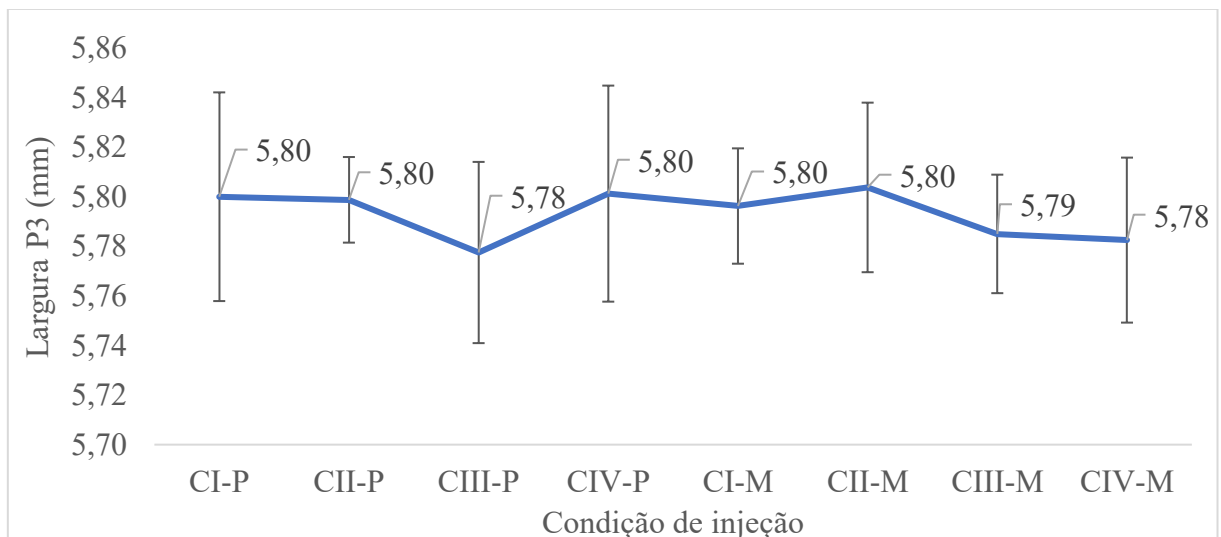


Figura 53: Média das larguras no ponto 3 para diferentes condições de injeção.



Em relação as condições de injeção, as menores variações nas placas para ambos os pontos de injeção foram observadas na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e as maiores variações na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção). As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 12, Tabela 13 e Tabela 14.

Tabela 12: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 1.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,00	-0,04%	0,19%	0,035
CII-P	0,01	0,26%		
CIII-P	-0,02	-0,41%		
CIV-P	0,00	0,04%		
CI-M	0,01	0,13%	0,16%	0,026
CII-M	0,01	0,11%		
CIII-M	-0,01	-0,24%		
CIV-M	-0,01	-0,17%		

Tabela 13: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 2.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,00	-0,02%	0,18%	0,038
CII-P	-0,02	-0,30%		
CIII-P	0,01	0,15%		
CIV-P	0,02	0,26%		
CI-M	0,01	0,11%	0,24%	0,040
CII-M	-0,02	-0,34%		
CIII-M	0,03	0,47%		
CIV-M	0,00	-0,04%		

Tabela 14: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 3.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,00	0,00%	0,11%	0,036
CII-P	0,00	-0,02%		
CIII-P	-0,02	-0,39%		
CIV-P	0,00	0,02%		
CI-M	0,00	-0,06%	0,17%	0,029
CII-M	0,00	0,06%		
CIII-M	-0,01	-0,26%		
CIV-M	-0,02	-0,30%		

A análise fatorial ANOVA-DOE evidenciou que a temperatura de injeção pode causar diferença no comprimento das placas nos Pontos 1 e 2 das placas. Realizando um posterior teste de Tukey, verificou-se um Valor-P=0,212 e Valor-P=0,65 para os Pontos 1 e 2, respectivamente, evidenciando não haver diferença significativa entre as médias, demonstrando estatisticamente que a temperatura de injeção não influencia na largura das placas.

5.1.1.3. Espessura das placas

Em relação a espessura, também foi realizada a medição nos mesmos 3 pontos da placa, mas, diferente da largura, todos os pontos de medição de ambos os pontos de injeção apresentaram retração nas suas dimensões em relação ao dimensional do projeto. No geral, foi observada uma retração média de 5,3% entre todas as placas. Da mesma forma que para a largura, foi observado que para as placas no meio a temperatura de injeção foi o parâmetro mais influente na variação das medidas, apresentando menores retrações em menores temperaturas e maiores retrações em maiores temperaturas. Para as placas injetadas na ponta, a vazão de injeção foi o parâmetro mais influente, apresentando maiores retrações em maior vazão e menores retrações em menor vazão. As médias e desvio padrão das placas para ambos os pontos de injeção e condições de injeção nos três pontos de medição podem ser visualizadas na Figura 54, Figura 55 e Figura 56.

Figura 54: Média da espessura no ponto 1 para diferentes condições de injeção.

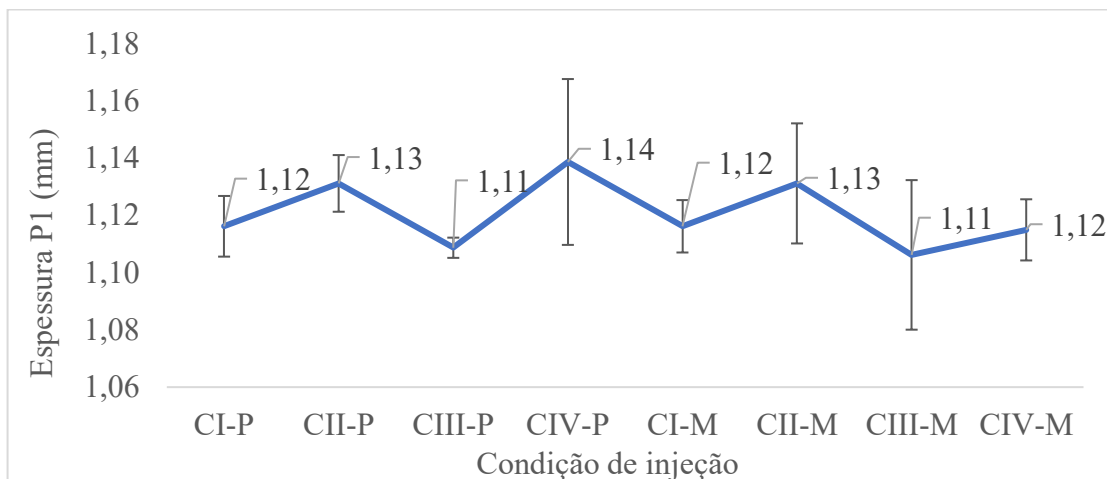


Figura 55: Média da espessura no ponto 2 para diferentes condições de injeção.

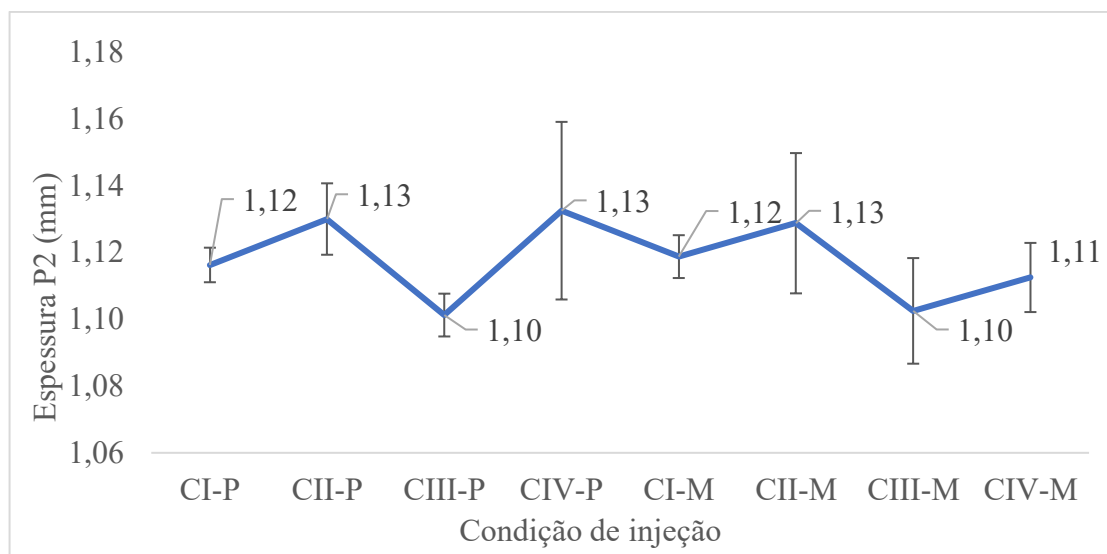
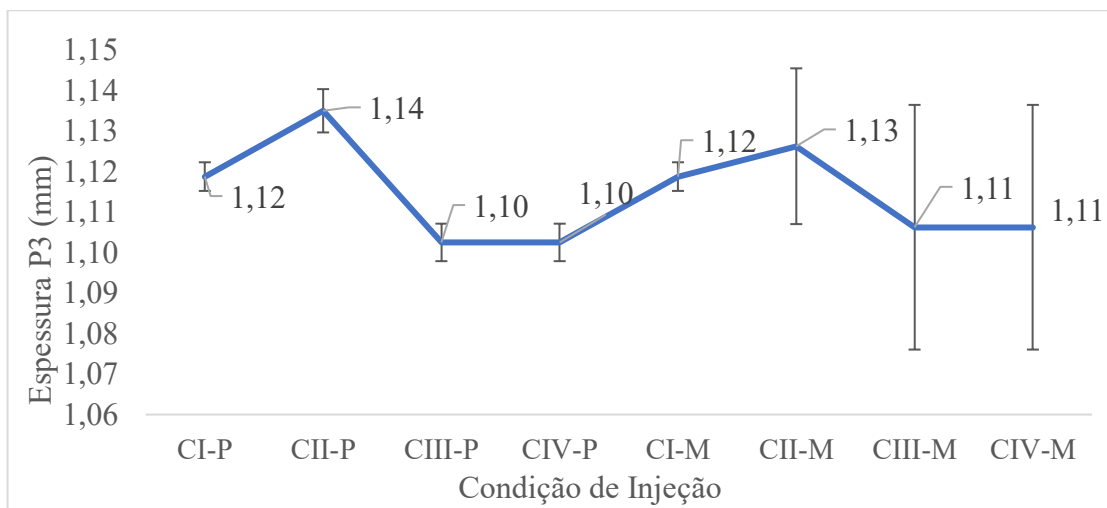


Figura 56: Média da espessura no ponto 3 para diferentes condições de injeção.



Em relação as condições de injeção, as menores variações nas placas para ambos os pontos de injeção foram observadas na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e as maiores variações na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção). As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 .

Tabela 15: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 1.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-0,06	-5,40%	-4,77%	0,02
CII-P	-0,05	-4,13%		
CIII-P	-0,07	-6,04%		
CIV-P	-0,04	-3,50%		
CI-M	-0,06	-5,40%	-5,32%	0,02
CII-M	-0,05	-4,13%		
CIII-M	-0,07	-6,25%		
CIV-M	-0,06	-5,51%		

Tabela 16: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 2.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-0,06	-5,40%	-5,08%	0,019
CII-P	-0,05	-4,24%		
CIII-P	-0,08	-6,67%		
CIV-P	-0,05	-4,03%		
CI-M	-0,06	-5,19%	-5,46%	0,017
CII-M	-0,05	-4,34%		
CIII-M	-0,08	-6,57%		
CIV-M	-0,07	-5,72%		

Tabela 17: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 3.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-0,06	-5,19%	-5,53%	0,014
CII-P	-0,05	-3,81%		
CIII-P	-0,08	-6,57%		
CIV-P	-0,08	-6,57%		
CI-M	-0,06	-5,19%	-5,56%	0,024
CII-M	-0,05	-4,56%		
CIII-M	-0,07	-6,25%		
CIV-M	-0,07	-6,25%		

Portanto, após analisar os resultados das variações dimensionais em relação à espessura, pode-se concluir que os parâmetros temperatura e vazão de injeção influenciam as placas injetadas no meio e na ponta de forma diferente. Para as placas injetadas no meio, a menor temperatura de injeção leva a menores variações e a maior temperatura, maiores variações dimensionais. Para as placas injetadas na ponta, a menor vazão de injeção leva a maiores variações, enquanto a maior vazão leva a menores variações dimensionais.

Portanto, finalizando as conclusões sobre análise dimensional, uma vez que a CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) leva à menores variações para comprimento e largura e a CII ((Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) à menores variações na espessura, pode-se concluir que, a temperatura de injeção é o parâmetro mais influente nas variações dimensionais, sendo a menor temperatura responsável por menores variações e, de uma forma menos impactante, a menor vazão de injeção. Por fim, devido a apresentar as menores variações dimensionais em relação ao projeto, recomenda-se a utilização da CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e, devido a apresentar uma maior replicabilidade e menor desvio padrão (variação dimensional entre as amostras da mesma condição), recomenda-se a utilização do ponto de injeção no meio.

5.1.2. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

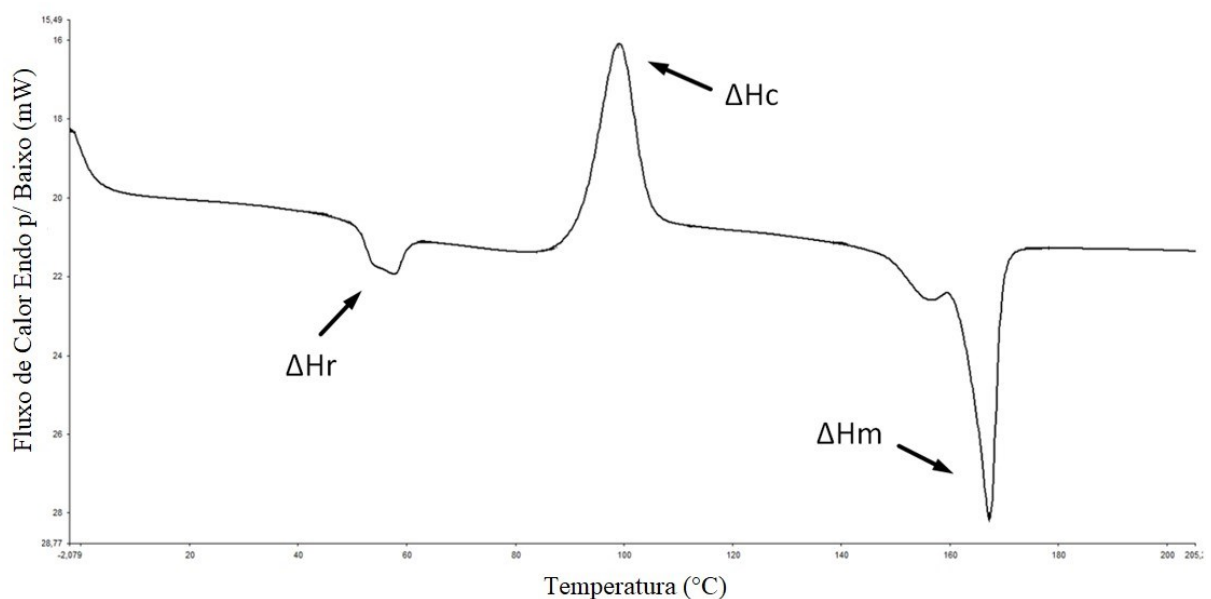
O objetivo inicial da caracterização térmica das placas foi o de entender qual é o estado térmico referência, analisar a homogeneidade do método de fabricação empregado no seu processamento e comparar a influência do ponto de injeção em suas propriedades térmicas. O estudo visou a compreensão do comportamento térmico do material a partir dos

parâmetros T_g (temperatura de transição vítrea), ΔH_r (entalpia de relaxação), e %C (cristalinidade). O estudo foi realizado em duplicata, analisando duas amostras de cada condição de processamento e de cada estado térmico, apresentando os resultados com base na média dessas duas amostras.

Pelo L-PLA utilizado ser um material semicristalino, o processo de injeção faz com que ele seja forçado à uma estrutura mais amorfa e com menos cristalinidade do que ele normalmente apresentaria em condições ideais de resfriamento. Durante a plastificação o material fica completamente amorfo, quando ocorre a injeção as cadeias se alinham e o material passa por uma cristalização significativa, sendo constatada em média uma entalpia de cristalização de 30 J/g. Quando aquecido até sua temperatura de fusão, o material funde e apresenta em média 40J/g como entalpia de fusão, que pode ser concluído que as placas apresentam aproximadamente uma média de 10% de cristalinidade.

As varreduras DSC das placas L-PLA processadas mostraram os pequenos picos característicos de entalpia de relaxamento endotérmica (ΔH_r) antes da T_g , seguidos por picos exotérmicos de entalpia de cristalização (ΔH_c) e, no final, grandes picos de entalpia de fusão endotérmica (ΔH_m) (Figura 57).

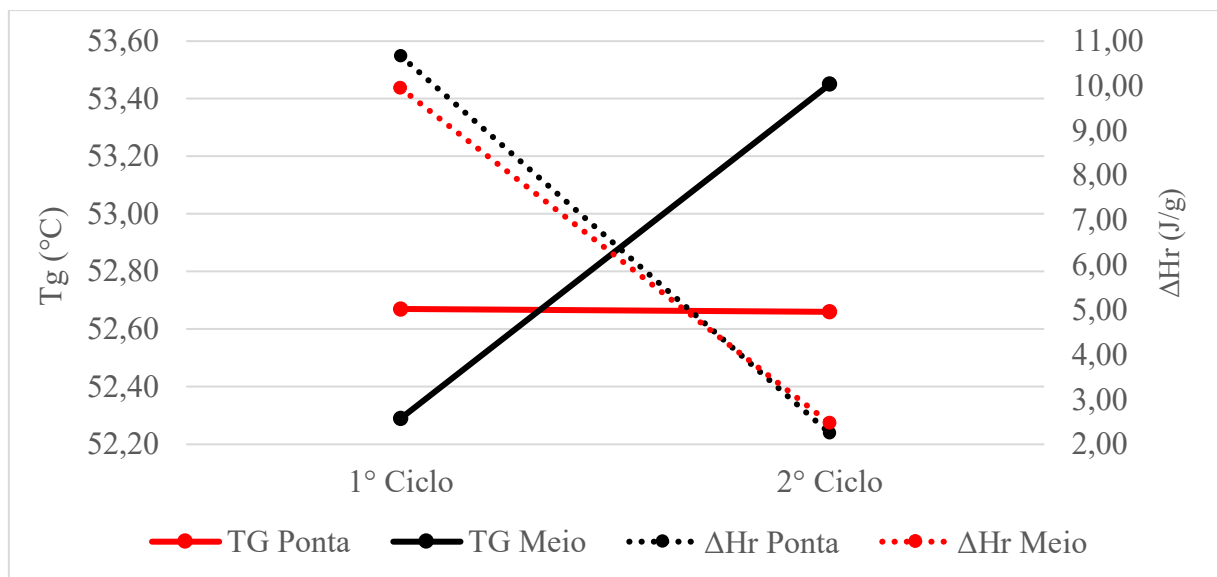
Figura 57: Termograma DSC representativo da amostra de PLLA moldada por injeção.



Comparando as médias de todas as condições de injeção da T_g 1º ciclo, T_g 2º ciclo, ΔH_r 1º ciclo e ΔH_r 2º ciclo das placas em seu estado de referência injetadas com ponto de injeção no meio e com ponto de injeção na ponta, é possível perceber que no comportamento

térmico do produto as T_g s do primeiro ciclo são próximas, mas o comportamento após o aquecimento do material é discrepante. Para as placas com ponto de injeção no meio, a T_g se comporta da maneira esperada, tendo um leve aumento do primeiro para o segundo ciclo de aquecimento. Para as placas com ponto de injeção na ponta, houve uma diminuição na T_g após o aquecimento do material. Essa diminuição pode ser explicada pelo acúmulo de tensões residuais causadas pela injeção longitudinal da peça. Os valores de ΔH_r se comportaram de maneira semelhante para os dois pontos de injeção. Essas variações podem ser observadas na Figura 58.

Figura 58: Dados obtidos dos termogramas para placas com ponto de injeção no meio e placas com ponto de injeção na ponta,



Pode-se concluir então que o processo de fabricação, considerando as variáveis ΔH_r e T_g , que todas as placas analisadas se apresentaram homogêneas quanto às condições de processamento para as placas em estado de referência.

Observou-se de uma forma geral que todas as placas apresentaram uma curva de ΔH_r (entalpia de relaxação) durante o primeiro ciclo de aquecimento com um valor médio de 10,28 J/g, sendo um valor médio superior para as placas injetadas na ponta de 0,72 J/g (6,8%). Referente a T_g (temperatura de transição vítrea), observou-se um valor médio de 52,48°C, um pouco abaixo da T_g especificada pelo fabricante, que seria a faixa de 54 a 60°C. Nesta propriedade, a diferença entre os valores médios em relação ao ponto de injeção se mostrou ainda menor, de apenas 0,38°C (0,72%), sendo superior para as placas injetadas na ponta. Em relação a %C (cristalinidade), foi constatado um valor médio de 13,03% entre todas as placas e, novamente, um valor superior para as placas injetadas na ponta, com uma diferença de

1,43% em relação às placas injetadas no meio. Os resultados dos testes DSC podem ser observados na Tabela 18.

Tabela 18: Comparação das propriedades térmicas entre as condições de injeção e os pontos de injeção.

Propriedade	CI		CII		CIII		CIV	
	Meio	Ponta	Meio	Ponta	Meio	Ponta	Meio	Ponta
T_g (°C)	50,90	53,80	53,80	53,40	51,40	51,70	52,60	52,30
ΔH_r (J/g)	8,10	8,70	10,30	11,20	11,20	11,20	10,20	10,60
%C (%)	9,50	12,20	12,90	15,30	13,70	13,50	13,40	13,40

Analisando os resultados apresentados na Tabela 18, nota-se que os menores valores das propriedades analisadas são obtidos na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) para ambos os pontos de injeção, com exceção da T_g nas placas encontradas na ponta, sendo obtido na CII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção).

Uma vez que as T_g s entre as condições de injeção e entre os pontos de injeção estão muito semelhantes, e ainda ao fato de a entalpia de relaxação afetar essa propriedade, não foi possível obter resultados significativos a partir da análise dessa propriedade. Apenas é possível citar que o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado nas placas injetadas no meio na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e para as placas injetadas na ponta na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção), assim como o maior valor médio para as placas injetadas no meio foi encontrado na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e para as placas injetadas na ponta na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção).

Em relação à ΔH_r (entalpia de relaxação), foi constatado que as placas injetadas na ponta apresentaram valores médios superiores em todas as condições em relação às placas injetadas no meio, apresentando um valor médio entre todas as condições de 10,67 J/g, sendo 0,72J/g (6,77%) superior que o valor médio das placas injetadas no meio. Para as placas injetadas em ambos os pontos de injeção o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) sendo de 8,1 J/g para as placas injetadas no meio e 8,7 J/g para as placas injetadas na ponta e o maior valor médio foi encontrado na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) sendo de 11,2 J/g para ambos os pontos de injeção.

Por fim, referente a %C (Cristalinidade), também foi constatado que as placas injetadas na ponta apresentaram valores médios superiores em todas as condições em relação às placas injetadas no meio, apresentando um valor médio entre todas as condições de 13,79%, sendo 1,43% superior que o valor médio das placas injetadas no meio. Seguindo os mesmos resultados encontrados em ΔH_r , para as placas injetadas em ambos os pontos de injeção o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) sendo de 9,5% para as placas injetadas no meio e 12,2% para as placas injetadas na ponta e o maior valor médio foi encontrado na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) sendo de 13,7% para as placas injetadas no meio e 15,3% para as placas injetadas na ponta.

Analisando os valores médios encontrados nessas propriedades, nota-se pouca influência da vazão de injeção nas propriedades térmicas das placas, sendo o principal responsável pelos maiores valores a maior temperatura de injeção. Quanto ao processo de injeção, espera-se que a condição de menor temperatura e maior vazão (CII) apresente os maiores valores para a entalpia de relaxação, e a condição de maior temperatura e menor vazão (CIII) apresente os maiores valores de cristalinidade. No caso deste estudo, os valores de cristalinidade foram obtidos conforme o esperado em relação as condições de injeção, mas os valores da entalpia de relaxação (maior concentração de tensões) foram observados em na condição de menor temperatura e menor vazão, sendo isso explicado pela pequena espessura em relação as dimensões de largura e comprimento, o que gera um acúmulo de tensões próximo ao ponto de injeção devido ao perfil de injeção gerado pela alta vazão.

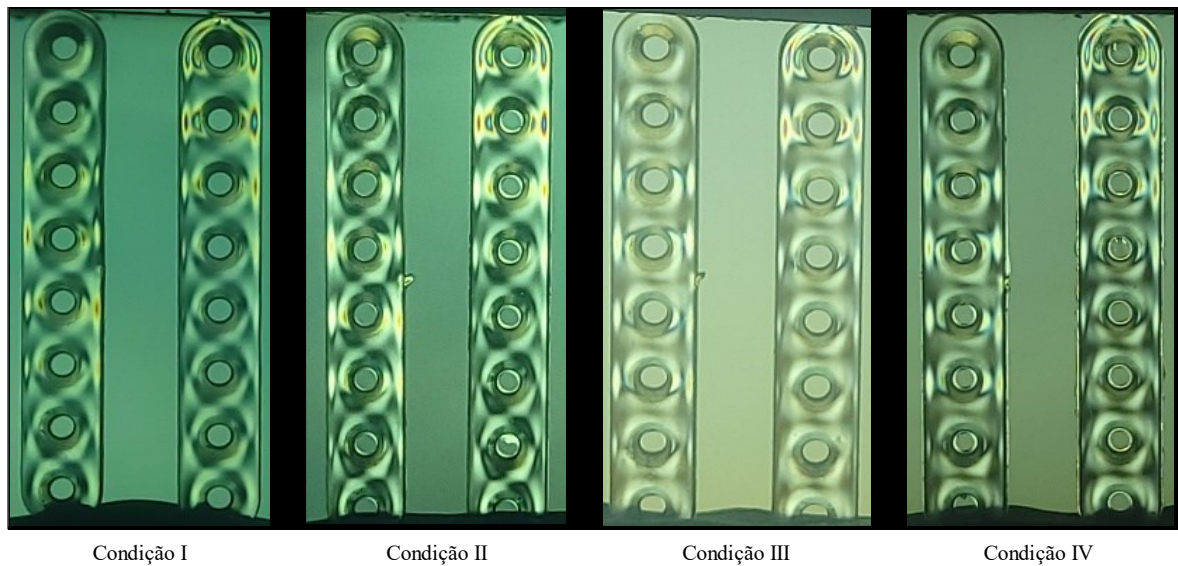
A partir destes dados, pode-se concluir que a tensão residual gerada pelo perfil de pressões nas placas parece ser mais significativa que a orientação molecular no que diz respeito a relaxação do material.

Devido a maior temperatura de injeção, percebe-se que as placas resfriaram mais lentamente que as placas injetadas em menor temperatura, o que levou a um maior crescimento dos cristalitos, conforme pôde ser constatado pelos maiores valores de cristalinidade encontrados.

5.1.3. Tensão Residual por Luz Polarizada

A moldagem por injeção de polímeros transparentes pode induzir um campo de tensão peculiar que é claramente detectado pela análise de tensão fotoelástica. As tensões residuais surgem durante o preenchimento das cavidades e os processos de compressão durante a injeção. Conforme pode ser observado na Figura 59, foram detectados mapas isocromáticos tanto nas placas injetadas no meio quanto nas placas injetadas na ponta em todas as condições em seu estado de referência (STA), ou seja, todas as condições de injeção, assim como a localização do ponto de injeção, levaram a um acúmulo de tensões residuais em regiões próximas ao ponto de injeção.

Figura 59: Fotoelasticidade das placas injetadas no centro e na ponta nas 4 condições de injeção.

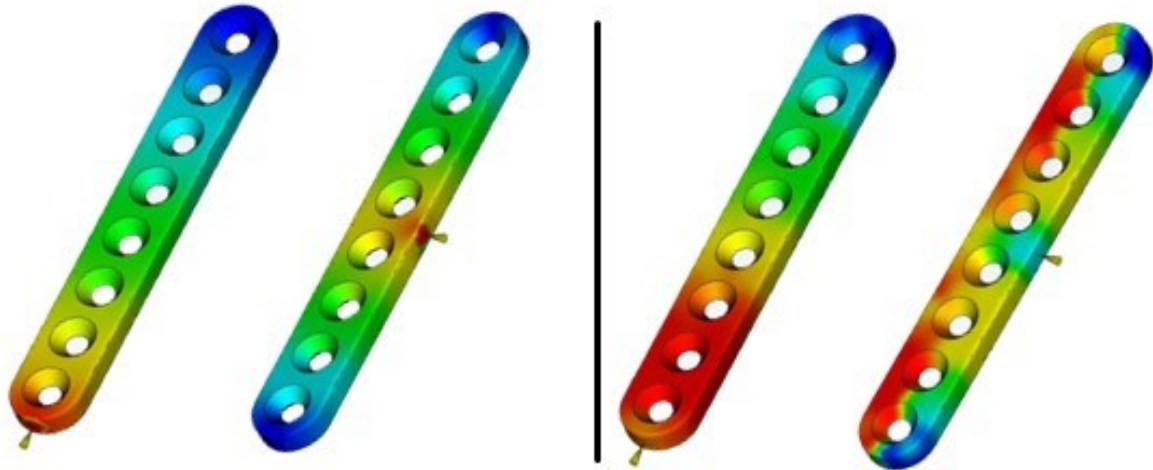


Essa formação de tensões residuais provavelmente se deve a uma pressão de injeção mais elevada nessas regiões, conforme já havia sido observado pela simulação no software Moldflow ao analisar os perfis de pressão e temperatura durante o preenchimento das cavidades, onde foi constatado uma pressão máxima de injeção de 18,13MPa para as placas injetadas na ponta e uma pressão máxima de injeção de 11,47MPa, conforme pode ser observado na Figura 60.

O aparecimento da birrefringência parece estar ligado mais ao perfil de pressões do que à orientação das cadeias na camada congelada, pois se fosse devido à camada congelada, a birrefringência seria mais facilitada onde o perfil de pressão e temperatura é mais baixo, o contrário do obtido. Além do perfil de pressões, outro fator observado é que o empacotamento, “*packing*”, parece influenciar no acúmulo de tensões residuais. Uma maior

temperatura de injeção favorece um maior empacotamento, o que também pode favorecer o crescimento das tensões e, caso seja utilizado uma pressão e tempo de recalque acima do necessário, o material já empacotando deve sofrer um aumento ainda maior em suas tensões residuais, principalmente nas regiões próximas ao ponto de injeção.

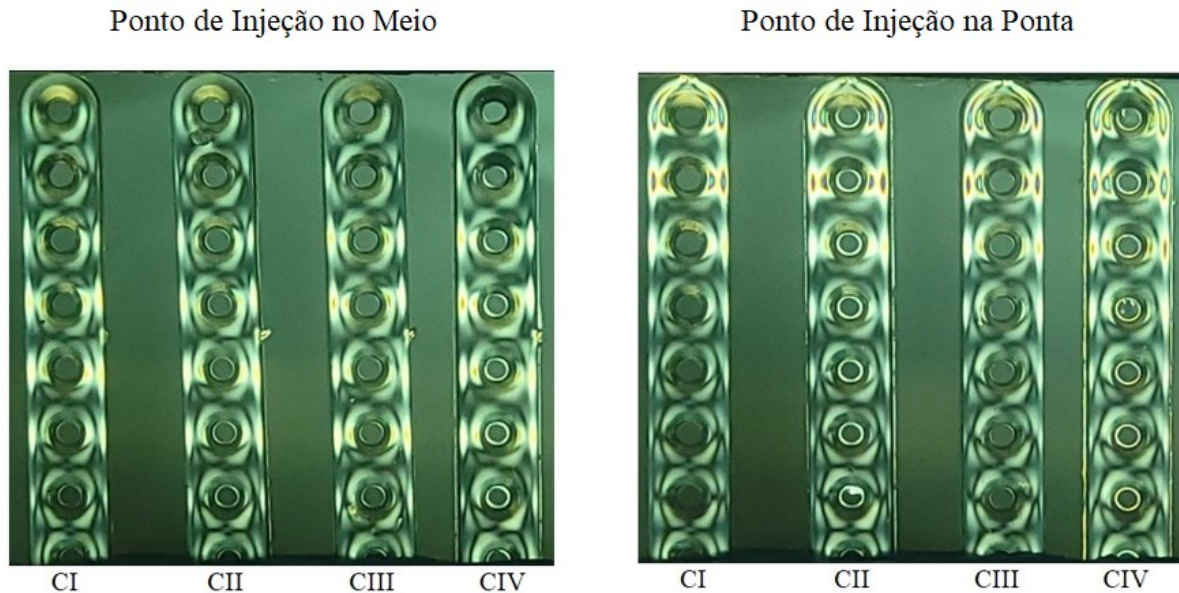
Figura 60: Esquerda: Perfil de temperatura de frente de fluxo. Direita: Perfil de pressão de injeção.



Ao final da simulação, foi constatado que as placas injetadas no meio precisam de uma pressão de injeção 37% menor para serem preenchidas do que as placas injetadas na ponta. Devido à similaridade das franjas isocromáticas entre as placas dos dois pontos de injeção e as quatro condições de injeção, não é possível analisar as tensões residuais quantitativamente, somente qualitativamente. Visualmente, é quase imperceptível a diferença dessas concentrações de acordo com as condições de injeção. Pode-se perceber uma maior concentração das tensões nas placas das Condições III e IV (maior temperatura de injeção), mas apenas de maneira qualitativa, confirmando a teoria da influência do maior empacotamento nas regiões próximas ao ponto de injeção devido à maior temperatura.

Por outro lado, quando comparadas as tensões nas placas injetadas no meio e das placas injetadas na ponta, é nítido que essas últimas apresentam níveis de tensões residuais muito superiores, o que está de acordo com os resultados obtidos no DSC, onde as placas injetadas na ponta apresentaram uma maior ΔH_r (entalpia de relaxação) do que as placas injetadas no meio para todas as condições de injeção, conforme pode ser observado na Figura 61.

Figura 61: Fotoelasticidade das placas injetadas no centro e na ponta.



As placas injetadas na ponta apresentam maior tensão residual devido à maior compactação do material na região próxima ao ponto de injeção, assim como na condição de maior temperatura e maior pressão.

Uma vez aquecidas a uma temperatura acima de sua T_g , o histórico térmico é apagado e as tensões residuais passam a não existir mais. Outra correlação possível com os resultados obtidos no DSC é de que na primeira corrida é encontrando um valor considerável de ΔH_r (entalpia de relaxação), evidenciando que há tensões residuais nas placas. Quando o ciclo termina, o histórico térmico é apagado e as tensões são dissipadas. Ao observar o segundo ciclo de aquecimento, nota-se uma queda de aproximadamente 80% no valor de ΔH_r , confirmando a dissipação das tensões residuais.

Durante o projeto das placas, um dos objetivos da mudança do ponto de injeção era uma melhor distribuição do material na cavidade e uma melhor distribuição de pressão (pressão de injeção mais baixa simulada pelo Moldflow) durante a injeção, para que isso se refletisse no pós-processamento quando ocorresse o relaxamento das tensões e o dimensional não fosse afetado.

A tensão residual inferior nas placas injetadas no meio prova que a mudança do local do ponto de injeção minimiza o problema de concentração de tensões, que por sua vez minimiza o problema de empenamento após o tratamento térmico.

Após analisadas todos esses resultados e com base nas imagens obtidas no teste de fotoelasticidade, pode-se considerar a CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) com ponto de injeção no meio como a melhor condição para que as placas não apresentem birrefringência e tenham um menor nível de tensões residuais.

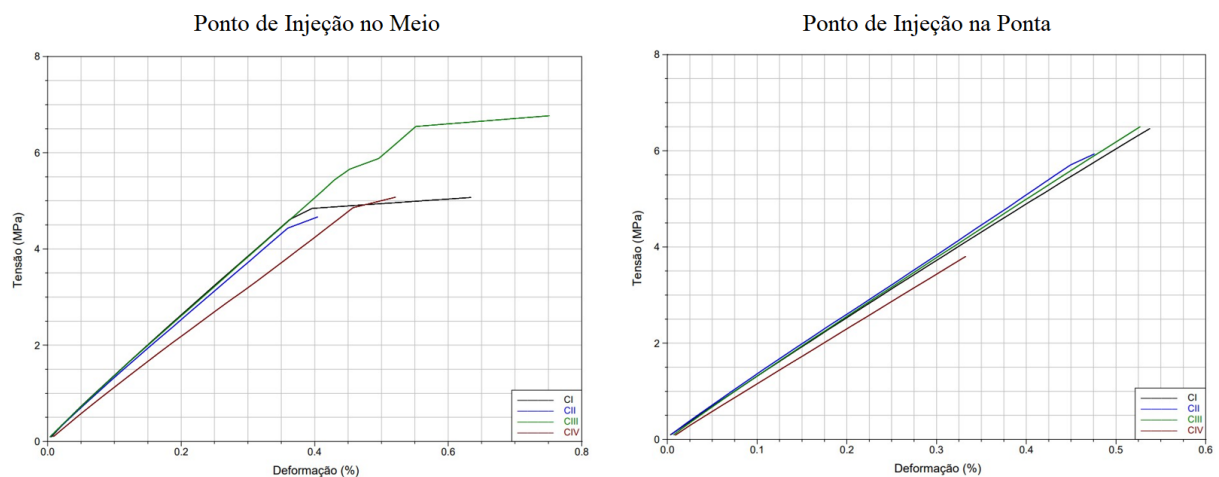
5.1.4. Ensaio de Flexão Single Cantiléver

A caracterização mecânica das amostras se deu em conjunto com a caracterização dimensional e ensaios de flexão em single cantiléver. De fato, se fez necessária toda esta caracterização ao se perceber, após a caracterização dimensional, que as placas haviam apresentado tal mudança em suas dimensões analisadas anteriormente, sendo variações no comprimento, largura e espessura.

Foram analisados e comparados os resultados dos testes de flexão em 4 amostras ($n=4$) de placas injetadas no meio e na ponta em seu estado térmico de referencia (STA). Os resultados do teste de flexão foram analisados a partir das propriedades de resistência a flexão (σ_r), deformação máxima/ruptura (ϵ_r) e módulo elástico (E).

No geral, as placas apresentaram uma baixa rigidez e baixa resistência, apresentando uma deformação máxima até a ruptura não maior que 0,7%, uma tensão de ruptura inferior a 7MPa e, em média, apresentaram um módulo em torno de 1,4GPa, conforme podem ser observados nos gráficos da Figura 62.

Figura 62: Gráfico Tensão X Deformação das placas injetadas em seu estado de referencia (STA).



Esses baixos valores nas propriedades mecânicas das placas podem ser atribuídos à escolha do material utilizado na fabricação das placas. O Ingeo™ Biopolymer 3251D, L-PLA

escolhido para esta pesquisa, é um material de grande disponibilidade e baixo custo, normalmente utilizado para a fabricação de embalagens e apresenta um baixo peso molecular (M_w : 90.000 g/mol), o que já indicaria um comportamento frágil em relação às propriedades mecânicas, refletindo em uma baixa elongação máxima, conforme confirmado pelos testes de flexão.

Apesar das já esperadas baixas propriedades mecânicas, esse material foi utilizado para o estudo pois a investigação principal da pesquisa se faz em relação à um aspecto de projeto, onde buscou-se avaliar a diferença nas propriedades das placas entre injetar em pontos de injeção em dois locais diferentes além do fato de se buscar conhecer mais profundamente este material em utilizações distintas da sua utilização comum. Polímeros com alto peso molecular apresentam cadeias muito compridas, o que o torna muito viscoso. Essa alta viscosidade faz com que o polímero apresente um maior enovelamento, aumentando a dificuldade de injeção, mas aumentando o seu tempo de degradação.

Uma vez que o material utilizado tem apenas 90.000 g/mol em sua massa molecular média em peso (M_w), na sua massa molecular média em massa (M_n) ele, provavelmente, deve apresentar valores em torno 60.000 g/mol, estando no limite do seu peso molecular antes de começar a perder suas propriedades mecânicas durante o processamento.

Portando, diferente dos outros testes realizados, observa-se que para os testes de flexão o principal fator em relação as propriedades mecânicas é o material em si devido ao seu baixo peso molecular.

Em relação aos parâmetros, observou-se uma diferença nas propriedades mecânicas em relação a vazão de injeção, com o menor valor da vazão (10 cm³/s) apresentando os maiores resultados para ambos os pontos de injeção. Os menores valores para a maior vazão podem ser explicados que uma maior vazão adiciona ainda mais calor ao processo devido às tensões de cisalhamento durante a injeção, o que teoricamente afeta a integridade do material, fazendo com que seu peso molecular seja ainda mais reduzido.

Para as placas injetadas no meio, os testes de flexão apresentaram os valores em média de tensão de ruptura (σ_r), elongação máxima (ϵ_r) e módulo elástico (E) 37,99%, 31,25% e 80,81% superiores nas condições de menor vazão do que nas condições de maior vazão, respectivamente. Para as placas injetadas na ponta, o mesmo comportamento foi observado,

mas com diferenças um pouco inferiores, com as condições de menor vazão apresentando valores 8,71%, 24,39% e 51,88% superiores aos valores das condições de maior vazão para a tensão de ruptura (σ_r), alongação máxima (ϵ_r) e módulo elástico (E), respectivamente.

Em relação aos resultados referentes ao ponto de injeção, tensão de ruptura (σ_r) parece não ser afetada pela mudança da localização do ponto. Já a alongação máxima (ϵ_r) e o módulo elástico (E) apresentaram valores 17,02% e 30,18% superiores em média nas placas injetadas no meio em relação as placas injetadas na ponta. Os resultados dos testes de flexão podem ser visualizados na Tabela 19.

Tabela 19: Propriedades Mecânicas das Placas em seu Estado de Referência (STA).

Ponto de injeção	Condição	Propriedades		
		σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
Meio	CI-M	$6,99 \pm 0,34$	$0,60 \pm 0,04$	$1994,05 \pm 31,88$
	CII-M	$4,53 \pm 0,15$	$0,42 \pm 0,03$	$968,30 \pm 67,62$
	CIII-M	$6,92 \pm 0,19$	$0,66 \pm 0,09$	$2219,98 \pm 561,73$
	CIV-M	$5,55 \pm 0,50$	$0,55 \pm 0,03$	$1427,23 \pm 165,35$
	Média-M	$6,00 \pm 1,11$	$0,55 \pm 0,10$	$1599,54 \pm 577,53$
Ponta	CI-P	$6,43 \pm 0,11$	$0,54 \pm 0,01$	$1595,91 \pm 91,10$
	CII-P	$5,93 \pm 0,65$	$0,47 \pm 0,04$	$1242,25 \pm 246,89$
	CIII-P	$6,05 \pm 0,66$	$0,49 \pm 0,05$	$1355,69 \pm 253,86$
	CIV-P	$5,55 \pm 0,50$	$0,35 \pm 0,04$	$678,52 \pm 183,70$
	Média-P	$5,99 \pm 0,57$	$0,47 \pm 0,08$	$1228,67 \pm 385,06$

A análise fatorial ANOVA-DOE evidenciou que a vazão de injeção pode causar diferença nas três propriedades mecânicas das placas (Figura 63). Realizando um posterior teste de Tukey (Figura 64), verificou-se um Valor-P<0,005 para as três propriedades (σ_r , ϵ_r , E), evidenciando uma diferença significativa entre as médias, demonstrando estatisticamente que a vazão de injeção influencia significativamente nas em todas propriedades mecânicas das placas.

Figura 63: Análise ANOVA-DOE das três propriedades mecânicas das placas.

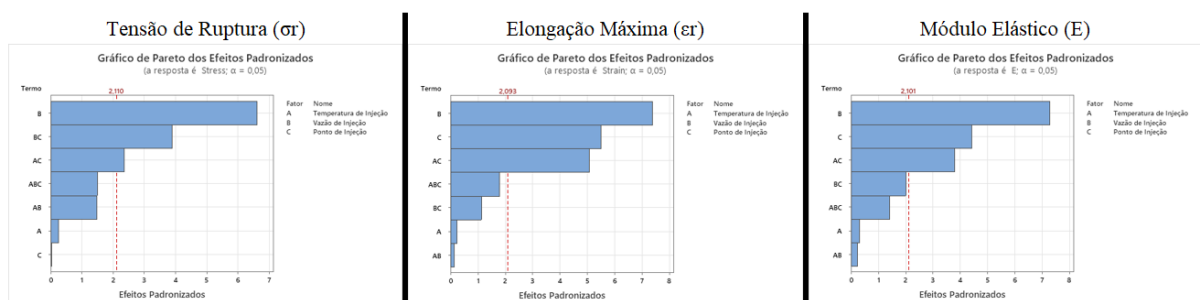
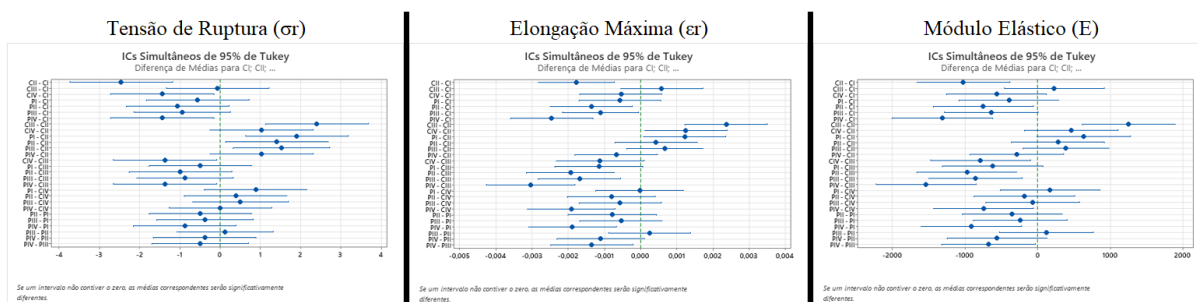


Figura 64: Teste post hoc de Tukey das três propriedades mecânicas das placas em seu estado de referência.



Uma vez que a vazão de injeção pode afetar as placas de apenas duas formas, ou degradando por atrito ou reforçando por orientação, parece que neste caso está ocorrendo a degradação, o que corrobora com a análise do baixo peso molecular.

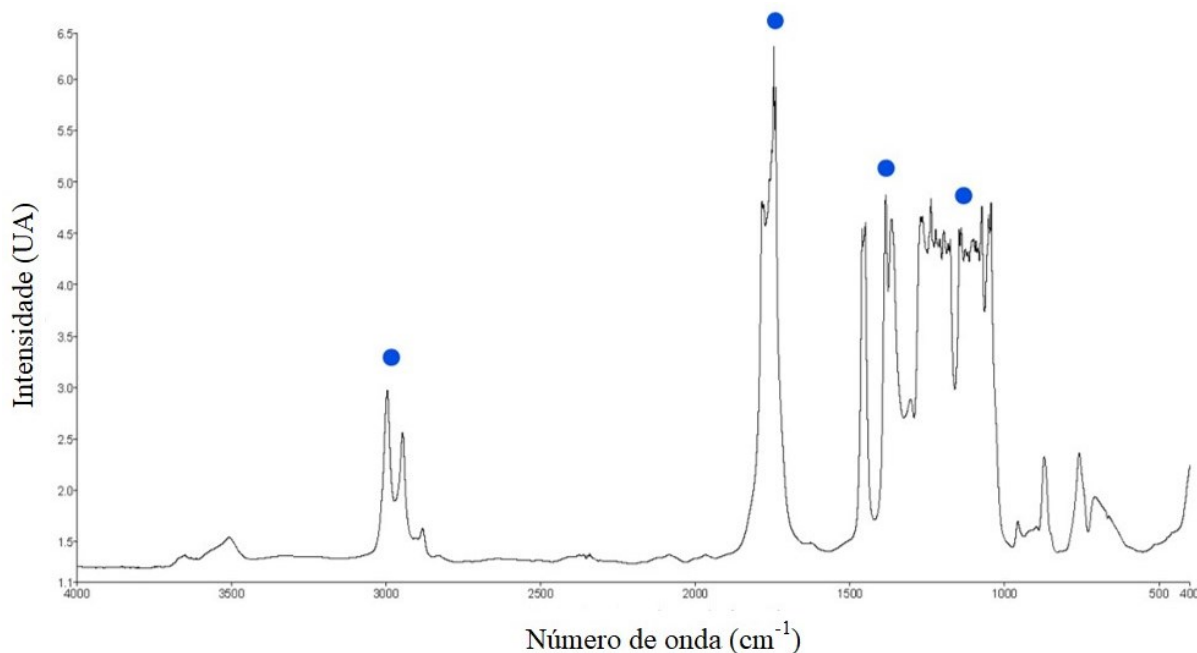
Portanto, em relação às propriedades mecânicas, é imprescindível a escolha das condições de mais baixa vazão de injeção e, devido a apresentar os valores mais altos em suas propriedades, a melhor escolha seria a CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) com ponto de injeção no meio.

5.1.5. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi realizada com o objetivo de verificar as possíveis degradações no material decorrentes da moldagem por injeção. A técnica foi realizada em três tipos de amostras, sendo o pellet seco, a placa injetada na ponta na condição IV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e a placa injetada no meio na condição IV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção). Essa condição foi escolhida por ser a condição mais propícia a apresentar degradação durante o processamento das placas devido aos limites superiores de temperatura de injeção (210 C°) e vazão de injeção (20 cm³/s).

Analisando o espectro dos pellets secos, foi possível observar os grupos funcionais característicos presentes no PLA sem indícios de degradação. Nele foram identificadas as seguintes bandas de absorção: banda intensa entre 3000 e 2850 cm⁻¹, característica do estiramento dos alcanos (C – H), outra uma banda intensa entre 1760 e 1750 cm⁻¹, característica de carbonila (C = O), uma banda de ligação (C – O), entre 1300 cm⁻¹ e 1150 cm⁻¹, característica dos grupos éster e uma banda de intensidade média em 1450 e 1375 cm⁻¹, característica do dobramento do –CH₃, conforme a Figura 65.

Figura 65: Espectro referente aos pellets secos. Em azul, grupamentos característicos do PLA, C-H, C=O, -CH₃ e C-O, da esquerda para a direita.



Quando analisados os espectros das duas placas na mesma condição de injeção, mas com pontos de injeção diferentes, percebe-se que eles são bastante semelhantes, apresentando apenas pequenas variações em algumas bandas. Neles foram observadas as mesmas bandas de absorção características do PLA que às observadas no espectro do pellet seco, mas com a presença de alguns picos diferentes, indicando sinais de degradação polimérica. Esses picos foram observados tanto para as placas injetadas no meio, quando para as placas injetadas na ponta. Notou-se a presença do grupo (O – H), próximo a banda de absorção 3650 e 3600 cm⁻¹, característica dos álcoois livres, um pequeno pico entre 2250 e 2100 cm⁻¹, característico dos alcinos (C ≡ C), e uma banda de intensidade forte entre 900 e 690 cm⁻¹, característica do dobramento fora do plano de (C – H) aromático. Os espectros da análise FT-IR da placa na condição IV com ponto de injeção no meio e da placa na condição IV com ponto de injeção na ponta podem ser observados na Figura 66 e Figura 67, respectivamente.

Figura 66: Espectro referente à placa injetada no meio na condição IV (STA). Em azul, grupamentos característicos do PLA, C-H, C=O, -CH₃ e C-O, da esquerda para a direita. Em vermelho, grupamentos que indicam degradação, O-H, C≡C e C-H aromático.

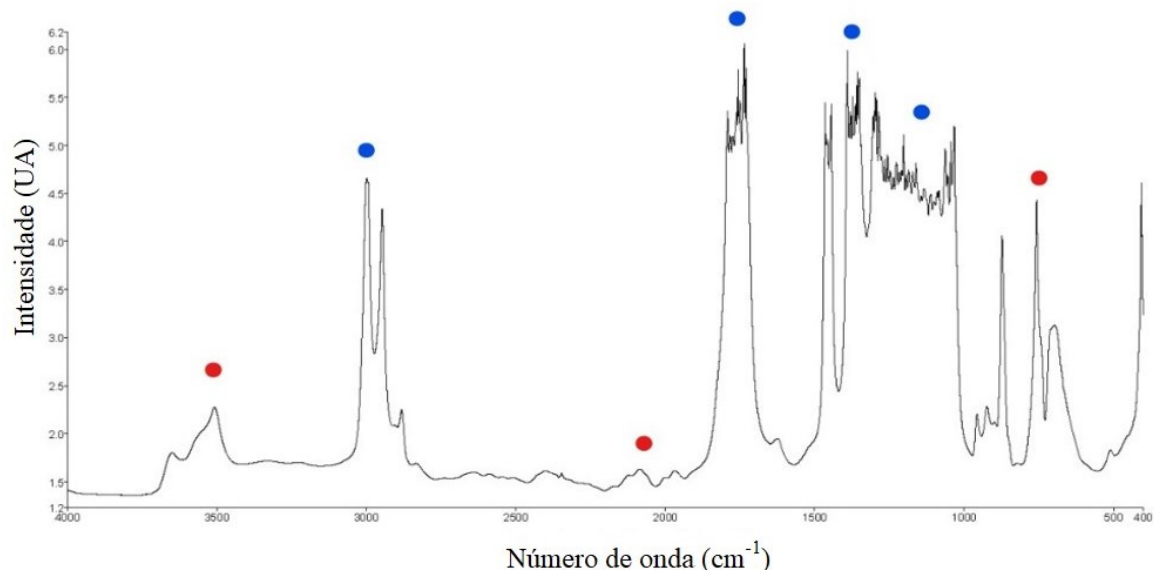
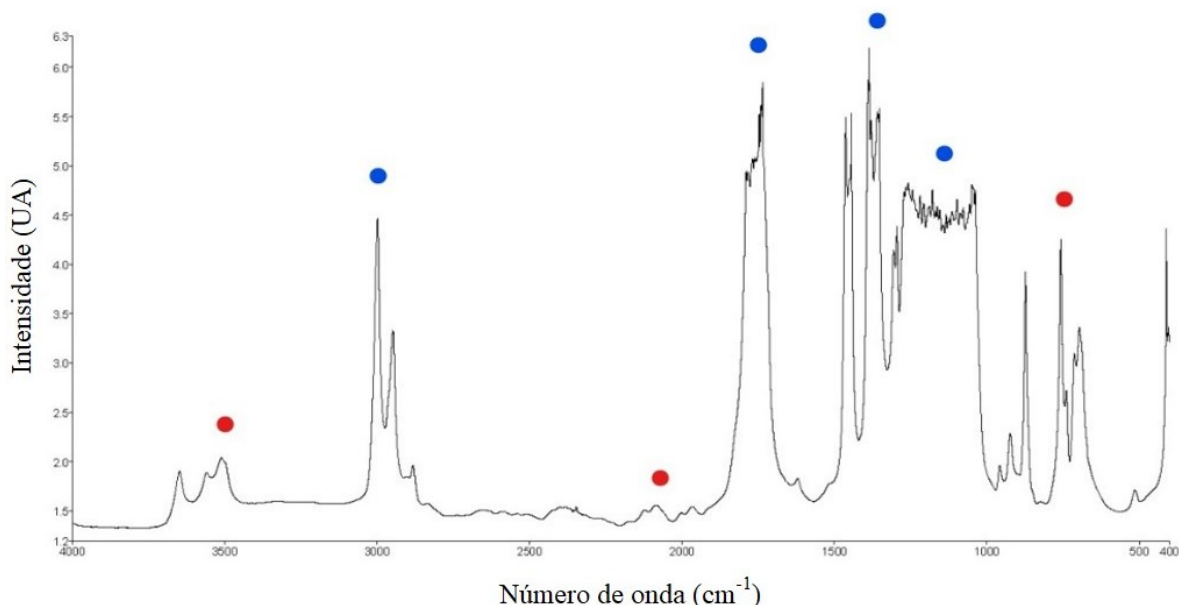


Figura 67: Espectro referente à placa injetada na ponta na condição IV (STA). Em azul, grupamentos característicos do PLA, C-H, C=O, -CH₃ e C-O, da esquerda para a direita. Em vermelho, grupamentos que indicam degradação, O-H, C≡C e C-H aromático.



Portando, como somente foi analisado por essa técnica as diferenças entre o material em seu estado natural e o material pós-processado e a diferença entre os pontos de injeção, não é possível indicar qual condição de injeção leva a menores degradações, porém é possível afirmar que durante o processamento o material é, de fato, degradado, mas sem indicar o nível de degradação, e que, devido à semelhança dos espectros, o ponto de injeção não influencia na degradação do material.

5.2. CONCLUSÃO CAPÍTULO 1

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que os parâmetros de processo apresentam maior influência em diferentes propriedades do que o ponto de injeção.

Em relação a Análise Dimensional, observou-se que a Temperatura de Injeção apresentou maior influência na contração das placas injetadas no meio e a Vazão de Injeção nas placas injetadas na ponta. Como os resultados indicaram melhores propriedades para as placas injetadas no meio, deve-se optar, para este quesito, as condições de menor temperatura, com destaque para a CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção).

Referindo-se à Tensão Residual, ficou claro que a localização do ponto de injeção no meio leva a um menor acúmulo de tensões na região próxima ao ponto de injeção, assim como a CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) foi a condição que, aparentemente, levou à menores tensões residuais quando comparada às outras condições.

Quanto aos resultados do DSC, tanto para as placas injetadas no meio quanto para as injetadas na ponta, a CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) foi a condição que apresentou os menores valores de ΔH_f (entalpia de relaxação) e %C (cristalinidade) e, novamente, menores valores para as placas injetadas no meio.

Por fim, os resultados do ensaio de flexão constataram a maior diferença entre os parâmetros de injeção do que todos os outros testes. Os resultados obtidos nas condições de menor vazão são muito superiores ao de maior vazão, em especial a CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção), assim como os resultados obtidos para as placas injetadas no meio.

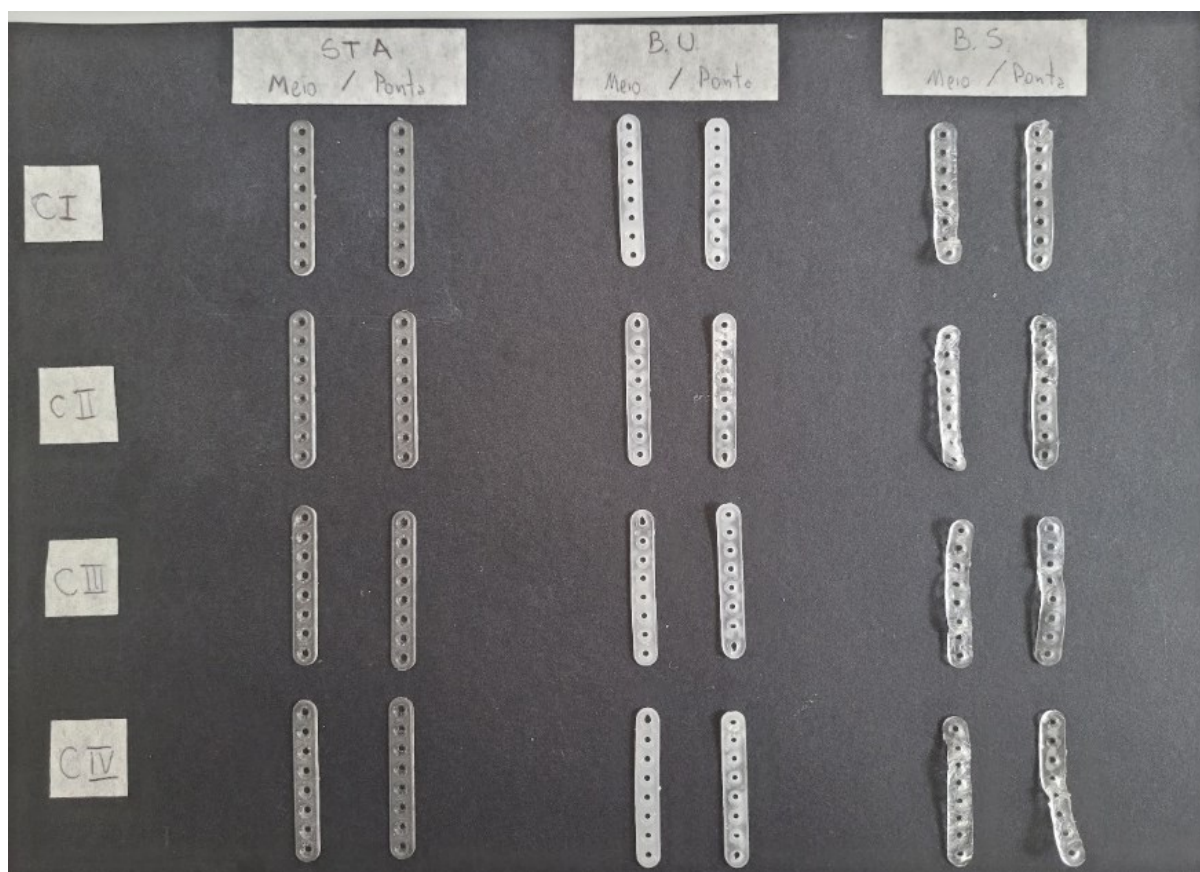
Desta forma pode-se concluir que as propriedades mecânicas se sobressaem às outras propriedades em relação à escolha da melhor condição de injeção para ser utilizada, sendo, imprescindivelmente, as condições de menor vazão de injeção ($10 \text{ cm}^3/\text{s}$), devido à grande variação das propriedades mecânicas e provável degradação do material. Portanto, em relação à escolha da melhor condição de processo para a injeção as placas, a condição mais indicada é a CIII – M (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) com o ponto de injeção localizado no meio da placa.

5.3. CAPÍTULO 2 – PLACAS TRATADAS TERMICAMENTE (BU/BS)

5.3.1. Estabilidade Dimensional

Visualmente, conforme a Figura 68, percebe-se que o método utilizado para o tratamento térmico Banho Seco (BS) não foi satisfatório devido as grandes deformações sofridas pelas placas ocasionadas, provavelmente, pelo ar contido dentro e pelas contrações geradas no material do *ziplock*. Portanto, os dados produzidos por esse tratamento térmico não podem ser considerados confiáveis. Por outro lado, o tratamento térmico Banho Úmido (BU) ocorreu conforme o esperado e são de extrema importância para essa pesquisa.

Figura 68: Placas em seus três estados térmico (STA/BU/BS).

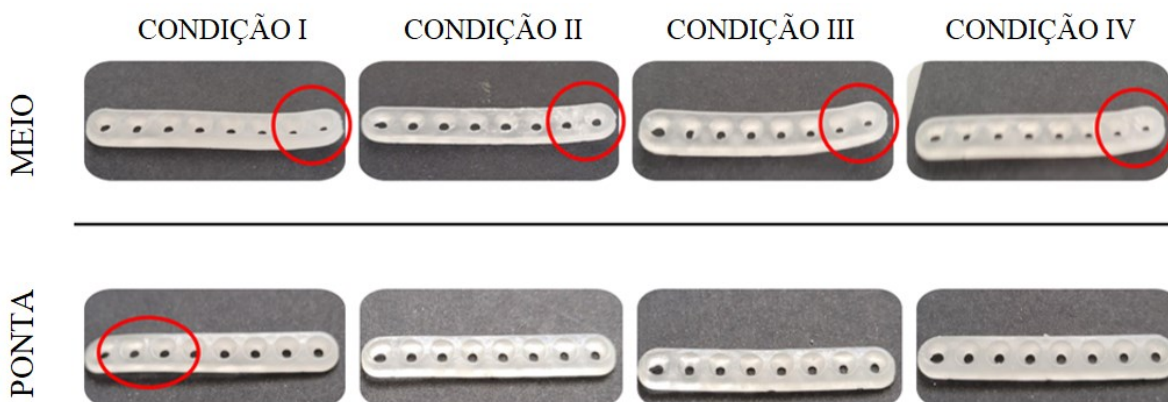


Fonte: O autor.

Nota-se que, conforme esperado, as placas injetadas na ponta apresentam baixa estabilidade dimensional e, após o tratamento, apresentam um empenamento mais acentuado na extremidade onde está localizado o ponto de injeção devido às tensões residuais ali contidas. Esse fator já havia sido evidenciado no trabalho de NETO (2019) e é justamente um dos fatores que buscou-se resolver nesta pesquisa com a mudança da localização do ponto de injeção.

Antes de qualquer caracterização, é nítido que a mudança do local do ponto de injeção, independente da condição de injeção, reduz o empenamento e proporciona uma maior estabilidade dimensional às placas, conforme pode ser visto na Figura 69.

Figura 69: Empenamentos nas placas após o tratamento térmico.



Portando, fica evidente que, devido a necessidade de as placas passarem pelo aquecimento acima da sua T_g (temperatura de transição vítrea) para a sua conformação ao local da cirurgia durante o procedimento, as placas injetadas na ponta devem ser descartadas devido a sua baixa estabilidade dimensional e empenamentos causados após o seu resfriamento. As placas injetadas na ponta apresentaram baixa ou nenhuma distorção quanto a sua estabilidade, sendo as mais indicadas para uso e fabricação.

5.3.2. Análise Dimensional

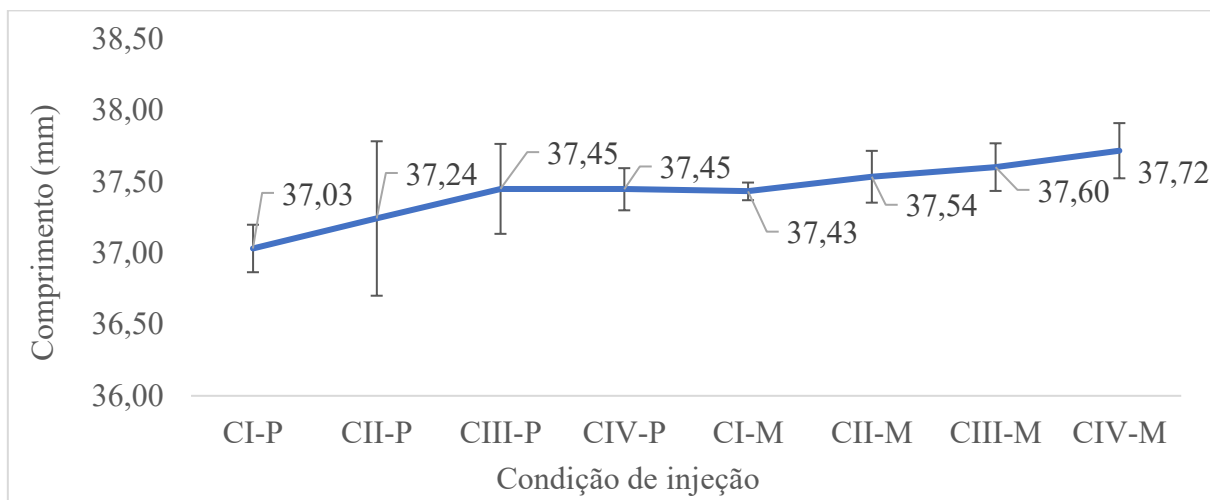
Assim como a caracterização dimensional realizada nas placas após a injeção, foi realizado o procedimento de medição das suas dimensões após o tratamento térmico para verificar suas variações dimensionais em relação à injeção após o aquecimento das placas acima de sua T_g (temperatura de transição vítrea) e posterior resfriamento por convecção a ar. A medição foi realizada pelo mesmo método e mesmo instrumento de medição, sendo realizada a medida do comprimento e em 3 pontos da largura e da espessura. Os resultados encontrados na espessura podem ter variações com a dimensão real devido à incerteza de medição, pois foi utilizado um paquímetro ao invés de um micrometro para essa dimensão.

5.3.2.1. Comprimento das placas tratadas termicamente

Em relação ao comprimento (Figura 70), as placas no geral apresentaram uma retração média de 3,39%. As placas injetadas no meio apresentaram menor contração e menor variação

entre as medidas (menor desvio padrão) do que a placas injetadas na ponta, apresentando valores médios de variação de 2,92%, enquanto as placas injetadas na ponta apresentaram uma variação de 3,64%, sendo 0,75% superior à contração das placas injetadas no meio.

Figura 70: Média dos comprimentos para diferentes condições de injeção após tratamento térmico.



Sobre as condições de injeção, as menores variações foram observadas na CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) para ambos os pontos de injeção e as maiores variações foram observadas na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) também para ambos os pontos de injeção. As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 20.

Tabela 20: Diferença dimensional em relação ao comprimento do projeto.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-1,67	-4,31%	-3,64%	0,35
CII-P	-1,46	-3,77%		
CIII-P	-1,25	-3,23%		
CIV-P	-1,25	-3,24%		
CI-M	-1,27	-3,28%	-2,92%	0,18
CII-M	-1,17	-3,01%		
CIII-M	-1,10	-2,84%		
CIV-M	-0,98	-2,54%		

A análise fatorial ANOVA-DOE evidenciou que a mudança do ponto de injeção e a temperatura de injeção podem causar diferença no comprimento das placas. Realizando um posterior teste de Tukey, verificou-se um Valor-P=0,034, evidenciando haver diferença significativa entre as médias apenas entre a condição CIV-M e CI-P, demonstrando

estatisticamente que o ponto de injeção e a temperatura de injeção não influenciam no comprimento das placas.

5.3.2.2. Largura das placas tratadas termicamente

Em relação a largura, foi realizada a medição em 3 pontos da placa, apresentando variações distintas de dilatação e retração de acordo com a localização do ponto de injeção, condições de injeção e ponto de medição. A partir de valores médios entre os 3 pontos de medição, de uma forma geral as placas apresentaram uma retração de 0,42%, sendo mais pronunciada das placas injetadas no meio, com uma diferença de 0,03mm superior as placas injetadas na ponta. Diferente dos resultados da injeção, não foi possível identificar de forma geral uma maior influência dos parâmetros de injeção nas variações dimensionais da largura. Sobre as condições de injeção, as variações dimensionais foram analisadas em módulo, uma vez que, para algumas condições de injeção utilizadas nas placas injetadas na ponta houve contração, enquanto para outras houve dilatação. As médias e desvio padrão das placas para ambos os pontos de injeção e condições de injeção nos três pontos de medição podem ser visualizadas na Figura 71, Figura 72 e Figura 73.

Figura 71: Média das larguras no ponto 1 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.

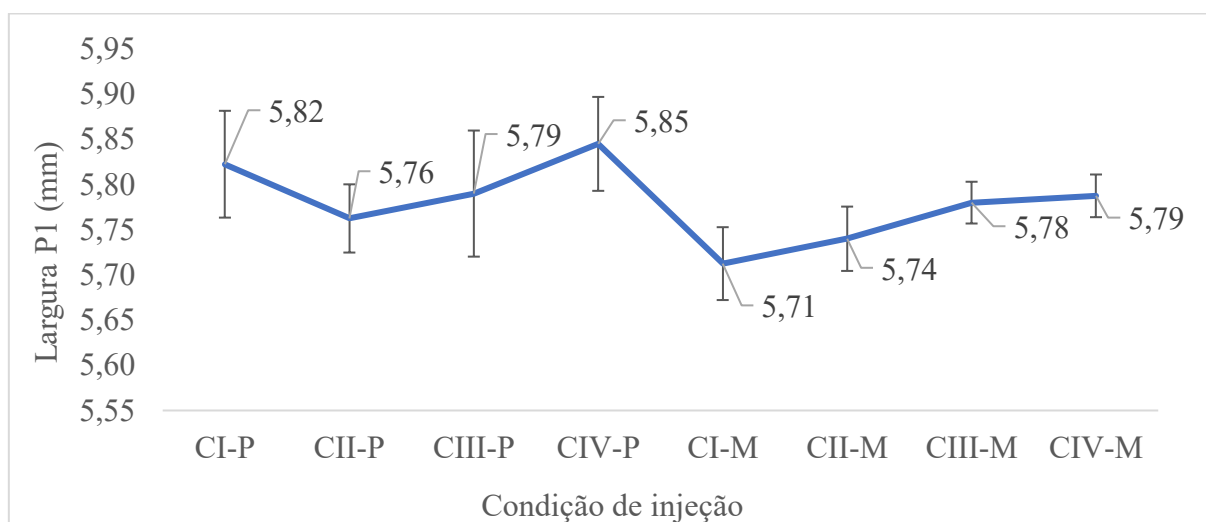


Figura 72: Média das larguras no ponto 2 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.

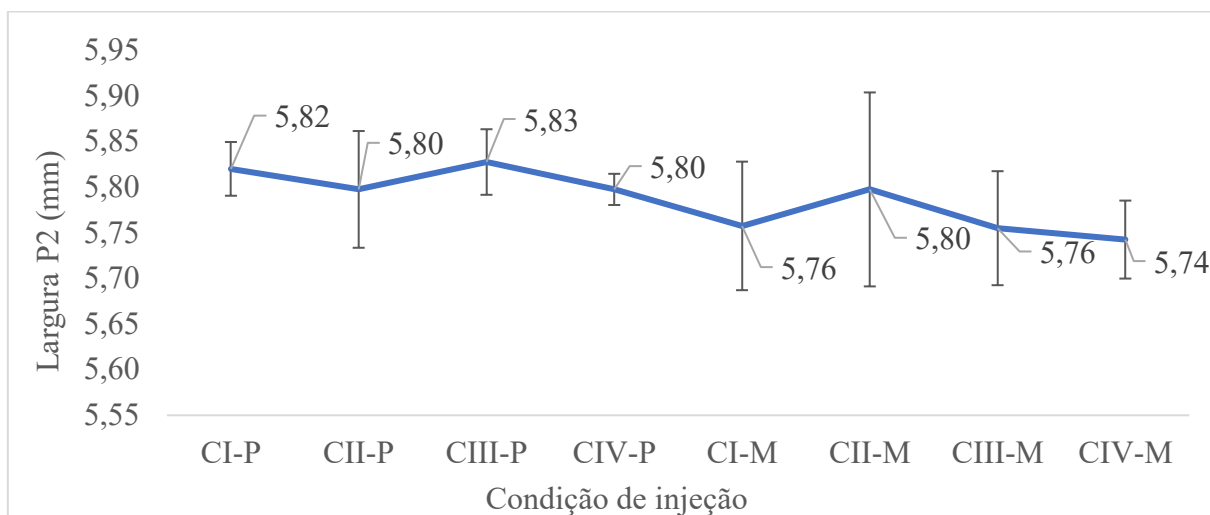
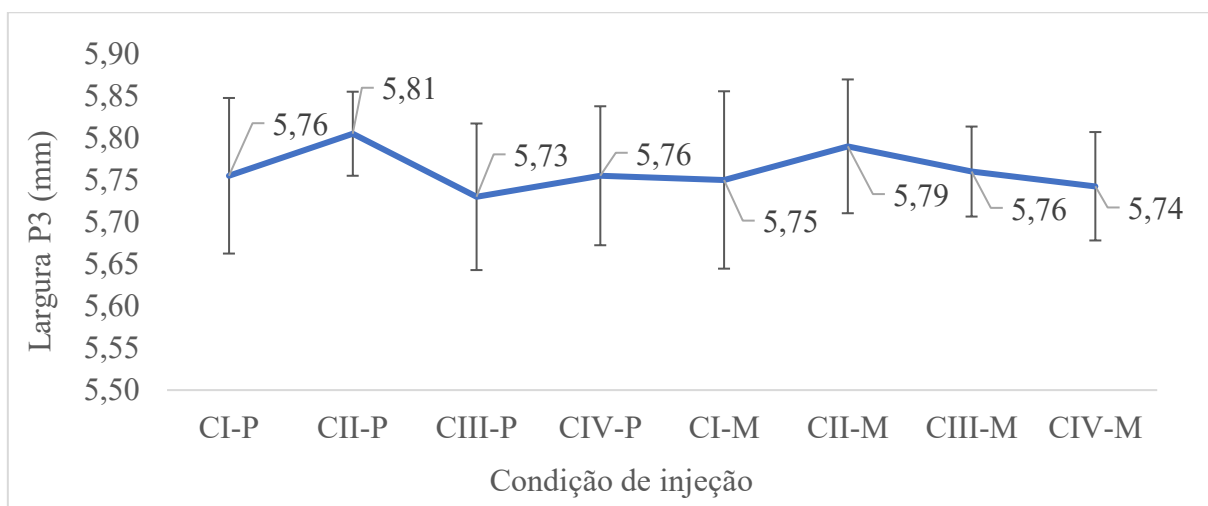


Figura 73: Média das larguras no ponto 3 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.



Em relação as condições de injeção, as menores variações nas placas para ambos os pontos de injeção foram observadas na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e as maiores variações em CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) para as placas injetadas na ponta. As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23.

Tabela 21: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 1 após o tratamento térmico.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,02	0,39%	0,09%	0,06
CII-P	-0,04	-0,65%		
CIII-P	-0,01	-0,17%		
CIV-P	0,05	0,78%		
CI-M	-0,09	-1,51%	-0,78%	0,04
CII-M	-0,06	-1,03%		
CIII-M	-0,02	-0,34%		
CIV-M	-0,01	-0,22%		

Tabela 22: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 2 após o tratamento térmico.

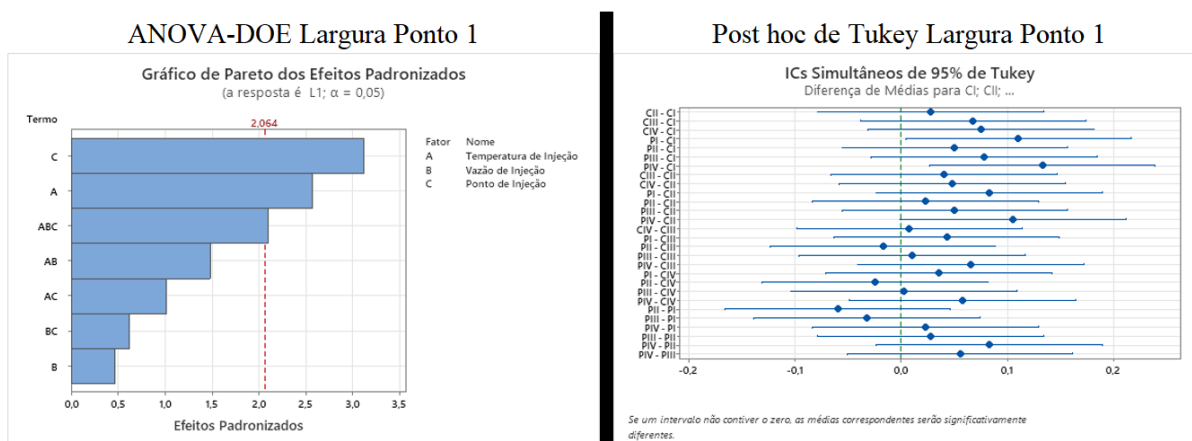
Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,02	0,34%	0,18%	0,04
CII-P	0,00	-0,04%		
CIII-P	0,03	0,47%		
CIV-P	0,00	-0,04%		
CI-M	-0,04	-0,73%	-0,64%	0,07
CII-M	0,00	-0,04%		
CIII-M	-0,04	-0,78%		
CIV-M	-0,06	-0,99%		

Tabela 23: Diferença dimensional em relação à largura do projeto no Ponto 3 após o tratamento térmico.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	-0,04	-0,78%	-0,67%	0,08
CII-P	0,00	0,09%		
CIII-P	-0,07	-1,21%		
CIV-P	-0,05	-0,78%		
CI-M	-0,05	-0,86%	-0,68%	0,07
CII-M	-0,01	-0,17%		
CIII-M	-0,04	-0,69%		
CIV-M	-0,06	-0,99%		

A análise fatorial ANOVA-DOE evidenciou que a mudança do ponto de injeção e a temperatura de injeção podem causar diferença na largura das placas apenas no Ponto 1. Realizando um posterior teste de Tukey, verificou-se um Valor-P=0,01, evidenciando haver diferença significativa entre as médias da condição CI-P/CIV-P e CI-M, demonstrando estatisticamente que o ponto de injeção influencia na largura do Ponto 1 das placas na CI, conforme pode ser observado na Figura 74.

Figura 74: Análise estatística Anova-DOE e teste de Tukey da Largura no Ponto 1 das placas após BU.



5.3.2.3. Espessura das placas tratadas termicamente

Em relação a espessura, também foi realizada a medição nos mesmos 3 pontos da placa, mas, diferente dos resultados da injeção, houve retrações e dilatações nas medidas de acordo com o ponto de injeção e condições utilizadas. No geral, foi observada uma dilatação média de 1,22% entre todas as placas. Da mesma forma que para a largura, não foi possível identificar de forma geral uma maior influência dos parâmetros de injeção nas variações dimensionais da espessura. Foi observado que para as placas injetadas na ponta houve dilatação em todas as condições e pontos de medição, enquanto que para as placas injetadas no meio houveram dilatações, retrações e até mesmo casos sem variação dimensional. Utilizando valores médios entre os 3 pontos de medição, as placas injetadas na ponta apresentaram uma diferença dimensional de 3,26% em relação as placas injetadas no meio. As médias e desvio padrão das placas para ambos os pontos de injeção e condições de injeção nos três pontos de medição podem ser visualizadas na Figura 75, Figura 76 e Figura 77.

Figura 75: Média da espessura no ponto 1 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.

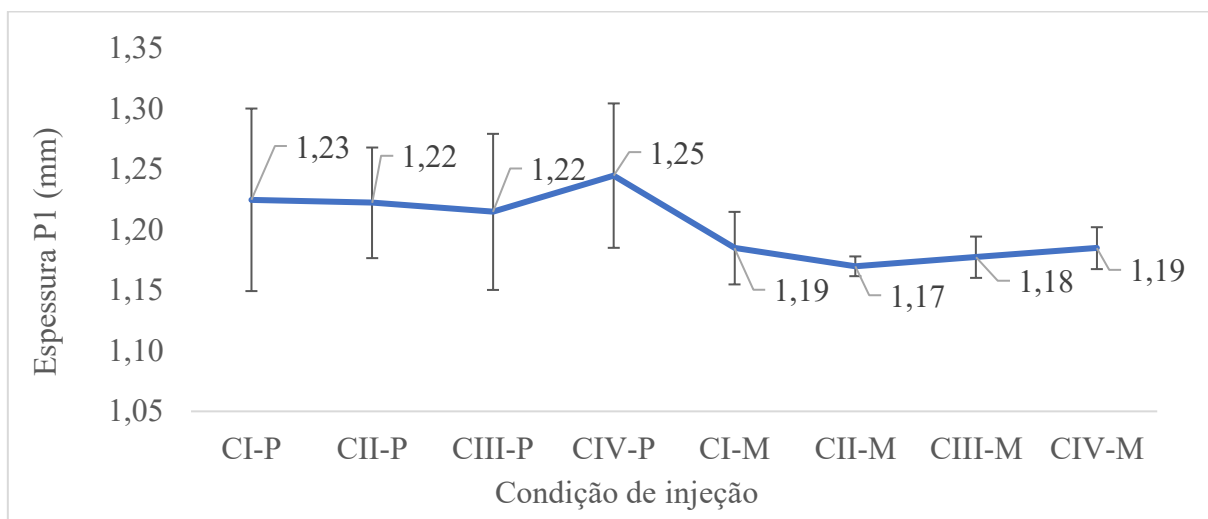


Figura 76: Média da espessura no ponto 2 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.

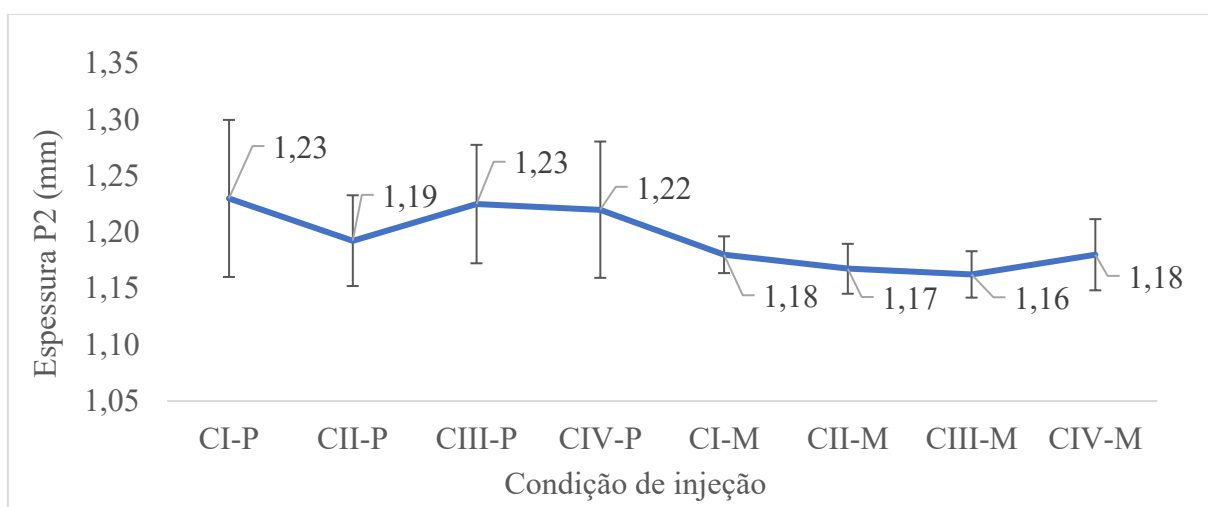
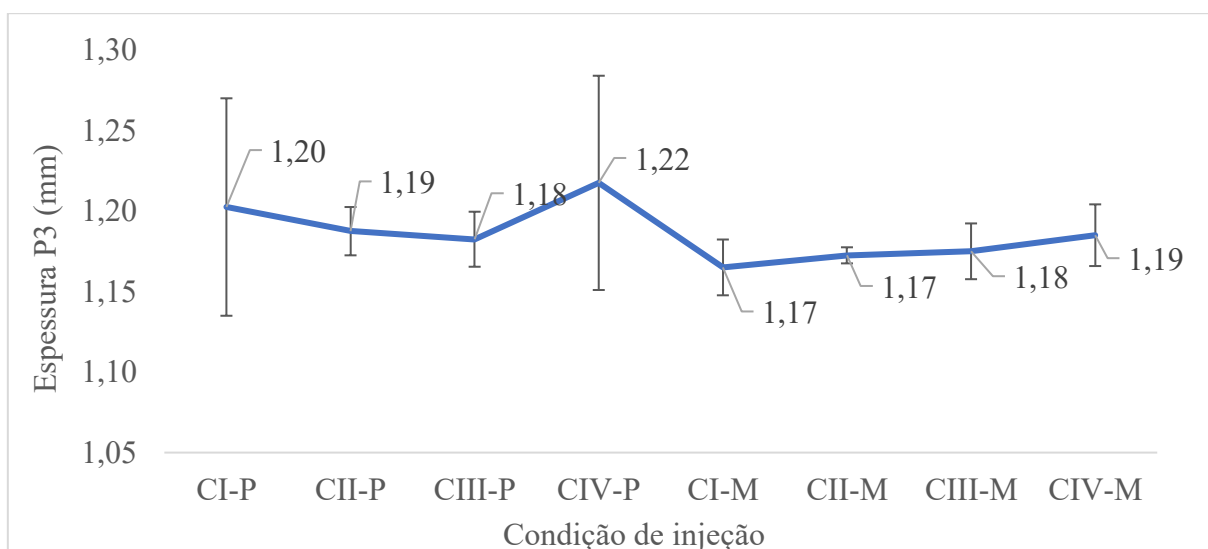


Figura 77: Média da espessura no ponto 3 para diferentes condições de injeção após o tratamento térmico.



Em relação as condições de injeção, as menores variações nas placas injetadas no meio foram observadas na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e para as placas injetadas na ponta foram observadas na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção). Já as maiores variações nas placas injetadas no meio dependem do ponto de medição, apresentando uma condição diferente para cada ponto e para as placas injetadas na ponta a CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) foi a condição que apresentou as maiores variações. As diferenças dimensionais podem ser observadas na Tabela 24, Tabela 25 e Tabela 26.

Tabela 24: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 1 após o tratamento térmico.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,05	3,81%	3,97%	0,06
CII-P	0,04	3,60%		
CIII-P	0,03	2,97%		
CIV-P	0,07	5,51%		
CI-M	0,01	0,42%	-0,05%	0,02
CII-M	-0,01	-0,85%		
CIII-M	0,00	-0,21%		
CIV-M	0,01	0,42%		

Tabela 25: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 2 após o tratamento térmico.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,05	4,24%	3,13%	0,05
CII-P	0,01	1,06%		
CIII-P	0,05	3,81%		
CIV-P	0,04	3,39%		
CI-M	0,00	0,00%	-0,64%	0,02
CII-M	-0,01	-1,06%		
CIII-M	-0,02	-1,48%		
CIV-M	0,00	0,00%		

Tabela 26: Diferença dimensional em relação à espessura do projeto no Ponto 3 após o tratamento térmico.

Cond.	Diferença (mm)	Diferença (%)	Δ Média (%)	D.P. (mm)
CI-P	0,02	1,91%	1,48%	0,05
CII-P	0,01	0,64%		
CIII-P	0,00	0,21%		
CIV-P	0,04	3,18%		
CI-M	-0,02	-1,27%	-0,48%	0,02
CII-M	-0,01	-0,64%		
CIII-M	0,00	-0,42%		
CIV-M	0,01	0,42%		

Portanto, devido a apresentar maior estabilidade dimensional e proporcionalidade entre os pontos de medição mais próximo ao projeto, mesmo apresentando uma maior variação dimensional na espessura, recomenda-se a utilização da CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) e, devido a apresentar uma maior replicabilidade e menor desvio padrão (variação dimensional entre as amostras da mesma condição), recomenda-se a utilização do ponto de injeção no meio.

5.3.3. Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC)

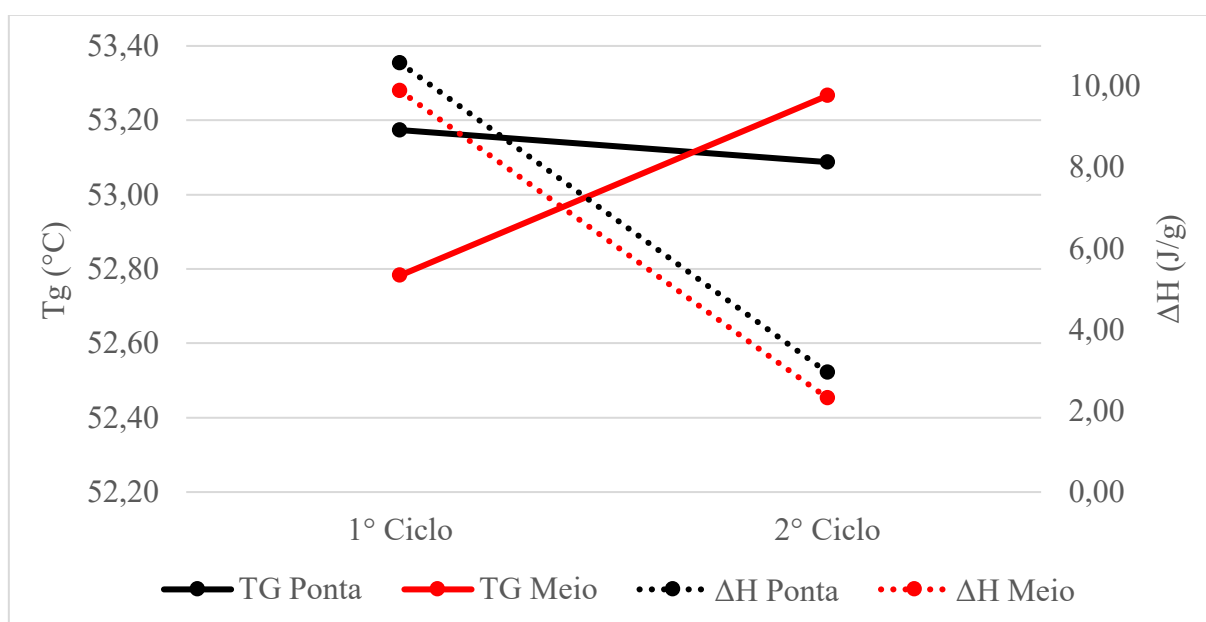
O objetivo da caracterização térmica das placas após o tratamento térmico foi o de entender as possíveis mudanças nas propriedades térmicas após o aquecimento das placas acima da sua T_g e choque térmico, uma vez que esse procedimento se faz necessário durante a moldagem das placas no momento da cirurgia, além de analisar se o ponto de injeção e as condições de injeção influenciam nas propriedades térmicas das placas mesmo após o tratamento térmico. O estudo visou a compreensão do comportamento térmico do material a partir dos parâmetros T_g (temperatura de transição vítrea), ΔH_r (entalpia de relaxação), e %C (cristalinidade).

Da mesma forma realizada para as placas em seu estado de referência, o estudo foi realizado em duplicata, analisando duas amostras de cada condição de processamento e de cada ponto de injeção, apresentando os resultados com base na média dessas duas amostras.

Uma vez que as placas foram aquecidas acima da sua T_g , espera-se que ΔH_r (entalpia de relaxação) apresente valores inferiores aos valores obtidos nas placas analisadas sem tratamento, pois, teoricamente, a energia proveniente do aquecimento proporcionaria um relaxamento das tensões residuais.

Comparando as médias de todas as condições de injeção da T_g 1º ciclo, T_g 2º ciclo, ΔH_r 1º ciclo e ΔH_r 2º ciclo das placas em seu estado BU, da mesma forma que para as placas sem tratamento térmico, nota-se um comportamento diferente de variação da T_g entre os ciclos de aquecimento, em que para as placas injetadas no meio, ocorre um aumento nessa propriedade, e para as placas injetadas na ponta uma diminuição nessa propriedade. Os valores de ΔH_r se comportaram de maneira semelhante para os dois pontos de injeção. Essas variações podem ser observadas na Figura 78.

Figura 78: Dados obtidos dos termogramas para placas com ponto de injeção no meio e placas com ponto de injeção na ponta - BU



Observou-se de uma forma geral que, mesmo após o tratamento térmico, todas as placas apresentaram uma curva de ΔH_r (entalpia de relaxação) durante o primeiro ciclo de aquecimento com um valor médio de 10,24 J/g, sendo um valor médio superior para as placas injetadas na ponta de 0,69 J/g (6,5%), sendo esses valores muito semelhantes aos obtidos nas placas sem tratamento térmico. Referente a T_g (temperatura de transição vítrea), observou-se um valor médio de 52,98°C, ainda um pouco abaixo da T_g especificada pelo fabricante, que seria a faixa de 54 a 60°C. Nesta propriedade, a diferença entre os valores médios em relação ao ponto de injeção se mostrou ainda menor, de apenas 0,39°C (0,74%), sendo superior para as placas injetadas na ponta. Novamente, os valores de obtidos de T_g nas placas tratadas praticamente não sofreram alterações, o que leva a conclusão de que o tratamento térmico não influencia nas propriedades de ΔH_r (entalpia de relaxação) e T_g (temperatura de transição vítrea) das placas.

Em relação a %C (cristalinidade), foi constatado um valor médio de 20,51% entre todas as placas. Diferente das outras duas propriedades, na cristalinidade ocorreu um aumento significativo de 7,48% em relação às placas sem tratamento. Assim como os valores encontrados nas placas não tratadas, observou-se um valor superior para as placas injetadas na ponta, com uma diferença de 0,36% em relação às placas injetadas no meio. Os resultados dos testes DSC podem ser observados na Tabela 27.

Tabela 27: Comparação das propriedades térmicas entre as condições de injeção e os pontos de injeção após BU.

Propriedade	CI		CII		CIII		CIV	
	Meio	Ponta	Meio	Ponta	Meio	Ponta	Meio	Ponta
T_g (°C)	52,22	53,30	52,39	53,80	53,60	53,14	52,93	52,47
ΔH_r (J/g)	8,49	10,15	10,48	10,87	9,64	10,64	10,98	10,67
%C (%)	18,46	17,96	18,24	18,50	22,78	26,14	21,83	20,16

Uma vez que as T_g s entre as condições de injeção e entre os pontos de injeção continuam muito semelhantes, e ainda ao fato de a entalpia de relaxação afetar essa propriedade, não foi possível obter resultados significativos a partir da análise dessa propriedade. Apenas é possível citar que o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado nas placas injetadas no meio na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e para as placas injetadas na ponta na CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção), assim como o maior valor médio para as placas injetadas no meio foi encontrado na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) e para as placas injetadas na ponta na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção).

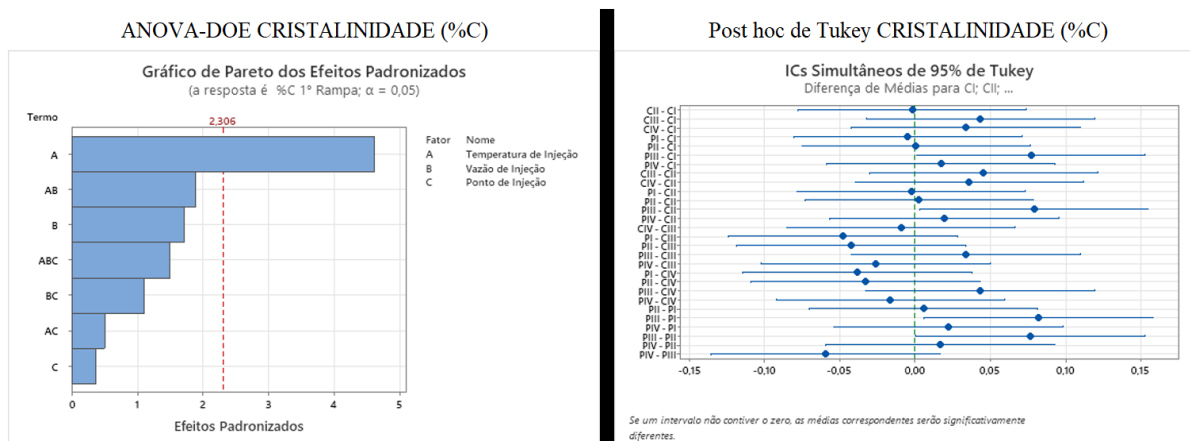
Em relação à ΔH_r (entalpia de relaxação), foi constatado que as placas injetadas na ponta apresentaram valores médios superiores em todas as condições em relação às placas injetadas no meio, com exceção da CIV, apresentando um valor médio entre todas as condições de 10,58 J/g, sendo 0,69 J/g (6,5%) superior que o valor médio das placas injetadas no meio. Para as placas injetadas em ambos os pontos de injeção o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) sendo de 8,49 J/g para as placas injetadas no meio e 10,15 J/g para as placas injetadas na ponta e o maior valor médio foi encontrado na CIV (Maior Temperatura e Maior Vazão de Injeção) para as placas injetadas no meio, sendo de 10,98 J/g e na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) para as placas injetadas na ponta, sendo de 10,87 J/g.

Por fim, referente a %C (Cristalinidade), as placas injetadas na ponta apresentaram um valor médio entre todas as condições de 20,69%, sendo apenas 0,36% superior que o valor médio das placas injetadas no meio, de 20,33%. Para as placas injetadas no meio o menor valor médio dessa propriedade foi encontrado na CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) sendo de 18,24%, enquanto que para as placas injetadas na ponta foi encontrado na CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção), sendo de 17,96%. Já os maiores valores médios foram encontrados na CIII (Maior Temperatura e Menor Vazão de Injeção) para ambos os pontos de injeção, sendo de 22,78% para as placas injetadas no meio e 26,14% para as placas injetadas na ponta.

Analisando os valores médios encontrados nessas propriedades, nota-se que, diferente dos resultados encontrados nas placas não tratadas, a vazão de injeção é o parâmetro de maior influência nos valores de ΔH_r (entalpia de relaxação), enquanto a temperatura de injeção o parâmetro de maior influência na %C (Cristalinidade) das placas que passaram pelo tratamento térmico.

Realizada a análise estatística, a ANOVA-DOE evidenciou que a vazão de injeção pode causar diferença na ΔH_r e a temperatura de injeção diferença na %C das placas após o tratamento térmico. Realizando um posterior teste de Tukey, verificou-se um Valor-P=0,074 para a ΔH_r , evidenciando não haver diferença significativa entre as médias, e um Valor-P=0,025 para a %C, demonstrando estatisticamente que a temperatura de injeção influencia na cristalinidade das placas após o tratamento térmico, conforme pode ser observado na Figura 79.

Figura 79: Análise estatística Anova-DOE e teste de Tukey da cristalinidade (%C) das placas após BU.



Quanto ao processo de injeção, espera-se que a condição de menor temperatura e maior vazão (CII) apresente os maiores valores para a entalpia de relaxação, e a condição de maior temperatura e menor vazão (CIII) apresente os maiores valores de cristalinidade. No caso deste estudo, os valores de cristalinidade foram obtidos conforme o esperado em relação as condições de injeção, mas os valores da entalpia de relaxação (maior concentração de tensões) foram observados na condição de menor temperatura e menor vazão, sendo isso explicado pela pequena espessura em relação as dimensões de largura e comprimento, o que gera um acúmulo de tensões próximo ao ponto de injeção devido ao perfil de injeção gerado pela alta vazão.

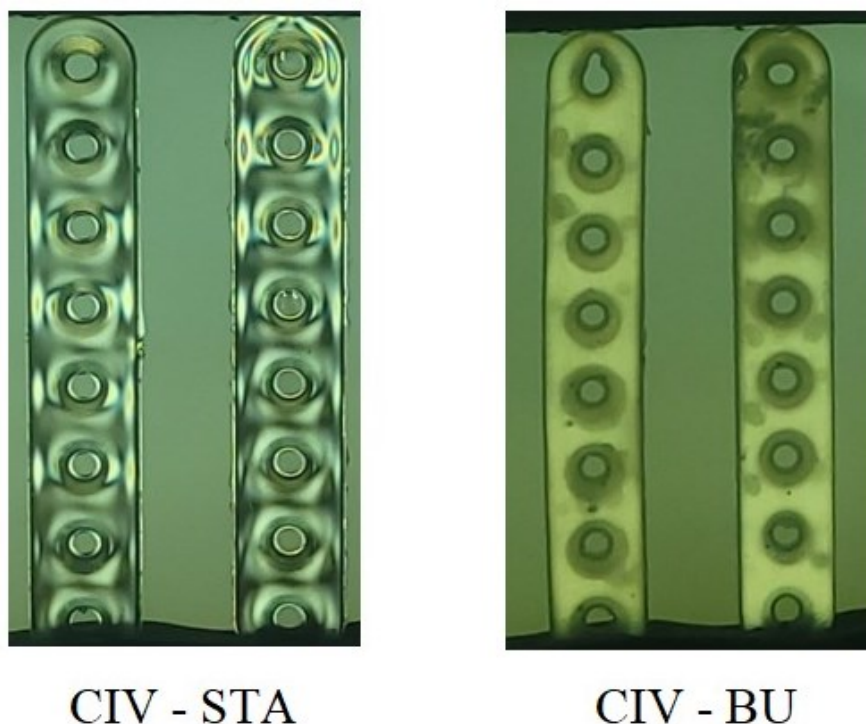
A partir destes dados, pode-se concluir que a tensão residual gerada pelo perfil de pressões nas placas parece ser mais significativa que a orientação molecular no que diz respeito a relaxação do material.

Devido a maior temperatura de injeção, percebe-se que as placas resfriaram mais lentamente que as placas injetadas em menor temperatura, o que levou a um maior crescimento dos cristalitos, conforme pôde ser constatado pelos maiores valores de cristalinidade encontrados.

5.3.4. Tensão Residual por Luz Polarizada

Como explicado no Capítulo 1, a moldagem por injeção de polímeros transparentes pode induzir um campo de tensão peculiar que é claramente detectado pela análise de tensão fotoelástica. Diferente do aspecto transparente das placas injetadas, após o tratamento térmico as amostras apresentaram um aspecto opaco ao longo de toda a sua extensão, ilustrado na Figura 80. Essa mudança pode ser explicada pelo contato das placas com a água durante o aquecimento e/ou o aumento de sua cristalinidade após o aquecimento.

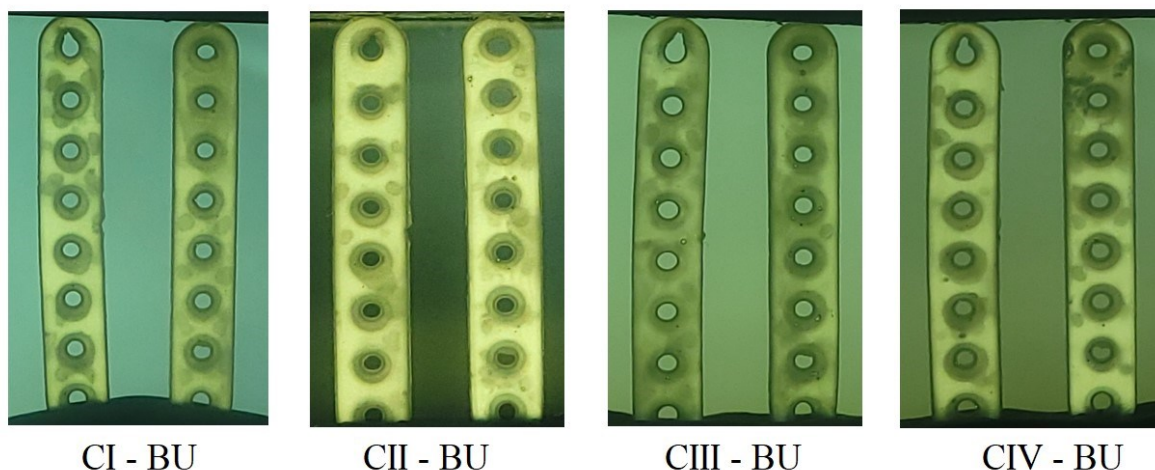
Figura 80: Comparativo das tensões fotoelásticas entre as placas tratadas e não tratadas.



Conforme os resultados apresentados na análise DSC, houve, de fato, um aumento na %C (cristalinidade) das placas em todas as condições nos dois pontos de injeção. Esse aumento foi, em média, de 7,97% para as placas injetadas no meio e 6,90% para as placas injetadas na ponta. Quando comparados os valores da ΔH_r (entalpia de relaxação) das placas apenas injetadas e das placas tratadas, praticamente não houveram mudanças em relação as médias, apresentando uma diferença de apenas 0,05 J/mol nas placas injetadas no meio e 0,09 J/mol nas placas injetadas na ponta.

Com o aquecimento das placas durante o tratamento térmico, esperava-se um alívio de tensões causadas pelas compressões provenientes da injeção, pois uma vez aquecidas a uma temperatura acima de sua T_g , o histórico térmico é apagado e as tensões residuais passam a não existir mais. A Figura 81 ilustra de forma concisa que, independentemente do ponto de injeção ou da condição de injeção utilizada, as tensões residuais são dissipadas em todas as placas após o tratamento térmico devido à ausência das franjas isocromáticas.

Figura 81: Placas visualizadas por luz polarizada após tratamento térmico em todas condições de injeção.



Assim, uma vez que as placas precisam passar pelo aquecimento durante a cirurgia para moldagem à fisionomia do paciente, pode-se concluir que as condições de injeção e os pontos de injeção não apresentam tensões residuais e não influenciam na escolha da melhor condição/ponto de injeção neste quesito.

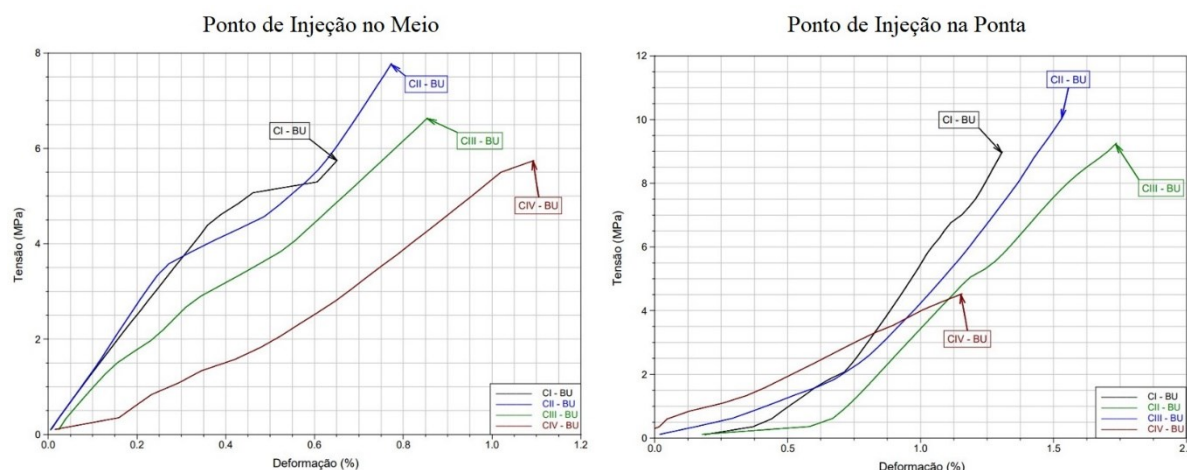
5.3.5. Ensaio de Flexão Single Cantiléver

A caracterização mecânica das amostras se deu em conjunto com a caracterização dimensional e ensaios de flexão em single cantiléver. De fato, se fez necessária toda esta caracterização ao se perceber que, após a caracterização dimensional, as placas haviam apresentado tal mudança em suas dimensões analisadas anteriormente, sendo variações no comprimento, largura e espessura.

Foram analisados e comparados os resultados dos testes de flexão em 3 amostras ($n=3$) de placas injetadas no meio e na ponta após o tratamento térmico (BU). Os resultados do teste de flexão foram analisados a partir das propriedades de resistência a flexão (σ_r), deformação máxima/ruptura (ϵ_r) e módulo elástico (E).

No geral, as placas apresentaram uma baixa rigidez e baixa resistência, apresentando uma deformação máxima até a ruptura na média de 1,14%, uma tensão de ruptura na média de 6,7MPa e, em média, apresentaram um módulo em torno de 2,7GPa, praticamente o dobro encontrado nas placas não tratadas, conforme podem ser observados nos gráficos na Figura 82.

Figura 82: Gráfico Tensão X Deformação das placas após o tratamento térmico (BU).



Apesar das já esperadas baixas propriedades mecânicas devido a escolha do material, os ensaios de flexão nas placas tratadas tinham como objetivo visualizar as propriedades mecânicas das placas em condições práticas de uso. Comparando com os valores encontradas nas placas não tratadas, houve um aumento significativo na deformação máxima/ruptura (ϵ_r) de 0,44%, sendo de 62% em relação à deformação máxima anterior. O módulo elástico (E) praticamente dobrou, partindo de uma média de 1,4GPa para 2,7GPa. A propriedade menos afetada foi a tensão de ruptura (σ_r), em que apresentou uma diminuição média de apenas 0,33MPa (5%).

Em relação aos parâmetros, diferente do encontrado nas placas não tratadas, observou-se diferença na influência de cada parâmetro e ponto de injeção em diferentes propriedades. Para as placas injetadas no meio, nota-se que a menor vazão de injeção ($10\text{cm}^3/\text{s}$) apresentou os menores resultados e a maior vazão ($20\text{cm}^3/\text{s}$) os maiores valores para a tensão de ruptura (σ_r) e para o módulo elástico (E). Para as placas injetadas na ponta a menor temperatura de injeção (188°C) apresentou os maiores valores de tensão de ruptura (σ_r) enquanto o maior valor (210°C) os menores valores. Referente ao modulo elástico (E), a menor vazão de injeção ($10\text{cm}^3/\text{s}$) apresentou os menores valor e a maior vazão de injeção ($20\text{cm}^3/\text{s}$) os maiores valores.

As propriedades mecânicas obtidas das placas após o tratamento térmico BU podem ser observadas na Tabela 28.

Tabela 28: Propriedades Mecânicas das Placas após o tratamento térmico (BU).

Ponto de injeção	Condição	Propriedades		
		σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)
Meio	CI - M	$5,36 \pm 4,7$	$0,67 \pm 0,17$	$1803,37 \pm 1604,61$
	CII - M	$7,73 \pm 1,07$	$0,81 \pm 0,04$	$2943,08 \pm 560,40$
	CIII - M	$5,49 \pm 0,90$	$0,84 \pm 0,28$	$1802,86 \pm 685,13$
	CIV - M	$6,09 \pm 2,70$	$1,16 \pm 0,32$	$2419,41 \pm 685,13$
	Média-M	$6,17 \pm 2,59$	$0,87 \pm 0,20$	$2242,18 \pm 550,22$
Ponta	CI - P	$8,00 \pm 3,32$	$1,29 \pm 0,56$	$1928,56 \pm 435,22$
	CII - P	$9,31 \pm 0,70$	$1,68 \pm 0,39$	$5902,83 \pm 1475,43$
	CIII - P	$6,98 \pm 3,41$	$1,52 \pm 0,76$	$2669,70 \pm 2164,15$
	CIV - P	$4,37 \pm 1,24$	$1,18 \pm 0,35$	$2579,11 \pm 822,44$
	Média-P	$7,16 \pm 2,09$	$1,42 \pm 0,22$	$4044,14 \pm 2085,01$

5.4. CONCLUSÃO CAPÍTULO 2

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que os parâmetros de processo apresentam maior influência em diferentes propriedades.

Em relação a Análise Dimensional, observou-se que a Temperatura de Injeção apresentou maior influência na contração das placas injetadas no meio e a Vazão de Injeção nas placas injetadas na ponta. Como os resultados indicaram melhores propriedades para as placas injetadas no meio, deve-se optar, para este quesito, as condições de menor temperatura, com destaque para a CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção).

Referindo-se à Tensão Residual, ficou claro que após o aquecimento das placas durante o tratamento térmico o histórico térmico foi apagado e as tensões residuais foram dissipadas. Neste caso, tanto as condições de injeção quanto os pontos de injeção não influenciam nos resultados, pois o aquecimento das placas foi o principal responsável pela dissipação das tensões.

Quanto aos resultados do DSC, tanto para as placas injetadas no meio quanto para as injetadas na ponta, a CI (Menor Temperatura e Menor Vazão de Injeção) foi a condição que apresentou os menores valores de ΔH_r (entalpia de relaxação) e %C (cristalinidade) e, novamente, menores valores para as placas injetadas no meio.

Por fim, os resultados do ensaio de flexão constataram a maior diferença entre os parâmetros de injeção do que todos os outros testes. Os resultados obtidos nas condições de menor vazão são muito superiores ao de maior vazão, em especial a CII (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção), assim como os resultados obtidos para as placas injetadas no meio.

Desta forma pode-se concluir que as propriedades mecânicas se sobressaem às outras propriedades em relação à escolha da melhor condição de injeção para ser utilizada, sendo, imprescindivelmente, as condições de menor vazão de injeção ($10 \text{ cm}^3/\text{s}$), devido à grande variação das propriedades mecânicas e provável degradação do material. Portanto, em relação à escolha da melhor condição de processo para a injeção as placas, a condição mais indicada é a CII – M (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) com o ponto de injeção localizado no meio da placa.

6. CONCLUSÃO FINAL

Na primeira parte deste estudo foi investigado o processo de injeção e foi levado em conta os critérios de qualidade dimensional (dimensões mais próximas possíveis às do projeto) e qualidade mecânica (ter maior resistência e maior módulo em relação aos outros resultados). Baseado nisso, observou-se que quando injetado na ponta os resultados em termos dimensionais são inferiores aos resultados quando injetado no meio, portanto, passou-se a dar maior enfoque às placas injetadas no meio. Dentre as quatro condições utilizadas, as placas com melhores propriedades dimensionais e melhores propriedades mecânicas foram as placas injetadas na Condição III (Maior Temperatura e Menor Vazão), denominada CIII-M.

Na segunda parte deste estudo, após a realização do tratamento térmico nas placas, busca-se simular as condições em que o cirurgião vai utilizar o implante durante uma cirurgia, em que ele será remoldado com a forma do local onde será implantado. Foi simulado um processo térmico a seco e um processo térmico úmido. O processo térmico a seco apresentou problemas de distorções dimensionais devido ao método utilizado e foi descartado. Em relação ao processo térmico úmido, os melhores resultados dimensionais e mecânicos, foram obtidos nas placas injetadas no meio na Condição II (Menor Temperatura e Maior Vazão), denominada CII-M-T.

Após a análise dos resultados das caracterizações das placas com e sem tratamento térmico, pode-se concluir que o ponto de injeção é o parâmetro mais significativo para as propriedades dimensionais e mecânicas nas placas, assim como não foi possível identificar de forma absoluta e clara a influência da temperatura de injeção e vazão de injeção nas propriedades de uma forma geral, com exceção das propriedades mecânicas, em que tanto para as placas não tratadas, como para as placas tratadas termicamente, a utilização da menor vazão de injeção ($10 \text{ cm}^3/\text{s}$) levou aos melhores resultados.

Portanto, após a conclusão das duas partes do estudo, em que as condições indicadas foram à inversa uma da outra, levou-se em consideração a utilização prática do produto, em que obrigatoriamente as placas devem passar por um aquecimento durante a cirurgia, e sua função principal sendo a fixação, conclui-se que por apresentar maior estabilidade dimensional, menor variações em suas dimensões em diferentes pontos da placa (dimensional pós tratamento mais próximo ao do projeto), menor nível de tensões internas antes e após tratamento térmico, e melhores propriedades mecânicas entre as condições de injeção após o tratamento térmico, a condição II (Menor Temperatura e Maior Vazão de Injeção) junto a localização do ponto de injeção no meio da placa (CII-M-T), mostrou-se a condição de injeção mais adequada para fabricação dos implantes.

Logo após a análise dos resultados, é perceptível a diferença entre a localização dos dois pontos de injeção no resultado final das placas. Conforme consta na literatura, a localização do ponto de injeção deve estar situada na parede mais espessa, o que neste caso não se aplica, e no centro da peça. Como as pesquisas anteriores foram baseadas em uma geometria já estabelecida, pode-se concluir, de uma forma prática, que houve um erro do projetista ao localizar o ponto de injeção na extremidade da peça, uma vez que tanto para o material original para o qual a placa foi projetada e tanto para o PLA utilizado nesta pesquisa, as placas injetadas na ponta apresentaram uma baixa estabilidade dimensional após aquecimento acima de sua T_g .

Finalmente, conclui-se que o problema anterior da baixa estabilidade dimensional dos implantes craniofaciais da geometria estudada fabricadas pelo processo de moldagem por injeção foi resolvido com a mudança da localização do ponto de injeção na ponta para o meio, e que se deve utilizar condições de menor vazão de injeção e, preferencialmente, menor temperatura de injeção (Condição II e IV, respectivamente) para o L-PLA utilizado.

7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido ao comportamento dimensional do produto das placas injetadas no meio após aquecimento à temperatura superior à sua T_g , procedimento que se faz imprescindível à aplicação das placas, sugere-se para a continuação do projeto de pesquisa utilizando somente essa configuração do ponto de injeção utilizando o material polimérico PLGA 85:15, pois este é o material atualmente utilizado pelo mercado para a fabricação desses implantes.

Outra sugestão seria a confecção de outro molde para injeção contando com dois pontos de injeção na lateral da mesma placa. Esta sugestão de alteração visa obter menor alinhamento e estiramento das cadeias poliméricas e maior uniformidade do perfil de pressões e temperaturas da peça no resfriamento durante o processo de injeção

8. REFERENCIAL TEÓRICO

ABCMED, 2016. **Ácido láctico e exercícios físicos - efeitos no organismo**. Disponível em: <<https://www.abc.med.br/p/vida-saudavel/1266213/acido-latico-e-exercicios-fisicos-efeitos-no-organismo.htm>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico). **As Indústrias de Transformação e Reciclagem De Plástico no Brasil**. São Paulo, 2021.

ALMEN, J. O., BLACK, P. H., **Residual Stresses and Fatigue in Metals**. New York, MacGraw Hill, Book Company, 1963.

ALI, S. A. M. et al. Mechanisms of polymer degradation in implantable devices. 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F136-13 Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401), In annual book of ASTM, 2013. DOI: 10.1520/F0136-13.

AOU, K.; HSU, S. L. **Roles of Conformational and Configurational Defects on the Physical Aging of Amorphous Poly (lactic acid)**. Journal of Chemical Physics, v. 129, n. 18, p. 12322–12327, 2007.

ARADA, J. **Moldes para Injeção de Termoplásticos – Projetos e Princípios básicos**, São Paulo: Artliber, 2004, 308 p.

ARNO BLASS, **Processamento de Polímeros**, Universidade Federal de Santa Catarina, editora da UFSC, 2ª edição, Florianópolis, (1988).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 3855: Fresas — Nomenclatura., 2012, 15 f. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=091060#>>

ASSUMPÇÃO, C. **Princípios básicos de esterilização a vapor**. Revista Brasil de Enfermagem, Ed. 26 (1-2) Jan-Feb, 1973.

AUGAT, P., RUDEN, C., **Evolution of fracture treatment with bone plates**. Injury-International Journal of The Care of the Injured 2018.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. **An overview of polylactides as packaging materials**. Macromolecular bioscience, Wiley Online Library, v. 4, n. 9, p. 835–864, 2004.

BARBANTI, S.H., ZAVAGLIA, C.A.C., DUEK, E.A.R.: **Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos**. Polímeros. 15, 13–21 (2005).

BIGG, D. M. Polylactide Copolymers: **Effect of Copolymer Ratio and End Capping on Their Properties**. Polymer, v. 24, n. 2, p. 69–82, 2004.

BIRLEY, A. W.; BATCHELOR, J.; HAWORTH, B. **Physics of Plastics**. Munich: Hanser Gardner, 1997.

BLACK, J. (1992) **Biological Performance of Materials**, 2nd ed. (New York: Marcel Dekker).

BRYCE, D. M. **Plastic Injection Molding: Manufacturing Process Fundamentals**. V. I. Society of Manufacturing Engineers (SME). (1996)

CAVALHEIRO, A. Z., **Influência dos parâmetros de moldagem na estrutura e propriedades de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isostático injetadas em moldes-protótipo fabricados por vazamento de resina EPÓXI**. Florianópolis: Tese de Doutorado 246p. UFSC, 2007.

CEONZO K, GAYNOR A, SHAFFER L, KOJIMA K, VACANTI CA, STAHL GL. **Polyglycolic acid induced inflammation**. Tissue Engineering. 2006; 12:301–308

Chin-Ping, FUNG. **Manufacturing process optimization for wear property of fiber-reinforced polybutylene terephthalate composites with grey relational analysis**, Wear, Volume 254, Issues 3–4, February 2003, Pages 298-306

EGLIN, D.; ALINI, M. **Degradable polymeric materials for osteosynthesis: tutorial**. European cells & materials, v. 16, p. 80–91, jan. 2008. ISSN 1473-2262.

ENGELBERG, I.; KOHN, J. **Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study**. Biomaterials, Elsevier, v. 12, n. 3, p. 292–304, 1991.

ENGELS, T. a. P. et al. **Time-dependent failure of amorphous polylactides in static loading conditions**. Journal of materials science. Materials in medicine, v. 21, n. 1, p. 89–97, jan. 2010. ISSN 1573-4838.

GARCIA, M. C. R. Fundamentos de projeto de ferramentas: Moldes de injeção para termoplásticos. IF-SUL Campus Sapucaia do Sul/RS. 232 P. 2009.

GHOSH, S. et al. **Effect of Processing Conditions on Morphology and Mechanical Properties of Injection-Molded Poly (L - lactic acid)**. Engineering, 2007.

GIBBONS, D.F. **Tissue response to resorbable synthetic polymers**. In Plank, H., Dauner, M., and Renardy, M., eds. Degradation Phenomena on Polymeric Biomaterials. New York: Springer-Verlag, 1992, pp. 97-104.

GLARNER, M.; GOGOLEWSKI, S. **Degradation and calcification in vitro of new bioresorbable terpolymers of lactides with an improved degradation pattern**. Polymer Degradation and Stability, v. 92, n. 2, p. 310–316, ev. 2007. ISSN 01413910.

GRECO A., MAFFEZZOLI A, **Rotational moulding of poly-lactic acid**. AIP Conference Proceedings 1779, 2016.

GUIWEI DONG, GUOQUN ZHAO, YANJINGUAN, SHUAI LI, XIAOXIN WANG, **Formation mechanism and structural characteristics of unfoamed skin layer in microcellular injection-molded parts** Journal of Cellular Plastics.Vol 52, Issue 4, pp. 419 – 439, 2015.

GUNATILLAKE, P., MAYADUNNE, R., & ADHIKARI, R. **Recent developments in biodegradable synthetic polymers**. Biotechnology Annual Review. 12, 301–347. 2006.

HENCH, L.L. AND ERTHRIDGE, E.C. (1982) **Biomaterials — An Interfacial Approach**, Vol. 4, A. Noordergraaf, Ed. (New York: Academic Press).

HYON, S.H.; JAMSHIDI, K.; IKADA Y. **Synthesis of Polylactides With Different Molecular Weights**. Biomaterials, 18, p.1503-1508. 1997.

JAHNO, V.D., **Síntese e caracterização do poli (L-Ácido Láctico) para uso como biomaterial**. Orientador: Prof. Dr. Luís Alberto dos Santos. 94 p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre. 2005.

JEIL MEDICAL, 2021. **LeForte System II - Oral Maxillofacial Bone Plate and Screw System**. Disponível em: <<https://www.jeilmed.co.kr/en/products/51>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

JUNIOR, S. C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. [S.l.]: Artliber, 2007. ISBN 9788588098190.

KALISH, J. P. et al. **A spectroscopic analysis of conformational distortion in the a alpha' phase of poly (lactic acid)**. Polymers, v. 52, p. 3431–3436, 2011

KANNO T, et al. **Overview of innovative advances in bioresorbable plate systems for oral and maxillofacial surgery**. Japanese Dental Science Review (2018).

KARLHEINZ MILTENBERGER **"Hydroxycarboxylic Acids, Aliphatic"** in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

KHANG, G., JEON, J.H., LEE, J.W., CHO, S.C., AND LEE, H.B. 1997. **Cell and platelet adhesion on plasma glow discharge-treated poly(lactide-co-glycolide)**, Bio-Med. Mater. Eng., 7(6):357–368.

KIM, D. Y., SUNG, I. Y., CHO, Y. C., PARK, E. J., & SON, J. H. **Bioabsorbable plates versus metal miniplate systems for use in endoscope-assisted open reduction and internal fixation of mandibular subcondylar fractures**. Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery, Elsevier, v. 46, n. 3, p 413-417, 2017.

KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. **Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide)**. Polymer, v. 46, n. 23, p. 10290–10300, nov. 2005. ISSN 00323861.

LANDES, C.A., BALLON, A., & ROTH, C. (2006). **Maxillary and Mandibular Osteosyntheses with PLGA and P(L/DL)LA Implants: A 5-Year Inpatient Biocompatibility and Degradation Experience**. Plastic and Reconstructive Surgery, 117(7), 2347-2360.

LANDES, C.A., BALLON, A., & SADER, R. (2007). **Segment Stability in Bimaxillary Orthognathic Surgery After Resorbable Poly(L-lactide-co glycolide) versus Titanium Osteosyntheses**. Journal of Craniofacial Surgery, 18(5), 1216- 1229.

LASPRILLA, A. J., MARTINEZ, G. A., LUNELLI, B. H., JARDINI, A. L., & MACIEL FILHO, R. **Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—a review**. Biotechnology advances, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 321–328, 2012.

LEENSLAG, J.W., Pennings, A.J., Bos, R.R.M., Rozema, F.R., and Boering, G. **Resorbable materials of poly (L-lactic acid): VI. Plates and screws for internal fracture fixation**. Biomaterials 8, 70, 1987.

LEE, H.B. 1989. **Application of synthetic polymers in implants**. In: **Frontiers of Macromolecular Science**, T. Seagusa, T., Higashimura, and A. Abe, Eds., pp. 579–584. Blackwell Scientific, Oxford.

LIM, L.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing technologies for poly (lactic acid)**. Progress in Polymer Science, v. 33, p. 820–852, 2008.

LIN, T. T.; LIU, X. Y.; HE, C. **A DFT study on poly (lactic acid) polymorphs**. Polymer, 51(12), 2779–2785. (2010).

LUNT, J. - **Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers**, Polym. Degrad. Stab, 59, p.145-152, (1998).

MANO, J., SOUSA, R., BOESEL, L., NEVES N., “**Bioinert, Biodegradable and Injectable Polymeric Matrix Composites for Hard Replacement: State of the Art and Recent Developments**”, Composites Science and Technology, v. 64, pp. 789–817, 2004.

MAZZONETTO, R., PAZA, A. O., SPAGNOLI, D. B.: **A retrospective evaluation of rigid fixation in orthognathic surgery using a biodegradable self-reinforced (70L:30DL) polyactide**. Int. J. Oral Maxillofac. Surg. 2004; 33: 664–669.

MELO, Liliane Pimenta de. **Fabricação, degradação in vitro e desempenho biomecânico de uma placa craniofacial bioreabsorvível: relação dos parâmetros de processo e propriedades do PLGA**. Orientador: Gean Vitor Salmoria. 2017. 159 p. Tese

(Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2017.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis**. [S.l.]: CRC Press, 2008.

MIDDLETON, J.C.; TIPTON, A.J. **Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices**. *Biomaterials*. Volume 21, Issue 23. p 2335-2346. 2000.

MIDDLETON JC, TIPTON AJ. **Synthetic biodegradable polymers as medical devices**. *Medical Plastics and Biomaterials*. 1998:31–38

MUKHERJEE, D. P.; PIETRZAK, W. S. **Bioabsorbable fixation: scientific, technical, and clinical concepts**. *Journal of Craniofacial Surgery*, LWW, v. 22, n. 2, p. 679–689, 2011.

NASER, A.Z.; DEIAB, I.; DARRAS, B.M. **Poly (lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review**. *RSC Adv*. **2021**, *11*, 17151–17196.

NETO, Fernando Machuca. **Investigação do comportamento termomecânico de placa bioabsorvível craniofacial em PLA-co-PGA 85:15**. Orientador: Gean Vitor Salmoria. 2019. 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2019.

PARK, J. B., BRONZINO, J. D. 2002. **Biodegradable Polymeric Biomaterials: An Updated Overview**. CRC Press, v.1, 250 p.

PARK, S. D. et al. **Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid)**. *Polymer*, v. 47, n. 4, p. 1357–1363, fev. 2006. ISSN 00323861.

PEIXOTO, Luciano de Jesus Ferreira. **Blendas de Poli(Acido Lático) e amido de milho processado por extrusão com GLICEROL/EPI/ÁGUA**. Orientador: Profa. Dr. Rosane M. D. Soares. 2015. 77 p. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

PEREGO, G.; CELLA, G. D.; BASTLOLL, C. **Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly (lactic acid) Mechanical Properties**. *journal of applied polymer science*, v. 59, p. 37–43, 1996.

PIETRZAK, W.S.: **Heat adaptation of bioabsorbable craniofacial plates: A critical review of science and technology**. *J. Craniofac. Surg.* 20, 2180–2184 (2009).

PIETRZAK, W. S., KUMAR, M., & EPPLEY, B. L. (2003). **The Influence of Temperature on the Degradation Rate of Lacto Sorb Copolymer**. *Journal of Craniofacial Surgery*, 14(2), 176- 183.

PIETRZAK, W. S., SARVER, D. R., & VERSTYNEN, M. L. (1997). **Bioabsorbable Polymer Science for the Practicing Surgeon**. Journal of Craniofacial Surgery, 8(2), 87-91.

PIETRZAK, W. S., VERSTYNEN, M. L., & SARVER, D. R. (1997). **Bioabsorbable Fixation Devices**. Journal of Craniofacial Surgery 8(2), 92-96.

POTSCH, G.; MICHAELI, W. **Injection Molding**. Munich: Hanser, 1995.

RATHI, S. et al. **Toughening semicrystalline poly(lactic acid) by morphology alteration**. Polymer, Elsevier Ltd, v. 52, n. 19, p. 4184–4188, set. 2011. ISSN 00323861.

RIBEIRO, R. P. **Efeito da radiação gama no comportamento in vitro de um copolímero bioabsorvível**. 2006. Dissertação Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

ROSATO, D. V. **Injection molding**. Holanda: Kluwer. 3rd ed. 2000.

SANTOS, A. M. B.; MEURER, E. **Trauma de Face**. 2013. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Capacitação em Eventos Agudos na Atenção Básica - UNA- SUS).

SENN, N. I. **A new method of direct fixation of the fragments in compound and ununited fractures**. Annals of surgery, Lippincott, Williams, and Wilkins, v. 18, n. 2, p. 125, 1893.

SHALABY, S.W., JOHNSON, R.A., “**Synthetic Absorbable Polyesters**”, Biomedical Polymers Designed to Degrade Systems, New York, pp. 1-34, 1994.

SMIT, T. H. et al. **Time-dependent failure in load-bearing polymers: a potential hazard in structural applications of polylactides**. Journal of Materials, p. 871–878, 2010.

STEINBACH, L. W. **Iv. on the use of fixation plates in the treatment of fractures of the leg**. Annals of surgery, Lippincott, Williams, and Wilkins, v. 31, n. 4, p. 436, 1900.

VERT, M. et al. **Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters**. Pmla Publications of The Modern Language Association of America, v. 3, 1992.

VIANA, J. **Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers**. Polymer, v. 46, n. 25, p. 11773– 11785, nov. 2005.

VIEIRA, A.C.; VIEIRA, J.C.; FERRA, J.M.; MAGALHÃES, F.D.; GUEDES, R.M. e MARQUES, A.T. **Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation**. Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials, v. 4, p. 451-460, 2011.

VIEIRA, Luiz Fernando. **Influência de parâmetros de processamento e geometria em propriedades mecânicas de peças de PS, PC E PLA moldadas por injeção**.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. 2012. 167 p. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, [S. l.], 2012.

VOLPE, V., FILITTO, M., KLOFACOVA, V., DE SANTIS, F., PANTANI, R. **Effect of mold opening on the properties of PLA samples obtained by foam injection molding.** Polymer Engineering & Science. (2017)

WANG, Z. G., HSIAO, B. S., ZONG, X. H., YEH, F., ZHOU, J. J., DORMIER, E., & JAMIOLKOWSKI, D. D. **Morphological development in absorbable poly (glycolide), poly (glycolide-co-lactide) and poly (glycolide-co-caprolactone) copolymers during isothermal crystallization.** Polymer, Elsevier, v. 41, n. 2, p. 621–628, 2000.

WEILER, A. et al. **Pull-Out Force and Stiffness.** The American Journal of Sports Medicine Exhibits. Sports Medicine, 1998.

WILLIAMS, D.F. (1987) **Definition in Biomaterials.** In: Progress in Biomedical Engineering (Amsterdam: Elsevier), p. 67.

WITZKE, D. Introduction to properties, engineering, and prospects of polylactide polymers. 1997.

WUISMAN, P. I. J. M.; SMIT, T. H. **Bioresorbable polymers: heading for a new generation of spinal cages.** European Spine Journal, p. 133–148, 2006.

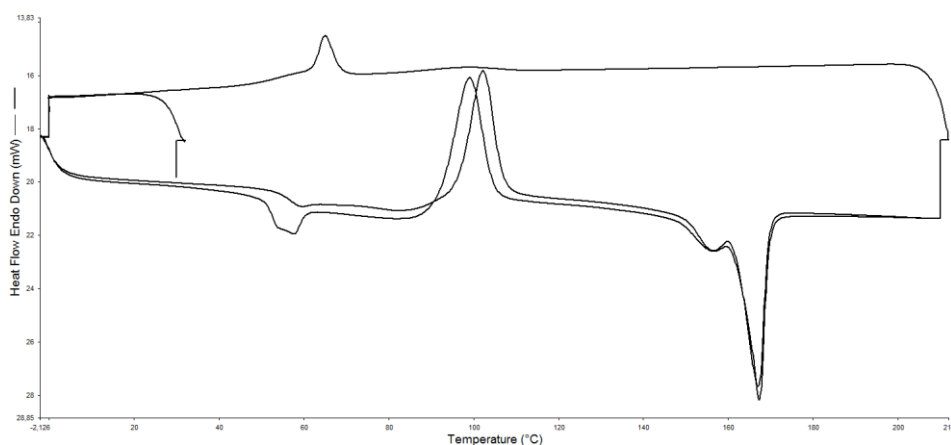
9. APÊNDICE A – CURVAS DSC

As figuras a seguir mostram a 1ª curva de aquecimento, a curva de resfriamento e a 2ª curva de aquecimento das placas durante o teste de DSC das placas injetadas no meio e na ponta sem tratamento térmico (STA) e pós tratamento térmico (BU).

Percebe-se em todos os gráficos, tanto nas placas sem tratamento quanto nas placas tratadas termicamente, durante a 1ª curva de aquecimento, um pequeno “joelho” próximo a temperatura de transição vítrea (T_g), indicando tensões residuais de relaxação, de onde são retirados os dados para o cálculo da entalpia de relaxação (ΔH_r). Após o resfriamento e posterior aquecimento, percebe-se na 2ª curva de aquecimento que o “joelho” não existe mais, indicando que as tensões residuais foram dissipadas.

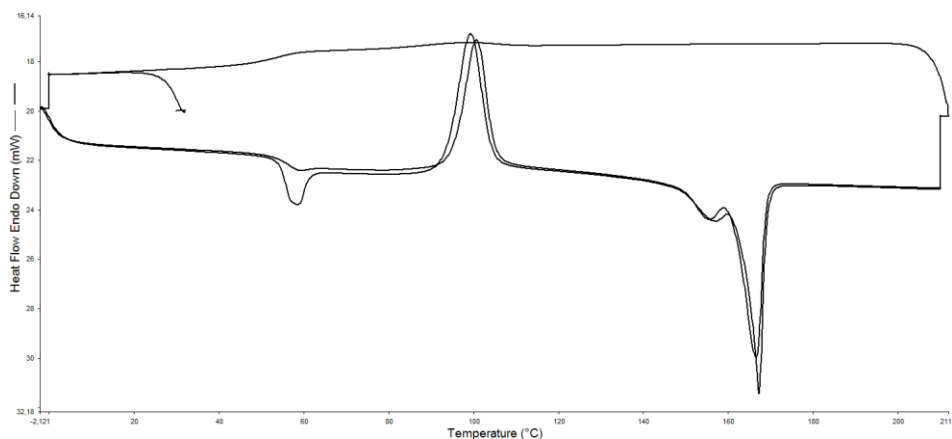
CONDIÇÃO I – 188°C e 10cm³/s

Figura 83: Curvas DSC - CI-M-STA



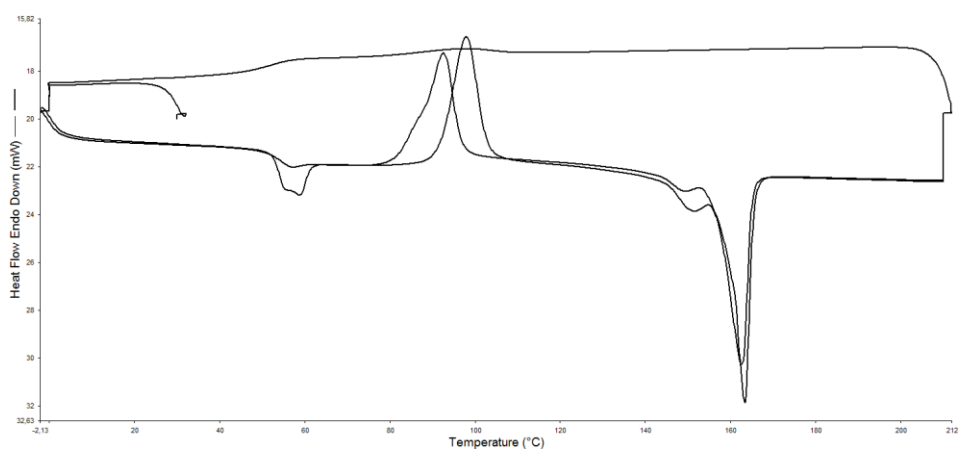
Fonte: O autor.

Figura 84: Curvas DSC - CI-P-STA



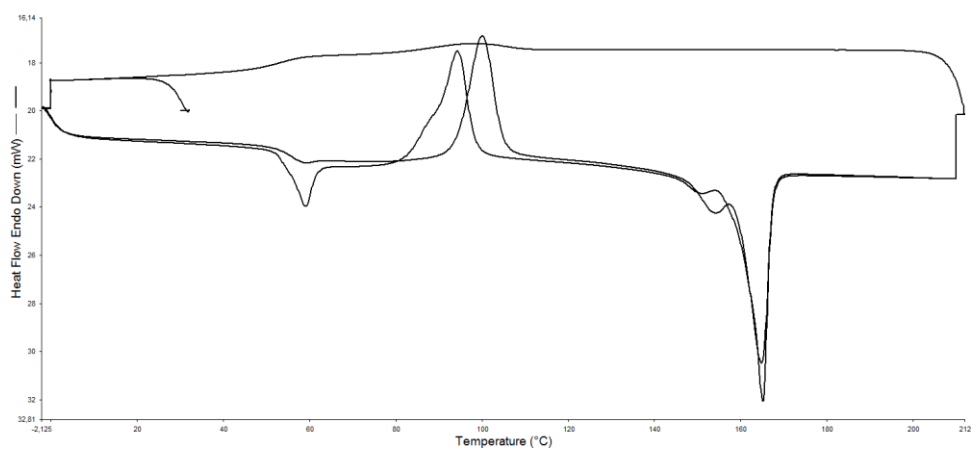
Fonte: O autor.

Figura 85: Curvas DSC - CI-M-BU



Fonte: O autor.

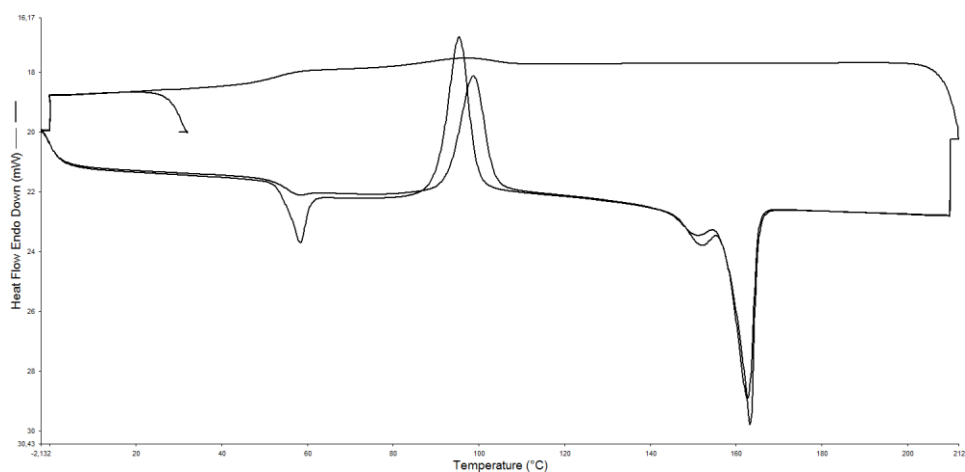
Figura 86: Curvas DSC - CI-P-BU



Fonte: O autor.

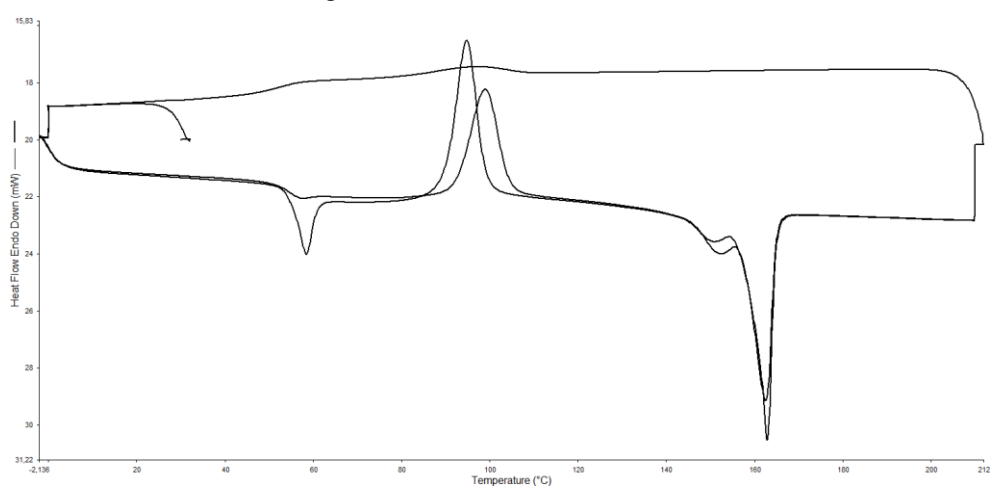
CONDIÇÃO II – 188°C e 20cm³/s

Figura 87: Curvas DSC - CII-M-STA



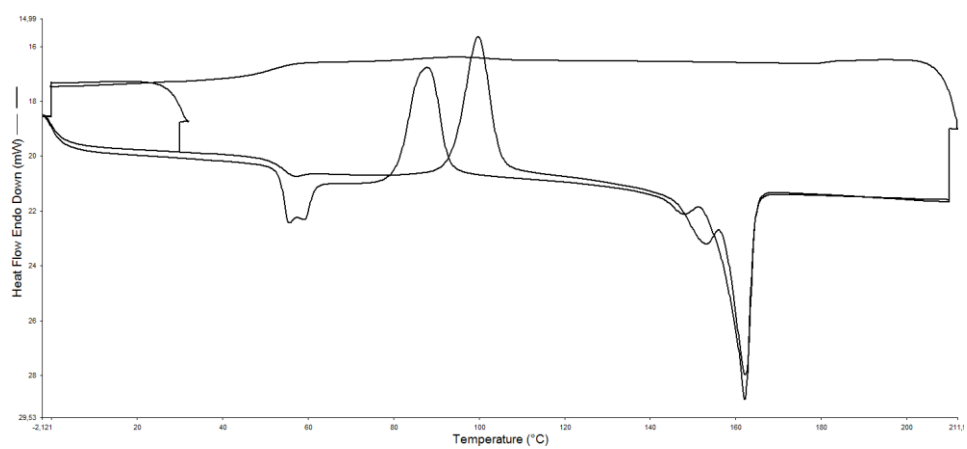
Fonte: O autor.

Figura 88: Curvas DSC - CII-P-STA



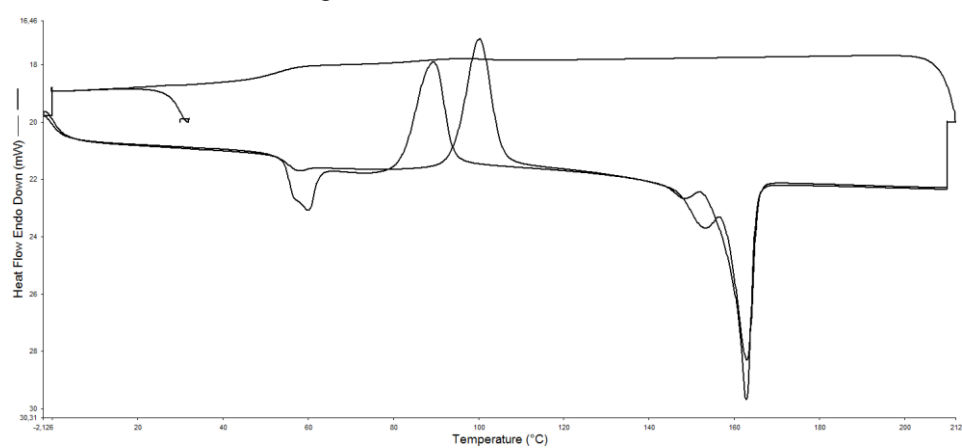
Fonte: O autor.

Figura 89: Curvas DSC - CII-M-BU



Fonte: O autor.

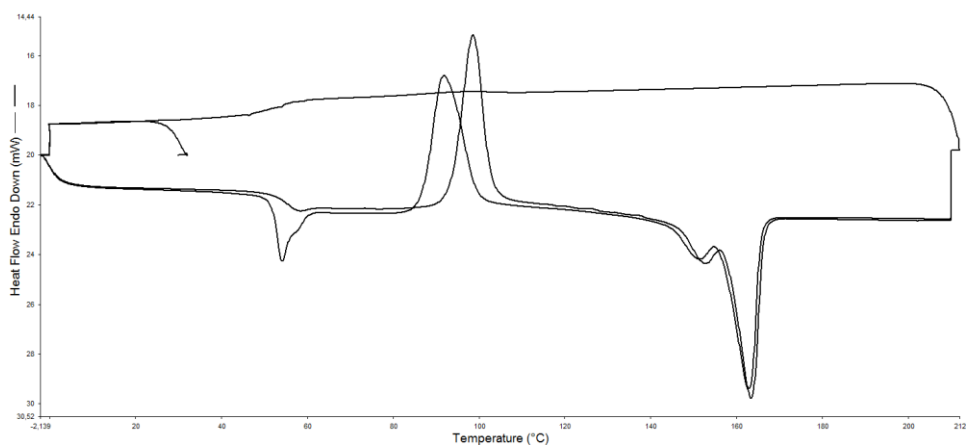
Figura 90: Curvas DSC - CII-P-BU



Fonte: O autor.

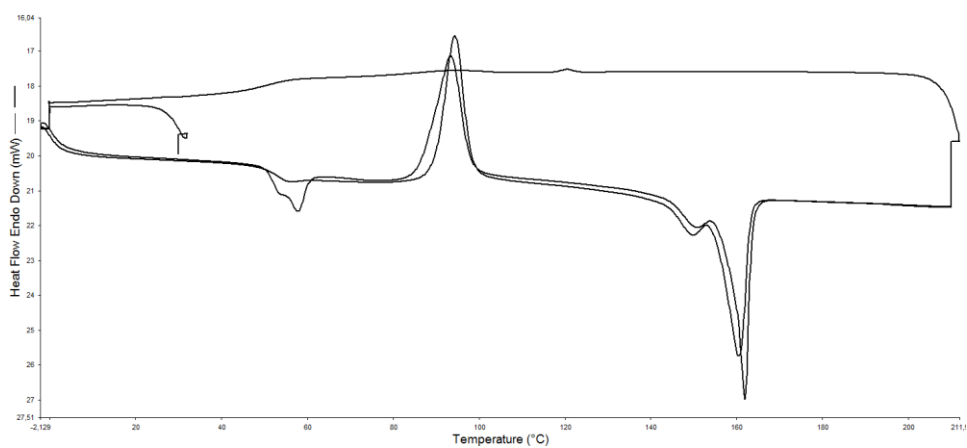
CONDIÇÃO III – 210°C e 10cm³/s

Figura 91: Curvas DSC - CIII-M-STA



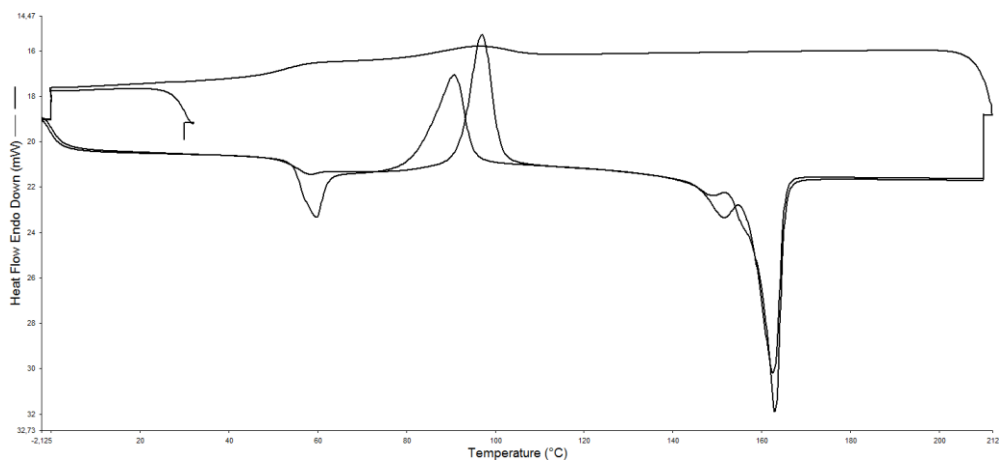
Fonte: O autor.

Figura 92: Curvas DSC - CIII-P-STA



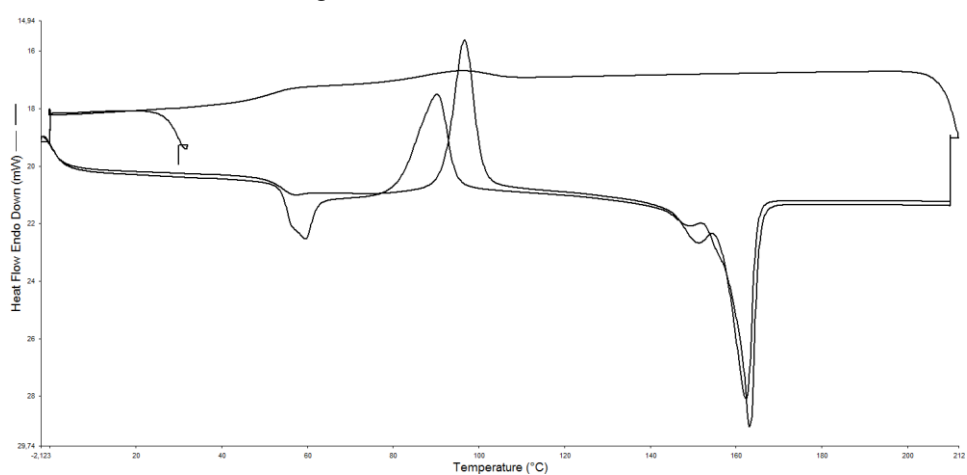
Fonte: O autor.

Figura 93: Curvas DSC - CIII-M-BU



Fonte: O autor.

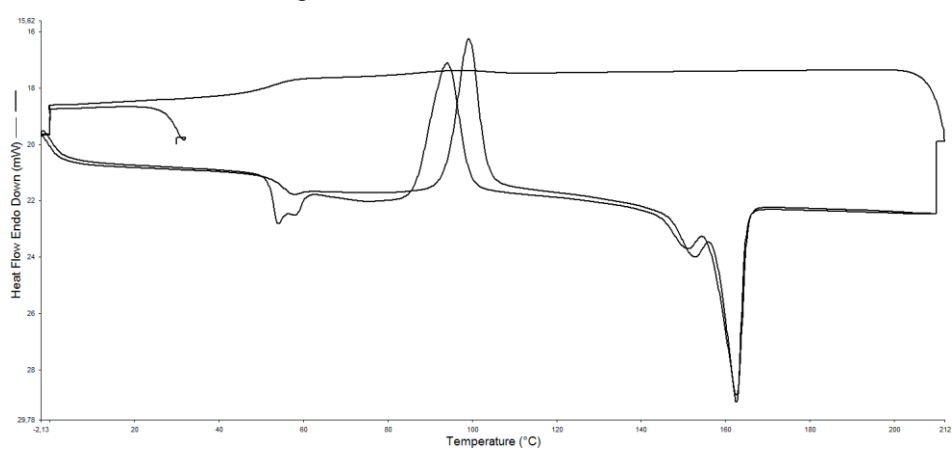
Figura 94: Curvas DSC - CIII-P-BU



Fonte: O autor.

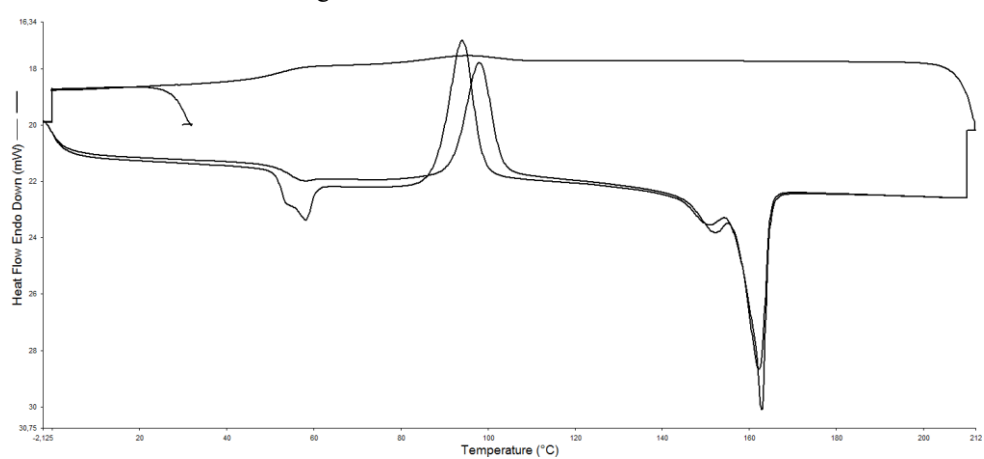
CONDIÇÃO IV – 210°C e 20cm³/s

Figura 95: Curvas DSC - CIV-M-STA



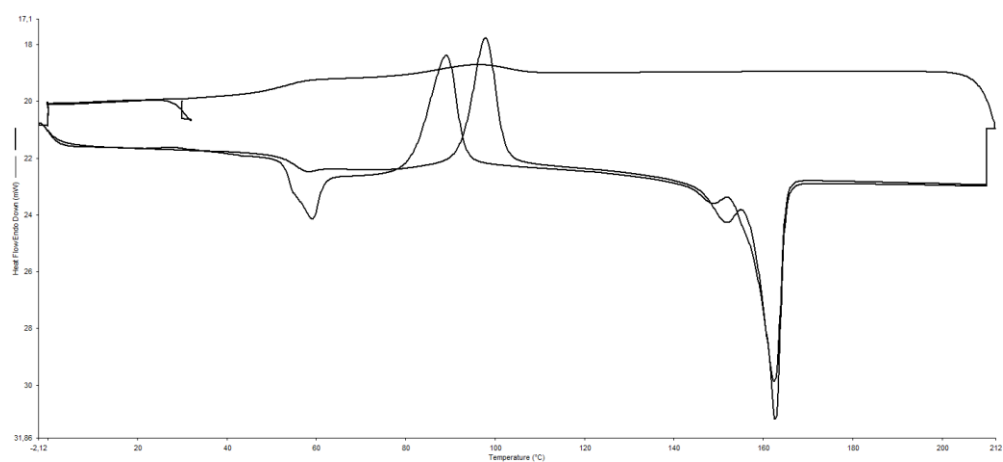
Fonte: O autor.

Figura 96: Curvas DSC - CIV-P-STA



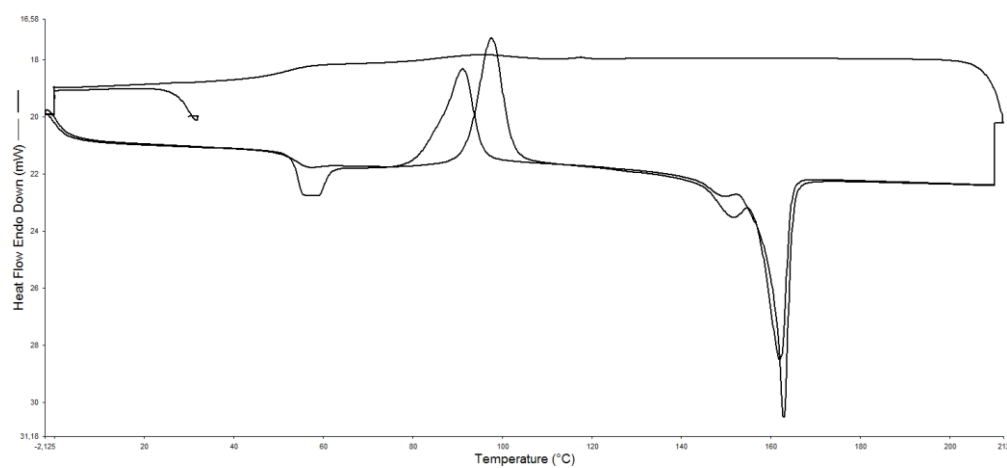
Fonte: O autor.

Figura 97: Curvas DSC - CIV-M-BU



Fonte: O autor.

Figura 98: Curvas DSC - CIV-P-BU



Fonte: O autor.