

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Luiz Fernando Vieira

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE  
PROCESSAMENTO E GEOMETRIA EM  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS DE PS, PC E  
PLA MOLDADAS POR INJEÇÃO**

Florianópolis

2012



Luiz Fernando Vieira

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE  
PROCESSAMENTO E GEOMETRIA EM  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS DE PS, PC E  
PLA MOLDADAS POR INJEÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Mecânica para a obtenção do Grau de  
Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Gean Vitor Salmo-  
ria, Dr.

Coorientador: Prof. Eduardo Alberto  
Fancello, D.Sc.

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da  
Universidade Federal de Santa Catarina

A ficha catalográfica é confeccionada pela Biblioteca Central.

Tamanho: 7cm x 12 cm

Fonte: Times New Roman 9,5

Maiores informações em:

<http://www.bu.ufsc.br/design/Catalogacao.html>

Luiz Fernando Vieira

**INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS DE  
PROCESSAMENTO E GEOMETRIA EM  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PEÇAS DE PS, PC E  
PLA MOLDADAS POR INJEÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Mecânica”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Florianópolis, 29 de junho 2012.

---

Prof. Júlio César Passos, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr.  
Presidente

---

Prof. Eduardo Alberto Fancello, D.Sc.  
Coorientador

---

Prof. Edison da Rosa, Dr.Eng



---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.Eng.

---

Prof. Carlos Rodrigo de Mello Roesler, Dr.Eng



Aos meus pais,  
Luiz Carlos Vieira e  
Maria Sarita da Silveira Vieira.



## AGRADECIMENTOS

Talvez mais do que seu próprio valor científico, atribuo a este documento um grande valor pessoal, pois este marca um período de muita aprendizagem técnica e humana. Assim, agradeço profundamente a todos que tornaram isto possível, em suas mais diversas contribuições. Em especial, agradeço:

Aos meus pais;

À UFSC e ao POSMEC, seus professores e demais funcionários;

Às fontes de fomento;

Aos orientadores e coordenadores do projeto, professores Rodrigo Roesler, Eduardo Fancello e Gean Salmoria;

Aos bolsistas de IC do projeto, Pedro Soprano, Renan Giacomeli, João Tschumi, Vitor Henschel, Marcelo Barros e Victor Lauth;

Aos doutores Fernando Luís Peixoto e Aurélio Sabino Neto,

Ao restante da família do laboratório CIMJECT:

Karine Zepon (*My darling*), Roberto ZecaCamargo Pistorello, Rubão Schipmann Eger, Diogo Coletto, Alejandro Chochera Rios, Juliana Pfutzenreuter, Thyane Oliveira, Edna Vieira, André Eccel, Guilherme Testoni, Ricardo *Fala-mansa* Brandes, Luiz *Legal* Cartapatti, Vitor Endo, André Germanovix, Priscila Klauss, Marcos Nunes e Alessandra Neves;

Ao pessoal do LEBm: Daniel, Luiza, Eduardo e Leonardo;

Aos *Xurupita's Brothers* Aldren Henrique Alves, Filipe Fontanella e Yuri Garcia;

Ao parceiro de esporte e de engenharia, Guilherme Jenovêncio;

Aos amigos e amigas que deixaram estes dois anos mais alegres, em festas de muitas risadas, discussões inteligentes, reflexões sobre a vida e em muita conversa fiada: não preciso citá-los, vocês sabem quem são, guardem em seus corações meus sinceros agradecimentos!



*“Máquinas de voar mais pesadas do que o ar são impossíveis”*

Lord Kelvin,  
lembrando-me que o impossível pode ser  
possível... e que a arrogância transforma  
gênios em tolos...



## RESUMO

O desenvolvimento de implantes ortopédicos é de vital importância na ortopedia e traumatologia, permitindo reabilitação mais rápida e segura dos pacientes. Entre os materiais e processos de fabricação utilizados para produção destes produtos, destaca-se a moldagem por injeção de polímeros amorfos bioabsorvíveis. Para satisfazer os requisitos de resistência mecânica necessários pode-se atuar sobre os parâmetros de processo e sobre o projeto da geometria da peça. Dentro deste escopo, foi estudado via delineamento fatorial completo o efeito de dois parâmetros de processo: a Vazão de Injeção e a Temperatura do Fundido, e ainda o efeito da presença de um entalhe em corpos de prova regulares injetados em Poli(ácido láctico) - PLA tipo P(L/DL)LA 70/30, um polímero bioabsorvível e ainda em poliestireno - PS e o Policarbonato - PC, para comparação com polímeros comerciais amorfos comumente utilizados. Os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência a tração, ensaios dinâmico-mecânicos e análises de tensões residuais via foto-elasticidade. Foi observada uma variação da resistência mecânica de em torno de 50% para o PS e de 10% para o P(L/DL)LA com a mudança dos parâmetros de processo, sem grandes variações para a resistência mecânica do PC. A Temperatura do Fundido manifestou maior influência no comportamento mecânico que a Vazão de Injeção. A presença do entalhe ocasionou forte diminuição da deformação de ruptura para todos os materiais, com diminuição da resistência muito mais expressiva no caso do PS. A análise de tensões residuais, a análise dinâmico-mecânica, a viscosimetria de soluções e a calorimetria diferencial por varredura sugerem que o principal mecanismo de aumento de resistência mecânica para o PLA injetado em baixa temperatura é a orientação molecular. Os resultados deste trabalho indicam o uso de baixa temperatura de fundido e alta vazão de injeção para maximizar a resistência mecânica do PLA quando submetido a esforços trativos. Os resultados indicam ainda que o PLA apresenta menor sensibilidade à presença de entalhes e outros concentradores de tensão comparado ao PS, o que permite maior liberdade de geometria no projeto dos implantes fabricados com este material.

**Palavras-chave:** Poli (ácido láctico). Moldagem por Injeção. Parâmetros de processo. Entalhe.



## ABSTRACT

The development of orthopedics implants is of vital importance in orthopedics and traumatology, allowing faster and safer patient rehabilitation. Among the materials and manufacturing processes used for these products, stands out the injection molding of amorphous bioabsorbable polymers. To satisfy the implant mechanical strength requirements, it is possible to act on the process parameters and on the design of the part geometry. Within this scope, was studied through full factorial design the effect of two process parameters: the Injection flow rate and Melting temperature, and the effect of a Notch in specimens injected in the bioabsorbable polymer poly (lactic acid) - PLA, P(L/DL)LA 70/30 type, and in polystyrene - PS and Polycarbonate - PC, for comparison of the PLA with these two commercial amorphous polymers. The specimens were submitted to tensile tests, dynamic-mechanical tests and analysis of residual stresses by photoelasticity. Related to the process parameters changes, a variation of tensile strength of about 50% for PS, 10% for PLA and few variation for PC was observed. The melting temperature shown greater influence on the mechanical behavior than the Injection flow rate. The notch presence caused a strong decrease in elongation at break for all three materials, and decreased mechanical strength significantly more in PS. The analysis of residual stresses, the dynamic-mechanical analysis, the differential scanning calorimetry and the dilute solution viscosimetry suggest that the main mechanism in mechanical strength increase for PLA molded at low melting temperature is the molecular orientation. The results of this work indicates the use of low temperature and high melt flow injection to maximize the mechanical strength of the PLA subjected to tractive loading. The results also indicate that the PLA has a lower notch (or other stress concentrators) sensitivity compared to PS, which allows greater freedom of geometry in the design of the implants manufactured with this material.

**Keywords:** Poly (lactic acid).Injection Molding. Process parameters. Notch.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Imagem mostrando diferentes implantes e dispositivos médicos: A - Dispositivo de fixação interna de coluna vertebral; B - Prótese de substituição total do quadril (HIP); C - Prótese de substituição total do joelho; D - Válvula cardíaca artificial; E - <i>Stent</i> de desobstrução arterial; F - Marca-passos cardíaco; G - Placa e parafuso de fixação óssea (SLAYDEN; CARY, 2002).....	31
Figura 2 Acima, comparação entre a fixação do enxerto via pino transversal (A) parafuso de interferência (B) e por na reconstrução do ACL (ZANTOP et al., 2007). Abaixo, exemplos destes implantes bioabsorvíveis (WEIMANN et al., 2003) .....	35
Figura 3 Âncora de sutura bioabsorvível (RUIZ-SUAREZ et al., 2010).....	36
Figura 4 A esquerda, ilustração da aplicação de <i>cages</i> , placas e parafusos na espinha (KRIJNEN, 2008), a direita exemplos destes produtos bioabsorvíveis (ROBBINS et al., 2004).....	36
Figura 5 Placas e parafusos bioabsorvíveis utilizados em aplicações bucomaxilofaciais (WITTEWER et al., 2005).....	37
Figura 6 Imagens de superfície de fratura de parafusos bioabsorvíveis de diferentes geometrias em ensaio de torção (WEILER et al., 1998).....	37
Figura 7 Parafusos de interferência bioabsorvíveis para reconstrução ligamentar (PURCELL et al., 2004).....	38
Figura 8 Rota metabólica de bioreabsorção de PLA (BARBANTI et al., 2005) .....	40
Figura 9 Curva genérica de perda de peso molecular, de resistência mecânica e de massa de dispositivos bioabsorvíveis implantados (MIDDLETON; TIPTON, 2000).....	41
Figura 10 Degradação superficial e auto-catalítica (EGLIN; ALINI, 2008).....	41
Figura 11 Influência da massa molar e do tipo de copolímero na temperatura de transição vítrea do PLA (DORGAN et al., 2005)....	44
Figura 12 Estéreoisômeros do ácido lático (MOTTA; DUEK, 2008)..	44
Figura 13 Conformação em hélices $10_3$ das cadeias de PLA (KALISH et al., 2011).....	45
Figura 14 Modelo de formação de polímeros semi-cristalinos e	

amorfos (CALLISTER, 2007).....	46
Figura 15 Representação da forma cristalina $\alpha$ para o PLA (AURAS et al., 2010).....	47
Figura 16 Representação de diferentes elementos de estrutura em um polímero semi-cristalino (adaptado de Callister (2007)).....	47
Figura 17 Micrografia óptica de luz polarizada de PLA submetidos a tratamento térmico de cristalização a (A) 110°C (A), (B) 120°C e (C) 130°C, todas sob mesmo aumento com barra de escala equivalente a 100 $\mu m$ (LI et al., 2009).....	48
Figura 18 Relação entre tamanho de esferulito, grau de cristalinidade, energia de fratura e modo de propagação de trinca para PLA (PARK et al., 2006).....	49
Figura 19 Microestrutura de uma seção transversal de uma peça semi-cristalina moldada por injeção, indicando também os modelos de estrutura e padrões de WAXS para cada região (VIANA, 2005)....	50
Figura 20 Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a tração em PLA realizados por Rathi et al. (2011) (A), Kulinski e Piorkowska (2005) (B) e Li et al. (2009) (C).....	52
Figura 21 Curva tensão-deformação indicando as etapas do processo de escoamento em um polímero dúctil: (1) Pré-escoamento; (2) Ponto de escoamento; (3),(4) Estiramento; (5) Fribilação e fratura (BIRLEY et al., 1997).....	52
Figura 22 Modelo de formação de <i>crazing</i> (BIRLEY et al., 1997)....	53
Figura 23 Fratura frágil de um PLA amorfo (AURAS et al., 2010)..	54
Figura 24 Modos de movimentação de cadeias poliméricas (MENARD, 2008).....	55
Figura 25 Modelos mola-amortecedor de (a) Maxwell e (b) Kelvin-Voigt.....	56
Figura 26 Ilustração da resposta ao carregamento dinâmico para um sólido elástico (A) e viscoelástico (B) (BIRLEY et al., 1997)....	56
Figura 27 Representação das etapas do processo de injeção (Adaptado de <a href="http://www.idsa-mp.org">www.idsa-mp.org</a> ).....	60
Figura 28 Representação do fluxo de material no preenchimento da cavidade (POTSCH; MICHAELI, 1995).....	60
Figura 29 Perfis de velocidade, temperatura e taxa de cisalhamento durante o preenchimento (POTSCH; MICHAELI, 1995).....	61
Figura 30 Perfil de orientação através da seção transversa de uma peça injetada (POTSCH; MICHAELI, 1995).....	62

Figura 31 Sobreposição de diversas origens de tensão residual (POTSCH; MICHAELI, 1995). . . . .	63
Figura 32 Efeito da camada congelada e da orientação em propriedades mecânicas (POTSCH; MICHAELI, 1995). . . . .	64
Figura 33 Relação entre variáveis de processo e variáveis de controle de máquina (PEIXOTO, 2009). . . . .	65
Figura 34 Corpos de prova utilizados por (KUO; JENG, 2010) . . . . .	68
Figura 35 Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a flexão 3 pontos para amostras de PLLA injadas com temperatura de molde de <b>a)</b> 30°C e <b>b)</b> 50°C. Os índices 1 2 3 indicam crescentes tempos de cisalhamento SCORIM (GHOSH et al., 2008). . . . .	70
Figura 36 Resultados obtidos por Ghosh et al. (2007): $T_m$ Temperatura do fundido ( <i>melt</i> ), $T_w$ Temperatura do molde ( <i>wall</i> ), $Q_{inj}$ Vazão de injeção, $\chi_c$ Cristalinidade, $HR$ Recuperação a quente, $\sigma$ Tensão máxima, $\epsilon_b$ Deformação de ruptura. . . . .	70
Figura 37 Influência da umidade relativa e da temperatura de processamento no peso molecular de PLA extrudado (TAUBNER; SHISHOO, 2001). . . . .	72
Figura 38 Fluxograma de etapas da sequência experimental. . . . .	78
Figura 39 Desenho dos corpos de prova projetados para o trabalho: corpo de prova com entalhe (à esquerda) e sem entalhe (à direita). . . . .	79
Figura 40 Curva força-deslocamento típica para o PS, com indicações dos parâmetros analisados. . . . .	82
Figura 41 Curva força-deslocamento típica para o PC, com indicações dos parâmetros analisados. . . . .	84
Figura 42 Quadro de Michel-Levy indicando as ordens de franjas isocromáticas ( <a href="http://www.doitpoms.ac.uk">http://www.doitpoms.ac.uk</a> ). . . . .	87
Figura 43 Da esquerda para a direita: <i>Pellets</i> de PS, PC e PLA utilizados no trabalho. . . . .	89
Figura 44 Curvas força-deslocamento oriundas dos ensaios de resistência a tração - PS (acima) e PC (abaixo). Linha contínua= $\dot{V}_{inj}$ Alta, linha tracejada= $\dot{V}_{inj}$ média, linha pontilhada= $\dot{V}_{inj}$ baixa, linha azul= $T_f$ baixa, linha preta= $T_f$ média, linha ; vermelhad= $T_f$ alta. . . . .	91
Figura 45 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PS sem entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ), Deslocamento na Força de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ) e Coeficiente de endurecimento por deformação	

( <i>CE</i> ) .....	92
Figura 46 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PS com entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( <i>E</i> ), Força de ruptura ( $F_{rupx}$ ), Deslocamento na força de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ) e Coeficiente de endurecimento por deformação ( <i>CE</i> ) .....	93
Figura 47 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PC sem entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( <i>E</i> ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ). .....	94
Figura 48 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PC sem entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( <i>E</i> ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( <i>CE</i> ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) e Deslocamento de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ). .....	95
Figura 49 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PC com entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( <i>E</i> ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ). .....	96
Figura 50 Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o <b>PC com entalhe</b> para as respostas de Coeficiente de rigidez ( <i>E</i> ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( <i>CE</i> ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) e Deslocamento de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ). .....	97
Figura 51 Corpos de prova de PS e PC após os ensaios de resistência a tração. ....	101
Figura 52 Superfícies de fratura dos corpos de prova sem (acima) e com entalhe (abaixo), injetados em PS e PC em temperatura do fundido e vazão de injeção em níveis médios. ....	101
Figura 53 Diagrama de Pareto mostrando o efeito do entalhe para a resposta de Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) nos corpos de prova moldados em <b>PS</b> . ....	102
Figura 54 Superfícies sobrepostas e superfícies da diferença entre as resposta para corpos de prova de <b>PS com e sem entalhe</b> , para a resposta de Força de ruptura ( $F_{rup}$ ). ....	102
Figura 55 Diagramas de Pareto mostrando o efeito do entalhe para respostas de Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) nos corpos de prova moldados em <b>PC</b> . ....	103
Figura 56 Superfícies sobrepostas e superfícies da diferença entre as respostas para corpos de prova de <b>PC com e sem entalhe</b> , para as respostas de Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Força de ruptura	

$(F_{rup})$ .....	103
Figura 57 Curvas Força-Deslocamento oriundas dos ensaios de resistência a tração para os corpos de prova fabricados em PLA. Linhas tracejadas vermelhas indicam temperatura do fundido alta, linhas sólidas azuis indicam temperatura do fundido baixa.....	105
Figura 58 Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ), Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ) em função da Temperatura do Fundido do PLA .....	107
Figura 59 Corpos de prova em PLA fraturados; temperatura de fundido baixa (à esquerda) e temperatura do fundido alta (à direita).....	108
Figura 60 Superfícies de fratura dos corpos de prova sem e com entalhe injetados em PLA à duas temperaturas do fundido.....	108
Figura 61 Variação de densidade (em relação a densidade da superfície) em função da distância do ponto de injeção e da espessura da peça (WIMBERGER-FRIEDL, 1995). .....	110
Figura 62 Fotoelasticidade para os corpos de prova em PS, PC e PLA sem entalhe. Os corpos de prova foram posicionados com ponto de injeção no região superior das figuras.....	111
Figura 63 Fotoelasticidade para os corpos de prova em PS, PC e PLA com entalhe. Os corpos de prova foram posicionados com ponto de injeção no região superior das figuras.....	112
Figura 64 Curvas de $E'$ e $E''$ para PS, PC e PLA em duas temperaturas do fundido.....	113
Figura 65 Curvas de $\tan\delta$ para PS, PC e PLA em duas temperaturas do fundido.....	114
Figura 66 Gráficos DSC para PLA processados a baixa e alta temperatura de fundido. Marcação ressalta ausência de picos na região da temperatura de cristalização.....	115
Figura 67 Viscosidade reduzida em função da concentração para amostra de PLA processados a Alta e Baixa temperatura do fundido.....	115
Figura 68 Desenho do inserto com a cavidade do corpo de prova com entalhe .....	137
Figura 69 Desenho do inserto com a cavidade do corpo de prova sem entalhe.....	138
Figura 70 Desenho do inserto macho, para os corpos de prova com e sem entalhe.....	139

Figura 71	Ábacos para cálculos do fator de concentração de tensões para placa com entalhes em $U$ e correção para entalhe angulado (PILKEY, 1997).....	143
Figura 72	Tensão normal ao eixo $x$ (longitudinal) para corpo de prova sem entalhe sob um carregamento prescrito.....	144
Figura 73	Tensão normal ao eixo $x$ (longitudinal) para corpo de prova com entalhe sob o mesmo carregamento prescrito utilizado da figura anterior.....	144
Figura 74	Massa das peças injetas em PS com temperatura do fundido de 220 °C.....	151
Figura 75	Massa das peças injetas em PS com temperatura do fundido de 240 °C.....	152
Figura 76	Massa das peças injetas em PS com temperatura do fundido de 260 °C.....	153
Figura 77	Massa das peças injetas em PC com temperatura do fundido de 280 °C.....	154
Figura 78	Massa das peças injetas em PC com temperatura do fundido de 300 °C.....	155
Figura 79	Massa das peças injetas em PC com temperatura do fundido de 320 °C.....	156
Figura 80	Massa das peças injetas em PLA.....	157

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Fabricantes de PLA e suas localidades de origem (GUPTA; KUMAR, 2007) .....	39
Tabela 2	Influência do peso molecular nas propriedades mecânicas sob tração no PLA tipo (L,D) (PEREGO et al., 1996).....	43
Tabela 3	Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão $T_m$ em copolímeros de PLA (BIGG, 2004).....	45
Tabela 4	Influência do grau de cristalinidade em propriedades de PLLA (PEREGO et al., 1996).....	50
Tabela 5	Resumo dos parâmetros avaliados nos trabalhos encontrados na literatura envolvendo efeito de processamento nas propriedades mecânicas de peças injetadas.....	67
Tabela 6	Resumo experimental - PS .....	81
Tabela 7	Resumo experimental - PC .....	83
Tabela 8	Resumo experimental - PLA .....	84
Tabela 9	Fatores estatisticamente significativos pela ANOVA - PS	98
Tabela 10	Fatores estatisticamente significativos pela ANOVA - PC	98
Tabela 11	Varição percentual máxima do modelo ajustado a cada resposta - PS.....	100
Tabela 12	Varição percentual máxima do modelo ajustado a cada resposta - PC.....	100
Tabela 13	Significância da influência da Temperatura do Fundido para as diferentes respostas avaliadas - PLA.....	106
Tabela 14	Valores de $T_g$ obtidos via ensaio dinâmico-mecânico....	114
Tabela 15	Pressão de recalque para o processamento do PS.....	147
Tabela 16	Pressão de recalque para o processamento do PC.....	147
Tabela 17	Pressão de recalque para o processamento do PLA.....	147
Tabela 18	Respostas: PS sem entalhe .....	161
Tabela 19	Respostas: PS com entalhe .....	162
Tabela 20	PC sem entalhe .....	163
Tabela 21	Respostas: PC com entalhe.....	164
Tabela 22	Respostas: PLA Sem entalhe.....	165
Tabela 23	Respostas: PLA Com entalhe .....	165



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PLA	Poli(ácido lático).....	32
ACL	Ligamento Cruzado Anterior.....	34
PCL	Ligamento Cruzado Posterior.....	34
PLLA	Poli(ácido L-lático).....	44
PDLA	Poli(ácido D-lático).....	44
PDLLA	Copolímero racêmico poli(ácido D,L-lático).....	44
CBR	Sistemas Baseados em Casos.....	65
ABS	Acrlonitrila-butadieno-estireno.....	68
PS	Poliestireno.....	74
PC	Policarbonato.....	74
DMA	Ensaio Dinâmico Mecânico.....	75
ANOVA	Análise de Variância.....	86
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel.....	116



## LISTA DE SÍMBOLOS

$CO_2$	Gás carbônico .....	40
$H_2O$	Água .....	40
pH	Potencial hidrogeniônico .....	41
$kGy$	Quilogray .....	42
$T_f$	Temperatura do fundido .....	67
$T_M$	Temperatura do molde .....	67
$V_{inj}$	Velocidade de injeção .....	67
$P_{inj}$	Pressão de injeção .....	67
$P_{rec}$	Pressão de recalque .....	67
$t_{rec}$	Tempo de recalque .....	67
$t_{resf}$	Tempo de resfriamento .....	67
$E$	Módulo elástico .....	67
$\sigma_y$	Tensão de escoamento .....	67
$\sigma_{m\grave{a}x}$	Resistência a tração .....	67
$\epsilon_{m\grave{a}x}$	Deformação de ruptura .....	67
°C	Graus Celsius .....	71
ppm	Parte por milhão .....	71
g	Gramas .....	77
min	Minuto .....	77
l	Litro .....	77
$\dot{V}_{inj}$	Vazão de injeção .....	81
Hz	Hertz, oscilações por segundo .....	85
$\epsilon$	Erro experimental do modelo matemático .....	87
$\beta_x$	Coeficientes ajustáveis do modelo polinomial .....	87



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	31
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	33
2.1 IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIOABSORVÍVEIS .....	33
2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS BIOABSORVÍVEIS AMORFOS .....	42
2.2.1 Estrutura de polímeros bioabsorvíveis .....	42
2.2.2 Comportamento mecânico de polímeros bioab- sorvíveis .....	49
2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PLA E POLÍMEROS AMORFOS .....	58
2.3.1 Influência dos parâmetros de injeção na estrutura e propriedades mecânicas de peças injetadas .....	64
2.3.2 Recomendação para moldagem por injeção de PLA	71
<b>3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	73
3.1 OBJETIVO .....	74
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	77
4.1 MATERIAIS .....	77
4.2 SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL .....	77
4.3 PROJETO DOS MOLDES PARA OS CORPOS DE PROVA	79
4.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO .....	80
4.5 DELINEAMENTOS DOS EXPERIMENTOS (DOE) .....	81
4.5.1 DOE para Poliestireno .....	81
4.5.2 DOE para Policarbonato .....	83
4.5.3 DOE para Poli(ácido láctico) .....	84
4.6 ENSAIOS E CARACTERIZAÇÕES .....	85
4.6.1 Resistência a tração .....	85
4.6.2 Análise dinâmico-mecânica - DMA .....	85
4.6.3 Viscosimetria de soluções .....	85
4.6.4 Calorimetria diferencial por varredura - DSC .....	86
4.6.5 Análise de tensões residuais por fotoelasticidade ...	86
4.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	86
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	89
5.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS	89
5.2 RESULTADOS REFERENTES AOS DELINEAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA POLIESTIRENO E POLICAR- BONATO .....	90

5.3 RESULTADOS REFERENTES AO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA POLI(ÁCIDO LÁTICO) .....	105
5.4 ENSAIOS COMPLEMENTARES .....	109
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	117
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	121
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	123
<b>APÊNDICE A - Dimensões dos moldes utilizados</b> .....	137
<b>APÊNDICE B - Cálculo do fator de concentração de tensões para o corpo de prova entalhado</b> .....	143
<b>APÊNDICE C - Pressão de recalque para as diferentes condições de processamento</b> .....	147
<b>APÊNDICE D - Análise da estabilidade da massa das peças injetadas</b> .....	151
<b>APÊNDICE E - Parâmetros de resposta obtidos dos en- saios de resistência à tração</b> .....	161

## 1 INTRODUÇÃO

A fabricação de dispositivos médicos é de vital importância na medicina. Esses dispositivos podem ter como finalidade sustentar, modificar, substituir, ou restaurar funções ou estruturas biológicas do corpo humano (PARK; BRONZINO, 2003). Muitos destes dispositivos necessitam ser implantados no corpo do paciente, tais como marca-passos, próteses de substituição óssea, válvulas cardíacas artificiais e *stents* para obstruções arteriais, como ilustra a figura 1.

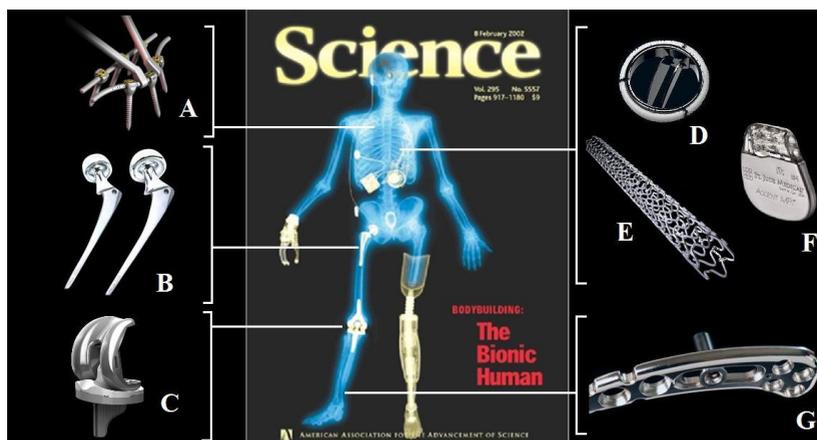


Figura 1 – Imagem mostrando diferentes implantes e dispositivos médicos: A - Dispositivo de fixação interna de coluna vertebral; B - Prótese de substituição total do quadril (HIP); C - Prótese de substituição total do joelho; D - Válvula cardíaca artificial; E - *Stent* de desobstrução arterial; F - Marca-passos cardíaco; G - Placa e parafuso de fixação óssea (SLAYDEN; CARY, 2002).

A utilização de implantes data dos primórdios das civilizações; romanos, chineses e astecas utilizavam implantes odontológicos fabricados em ouro a mais de 2000 anos atrás (RATNER et al., 1996). Entretanto, antes do estabelecimento da assepsia nas técnicas cirúrgicas, desenvolvida por J. Lister nos meados de 1860, as tentativas de realizações de implantes eram em sua grande maioria mal sucedidas devido à infecção após o procedimento (PARK; BRONZINO, 2003).

O desenvolvimento na fabricação destes dispositivos implantados vem acompanhando avanços na medicina com a compreensão dos

mecanismos de interação do organismo com os implantes; o desenvolvimento de novos materiais e a evolução das próprias técnicas de fabricação.

Dentre os diversos tipos de polímeros utilizados em dispositivos implantáveis, uma nova classe vem apresentando características interessantes: os polímeros bioabsorvíveis, que cumprem seu papel durante um período determinado, enquanto são degradados e metabolizados até desaparecerem totalmente do organismo. Dentre estes materiais, o Poli(Ácido Lático) - PLA é um dos mais utilizados em uma ampla variedade de tipos de implantes. Pelo fato de o PLA possuir estereoisômeros, existem vários tipos deste polímero, sendo os de estrutura amorfa aplicados com bastante sucesso devido a maior velocidade de degradação e comprovada biocompatibilidade.

A geometria complexa dos dispositivos e o carregamento mecânico que estes sofrem trazem desafios para o projeto e fabricação destes dispositivos. Um dos processos mais empregados na fabricação destes produtos é a moldagem por injeção, que permite produção eficiente em larga escala e geometrias complexas. Peças fabricadas por injeção tem suas propriedades dependentes da sua geometria e microestrutura que são, por sua vez, dependentes da matéria-prima, das variáveis de processamento e da própria geometria da peça. Essas interrelações muitas vezes dificultam a própria avaliação mecânica da peça por ensaios mecânicos convencionais.

Este trabalho visa investigar a influência da geometria, do material e dos parâmetros de processamento por injeção no comportamento mecânico de polímeros amorfos e bioabsorvíveis.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIOABSORVÍVEIS

A ortopedia é uma área da medicina que usa extensivamente implantes para ajudar na reabilitação dos paciente com traumas e doenças do aparelho músculo-esquelético. Os implantes utilizados na ortopedia tendem a sofrer alta solicitação mecânica, já que exercem função de sustentação e fixação de tecidos. São exemplos destes produtos placas, parafusos, pinos e âncoras de fixação óssea e ainda os *cages* vertebrais. Devido a estes requisitos de solicitação mecânica, os implantes ortopédicos vêm tradicionalmente sendo fabricados em materiais metálicos, com destaque para as ligas de titânio. Todavia, a utilização destes materiais traz alguns problemas:

- A rigidez dos materiais metálicos é muito superior ao do tecido ósseo. Esse tecido possui um comportamento adaptativo aos esforços mecânicos aos quais o mesmo está sendo submetido: dentro de limites suportados pelo tecido, a solicitação mecânica age como estímulo para crescimento do mesmo (PARK; BRONZINO, 2003). Assim, no caso de implantes muito mais rígidos que o osso, o implante pode diminuir o nível de solicitação mecânica do osso causando desmineralização e perda óssea local (Remodelamento ósseo adaptativo ou *stress shielding*).
- Os materiais metálicos interferem em técnicas de avaliação pós-operatória por imagens, como a radiografia e a tomografia;
- O crescimento do tecido, especialmente em paciente jovens e em aplicações bucomaxilofaciais, não pode ser acompanhado pelo implante necessitando futuras intervenções cirúrgicas;
- Na ocorrência de problemas após a inserção dos implantes, pode ser necessária uma segunda intervenção (cirurgia de revisão). Os implantes metálicos retidos podem ser problemáticos no momento da revisão, pois a retirada deste componente pode danificar o tecido subjacente.

O desenvolvimento de implantes fabricados em polímeros bioabsorvíveis permitiu a concepção de produtos que eliminam ou minimizam a ocorrência destes problemas. Esses dispositivos são degradados pelo organismo, transferindo gradativamente os esforços mecânicos

aos tecidos adjacentes, desaparecendo por completo após um determinado período de implantação. No caso de uma cirurgia de revisão ser necessária, pelo fato serem substituídos por tecido ósseo, permite-se que a revisão seja feita semelhantemente a um procedimento primário, com colocação de novos implantes (PURCELL et al., 2004). Ainda, com rigidez muito mais próxima do tecido ósseo do que os materiais metálicos, a utilização de implantes poliméricos pode reduzir a ocorrência do fenômeno de *stress shielding*. Finalmente, os polímeros são menos opacos a radiografia e não-interferentes em tomografia e outras técnicas de análise por imagens.

Uma prospecção do Centro de Gestão de Estudos Estratégicos - CGEE (KLEIN et al., 2008), afirma que cerca de 30% dos gastos do SUS com produtos para a saúde é realizado em produtos como placas, parafusos, âncoras e próteses de quadril, e que há uma tendência crescente de substituir implantes de fixação metálicos por fixadores fabricados em materiais absorvíveis. Ainda, esse estudo classifica a relevância industrial desses dispositivos em 3,9 dentro de uma escala de 1 a 5, com tendência a manter esse nível pelo menos até o ano de 2020.

Vários tipos de implantes são utilizados na ortopedia. Um exemplo são os parafusos de interferência e os pinos transversos (*cross-pin*), utilizados na reconstrução do ligamento cruzado anterior (ACL), como ilustrado na 2. Os ligamentos cruzados anterior e posterior (PCL) são os dois principais ligamentos que trabalham juntos para assegurar a estabilidade do joelho. Eles se cruzam formando um “x”, o que permite o joelho flexionar e estender sem movimentar-se para o lado. Lesões do ACL são mais comuns durante a prática de esportes que exigem uma mudança brusca de direção, paradas bruscas e numerosos saltos.

Para a fixação de tendões e outros tecidos moles ao osso, pode-se utilizar o implante denominado âncora de sutura, composto por um corpo em forma de parafuso que é fixado ao osso, contendo um furo que carrega uma sutura, na qual são fixados os tecidos moles (figura 3). A aplicação destes dispositivos vêm aumentando bastante, principalmente em aplicações em cirurgias de joelho e de ombro como na reparação do manguito rotador e da instabilidade glenoumeral (AZATO et al., 2003). Em comparação a técnica de sutura transóssea, a utilização das âncoras permite cirurgias menos invasivas e de menor tempo.

Para lesões na coluna, são utilizados implantes que podem ser fabricados em materiais bioabsorvíveis. A figura 4 mostra a ilustração da substituição de um disco vertebral lesionado por um espaçador vertebral (*interbody cage*), sendo fixado por um sistema de placa e parafusos. A figura 4 mostra ainda exemplos destes dispositivos bioabsorvíveis.

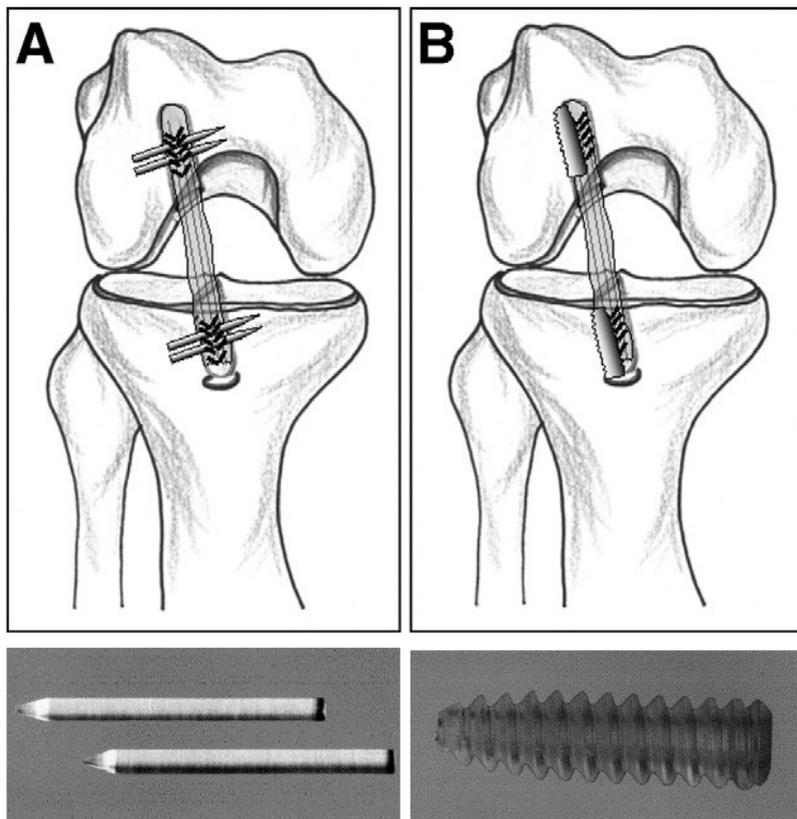


Figura 2 – Acima, comparação entre a fixação do enxerto via pino transversal (A) parafuso de interferência (B) e por na reconstrução do ACL (ZANTOP et al., 2007). Abaixo, exemplos destes implantes bioabsorvíveis (WEIMANN et al., 2003)

Como já comentado, a aplicação de implantes bioabsorvíveis na área bucomaxilofacial tem especial importância, sendo uma região de grande sensibilidade podendo gerar desconforto ao paciente que carrega um implante permanente (metálico) neste local. A figura 5 mostra exemplos placas e parafusos bioabsorvíveis para fixação de fraturas bucomaxilofaciais.

A principal desvantagem dos implantes bioabsorvíveis tende a ser a falha mecânica, devido a baixa resistência do material em relação aos esforços sofridos durante a inserção e utilização (WEILER et al., 1998). A

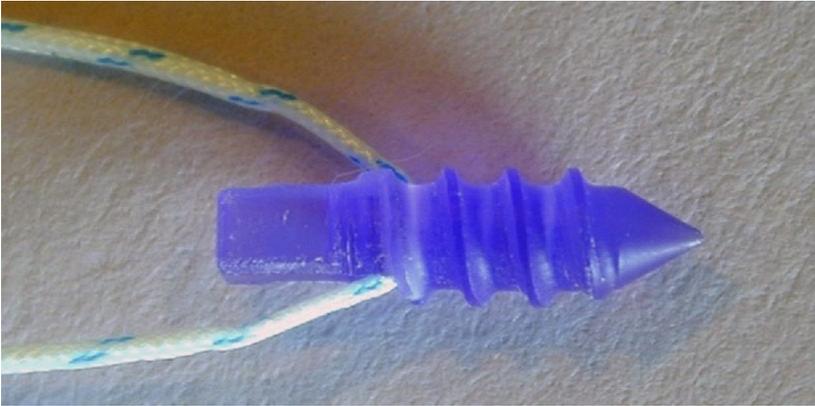


Figura 3 – Âncora de sutura bioabsorvível (RUIZ-SUAREZ et al., 2010).

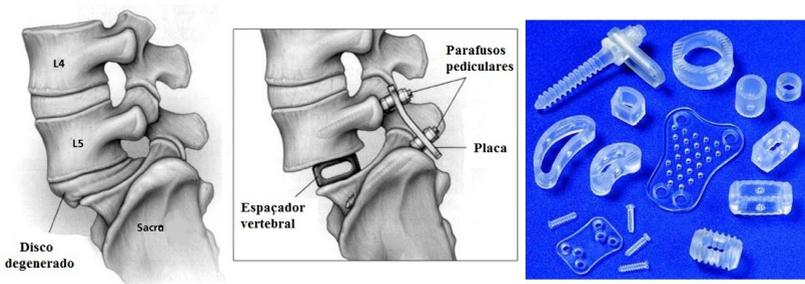


Figura 4 – A esquerda, ilustração da aplicação de *cages*, placas e parafusos na espinha (KRIJNEN, 2008), a direita exemplos destes produtos bioabsorvíveis (ROBBINS et al., 2004).

falha mecânica está relacionada a vários fatores, como o material, tipo e características geométricas do implante, a técnica operatória, entre outros.

A figura 6 mostra diversos tipos de parafusos de interferência bioabsorvíveis ensaiados por torção inseridos em resina poliuretênica, revelando que as diferentes geometrias e materiais utilizados se refletem em diferentes modos de fratura, podendo ocorrer fratura generalizada do corpo do parafuso ou trincas originadas nas paredes da cavidade onde a chave é inserida.

Para um mesmo tipo de implante, podem existir uma variedade de tipos de geometria e de materiais empregados segundo



Figura 5 – Placas e parafusos bioabsorvíveis utilizados em aplicações bucomaxilofaciais (WITTEWER et al., 2005).

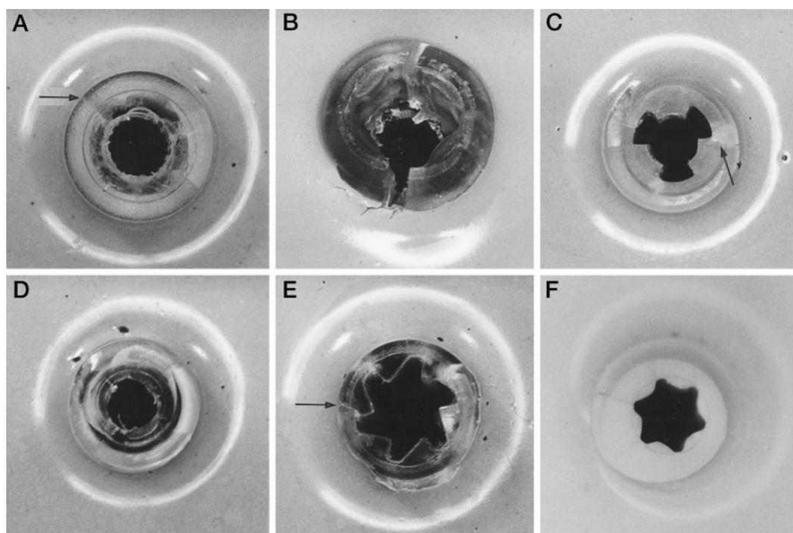


Figura 6 – Imagens de superfície de fratura de parafusos bioabsorvíveis de diferentes geometrias em ensaio de torção (WEILER et al., 1998).

cada fabricante. A Figura 7 mostra alguns tipos de parafusos de interferência bioabsorvíveis comerciais; da esquerda para a direita: Absolute (Mitek), Intrafix (Mitek), Bio-Cortical Distal (Arthrex), Sheathed Femoral (Arthrex), BioRCI HA (Smith and Nephew), Bioscrew (Linvatec), Bioscrew Xtralock (Linvatec), EndoPearl (Linvatec), Wedge (Linvatec), Gentle Threads (Arthrotek), e Bioabsorbable Wedge (Stryker).



Tabela 1 – Fabricantes de PLA e suas localidades de origem (GUPTA; KUMAR, 2007)

<b>Fabricante</b>	<b>Local</b>
Apack AG	Alemanha
BASF Aktiengesellschaft	Alemanha
Bio Invigor	Taiwan
Birmingham Polymers	EUA
Boeringer Ingelheim	Alemanha
Dow Cargill	EUA
Hycail B.V.	Holanda
Mitsui Chemicals	Holanda
Phusis	França
Polysciences Inc.	EUA
Purac Biochem	Holanda
Shimadzu Corporation	Japão

de seus produtos e sub-produtos pelo organismo.

- Bioreabsorvíveis: Polímeros e dispositivos que degradam pela redução de tamanho das moléculas e são metabolizados pelo organismo, ocorrendo a eliminação total do material e seus subprodutos.
- Bioabsorvível: Polímeros ou dispositivos que se dissolvem em fluidos orgânicos sem diminuição da massa molecular.

Todavia, o termo *bioabsorvível* tem sido usado para designar estes materiais de maneira geral, enquanto o termo *bioreabsorvível* é utilizado para enfatizar os materiais nos quais as moléculas degradadas são metabolizadas pelo organismo. A figura 8 mostra a sequencia de bioreabsorção do PLA. Exposto aos fluidos aquosos do corpo, inicialmente o material sofre hidratação. Com a presença das moléculas de água, o processo de degradação ocorre através da hidrólise das ligações ésteres, originando produtos na forma de oligômeros (ou monômeros) solúveis e não tóxicos. A degradação prossegue por um processo biologicamente ativo (por enzimas) ou pela clivagem hidrolítica passiva. O processo de reabsorção do PLA ocorre com a oxidação a ácido láctico e sua conversão em ácido pirúvico. Na presença da acetil coenzima A, ocorre a liberação de  $CO_2$  e, conseqüentemente, a decomposição em citrato. O citrato será, então, incorporado no Ciclo de Krebs, resultando

em  $CO_2$  e  $H_2O$ , podendo sua eliminação ser feita através da urina e da respiração (ALI et al., 1993).

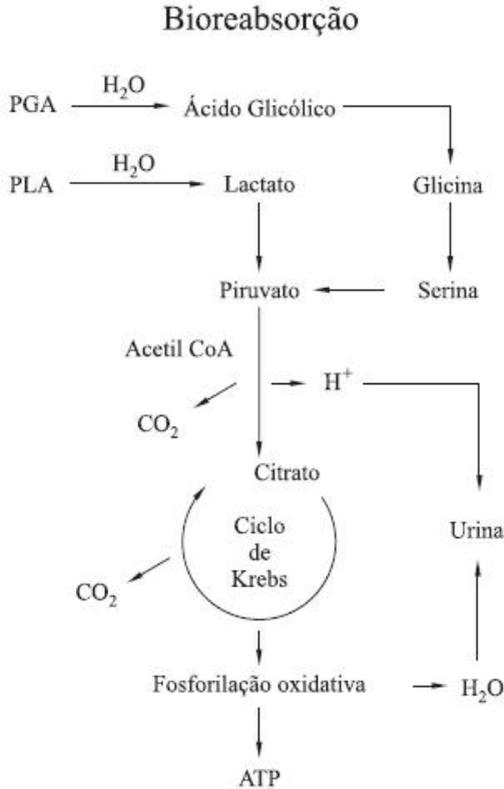


Figura 8 – Rota metabólica de bioreabsorção de PLA (BARBANTI et al., 2005)

Logo, ocorre que as curvas variação de peso molecular, de resistência mecânica e de massa do dispositivos geralmente tem comportamento semelhante, mas deslocadas no tempo, como mostrado na figura 9.

A fase inicial de degradação pode ser acelerada pelo efeito autocatalítico (GLARNER; GOGOLEWSKI, 2007), como mostra a figura 10. Com a hidrólise do PLA, gera-se terminais ácidos, os quais estando próximos à superfície são facilmente difundidos para o organismo. Nos volumes mais internos distantes da superfície, no entanto, a difusão

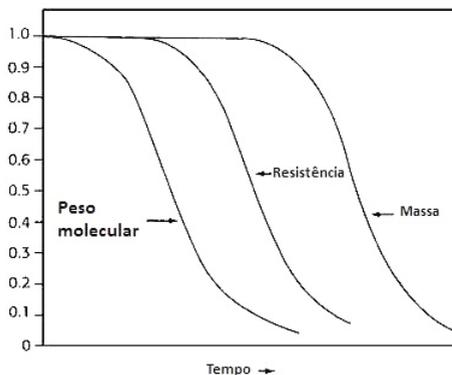


Figura 9 – Curva genérica de perda de peso molecular, de resistência mecânica e de massa de dispositivos bioabsorvíveis implantados (MIDDLETON; TIPTON, 2000).

destes produtos fica comprometida gerando uma diminuição do pH devido ao acúmulo de grupos ácidos, acelerando o processo. Logo, a geometria do dispositivo pode ter influência na taxa e no modo de degradação do material que o constitui.

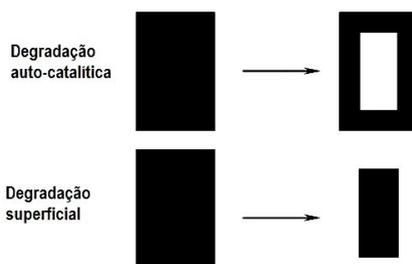


Figura 10 – Degradação superficial e auto-catalítica (EGLIN; ALINI, 2008).

Outro fator que deve ser levado em consideração no projeto e fabricação de dispositivos bioabsorvíveis é a esterilização, um pós-processo que pode ter influência nas propriedades mecânicas e no comportamento *in-vivo* do PLA. A técnica hospitalar comum de esterilização à vapor utiliza alto teor de umidade e temperaturas acima de 100°C, acima da temperatura de transição do PLA podendo assim

causar degradação do material e deformações no produto (WUISMAN; SMIT, 2006). Desta forma, destacam-se outros processos como a esterilização por raios- $\gamma$  e por exposição à oxido de etileno (ETO).

A esterilização por ETO tem como vantagem causar menor diminuição no peso molecular das cadeias. Entretanto, este é um processo de baixa produtividade e pode deixar resíduos de alta periculosidade, já que o óxido etileno possui aspectos nocivos ao homem, neurotoxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade, com uso regulamentado no Brasil (RIBEIRO, 2006). Já a esterilização por raios- $\gamma$  que ocorre com dose de exposição em torno de 25  $kGy$ , possui a vantagem de ser um processo rápido, sem geração de resíduos tóxicos, é de alta penetração e pode ser realizado com o produto já embalado (RIBEIRO, 2006). Todavia, a esterilização por radiação pode provocar quebra das cadeias.

## 2.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLÍMEROS BIOABSORVÍVEIS AMORFOS

### 2.2.1 Estrutura de polímeros bioabsorvíveis

Polímeros são macromoléculas constituídas de longas cadeias formadas pela sucessão de pequenas unidades de repetição de baixo peso molecular. Os átomos dessas unidades são ligados covalentemente (ligações primárias) entre si, formando longas cadeias. Por outro lado, as ligações secundárias se formam decorrentes da interação entre as cadeias por ligações mais fracas que as covalentes como pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van Der Waals.

A aplicabilidade de um polímero depende de suas propriedades, as quais são função da estrutura do próprio material. A estrutura desta macromoléculas pode ser descrita dentro de elementos que podem ser agrupados em três níveis: **primário**, **secundário** e **terciário** (ALLINGER; CAVA, 1978).

O **nível primário** envolve parâmetros definidos durante a polimerização, a composição, o número, orientação e distribuição das unidades monoméricas.

A composição química influencia o tipo, intensidade e flexibilidade das ligações entre os átomos da cadeia principal. De acordo com o tipo de ligação e a diferença de eletronegatividade entre esses átomos, surgem polaridades eletrônicas nas cadeias, determinando também as ligações secundárias, influenciando os demais níveis de estrutura. O

Poli(ácido láctico) tem na sua composição C, H e O, apresentando a fórmula química  $C_2H_4(OH)COOH$ . Com a presença de elementos de considerável diferença de eletronegatividade (carbono e oxigênio), sugerindo a possibilidade de existência de interações secundárias tipo dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio.

A massa molar, ou *peso molecular*, expressa em  $g/mol$  (*daltons*) depende da massa das unidades monoméricas e do tamanho das cadeias e do método de polimerização. O PLA pode ser obtido da abertura do diéster cíclico e posterior policondensação, ou através da policondensação de ácido láctico livre, sendo a primeira rota mais comum (MIDDLETON; TIPTON, 2000).

Como todas as cadeias não possuem o mesmo tamanho, existe uma distribuição de peso molecular e diferentes indicadores de valores médios. O Peso Molecular Numérico Médio ( $M_n$ ) é definido pela razão entre a massa total das moléculas e o número total de moléculas; já o Peso Molecular Ponderal Médio ( $M_w$ ) é o somatório da fração em massa de cada faixa de moléculas vezes a massa das moléculas desta faixa.

A massa molar influencia de forma expressiva as propriedades térmicas, mecânicas e principalmente reológicas dos polímeros. A figura 11 mostra que a temperatura de transição vítrea (mudança do estado sólido amorfo para sólido amorfo-borrachoso) de diferentes tipos de PLA é incrementada pelo aumento do peso molecular, porém com a existência de um patamar a partir do qual pouca influência é observada. A tabela 2 mostra que esse comportamento também é exibido nas propriedades mecânicas do PLA.

Tabela 2 – Influência do peso molecular nas propriedades mecânicas sob tração no PLA tipo (L,D) (PEREGO et al., 1996).

$M_w(g/mol)$	47500	75000	114000
Tensão de escoamento (MPa)	49	53	53
Resistência a tração (MPa)	40	44	44
Módulo Elástico (MPa)	3650	4050	3900

A geometria e distribuição dos monômeros tem grande importância da estrutura e propriedades dos polímeros. Duas moléculas de mesma composição química podem ter diferentes geometrias moleculares, formando isômeros. Pela presença de um carbono quiral, o PLA possui dois estereoisômeros, denominados ácido L-láctico (levógiro) e o ácido D-láctico (dextrógiro), representados na figura 12.

Quando a cadeia polimérica é formada por mais de um tipo

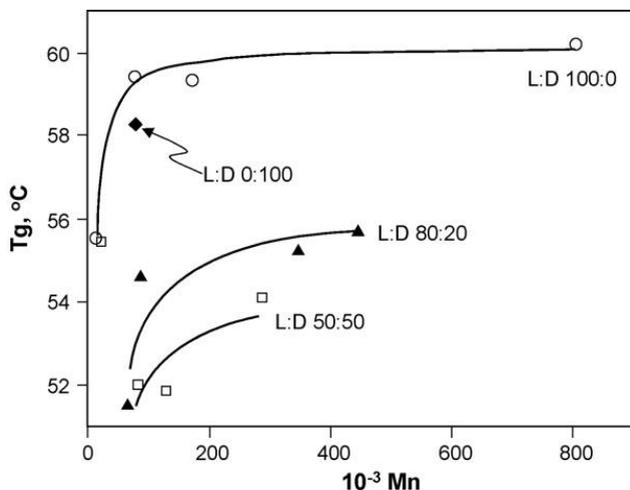


Figura 11 – Influência da massa molar e do tipo de copolímero na temperatura de transição vítrea do PLA (DORGAN et al., 2005).

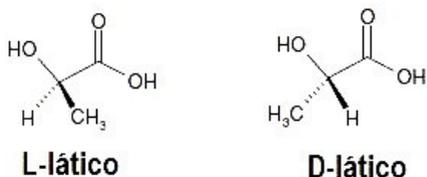


Figura 12 – Estereoisômeros do ácido lático (MOTTA; DUEK, 2008).

de unidade monomérica, tem-se um copolímero. Dependendo da distribuição das unidades monoméricas (estereoisômeros) são presentes no PLA, surgem diferentes tipos de copolímeros: O PLLA, poli(ácido L-lático) com apenas o isômero L, PDLA - poli(ácido D-lático) contendo apenas o isômero D; o copolímero poli(ácido D,L-lático) - PDLLA e ainda pode-se obter-se copolímero poli(ácido L-lático-co-ácido(D,L)-lático) - P(L/D,L)LA.

Para ilustrar diferença entre esses diferentes copolímeros, a tabela 3 mostra o efeito da adição de mistura racêmica na temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, efeito também exibido pelos dados da figura 11.

Tabela 3 – Efeito do teor de copolímero (D,L) na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão  $T_m$  em copolímeros de PLA (BIGG, 2004).

Proporção (L/D,L)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
100/00	63	178
95/05	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Já o **nível secundário** envolve a organização espacial das cadeias. Várias estruturas são encontradas, desde moléculas sem qualquer regularidade a padrões planares (zig-zag) e hélices tridimensionais. Aou e Hsu (2007) encontraram forte influência da configuração das cadeias nas propriedades térmicas e mecânicas de PLA amorfos. A configuração, conformação e presença de defeitos nas cadeias modificam a entalpia e cinética de relaxação, tendo papel vital no processo de envelhecimento e portanto nas propriedades mecânicas do material. A figura 13 mostra a conformação mais comum das cadeias do PLA (da célula unitária  $\alpha$ ), em hélices do tipo  $10_3$ , ou seja, com 10 Å de comprimento a cada 3 unidades monoméricas.

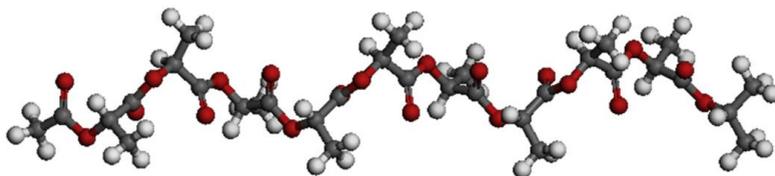


Figura 13 – Conformação em hélices  $10_3$  das cadeias de PLA (KALISH et al., 2011).

Finalmente, o **nível terciário** descreve a relação entre as cadeias em termos de posicionamento, interação e organização. O nível terciário envolve elementos estruturais como os sistemas cristalinos, lamelas, cristalitos e o grau de cristalinidade, que são relacionados com os níveis estruturais primário e secundário e muitas vezes pelas condições do processo de moldagem.

As cadeias de um polímero no estado fundido são desorganizadas espacialmente, em um estado enovelado. Com o resfriamento em alguns polímeros permanecer em uma forma amorfa, marcada pela desorgani-

zação e emaranhamento *entanglement*) das cadeias, enquanto que outros polímeros, devido sua estrutura primária e secundária, adquirem estruturas mais organizadas, com a presença de células unitárias, lamelas e cristalitos. Devido ao tamanho das moléculas, a completa cristalização torna-se muito difícil para os polímeros, fazendo com eles se encontrem parte no estado amorfo e parte no estado cristalino (polímeros semicristalinos). A figura 14 retrata esses dois modelos.

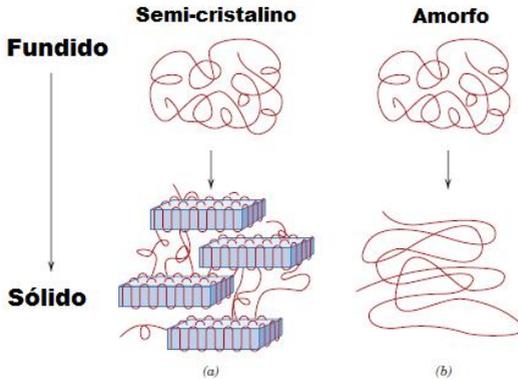


Figura 14 – Modelo de formação de polímeros semi-cristalinos e amorfos (CALLISTER, 2007).

Nos sistemas cristalinos, as cadeias se organizam em unidades de repetição chamadas células unitárias. Estas seguem diferentes padrões ou sistemas cristalinos, tais como ortorrômbico, monoclinico e triclinico.

Três formas cristalinas são encontradas em poli(ácido lático), denominados  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A forma  $\alpha$ , mais encontrada, é caracterizada por duas cadeias anti-paralelas em hélice, agrupados em célula unitária ortorrômbica ou *pseudo-ortorrômbica* (AURAS et al., 2010). A figura 15 mostra uma proposta de representação desta célula unitária.

A repetição de células unitárias dá origem as estruturas semelhantes a placas, chamadas lamelas. O crescimento destas lamelas formam os cristalitos. O tipo de cristalito mais encontrado é o esferulito, o qual forma-se a partir do crescimento radial das lamelas. O crescimento radial faz com que as lamelas sejam separadas por regiões amorfas dentro dos esferulitos. Estas estruturas são ilustradas na figura 16.

Na fabricação de dispositivos bioabsorvíveis os polímeros amorfo, como o P(L/D,L)LA 70/30, são preferíveis ao dos polímeros semi-cristalinos, como o PLLA, pela maior biocompatibilidade que os polímeros amorfo apresentam. Como a fase cristalina tem menor ve-

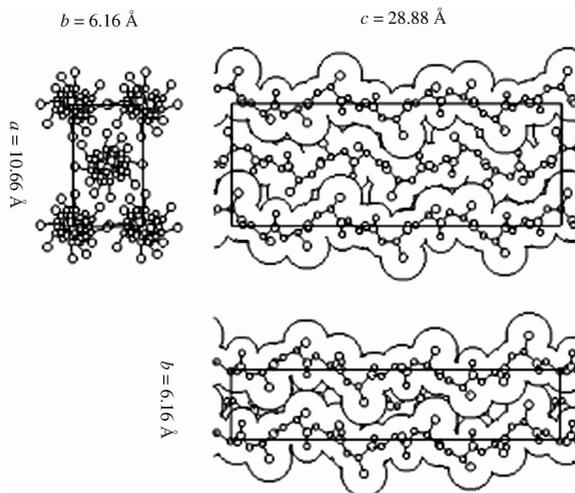


Figura 15 – Representação da forma cristalina  $\alpha$  para o PLA (AURAS et al., 2010).

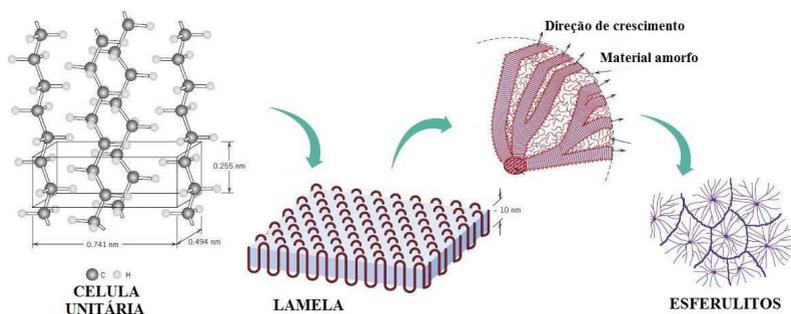


Figura 16 – Representação de diferentes elementos de estrutura em um polímero semi-cristalino (adaptado de Callister (2007)).

localidade de degradação, os domínios cristalinos podem permanecer no tecido mesmo após a completa degradação da fase amorfa. Casos clínicos mostram que este fenômeno pode provocar reações indesejáveis pelo tecido no qual o implante foi inserido (MIDDLETON; TIPTON, 2000).

Tratamentos térmicos podem ser realizados para alterar o grau de cristalinidade do PLLA, modificando suas propriedades. A figura 17 mostra microfias de PLLA submetidos a diferentes tratamentos

térmicos de cristalização a 110 °C (A), 120 °C (B) and 130 °C (C); como os esferulitos tem propriedade birrefringente, a observação por micrografia óptica de luz polarizada forma um padrão Cruz de Malta bem característico nestas regiões.

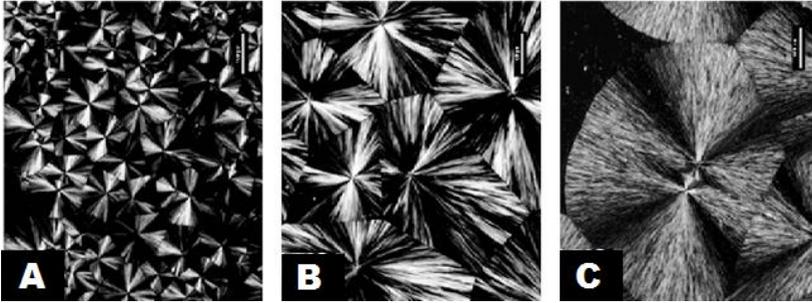


Figura 17 – Micrografia óptica de luz polarizada de PLA submetidos a tratamento térmico de cristalização a (A) 110°C (A), (B) 120°C e (C) 130°C, todas sob mesmo aumento com barra de escala equivalente a 100  $\mu\text{m}$  (LI et al., 2009).

O grau de cristalinidade sofre influência dos demais parâmetros estruturais e das condições de processamento, sendo determinante nas propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do material. Com o aumento da cristalinidade, as cadeias ficam mais próximas umas as outras e assim com maior densidade de ligações secundárias entre estas. Assim, de uma forma geral, polímeros com elevado grau de cristalinidade apresentam maior rigidez. Park et al. (2006) verificou a interrelação entre tamanho de esferulito, grau de cristalinidade, energia de fratura em flexão e modo de propagação de trinca para amostras fabricadas em PLA, conforme mostra a figura 18. Perego et al. (1996) também analisou a dependência de diversas propriedades mecânicas com o grau de cristalinidade para o PLA, conforme retrata a tabela 4.

Ainda, níveis mais complexos de estrutura podem ser desenvolvidos de acordo com o processo de moldagem da peça. Um polímero semicristalino moldado por injeção tem uma estrutura heterogênea e anisotrópica, desenvolvida pelas restrições impostas pelo ambiente termomecânico aplicado ao polímero durante o processamento. Por microscopia óptica é possível observar duas regiões denominadas pele e núcleo. A figura 19 mostra estas regiões visíveis por microscopia ótica, e ainda padrões de espalhamento de raios-x a baixo ângulo (WAXS) utilizados para caracterização destas estruturas. Na pele as moléculas

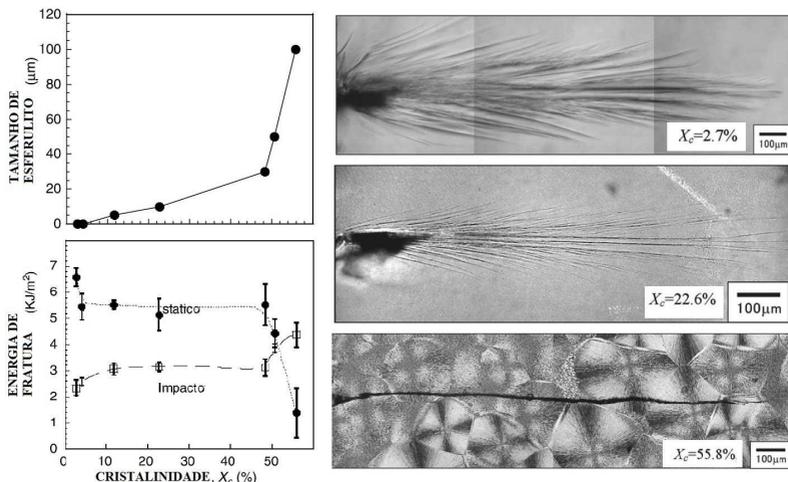


Figura 18 – Relação entre tamanho de esferulito, grau de cristalinidade, energia de fratura e modo de propagação de trinca para PLA (PARK et al., 2006).

las são altamente orientadas da direção do fluxo devido as altas taxas de cisalhamento e rápido resfriamento pelo contato com as paredes do molde. Essas regiões possuem estruturas cristalinas do tipo *shish-kebab* com cadeias altamente orientadas formando feixes centrais (*shishes*) nos quais crescem epitaxialmente lamelas radiais (*kebabs*). O núcleo é composto por estruturas esferulíticas devido ao baixo nível de cisalhamento e baixas taxas de resfriamento. A relação entre volume e núcleo também afeta significativamente o comportamento mecânico de peças injetadas (VIANA, 2005).

## 2.2.2 Comportamento mecânico de polímeros bioabsorvíveis

De acordo com seu comportamento termo-mecânico, dependente da sua estrutura primária, secundária e terciária, os polímeros podem ser classificados como *termoplásticos* e *termofixos*: os termoplásticos amolecem após ser aquecidos, sendo conformados no estado amolecido e retornando ao estado sólido com o resfriamento. Já os termofixos, uma vez processados, não sofrem o processo de amolecimento com o aumento da temperatura em decorrência do surgimento de ligações principais

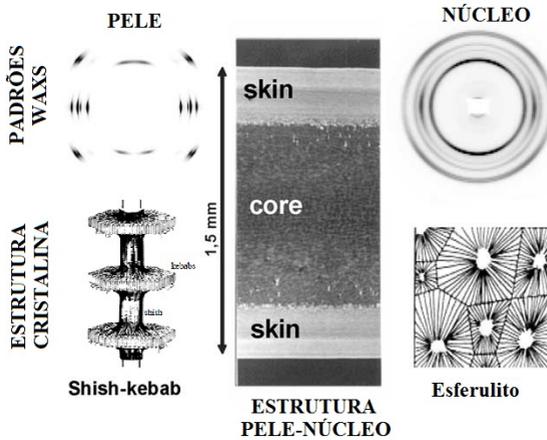


Figura 19 – Microestrutura de uma seção transversal de uma peça semi-cristalina moldada por injeção, indicando também os modelos de estrutura e padrões de WAXS para cada região (VIANA, 2005).

Tabela 4 – Influência do grau de cristalinidade em propriedades de PLLA (PEREGO et al., 1996).

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

entre as cadeias (reticulação).

Ensaio de curta duração são os mais utilizados na determinação de propriedades mecânicas de polímeros. O comportamento mais estudado é o comportamento sob tração, mediante carregamento de um corpo de prova a uma taxa de deslocamento fixa e registrando-se a força necessária para manter o carregamento.

Os dados deste ensaio são normalmente estudados mediante a curva *tensão-deformação de engenharia*. Neste, a tensão de engenharia  $\sigma$  é definida como a razão entre a força e a área de seção transversal *inicial* do corpo de prova ( $\sigma = F/A_o$ ), enquanto que a deformação  $\epsilon$  é definida como a derivada do deslocamento, ou seja,  $\epsilon = (L_f - L_o)/L_o$ , sendo  $L_o$  e  $L_f$  o comprimento inicial e final do corpo de prova, respectivamente.

A partir da curva tensão-deformação, pode-se extrair vários parâmetros de avaliação mecânica destes materiais. O módulo elástico  $E$  indica a relação entre a tensão e deformação na região inicial da curva (aproximadamente linear), na qual predominam deformações elásticas reversíveis. A tensão de escoamento  $\sigma_y$  indica a tensão na qual ocorre deformação plástica generalizada, sendo um importante critério de falha para projeto de peças. Já a tensão de ruptura  $\sigma_{Rup}$  ou limite de resistência a tração  $LRT$  indica a tensão que ocorre a ruptura. A deformação de ruptura  $\epsilon_{Rup}$ , por sua vez, indica a deformação máxima suportada pelo corpo de prova, sendo um indicativo de comparação da ductilidade entre diferentes polímeros ainda que altamente dependente das dimensões do corpo de prova.

O PLA possui módulo elástico entre 3000-4000 MPa, resistência a tração entre 50-70 MPa e transição vítrea entre 50-70 °C (AURAS et al., 2010). A figura 20 mostra algumas curvas tensão-deformação realizadas sob diferentes condições de ensaio.

Quando solicitado mecanicamente e dependendo de suas características intrínsecas e das condições de carregamento, os polímeros podem ser frágeis (com pouca ou nenhuma deformação plástica) ou dúcteis (deformação plástica expressiva). A figura 21 mostra etapas de um processo de escoamento de um polímero dúctil sob tração:

- (1) **Comportamento pré-escoamento:** nesta região, ocorrem processos elásticos com pouco movimento viscoso; quando o polímero não consegue escoar ocorre a fratura ao final desta região, caso contrário, o fim desta região da curva é marcado pelo ponto de escoamento;
- (2) **Ponto de escoamento:** a partir deste ponto, seguimentos entre

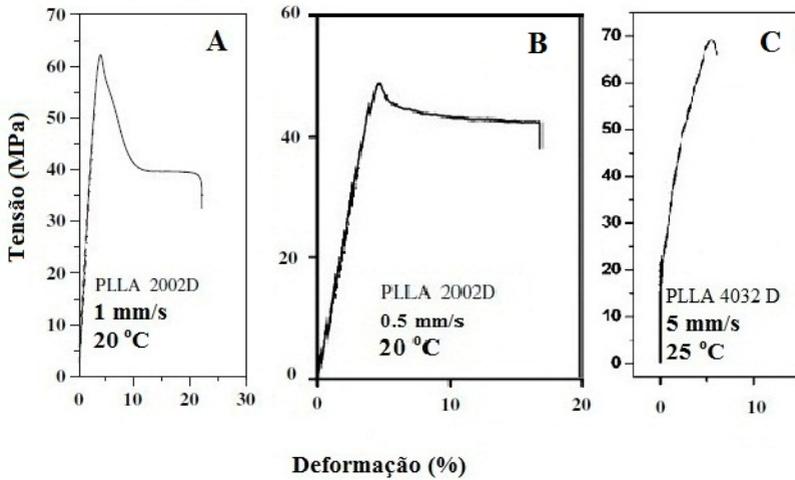


Figura 20 – Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a tração em PLA realizados por Rathi et al. (2011) (A), Kulinski e Piorkowska (2005) (B) e Li et al. (2009) (C).

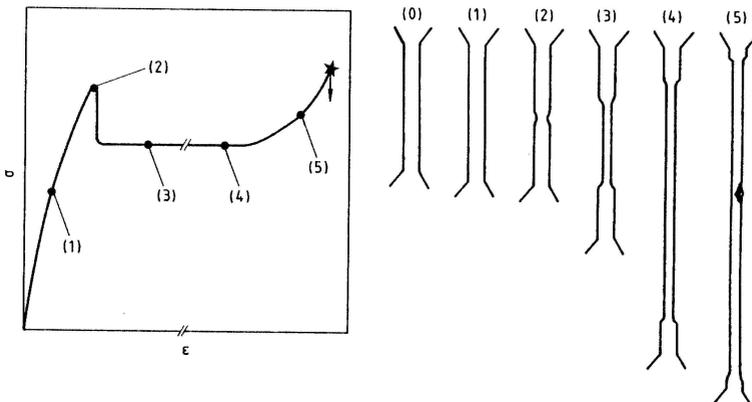


Figura 21 – Curva tensão-deformação indicando as etapas do processo de escoamento em um polímero dúctil: (1) Pré-escoamento; (2) Ponto de escoamento; (3),(4) Estiramento; (5) Fribilação e fratura (BIRLEY et al., 1997).

as cadeias tornam-se capazes de escorregar uns sobre os outros, ocorrendo o fenômeno de estrição, diminuindo a tensão drasticamente e dando origem a deformações irreversíveis;

**(3),(4) Estiramento:** a seção transversal é diminuída na região do pescoço, aumentando a tensão verdadeira nesta região. Todavia, o alinhamento das moléculas causado pela deformação plástica faz aumentar a resistência à deformação local tornando o pescoço estável, a deformação subsequente ocorre apenas na vizinhança propagando a estrição;

**(5) Fibrilação e fratura:** O material já bastante modificado pela deformação, perde cada vez mais sua capacidade de escoar, ocorrendo geralmente a formação de fibrilação, defeitos que iniciam a presença de trincas culminando na fratura.

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). A figura 23 mostra um exemplo de peça com *crazing*, onde macroscopicamente percebe-se finas fissuras na peça. A figura 22 mostra um modelo do mecanismo: as fissuras aparecem orientadas perpendicularmente à direção de máxima tensão trativa, com a presença de microfibrilas orientadas com a direção do carregamento.

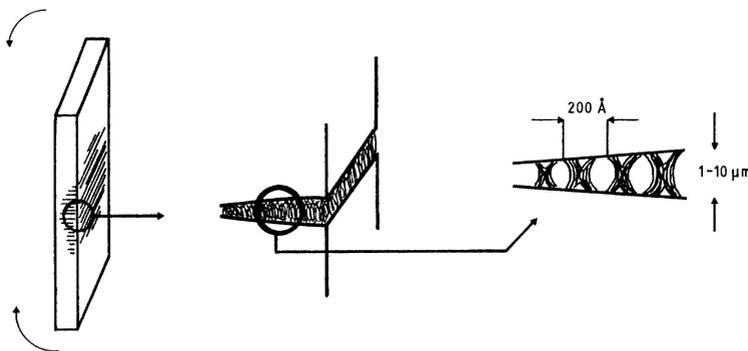


Figura 22 – Modelo de formação de *crazing* (BIRLEY et al., 1997).

Ainda que a formação de *crazing* não é desejável em serviço, sua ocorrência não é catastrófica, já que as microfibrilas retardam a propagação do defeito. A deformação excessiva, no entanto, pode provocar o

rompimento das microfibrilas, geração de uma trinca e sua subsequente propagação instável.

O PLA é frágil a temperatura ambiente fraturando pelo mecanismo de *crazing* (AURAS et al., 2010), como mostra a figura 23. Essa fragilidade do PLA vem sendo atribuída ao rápido envelhecimento do material uma vez que a temperatura ambiente é cerca de apenas 25°C abaixo da  $T_g$ . Witzke (apud LIM et al., 2008) mostrou esse fenômeno ensaiando corpos de prova imediatamente após têmpera à temperaturas muito baixas, que apresentaram uma deformação de ruptura muito maior do que a dos corpos de prova mantidos a temperatura ambiente por cerca de 3h a 8h, os quais tornaram-se muito frágeis.

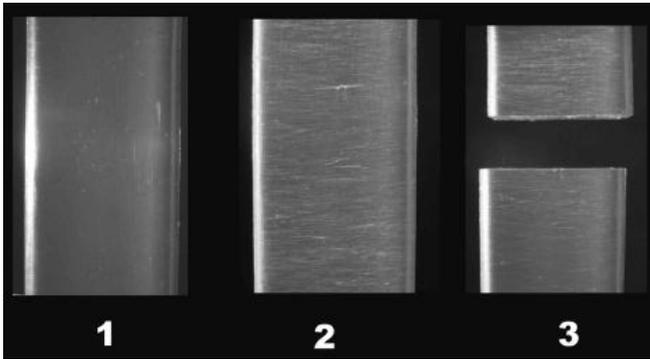


Figura 23 – Fratura frágil de um PLA amorfo (AURAS et al., 2010).

Todavia, 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, deve-se atentar também à influência do carregamento e do ambiente corpóreo.

Ainda, as propriedades à longo prazo podem sofrer deterioração bastante pronunciada. Birley et al. (1997) sintetiza algumas dificuldades no projeto mecânico de peças de plástico:

- A tensão não é linearmente dependente da deformação;
- 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 a temperatura e outros fatores ambientais.

O comportamento viscoelástico é bastante determinante dessas características. Enquanto a resposta elástica é dada por deformações nas cadeias principais, o fluxo viscoso ocorre com o deslizamento das cadeias. O principal mecanismo de relaxação ocorre quando segmentos da cadeia principal adquirirem movimentos de rotação (figura 24), chamado *mecanismo de virabrequim* (*crankshaft model*) (MENARD, 2008). A temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ) está relacionada com a habilitação generalizada desses tipos de movimentação. Logo, fatores tais como volume livre, grau de emaranhamento das cadeias podem facilitar ou dificultar as movimentações, alterando o comportamento mecânico do material.

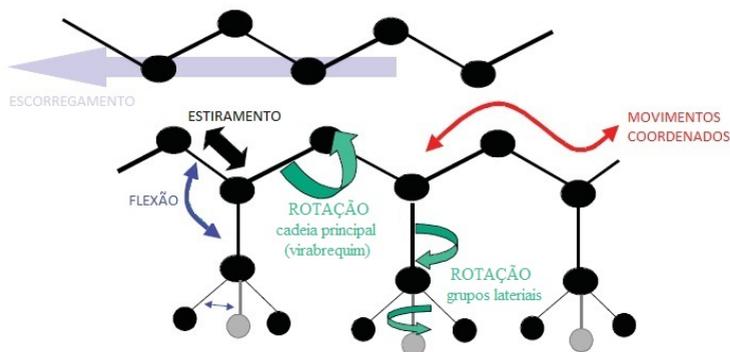


Figura 24 – Modos de movimentação de cadeias poliméricas (MENARD, 2008).

Ainda, modelos mais complexos podem levar em conta a recuperação incompleta do material após o cessamento do carregamento. Esses modelos de representação são denominados modelos viscoplásticos, que visam representar o comportamento das regiões exibidos nas regiões 2,3 e 4 da figura 21, enquanto os modelos viscoelásticos caracterizam a região 1 da mesma figura.

O comportamento viscoelástico mais simples pode ser modelado por sistemas mola-amortecedor. Enquanto que a mola representa o comportamento elástico ideal, o amortecedor ideal representa

o modelo comportamento de viscoso. Vários tipos de associação mola-amortecedor foram propostos para descrever os materiais, sendo bem conhecidos os mais simples propostos por Maxwell (em série) e Kelvin-Voigt (em paralelo), como mostra a figura 25.

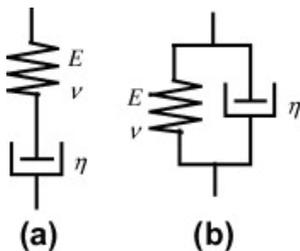


Figura 25 – Modelos mola-amortecedor de (a) Maxwell e (b) Kelvin-Voigt.

Para verificar o comportamento viscoelástico podem ser feitos ensaios de longa duração como os de fluência, relaxação de tensões e ainda a análise dinâmico-mecânica (DMA).

A figura 26 mostra que, quando um material perfeitamente elástico é submetido a uma deformação oscilatória - senoidal - a resposta da tensão sofrida pelo material é instantânea e é descrita também por uma senoide em fase com a deformação. Todavia, para um material viscoelástico existe um atraso entre a solitação e a resposta, surgindo assim um deslocamento de fase (ou *ângulo de fase*) chamado  $\tan\delta$ .

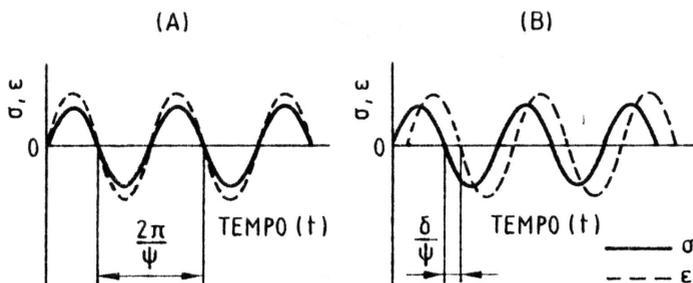


Figura 26 – Ilustração da resposta ao carregamento dinâmico para um sólido elástico (A) e viscoelástico (B) (BIRLEY et al., 1997).

Ensaio dinâmico-mecânicos são realizados para avaliar o com-

portamento viscoelástico, correlacionando com mudanças estruturais, mudanças de composição e presença de tensões internas e residuais. Uma solitação cíclica é imposta a um corpo de prova. Pode-se descrever tensão oscilante imposta pelo ensaio em função tempo como  $\epsilon(t) = \epsilon_o \text{sen}(\psi t)$  e a deformação correspondente (defasada) como  $\sigma(t) = \sigma_o \text{sen}(\psi t + \delta)$ . Pela propriedade

$$\text{sen}(a + b) = \text{sen}(a)\cos(b) + \text{sen}(b)\cos(a) \quad (2.1)$$

a deformação pode ser decomposta em duas componentes (MENARD, 2008):

$$\epsilon(t) = \epsilon_o[\text{sen}(\psi t)\cos(\delta) + \text{sen}(\delta)\cos(\psi t)] \quad (2.2)$$

ou  $\epsilon(t) = \epsilon' + \epsilon''$ , sendo  $\epsilon'$  a componente em fase (elástica) e  $\epsilon''$  a componente fora de fase (viscosa).

Como o módulo elástico é definido como a razão entre a tensão e a deformação ( $E = \sigma/\epsilon$ ), define-se o módulo de armazenamento  $E'$  e o módulo de perda  $E''$  como:

$$E' = \frac{\sigma}{\epsilon'} \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma}{\epsilon''} \quad (2.3)$$

Logo, o ângulo de fase, ou *fator de amortecimento*, se dá pela razão entre o módulo de perda e módulos de armazenamento:

$$\tan\delta = E''/E' \quad (2.4)$$

A soma vetorial destas duas componentes descreve o módulo complexo  $E^*$  :

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.5)$$

Avaliando o comportamento de  $E'$  e  $\tan\delta$  em função da temperatura, pode-se obter importantes parâmetros de avaliação das propriedades visco-elásticas, da morfologia e tensões residuais do material.

Segundo Junior (2007), três principais propriedades das curvas de  $\tan(\delta)$  em função da temperatura são utilizadas para correlacionar estrutura e propriedade de polímeros via DMA:

- Picos na  $\tan(\delta)$  indicam temperaturas da transição principal (temperatura de transição vítrea) e das secundárias, com a habilitação de movimentos rotacionais da cadeia principal e de grupamentos laterais, respectivamente;
- O impedimento da movimentação molecular aumenta a tempera-

tura de transição, deslocando o pico de  $\tan(\delta)$  pra temperaturas mais elevadas;

- A altura da curva de indica a fração volumétrica de material que está relaxando a dada temperatura.

Diferentes frequências de oscilação também podem ser utilizadas para extrair informações sobre a estrutura do material. A energia de ativação do relaxamento de transição vítrea representa a barreira de energia que tem de ser superada para a ocorrência de movimentos moleculares de rotação da cadeia principal. A relação entre frequência  $\omega$  e temperatura  $T$  pode ser modelada por meio de uma equação de Arrhenius (GOERTZEN; KESSLER, 2007):

$$\omega = \omega_o \left( \frac{-\Delta H}{kT} \right) \quad (2.6)$$

sendo  $\omega_o$  o fator pré-exponencial,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\Delta H$  a energia de ativação.

Um aumento na frequência irá deslocar o pico de  $\tan(\delta)$  para uma temperatura mais elevada. Traçando o logaritmo da dependência de frequência contra o inverso das temperaturas de transição (em Kelvin) encontradas em várias frequências, pode-se estimar a energia de ativação da rotação da cadeia principal ( $T_g$ ) pela inclinação da melhor reta entre os pontos.

Alguns autores (SMIT et al., 2010; ENGELS et al., 2010) chamam a atenção para o comportamento viscoelástico do PLA. Estes autores mostram que o PLA é bem mais sensível ao tempo de aplicação de carga do que outros polímeros amorfos como o PS e PC, podendo levar ao dimensionamento incorreto dos dispositivos caso perdas de propriedade mecânica em função do tempo não sejam consideradas no projeto da peça, um fator importante para produtos tais como *cages* para colunas.

## 2.3 MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PLA E POLÍMEROS AMORFOS

Birley et al. (1997) (pg. 95) indicam três etapas básicas de qualquer processo de transformação de polímeros:

**Plastificação**, permitindo o material ser conformado, por exemplo, através do aquecimento nos termoplásticos;

**Conformação**, através de tensões aplicadas por uma ferramenta, por exemplo uma matriz ou um molde;

**Estabilização de forma**, através do resfriamento no caso do processamento de termoplásticos ou da reticulação química no caso do processamento de termofixos, por exemplo.

Em um processo típico de injeção de polímeros termoplásticos (figura 27), o material na forma de granulado é inserido através de um funil em um cilindro mantido aquecido por meio de resistências elétricas, onde gira um parafuso (ou *fuso*). Este, ao girar, carrega o polímero granulado para dentro do cilindro que, em decorrência do atrito criado entre material e parede do cilindro e auxiliado pelo aquecimento externo, faz com que o material se transforme para o estado fundido ou amolecido. O material fundido é acumulado à frente do cilindro que gradativamente vai sendo recuado.

Finita esta fase, a dosagem, o parafuso cessa o seu movimento rotacional e avança axialmente com velocidade pré-estabelecida, pressionando o polímero fundido a entrar no molde e preencher as cavidades. Após o preenchimento da cavidade, em uma posição (ou pressão) programada o avanço do parafuso passa a ser controlado por pressão (momento chamado *ponto de comutação*). Começa assim a fase de recalque, em que a pressão aplicada por tempo determinado tem como objetivo compensar as retrações térmicas decorrentes do resfriamento. Quando o ponto de injeção (*gate*) é solidificado, não é mais possível ocorrer a transmissão de pressão para dentro da cavidade, sendo este o tempo ideal de recalque. Mesmo após o recalque, é necessário ainda que o molde continue fechado para resfriar a peça até esta atingir integridade física suficiente para ser extraída; durante o resfriamento ocorre simultaneamente um novo processo de dosagem reiniciando assim o ciclo após a abertura do molde e extração da peça.

Potsch e Michaeli (1995) sintetizam um modelo do comportamento do polímero durante o preenchimento da peça. Nesta fase, polímero é submetido simultaneamente a processos de escoamento e de resfriamento. Atrás da frente de fluxo se formam duas regiões distintas: logo que o polímero entra em contato com a parede fria do molde tem-se a formação de uma parte solidificada rapidamente, a *camada congelada*; na porção mais interna tem-se ainda material fundido, que irá resfriar muito mais lentamente (figura 28).

Assim, o maior gradiente de velocidade (taxa de cisalhamento) encontra-se nas proximidades da camada congelada, ainda que não exatamente na adjacência devido a alta viscosidade do fundido nesta área

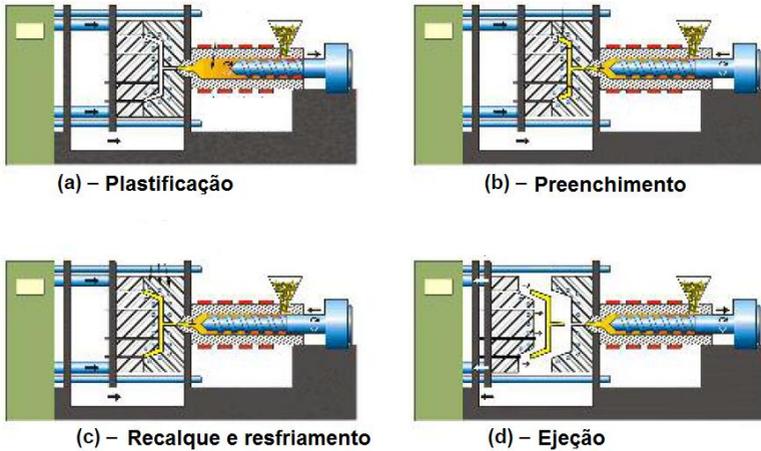


Figura 27 – Representação das etapas do processo de injeção (Adaptado de [www.idsa-mp.org](http://www.idsa-mp.org)).

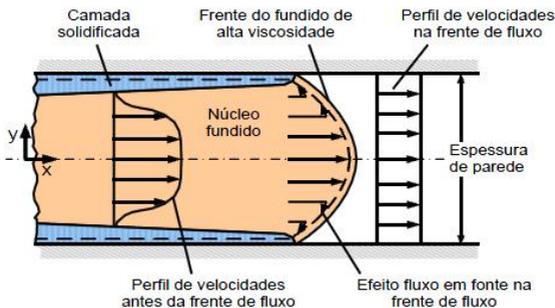


Figura 28 – Representação do fluxo de material no preenchimento da cavidade (POTSCH; MICHAELI, 1995).

(figura 29). Por causa da constrição formada pela camada congelada a velocidade nas proximidades desta é maior que no centro, levando ao aparecimento de um fluxo transversal na frente de fluxo, fenômeno chamado de *fluxo em chafariz* ou *fluxo em fonte* (*fountain flow effect*).

Por causa do fluxo em fonte, as moléculas são estiradas na frente de fluxo e em seguida sofrem contato com a parede do molde, resfriando-se quase que instantaneamente; logo o fluxo em fonte age com uma fator adicional à orientação molecular nesta região.

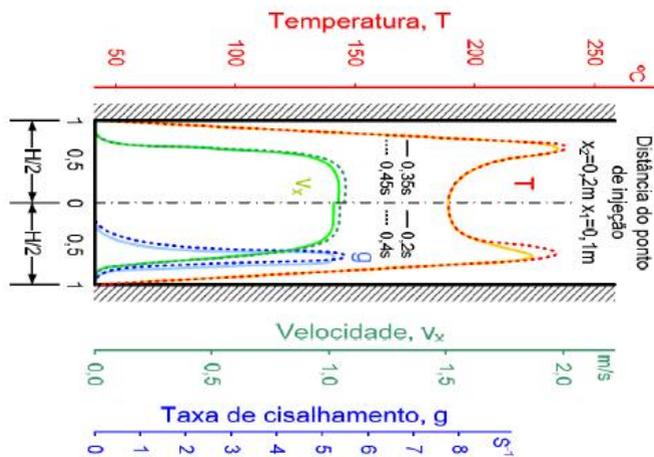


Figura 29 – Perfis de velocidade, temperatura e taxa de cisalhamento durante o preenchimento (POTSCH; MICHAELI, 1995).

Seguindo os fenômenos já descritos, a orientação final segue o perfil indicado na figura 30, com aparecimento de dois picos: um na extremidade da camada congelada pelos processos de estiramento e congelamento, e outro próximo a região de máxima taxa de cisalhamento conforme é indicado na figura 29.

Dado estes mecanismos, tanto a espessura da camada congelada quanto a orientação são afetados por parâmetros de processo como temperatura do molde e velocidade de injeção.

Esses efeitos também são responsáveis pela formação de tensões residuais em peças moldadas, em conjunto com o resfriamento e o recalque. Enquanto o fluxo promove tensões trativas na superfície devido ao estiramento das moléculas, o perfil de temperatura mostrado na figura 29 faz com que haja maior retração no interior, surgindo tensões trativas no interior e compressivas no exterior. Finalmente, o recalque excessivo gera retenção da pressão no interior da peça, fazendo-a expandir e assim resultando em tensões compressivas no interior. Logo, as tensões residuais finais podem ser influenciadas por tanto parâmetros

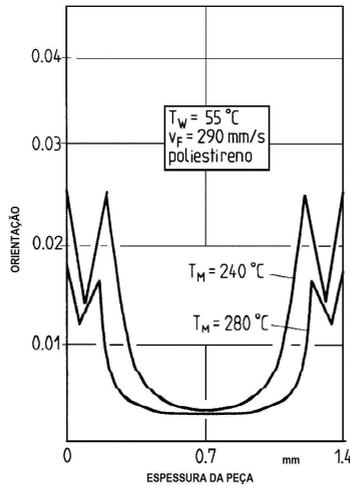


Figura 30 – Perfil de orientação através da seção transversa de uma peça injetada (POTSCH; MICHAELI, 1995).

determinante da fase de preenchimento (como temperatura do fundido, do molde e velocidade de injeção) quanto pela pressão de recalque. O perfil final típico de tensões residuais em uma peça injetada é dado como a sobreposição de ambos os efeitos, como mostra a figura 31.

Como foi discutido até então, os parâmetros de processo afetam as características internas da peça. Essas características são as que, por sua vez, afetam as propriedades macroscópicas da peça; como mostram exemplos expostos na figura 32.

Sintetizando o conteúdo de algumas principais obras sobre o processo de moldagem or injeção (JOHANNABER, 1994; MALLOY, 1994; ROSATO; ROSATO, 1994; POTSCH; MICHAELI, 1995; BIRLEY et al., 1997), Cavalheiro (2007) definiu quatro “macrovariáveis” que controlam praticamente todo o processo de injeção:

**Temperatura do fundido:** é a temperatura local do material injetado em um determinado tempo durante o ciclo de injeção. Pode-se assumir a temperatura de injeção (temperatura do material dosado no canhão) como referência inicial, mas ao longo do processo seu valor é alterado por efeito das demais variáveis.

**Taxa de resfriamento:** é a velocidade com a qual o material perde

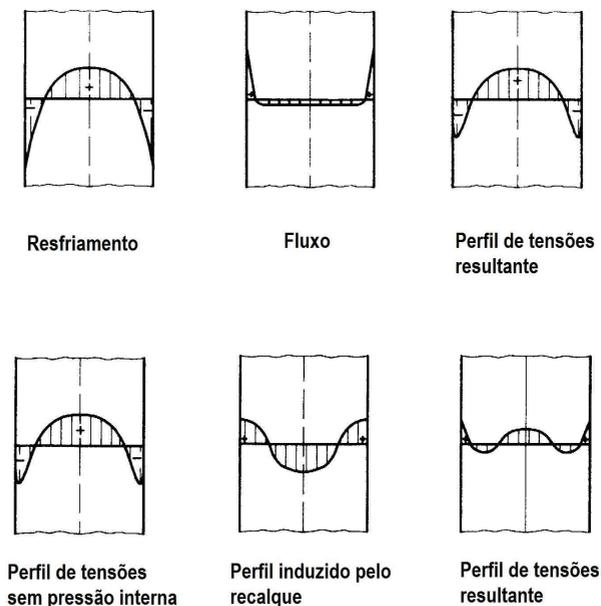


Figura 31 – Sobreposição de diversas origens de tensão residual (POTSCH; MICHAELI, 1995).

calor é resfriado. Isto modifica, por exemplo, o grau de cristalinidade e/ou o tamanho dos cristais do material, tendo efeitos importantes nas propriedades dimensionais, mecânicas e óticas do moldado.

**Velocidade de escoamento:** é a velocidade com a qual o material flui pela cavidade durante o preenchimento. Está fortemente associada à taxa de cisalhamento e, por isso, tem efeitos sobre temperatura de massa, orientação molecular, degradação e tensões residuais.

**Pressão na cavidade:** é a pressão do material no interior da cavidade. Costuma-se assumir como referência a pressão máxima atingida durante a moldagem; essa variável controla a quantidade de material injetado no molde e, por consequência, a massa e a precisão dimensional das peças, além de influir em tensões residuais e empenamento.

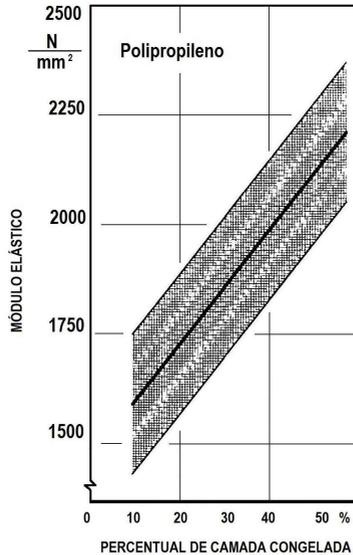


Figura 32 – Efeito da camada congelada e da orientação em propriedades mecânicas (POTSCH; MICHAELI, 1995).

A ação sobre as propriedades dos componentes injetados se dá pela modificação das variáveis de controle da máquina, que são de maneira geral alteradas diretamente no painel. A interação entre as variáveis de controle de máquina e as macrovariáveis é complexa, sendo que diversos fatores influenciam mais de uma macrovariável, conforme mostra a figura 33.

### 2.3.1 Influência dos parâmetros de injeção na estrutura e propriedades mecânicas de peças injetadas

As propriedades mecânicas de peças em PLA moldadas por injeção podem ser aprimoradas pelo uso de blendas (VIANA et al., 2008; WANG et al., 2002; YOON et al., 1999), compósitos (LI et al., 2010; MATHEW et al., 2005; AHANKARI et al., 2011; LEE et al., 2008) e de agentes nucleantes (HARRIS; LEE, 2007). Todavia, é de interesse do ponto de vista econômico e de biocompatibilidade que a melhoria de propriedades mecânicas ocorra em um único passo, através da otimização dos parâmetros de processamento do produto.

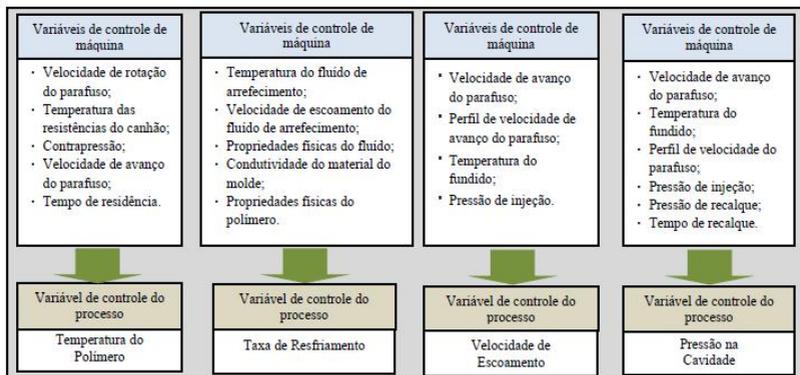


Figura 33 – Relação entre variáveis de processo e variáveis de controle de máquina (PEIXOTO, 2009).

Tradicionalmente, a determinação dos parâmetros de injeção na indústria é feita com base na experiência do operador. Todavia, o crescimento industrial, a pressão constante por aumento de qualidade e pela redução do tempo de colocação no mercado (*time-to-market*) vem exigindo que os efeitos destes parâmetros sejam compreendidos e explicitados. Visto o grande número de parâmetros de controle de máquina e a interrelação entre estes, esta tarefa não se torna fácil, exigindo procedimentos experimentais com grande número de ensaios e complexidade matemática considerável.

Mok et al. (1999) revisaram diversas abordagens utilizadas por diferentes autores para a determinação dos parâmetros de injeção apropriados, incluindo modelamento matemático do processo, simulações numéricas, planejamento de experimentos (DOE), algoritmos genéticos, janelas de processo, sistemas baseados em casos (CBR), redes neurais artificiais. Estas técnicas vão de uma abordagem puramente matemática, passando por análise estatística de experimentos controlados chegando às que tentam extrair informações da experiência dos operadores e do histórico anterior. Os autores indicam que todas estas técnicas tem vantagens e limitações.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que correlacionam os parâmetros de processamento com propriedades mecânicas. Entretanto, a maioria destes estuda polímeros semicristalinos, tais como os estudos de Bociaga (2000), Kalay e Bevis (1997), Mehat e Kamaruddin (2011), Kuo e Jeng (2010), Park (2004), Khan et al. (2010),

Ribeiro e Viana (2011) e Viana et al. (2004). A tabela 5 sintetiza os fatores experimentais utilizados nos trabalhos, mostrando o uso de um grande número de técnicas de planejamento de experimentos e técnicas de análise de dados. Assim, fica destacada a complexidade de extrair informações úteis para projeto de experimentos em injeção de plásticos, visto a grande quantidade de parâmetros de processo e interação entre os mesmos. Também se faz perceptível a dependência dos efeitos de processamento com o o tipo de material e com a geometria da peça, sua espessura de parede e o modo de escoamento do polímero fundido durante o preenchimento. O trabalho de Kuo e Jeng (2010) ressalta essa relações, já que dependendo do tipo de geometria (figura 34) e de material (dois polipropilenos com diferentes viscosidades) foram encontrados efeitos bem distintos para cada parâmetro de processamento.

Tabela 5 – Resumo dos parâmetros avaliados nos trabalhos encontrados na literatura envolvendo efeito de processamento nas propriedades mecânicas de peças injetadas.

Autor	Mat.	DOE	$T_f$	$T_M$	$V_{inj}$	$P_{inj}$	$P_{rec}$	$t_{rec}$	$t_{resf}$	$E$	$\sigma_y$	$\sigma_{m\grave{a}x}$	$\epsilon_{m\grave{a}x}$
Ozcelik et al. (2010)	ABS		•			•	•		•	•	•	•	•
Bociaga (2000)	PEAD			•	•					•	•	•	
Kalay e Bevis (1997)	PP/PE		•		•		•			•	•	•	•
Mehat e Kamaruddin (2011)	PP	L9	•		•		•	•		•		•	
Kuo e Jeng (2010)	PEUAPM	L18	•	•	•		•	•	•				
Park (2004)	PPE/PS												
Khan et al. (2010)	PEAD	L9	•		•		•	•		•	•	•	•
Fung et al. (2003)	PC/ABS	L9	•	•	•						•		•
Viana et al. (2004)	PTFE			•						•	•		
Ghosh et al. (2007)	PLLA		•	•	•							•	•
Ghosh et al. (2008)	PLLA		•	•	•							•	•

Mat. - Material; DOE - Planejamento experimental  $T_f$  - Temperatura do fundido;  $T_M$  - Temperatura do molde;  $V_{inj}$  - Velocidade de injeção;  $P_{inj}$  - Pressão de injeção;  $P_{rec}$  - Pressão de recalque;  $t_{rec}$  - Tempo de recalque;  $t_{resf}$  - Tempo de resfriamento;  $E$  - Módulo elástico;  $\sigma_y$  - Tensão de escoamento;  $\sigma_{m\grave{a}x}$  - Resistência a tração;  $\epsilon_{m\grave{a}x}$  - Deformação de ruptura.

No caso de polímero amorfo, Ozcelik et al. (2010) analisaram o efeito da temperatura do fundido, pressão de injeção, pressão de recalque e tempo de resfriamento no módulo elástico, tensão de escoamento, resistência a tração, deformação de ruptura em ensaio de tração e energia de deformação em ensaio de impacto izod para corpos de prova injetados em acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), usando ainda dois materiais de diferente condutividade térmica para o molde: alumínio e aço. Para o molde aço, a temperatura do fundido foi o fator que mais influenciou módulo elástico, tensão de escoamento, resistência a tração, deformação de ruptura. Para o molde de alumínio, o fator dominante para o módulo elástico e tensão de escoamento e impacto izod foi a pressão de injeção, e a temperatura do fundido sendo o fator dominante para a deformação na ruptura. Já o fator mais importante que afetou a deformação de ruptura foi a pressão de recalque, sendo que os valores de propriedades mecânicas foram 15% superiores aos encontrados para o molde de aço.

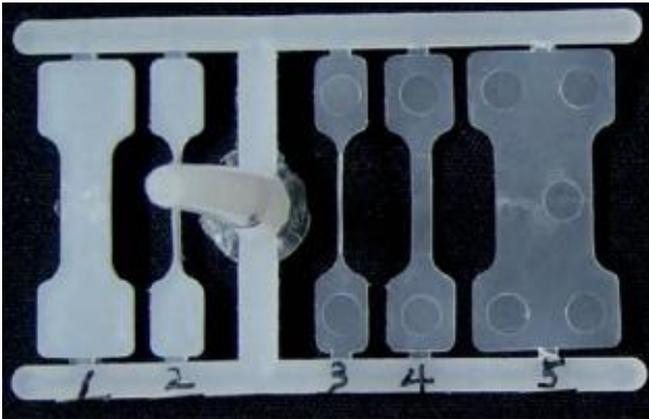


Figura 34 – Corpos de prova utilizados por (KUO; JENG, 2010)

Fung et al. (2003) analisaram o efeito de 4 parâmetros, tempo de injeção, temperatura do fundido, temperatura do molde e velocidade de avanço do fuso, nas propriedades mecânicas de corpos de prova injetados em uma blenda de PC/ABS. Os valores de tensão de escoamento e a deformação à fratura obtidos via teste de tração foram escolhidos como variáveis de resposta. As análises foram feitas através de Análise Relacional Grey, mediante um planejamento ortogonal de Taguchi  $L9(3^4)$ . O fator que mais influenciou ambas variáveis de resposta foi a temperatura do fundido. A melhor combinação de parâmetros que maximizam

a tensão de escoamento foi o tempo de injeção e a temperatura do molde em nível médio, velocidade de avanço do fuso e a temperatura do fundido em nível alto. Dentre as variáveis de resposta, a tensão de escoamento se mostrou mais sensível a variação dos parâmetros do que a deformação a fratura.

Além destes estudos acima relatados, foi encontrado uma grande quantidade de artigos que estudam tensões residuais em peças injetadas com polímeros amorfos (ZOETELIEF et al., 1996; CHEN et al., 2000; LEE et al., 2002a; KAMAL, 2002; ISAYEV et al., 2006; JANSEN et al., 1999; HASTENBERG et al., 1992; WU; WHITE, 1991; LIU, 1996; MAXWELL; TURNBULL, 2003; TURNBULL et al., 1999; WIMBERGER-FRIEDL, 1995; SIEGMANN et al., 1987). Entretanto, estes estudos ou são focados em modelagem matemática do fenômeno ou em melhorias dos sistemas de medição, não fornecendo assim informações sobre a relação entre parâmetros de processamento, as tensões residuais geradas e de que modo estas tensões implicam nas propriedades mecânicas finais das peças.

Alguns estudos avaliaram a influência dos parâmetros de processamento em propriedades mecânicas de poli(ácido láctico). Ghosh et al. (2008) avaliaram peças em PLLA (Mn 69000 e polidispersidade 1,73) moldadas pelo processo convencional de injeção e pelo processo SCORIM (*shear controlled orientation in injection molding*, moldagem por injeção com orientação controlada por cisalhamento), no qual dois pistões são utilizados para manipular o polímero fundido após o preenchimento. As peças foram produzidas mediante duas temperaturas de molde e 3 tempos de cisalhamento SCORIM. Ensaio de recuperação a quente foram realizados pela medição da retração da peça após 30 minutos à 120 °C. Uma maior recuperação indica uma maior orientação molecular da fase amorfa. Foi encontrado maior orientação com o aumento do tempo de cisalhamento (SCORIM) e com a diminuição da temperatura do molde (figura 35 b). Ensaio de flexão à 3 pontos apresentaram grande aumento da tensão de escoamento e da deformação de ruptura do PLLA com o uso do processo SCORIM, no qual as peças apresentaram maior orientação das cadeias poliméricas em relação ao processo convencional. O módulo elástico, contudo, não foi significativamente afetado.

Ghosh et al. (2007) avaliaram peças em PLLA (Mn 69000 e polidispersidade 1,73) moldadas pelo processo convencional de injeção, variando-se em dois níveis a temperatura do fundido, a vazão de injeção e a pressão de recalque (fatorial incompleto  $2^{4-1}$ ).

A temperatura do fundido foi o parâmetro de maior influência

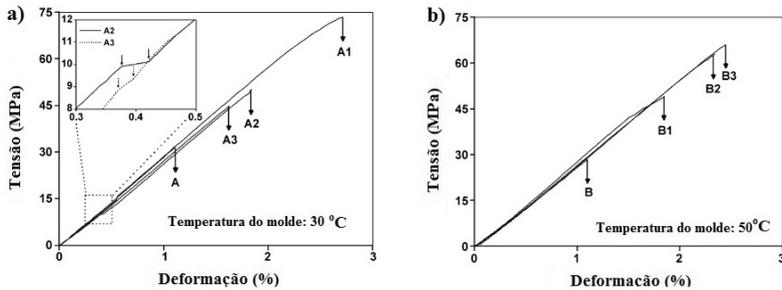


Figura 35 – Curvas tensão-deformação de ensaios de resistência a flexão 3 pontos para amostras de PLLA injadas com temperatura de molde de a) 30°C e b) 50°C. Os índices 1 2 3 indicam crescentes tempos de cisalhamento SCORIM (GHOSH et al., 2008).

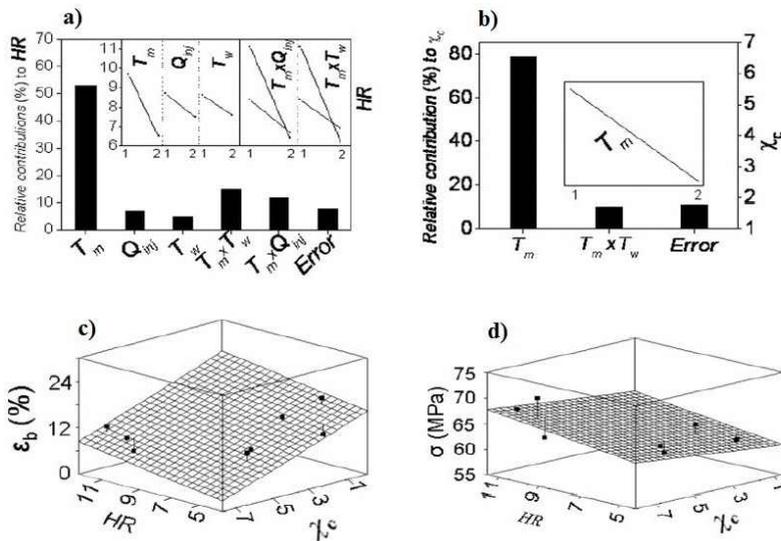


Figura 36 – Resultados obtidos por Ghosh et al. (2007):  $T_m$  Temperatura do fundido (*melt*),  $T_w$  Temperatura do molde (*wall*),  $Q_{inj}$  Vazão de injeção,  $\chi_c$  Cristalinidade,  $HR$  Recuperação a quente,  $\sigma$  Tensão máxima,  $\epsilon_b$  Deformação de ruptura.

na cristalinidade e orientação (recuperação a quente, HR), com pouca influência dos demais fatores (figura 36 a, b). O módulo elástico não

sofreu influência significativa da cristalinidade e da orientação molecular. Os valores de tensão máxima sofreram aumento com a orientação molecular e a cristalinidade. Já a deformação de ruptura sofreu aumento com valores mais altos orientação e forte redução com o aumento da cristalinidade (figura 36 c, d).

### 2.3.2 Recomendação para moldagem por injeção de PLA

Para o PLA, as recomendações de valores das variáveis de processamento por injeção e da relação do processo com as propriedades finais estudos deve ser feita com cuidado devido aos diferentes tipos de copolímero e pesos moleculares, os quais apresentam propriedades reológicas e morfologia final bastantes diferentes entre si. Todavia, algumas recomendações práticas e valores de parâmetros de processo disponíveis na literatura podem ser usados de forma orientativa.

A principal dificuldade da fabricação de produtos com o PLA é a limitada estabilidade térmica durante o processamento do fundido (SODERGARD; STOLT, 2002), principalmente com a presença de umidade. Durante o processamento, diversos mecanismos de degradação podem ocorrer: a) hidrólise em presença de umidade, b) depolimerização *zipper-like*, c) cisão oxidativa da cadeia principal, d) transesterificação inter-molecular resultando em oligômeros ésteres e e) transesterificação intra-molecular resultando em oligômeros lácticos de baixo peso molecular (LIM et al., 2008).

Diversos autores que estudaram a injeção do PLA destacam uma grande importância para a prévia de secagem o polímero, para evitar a degradação e perda de propriedades mecânicas durante o processamento. É recomendado a secagem até alcançar níveis menores que 100 ppm de umidade, sendo que *pellets* amorfos devem ser secos abaixo da  $T_g$  para evitar que os mesmos grudem uns nos outros (tipicamente a 40°C). Para conseguir uma secagem eficaz o ponto de orvalho do ar de secagem deve ser de -40°C ou inferior (LIM et al., 2008). O efeito da umidade foi visto por Taubner e Shishoo (2001), que avaliaram a comportamento de PLA extrudado mediante duas rotações diferentes, duas temperaturas e duas condições de umidade relativa. Foi analisado o decréscimo de massa molar, sendo que todos estes fatores apresentaram influência significativa conforme mostra a figura 37.

Com relação a temperatura de processamento do material, Bigg (2004) relata que utilizou temperatura de 190°C para injeção de corpos de prova com 3mm de espessura em P(L/DL)LA; Ghosh et al.

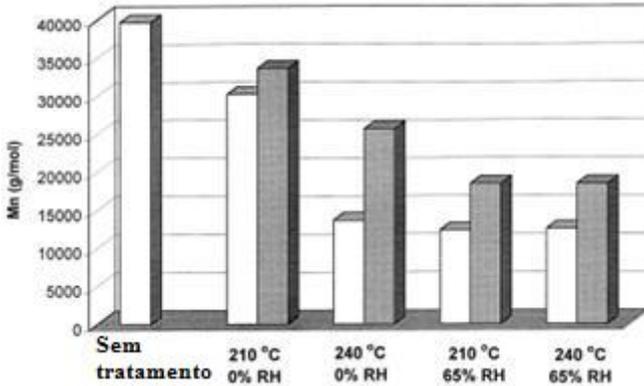


Figura 37 – Influência da umidade relativa e da temperatura de processamento no peso molecular de PLA extrudado (TAUBNER; SHISHOO, 2001).

(2008) processou PLLA a uma temperatura do cilindro de 140 a 180°C, Pillin et al. (2008) injetou com temperatura do cilindro de 175 a 190°C; Simoes (2007) injetou PLLA a uma temperatura 210°C, Ito et al. (2009) utilizou temperatura do cilindro 220°C em uma extrusora dupla-rosca com plastificação de 2 kg/10min de PLLA; Taubner e Shishoo (2001) utilizou temperatura do cilindro em 210°C também em uma extrusora dupla-rosca para processar PLLA.

Quanto a temperatura do molde, diversos autores utilizaram 25°C (CARRASCO et al., 2010, 2011; PILLIN et al., 2008), sendo que Ghosh et al. (2007) utilizaram temperatura do molde entre 24 e 60°C.

Ghosh et al. (2007) utilizaram vazão de injeção entre 7 e 28 cm<sup>3</sup>/s para processamento de PLA. Em muitos outros trabalhos mostram a velocidade de injeção em mm/s sem informar o diâmetro da rosca, ou exibem o tempo de injeção sem informações sobre o volume total da peça-sistema de alimentação, não sendo possível transformar esses valores em vazão de injeção.

### 3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

São cada vez mais evidentes as funcionalidades dos implantes bioabsorvíveis, sua importância na ortopedia e a tendência de crescimento do uso destes produtos, destacando-se a maior biocompatibilidade dos polímeros bioabsorvíveis amorfos, em especial aos copolímeros de poli(ácido láctico).

Estes dispositivos podem ter geometria com diversos concentradores de tensão, que além de aumentar o nível local de tensão, podem mudar o estado de carregamento. A revisão mostrou que a geometria também tem influência no grau de orientação das cadeias e na taxa de resfriamento local do polímero durante o processamento, fenômenos que por sua vez também são afetados pelas variáveis de processamento. Esses efeitos combinados refletem na morfologia do polímero, definindo as propriedades mecânicas finais do produto.

A revisão mostra ainda que as propriedades finais de peças moldadas por injeção podem ser modificadas e otimizadas pela correta escolha das variáveis de processamento. Entretanto, foi revelado também a dificuldade de obter-se informação da dependência das propriedades finais de peças injetadas em PLA, e em especial em peças injetadas em P(L/DL)LA 70/30, com a geometria da peça e com as condições de processamento utilizadas na fabricação .

Baseados nestas observações, justifica-se a realização de um estudo avaliando a influência de parâmetros de processamento e geometria no comportamento mecânico de polímeros amorfos bioabsorvíveis.

A busca pela otimização dos parâmetros de processo de moldagem por injeção e também das propriedades deste produto, além do próprio interesse científico, também pode ser justificada pela busca de conhecimento que indiretamente poderá fortalecer a indústria nacional e promover maior acessibilidade dos dispositivos ortopédicos bioabsorvíveis à população, visto que a maioria destes produtos utilizados no país atualmente é importada.

Para a avaliação do efeito de uma característica geométrica na morfologia e propriedades das peças injetadas em diferentes condições de processamento, foi projetado um corpo de prova plano com entalhe, o qual foi comparado com um corpo de prova regular sem entalhes (figura 39), ambos com a mesma espessura e mesma largura mínima (10mm). A geometria escolhida, ainda que possa não retratar fielmente os níveis e tipos de tensões e de orientação molecular que ocorrem nos diversos dispositivos ortopédicos bioabsorvíveis, permite correlacionar as

inter-relações *geometria-processamento-propriedades* de maneira muito mais direta, apontando direções para o correto projeto e processamento destes produtos.

Como variáveis de processamento, escolheu-se avaliar os parâmetros *Temperatura do fundido* e a *Vazão de injeção*, já que a maioria dos trabalhos consultados na revisão bibliográfica (tabela 5) relataram a influência destes dois parâmetros nas propriedades mecânicas finais.

Buscou-se ainda uma comparação do PLA amorfo em termos de processamento e comportamento mecânico com polímeros comerciais amorfos bastantes utilizados: o poliestireno (PS) e o Policarbonato (PC). Diversos autores (AURAS et al., 2010; MORITA, 2006; ENGELS et al., 2010) afirmam que o PS possui propriedades semelhantes em termos de processamento e comportamento mecânico ao PLA amorfo; enquanto PS tem comportamento bastante frágil, enquanto o PC possui notável tenacidade e capacidade de plastificação. Assim, deseja-se saber se o PLA possui um comportamento mecânico intermediário entre o PS e PC (quanto à fragilidade/plastificação) e se o controle dos parâmetros de processo possui efeito semelhante para ambos os polímeros amorfos.

### 3.1 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é investigar a influência de parâmetros de processamento e geometria nas propriedades mecânicas de peças de PS, PC e PLA moldados por injeção.

Para alcançar esse objetivo, as seguintes tarefas foram propostas:

- Projetar uma geometria que permitisse investigar a influência de um concentrador de tensões no comportamento mecânico dos polímeros PS, PC e PLA, comparando com uma geometria de corpo de prova sem concentrador de tensões e mesma seção resistente.
- Selecionar um planejamento experimental adequado para PS e PC envolvendo uma ampla janela de processamento e fabricar os corpos de prova mediante esse planejamento;
- Avaliar respostas quantitativas extraídas de ensaios de resistência à tração e fractografias dos corpos de prova de PS e PC;
- Ajustar um modelo matemático (superfície de resposta) aos valores experimentais e estimar a influência e interação entre os

fatores de acordo com o modelo proposto e ferramentas estatísticas;

- Selecionar um planejamento experimental reduzido para o PLA com base nas informações obtidas nos experimentos com PS e PC e fabricar os corpos de prova mediante esse planejamento;
- Avaliar respostas quantitativas extraídas de ensaios de resistência à tração e fractografias dos corpos de prova de PLA;
- Comparar as propriedades mecânicas dos corpos de prova fabricados em PS, PC, PLA;
- Avaliar o comportamento do módulo de armazenamento e de  $\tan\delta$  através da realização de ensaios dinâmico-mecânicos - DMA, obtendo informações sobre a morfologia e comportamento mecânico das peças em PS, PC e PLA;
- Analisar a presença de tensões residuais através de fotoelasticidade e correlacionar com os demais resultados obtidos;
- Propor recomendações de projeto e fabricação de dispositivos ortopédicos bioabsorvíveis, relacionadas a geometria, processamento e propriedades mecânicas das peças.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

- Poli-(ácido láctico) *Purasorb 7038* (PURAC, Holanda), um copolímero P(L/DL)LA 70/30 com índice de fluidez  $14\text{ g}/10\text{ min}$ , e viscosidade inerente de  $3,8\text{ dl/g}$  e peso molecular  $M_n = 306000$  e  $M_w = 413000$  daltons.
- Poliestireno *Polystyrol 145D* (UNIGEL, Brasil) com índice de fluidez  $14\text{ g}/10\text{ min}$ .
- Policarbonato *Lexan 143R*(SABIC IP, EUA) com índice de fluidez de  $10\text{ g}/10\text{ min}$

A escolha deste tipo específico de poliestireno se deu por base na comparação reológica com o PLA, comparando-se os valores de viscosidade de cisalhamento-zero do PLA indicados por Auras et al. (2010) e os valores indicados para diversos PS no banco de dados programa de simulação do processo de injeção *Autodesk Moldflow*, respeitando-se a opções disponíveis pelos fornecedores locais. Já o tipo de Policarbonato foi escolhido por ser um tipo bastante utilizado no meio industrial, (*General Purpose PC*), com elevada tenacidade.

### 4.2 SEQUÊNCIA EXPERIMENTAL

A sequência experimental foi realizada de acordo com o fluxograma apresentado na figura 38.

Primeiramente, foram projetadas as geometrias dos corpos de prova com e sem entalhe, assim como os moldes para moldagem dos mesmos. A sequência experimental de forma geral foi definida e foram estabelecidos os planejamentos de experimentos para as peças moldadas em PS e PC. As peças em PS e PC foram fabricadas e submetidas a ensaios de resistência a tração, com avaliação de respostas quantitativas das curvas força-deslocamento e avaliação do aspecto das superfícies de fratura.

Com as informações obtidas com os ensaios com as peças em PS e PC, foi estabelecido um planejamento experimental reduzido para o PLA, devido a pouca disponibilidade de material. As peças em PLA foram fabricadas e também submetidas a ensaios de resistência a tração.

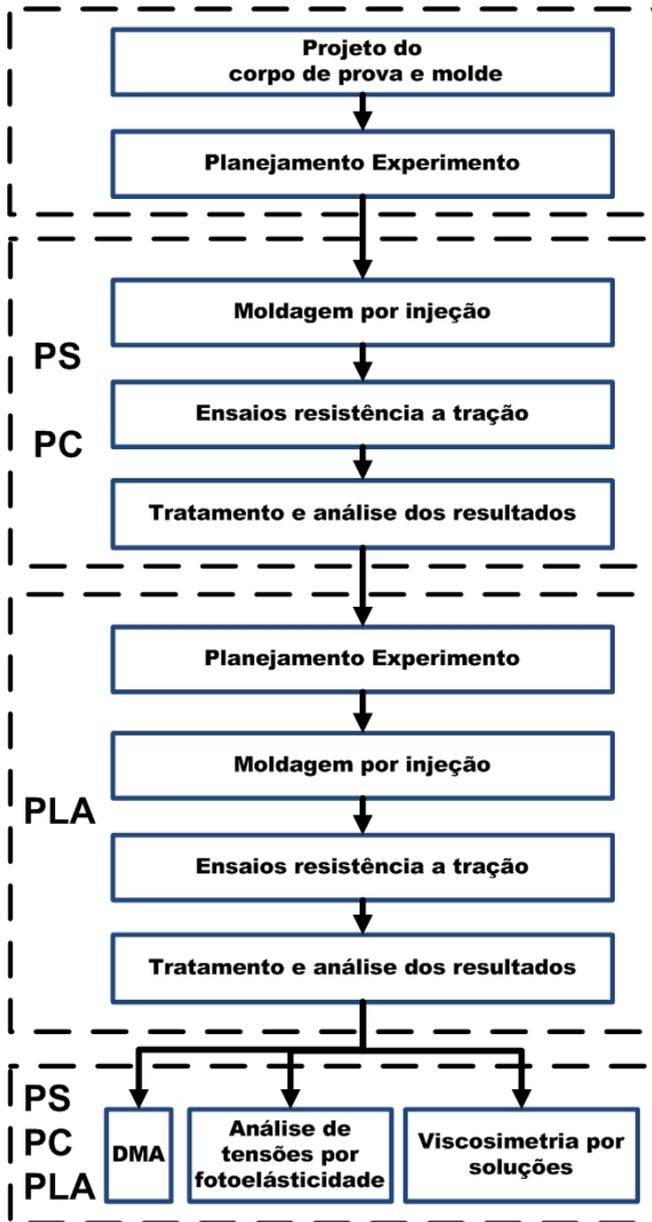


Figura 38 – Fluxograma de etapas da sequência experimental.

Finalmente, ensaios complementares de viscosimetria de soluções, análise de tensões residuais por fotoelasticidade, calorimetria diferencial por varredura (DSC) e ensaio dinâmico-mecânico (DMA) foram utilizados para correlacionar a estrutura com as propriedades avaliadas e melhor compreensão dos mecanismos envolvidos.

#### 4.3 PROJETO DOS MOLDES PARA OS CORPOS DE PROVA

O projeto dos moldes para a fabricação dos corpos de prova via moldagem por injeção foi realizado conforme recomendações de Menges et al. (2001) e Pontes e Brito (2001). As dimensões aproximadas dos corpos de prova (sem contar efeitos de retração de material) são mostradas na figura 39. Os moldes foram fabricados em aço E420, de acordo com os desenhos mostrados no Apêndice A. Para o corpo de prova com entalhe, o fator de concentração de tensões estimado foi de 2,4 (Apêndice B).

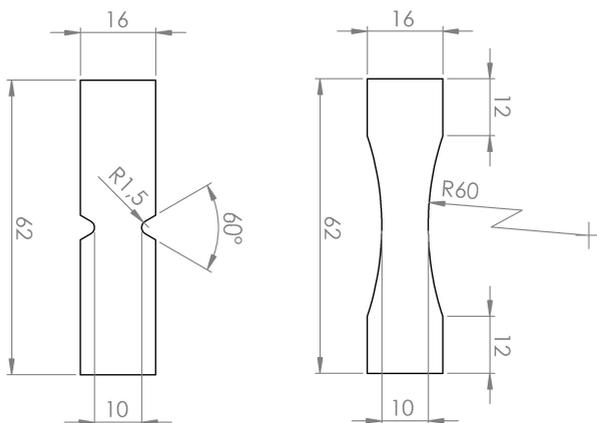


Figura 39 – Desenho dos corpos de prova projetados para o trabalho: corpo de prova com entalhe (à esquerda) e sem entalhe (à direita).

#### 4.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

A injeção foi realizada em máquina injetora ARBURG 270S 250-70, com parafuso de 15mm diâmetro, volume máximo de injeção de 14,5g.

Para o controle da temperatura do molde, foi utilizado um termostato MICROQUÍMICA MBQTC-9920, com vazão de  $4l/min$  de água ( $1l/min$  por cavidade), com temperatura do fluido ajustada experimentalmente afim de obter-se a temperatura do molde em regime de funcionamento nos valores desejados ( $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  para PS e PC e  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o PLA). A temperatura da superfície do molde foi medida através de termômetro infravermelho com emissividade ajustável MINIPA MT-360.

O mesmo termômetro infravermelho foi utilizado para monitorar a temperatura do fundido, com a purga de material sobre uma base refratária e posterior medição. O material apresentou em média temperatura  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  menor que a temperatura do bico, pelo fato de utilizando um canhão muito pequeno com apenas 4 zonas de aquecimento (bico incluso).

O tempo de recalque foi determinado em 9 segundos para todas as condições, calculado em base de simulações no *software Autodesk Moldflow 2011* como o maior tempo encontrado de total solidificação do ponto de injeção.

O ponto de comutação foi ajustado experimentalmente a cada condição, de modo a garantir o preenchimento da peça antes do recalque e ao mesmo tempo evitar picos de pressão (comutação tardia); este ajuste foi realizado dentro de uma janela de  $0,5\text{cm}^3$  de material. A pressão de recalque foi estabelecida em 60% da maior pressão de injeção encontrada em cada condição, com valores descritos no Apêndice C.

Também com base em simulações no *Moldflow* e em ajustes experimentais, foram determinados os seguintes parâmetros comuns à todas as condições de processamento realizadas: Contrapressão:  $60\text{ bar}$  (específica); Descompressão:  $1\text{ cm}^3$ ; Força de fechamento de molde:  $150\text{ kN}$ ; Tempo de resfriamento de molde fechado de  $60\text{ s}$ . Foi utilizado velocidade tangencial do fuso de  $0,2\text{ m/s}$  para o PS e  $0,1\text{ m/s}$  para o PC e PLA.

O PS foi injetado sem secagem prévia, conforme recomendação do fabricante. O PC e PLA foram secos em estufa convencional por 24h, a uma temperatura de  $120$  e  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Após a retirada do ponto de injeção (corte por lâmina), os corpos de prova foram pesados afim de analisar a estabilidade do pro-

cesso e retirar quaisquer corpos de prova com propriedades anômalas (Apêndice D). Os espécimes foram colocados em sacos plásticos com fecho hermético (*zip-lock*) e armazenados em uma sala com temperatura controlada (25°C) até a realização dos ensaios.

## 4.5 DELINEAMENTOS DOS EXPERIMENTOS (DOE)

### 4.5.1 DOE para Poliestireno

A tabela 6 apresenta as variáveis de entrada utilizadas para a moldagem do poliestireno.

Tabela 6 – Resumo experimental - PS

Variáveis de entrada	Número de níveis	Níveis
$\dot{V}_{inj}$ : Vazão de injeção [ $cm^3/s$ ]	3	10
		25
		40
$T_f$ : Temperatura do fundido [°C]	3	220
		235
		250
Entalhe no corpo de prova	2	Com entalhe
		Sem entalhe

Foi escolhido o planejamento experimental fatorial completo misto, totalizando 18 condições experimentais para cada material. Foram ensaiados 3 corpos de prova para cada condição experimental.

Como variáveis de resposta, foram utilizados os parâmetros indicados na figura 40, a partir das curvas força-deslocamento obtidas nos ensaios de resistência à tração. Foi escolhido tratar diretamente as curvas força-deslocamento, em contraposto as curvas de tensão-deformação de engenharia, uma vez que os corpos de prova tem a mesma seção resistente mas diferentes geometrias.

Estes parâmetros, tal como os propostos para os outros materiais, foram calculados através de um programa em MATLAB especialmente desenvolvido para automatização da leitura dos arquivos e

tratamento dos dados.

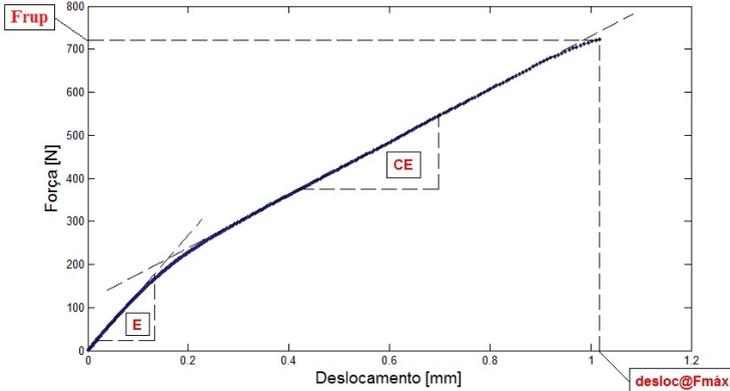


Figura 40 – Curva força-deslocamento típica para o PS, com indicações dos parâmetros analisados.

- $F_{rup}$  - Força, em  $N$ , na qual ocorre a ruptura do corpo de prova;
- $desloc@F_{rup}$  - Deslocamento na força de ruptura, em  $mm$ ;
- $E$  - Coeficiente de rigidez ( $N/mm$ ), análogo ao módulo elástico, estabelecido como a inclinação da melhor reta ajustada (mínimos quadrados) entre 0,01 e 0,1 mm de deslocamento;
- $CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação ( $N/mm$ ), estabelecido como a inclinação da reta ajustada entre 0,4 e 1 mm de deslocamento. Foi utilizado esse termo em concordância com o utilizado para o PC, ainda que para o PS essa região não indique a propagação de estrição e sim a deformação permanente decorrente do fibrilamento.

Para o cálculo do Coeficiente de Rigidez buscou-se avaliar a parte mais linear do início da curva força-deslocamento, resultando que foi utilizado um diferente intervalo de deslocamento para cada material conforme o seu comportamento mecânico.

### 4.5.2 DOE para Policarbonato

A tabela 7 apresenta as variáveis de entrada utilizadas para o PC. Tal como para o PS, foi escolhido o planejamento experimental fatorial completo misto, totalizando 18 condições experimentais para cada material, sendo ensaiados 3 corpos de prova para cada condição experimental.

Tabela 7 – Resumo experimental - PC

Variáveis de entrada	Número de níveis	Níveis
$\dot{V}_{inj}$ : Vazão de injeção [ $cm^3/s$ ]	3	10
		25
		40
$T_f$ : Temperatura do fundido [ $^{\circ}C$ ]	3	290
		305
		320
Entalhe no corpo de prova	2	Com entalhe Sem entalhe

Como variáveis de resposta, foram utilizados os seguintes parâmetros indicados na figura 41, extraídos de ensaios de resistência à tração:

- $F_{esc}$  - Força de escoamento (formação da estrição no corpo de prova) ( $N$ );
- $desloc@F_{esc}$  - Deslocamento na força de escoamento ( $mm$ );
- $E$  - Coeficiente de rigidez ( $N/mm$ ), estabelecido como a inclinação da melhor reta ajustada entre 0,01 e 0,1 mm de deslocamento;
- $F_{rup}$  - Força de ruptura do corpo de prova ( $N$ );
- $desloc@F_{rup}$  - Deslocamento de ruptura ( $mm$ );
- $CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação ( $N/mm$ ), estabelecido como a inclinação da melhor reta ajustada a partir de 3 mm de deslocamento até a força de ruptura.

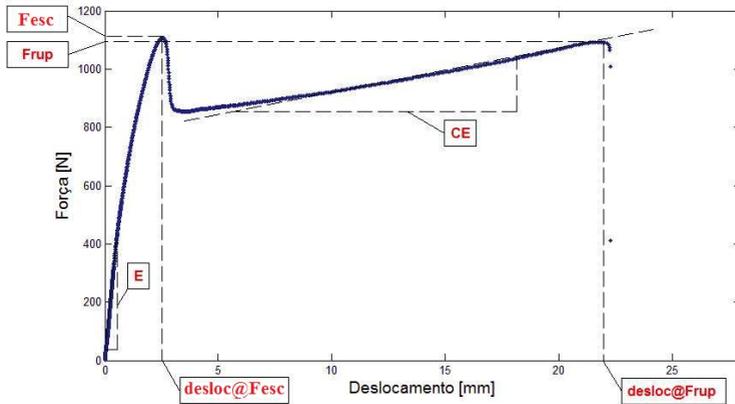


Figura 41 – Curva força-deslocamento típica para o PC, com indicações dos parâmetros analisados.

#### 4.5.3 DOE para Poli(ácido láctico)

Em virtude da pouca disponibilidade de material (apenas 400g) e com base nas informações previamente extraídas dos experimentos com PS e PC, somente a temperatura do fundido foi utilizada como variável de processamento, em dois níveis. A tabela 8 apresenta os fatores experimentais para o PLA.

Tabela 8 – Resumo experimental - PLA

Variáveis de entrada	Número de níveis	Níveis
$T_f$ : Temperatura do fundido [°C]	2	Alta (> 220 °C) Baixa (< 220 °C)
Entalhe no corpo de prova	2	Com entalhe Sem entalhe

Vazão de injeção : Média  
Temperatura do molde: Média

Como variáveis de resposta, foram utilizados os mesmos parâmetros utilizados para o PS, apenas com modificação nas regiões onde

foram calculados o Coeficiente de Rigidez (entre 0,4 e 0,7mm) e do Coeficiente de Endurecimento por Deformação (entre 0,8 e 1,4mm).

## 4.6 ENSAIOS E CARACTERIZAÇÕES

### 4.6.1 Resistência a tração

Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL-3000. Não foi utilizado *clip-gage* ou extensômetro nos corpos de prova, sendo utilizada velocidade de deslocamento da garra de 10mm/s para o PC e de 1mm/s para o PS e o PLA, utilizando os corpos de prova tal como injetados injetados. Não foi utilizado pré-carga, sendo os dados de força mensurados por um célula de carga de 5 kN de capacidade máxima.

### 4.6.2 Análise dinâmico-mecânica - DMA

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um DMA TA Instruments modelo Q800, com frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min e 0,3% de deformação máxima, em corpos de prova prismáticos com dimensões de 35 × 10 × 2mm fabricados a partir dos corpos de prova injetados.

### 4.6.3 Viscosimetria de soluções

As medidas foram realizadas em um viscosímetro Cannon-fenske n°100, utilizando clorofórmio como solvente a 25 °C. Para determinar o peso molecular viscosimétrico, foi calculado a viscosidade reduzida em 4 concentrações (2, 1, 0,75 e 0,5 g/l), tomada a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  como limite para concentração igual a zero (coeficiente linear de uma reta ajustada aos pontos) e utilizando a equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (4.1)$$

Neste trabalho foram usados os parâmetros  $K$  e  $\alpha$  indicados por Doi e Fukuda (apud LIM et al., 2008).

#### 4.6.4 Calorimetria diferencial por varredura - DSC

A Calorimetria diferencial por varredura foi realizada em um calorímetro SHIMADZU DSC-50, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50,00ml/min.

#### 4.6.5 Análise de tensões residuais por fotoelasticidade

O estado de tensão em uma peça de material birefringente pode ser relacionada com a forma de franjas visualizadas quando a peça é avaliada em um polariscópio circular. De acordo com as franjas isoclínicas, pode-se visualizar as regiões da peça cujas tensões principais são alinhadas com o eixo do polarizador; enquanto que com as franjas isocromáticas pode-se verificar os locais que possuem a mesma diferença de tensões principais de acordo com a fórmula

$$\sigma_I - \sigma_{II} = \frac{N}{t} f_\sigma \quad (4.2)$$

onde  $f_\sigma$  é uma constante de calibração,  $t$  a espessura da peça,  $\sigma_I$  e  $\sigma_{II}$  as tensões principais e  $N$  a ordem de franja, dada pelo quadro de Michel-Levi (figura 42). Como foram feitas comparações apenas entre os mesmos tipos de materiais e as peças possuíam praticamente a mesma espessura, utilizou-se apenas as ordens de franja para estimar qualitativamente magnitude das tensões presentes em relação ao eixo longitudinal das peças.

### 4.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para estimar se as variáveis experimentais estudadas influenciam as respostas escolhidas, foi realizado Análise de Variância (ANOVA), com a exceção para o caso do PLA no qual foi utilizado o teste- $t$  por haver apenas duas condições experimentais para cada tipo de corpo de prova. Ambos os testes foram realizados com nível de significância de 0,05.

Uma superfície de resposta foi ajustada aos dados, segundo um modelo polinomial do tipo

$$Y = \beta_0 + \beta_1 T_f + \beta_2 \dot{V}_{inj} + \beta_{12} T_f \dot{V}_{inj} + \beta_{11} [T_f]^2 + \beta_{22} [\dot{V}_{inj}]^2 + \epsilon \quad (4.3)$$

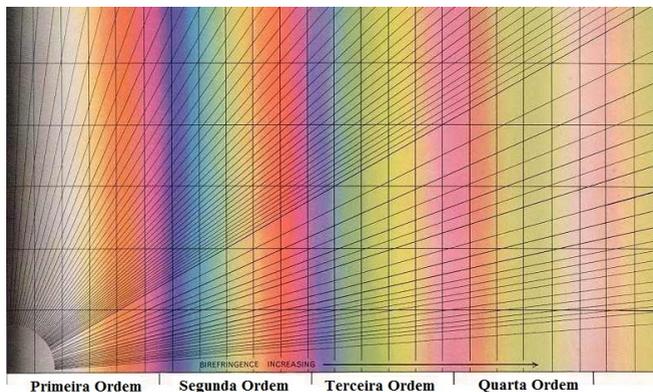


Figura 42 – Quadro de Michel-Levy indicando as ordens de franjas isocromáticas (<http://www.doitpoms.ac.uk>).

onde  $Y$  representa a resposta analisada,  $T_f$  e  $\dot{V}_{inj}$  os fatores de entrada,  $\epsilon$  o erro experimental e os termos  $\beta_x$  os coeficientes ajustáveis do modelo.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INJEÇÃO DAS AMOSTRAS

A injeção de PS e PC ocorreram sem quaisquer problemas. No caso do processamento do PLA, devido a pouca informação de parâmetros de processamento encontrados na literatura, o alto custo ( $\sim 5.000,00$  R\$/kg) e à pequena quantidade de material disponível para experimentação, surgiram algumas dificuldades.

A temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$  na região de alimentação da rosca, usual para os demais materiais, fez com que os *pellets* de PLA (figura 43) aderissem uns aos outros, interrompendo a alimentação. O formato irregular (rugoso) e o pequeno tamanho das partículas do PLA utilizado contribuíram para agravar o fenômeno. A diminuição da temperatura da zona para  $30^{\circ}\text{C}$  cessou o problema.

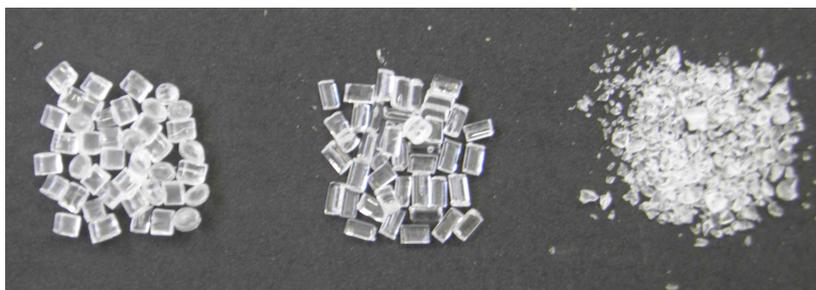


Figura 43 – Da esquerda para a direita: *Pellets* de PS, PC e PLA utilizados no trabalho.

As peças injetadas em PLA apresentaram dificuldades de extração, com constantes quebras do poço-frio do canal de alimentação principal, que ficava retido no interior da bucha forçando a parada de produção. Uma possível adesão do PLA às paredes do molde pode ter contribuído para o ocasionamento deste problema. A extração dos corpos de prova das cavidades também foi problemática, com inclusive quebra de algumas peças durante a extração. Ao projetar moldes para o processamento deste material é necessário, portanto, fazer uso de ângulos de saída generosos nas cavidades, maior conicidade da bucha (2 graus ou maior).

A injeção do PLA com temperatura do fundido “Baixa” necessi-

tou de alta pressão de injeção, sendo que as peças apresentaram marcas de fluxo e pouca transparência. Já a injeção do PLA temperatura do fundido “Alta” ocorreu sem grandes dificuldades, com menores pressões, aparência bastante homogênea da peça, sendo apenas constatado um leve vazamento de polímero fundido pelo bico. Assim, acredita-se que foi explorado uma janela permissível deste parâmetro: temperaturas menores que o nível “Baixo” não permitiriam o total preenchimento da cavidade; maiores que o nível “Alto” ocasionariam perda excessiva por vazamento pelo bico e degradação do material.

Neste trabalho, o ponto ótimo de temperatura do cilindro (resistências) com relação a processabilidade encontrou-se um pouco maior do que os indicados na literatura: acredita-se que o pequeno volume e extensão do fuso (15mm de diâmetro, 14,5g de dosagem máxima) não favorecem o aquecimento por cisalhamento durante a plastificação, necessitando-se de maiores temperaturas do cilindro.

## 5.2 RESULTADOS REFERENTES AOS DELINEAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA POLIESTIRENO E POLICARBONATO

A figura 44 mostra as curvas força-deslocamento para os corpos de prova fabricados em PS e PC, onde é possível observar a grande diferença de comportamento do PS, um polímero rígido e frágil, para o PC, um polímero rígido, porém que apresenta grande deformação plástica. Analisando o comportamento sob tração de corpos de prova de PS com e sem entalhe, pode-se observar os corpos de prova com entalhe apresentaram diminuição da resistência comparado aos corpos de prova sem entalhe, tal como esperado. Já para o ensaio de tração com os corpos de prova de PC com e sem entalhe, foi possível observar que os corpos com entalhe apresentaram menor deformação na ruptura comparado ao corpo de prova sem entalhe, sem apresentar grandes modificações nos valores de força de escoamento.

Nas figuras 45 a 50 são mostrados os resultados de ANOVA em forma de diagramas de Pareto e as superfícies de resposta para o PS e PC. Nestes, são exibidos os fatores experimentais, relacionados com os parâmetros de processo, seus efeitos proporcionais, quadráticos e ainda de interação entre os mesmos, conforme o modelo exibido na seção 87. Um resumo dos parâmetros significativos é mostrado nas tabelas 9 e 10. Os valores das variáveis de entrada e de saída são exibidos no Apêndice E.

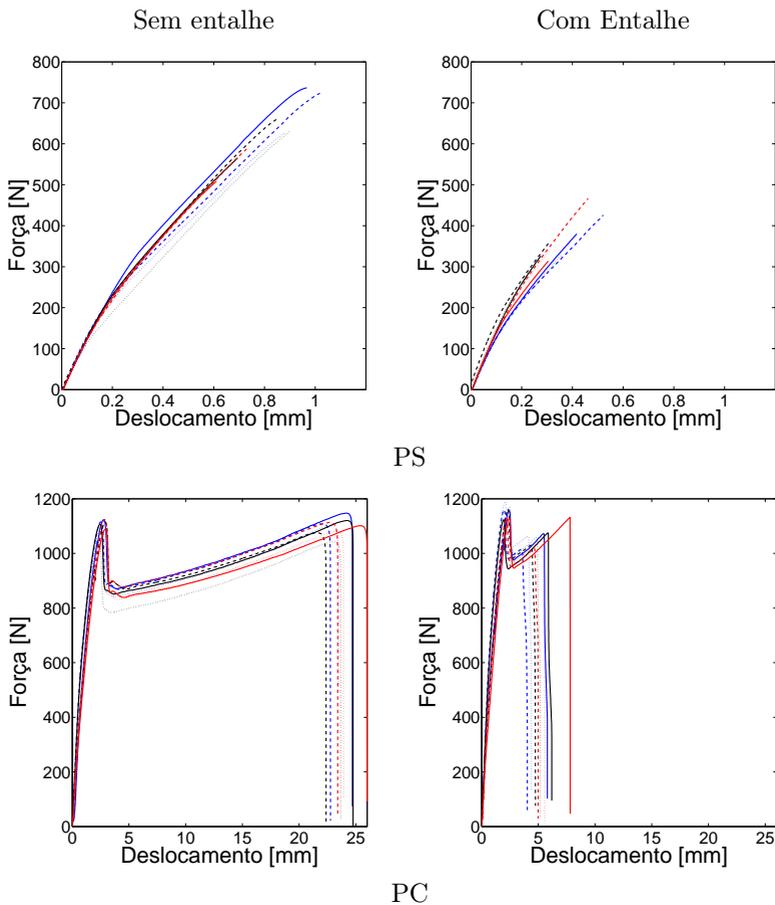
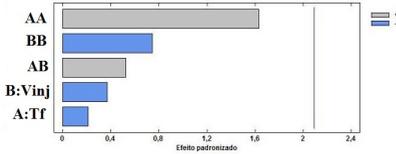


Figura 44 – Curvas força-deslocamento oriundas dos ensaios de resistência a tração - PS (acima) e PC (abaixo). Linha contínua= $\dot{V}_{inj}$  Alta, linha tracejada= $\dot{V}_{inj}$  média, linha pontilhada= $\dot{V}_{inj}$  baixa, linha azul= $T_f$  baixa, linha preta= $T_f$  média, linha ; vermelhad= $T_f$  alta.

Diagrama de Pareto



Superfície de resposta

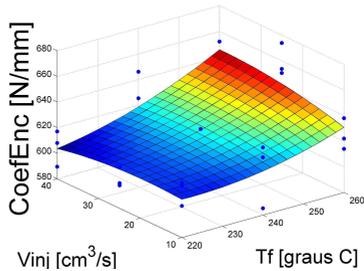
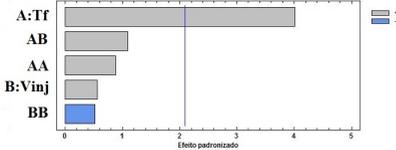
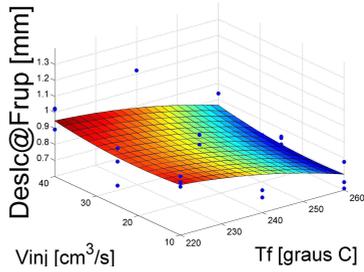
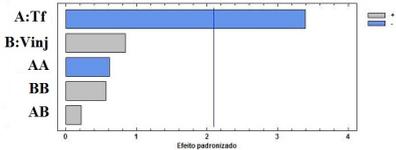
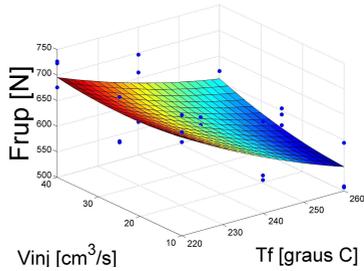
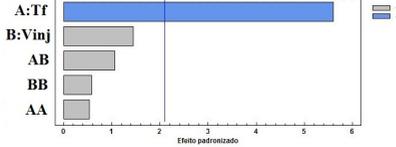
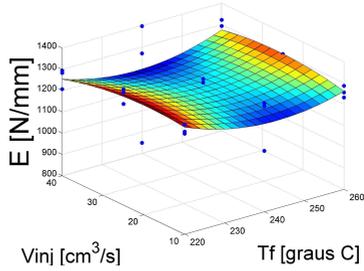


Figura 45 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PS sem entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ), Deslocamento na Força de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ) e Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ) .

## Diagrama de Pareto

## Superfície de resposta

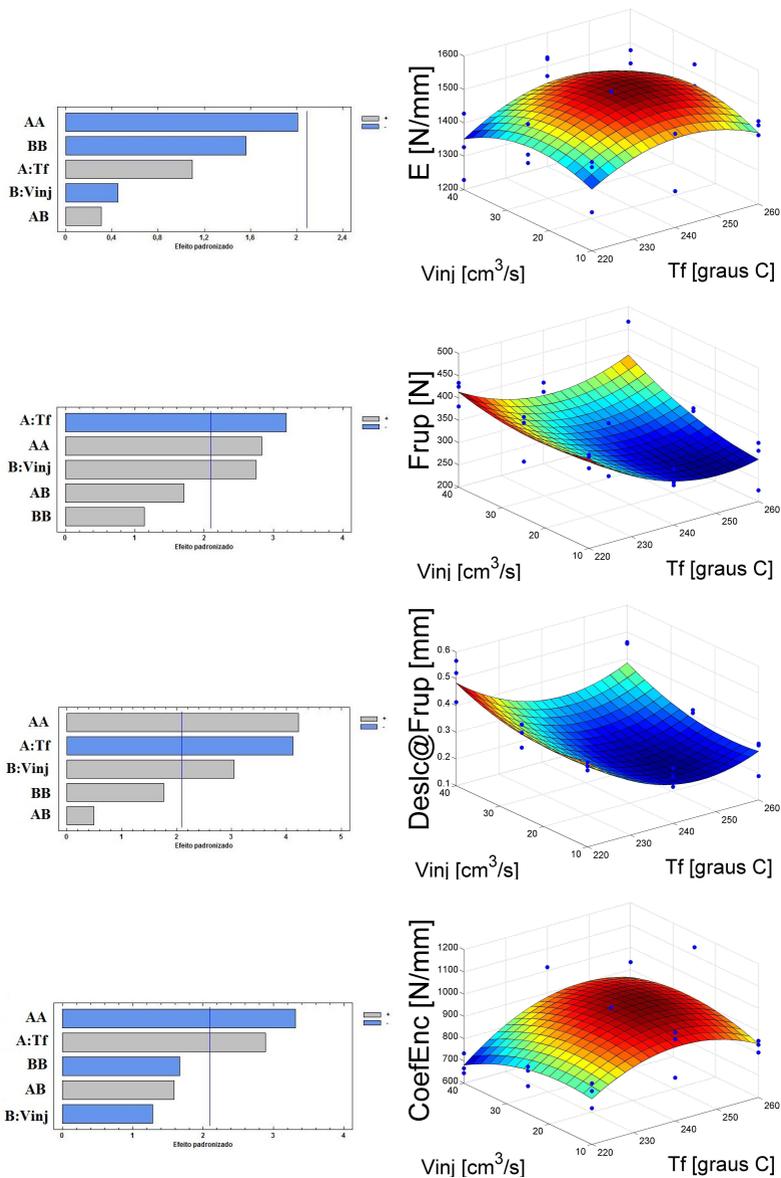
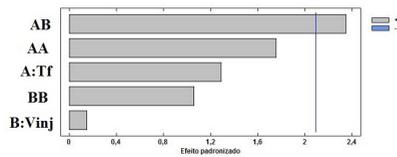
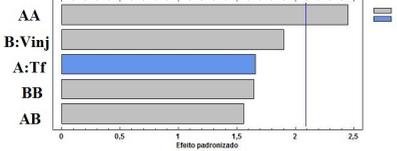
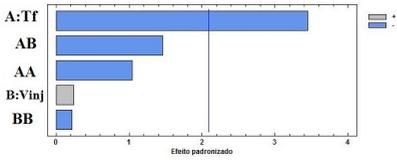


Figura 46 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PS com entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ), Deslocamento na força de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ) e Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ).

Diagrama de Pareto



Superfície de resposta

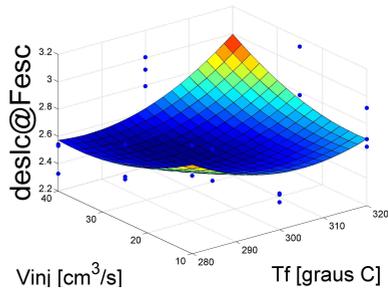
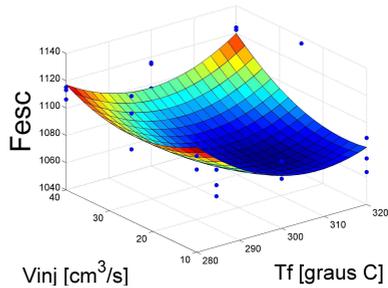
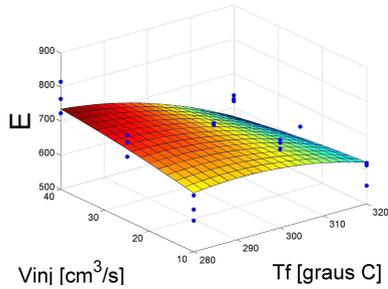


Figura 47 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PC sem entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ).

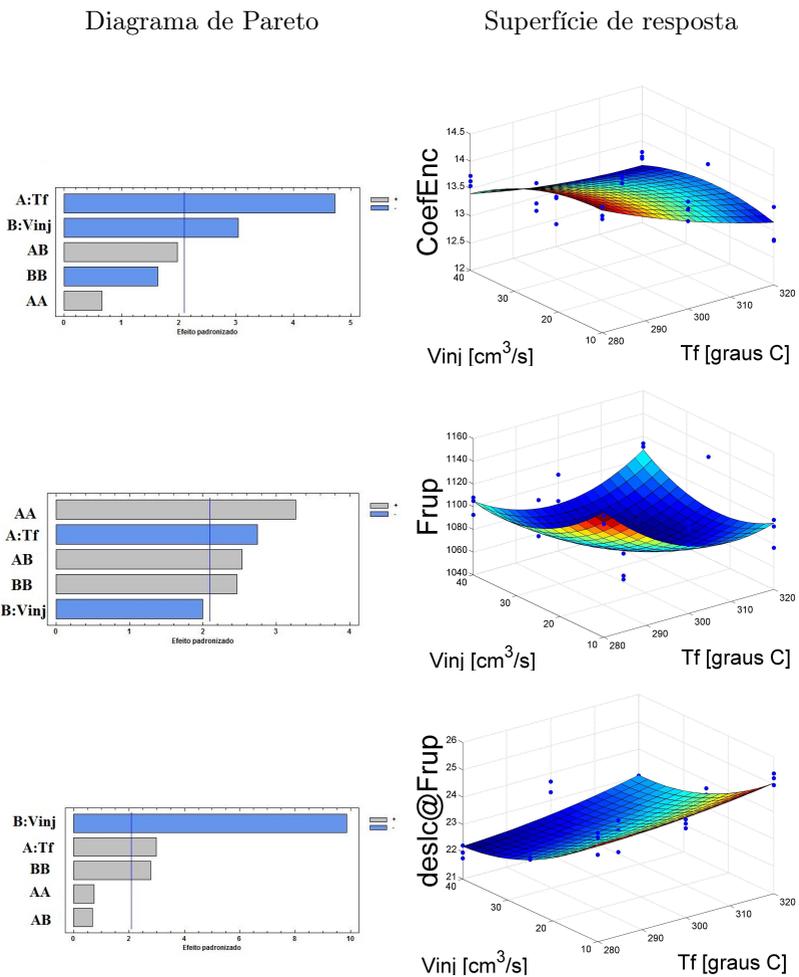
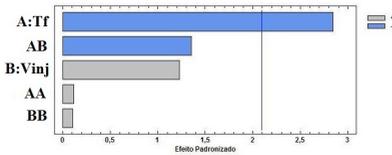


Figura 48 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PC sem entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) e Deslocamento de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ).

Diagrama de Pareto



Superfície de resposta

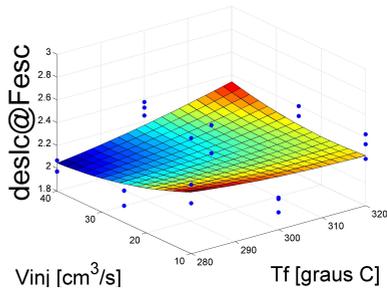
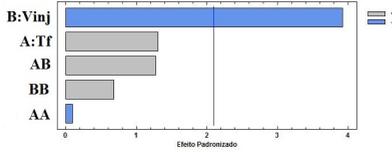
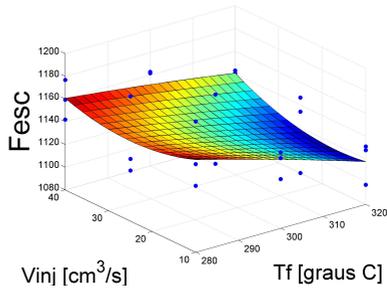
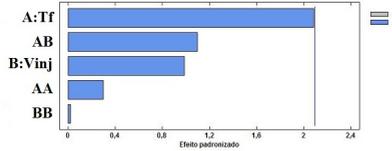
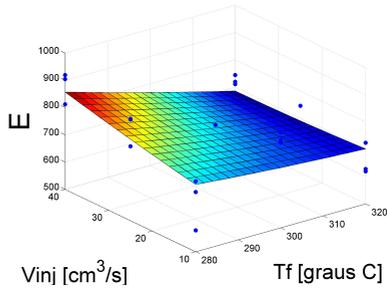
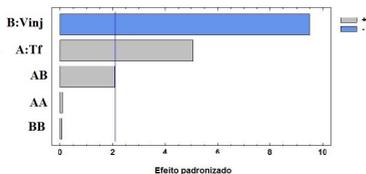


Figura 49 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PC com entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ).

Diagrama de Pareto



Superfície de resposta

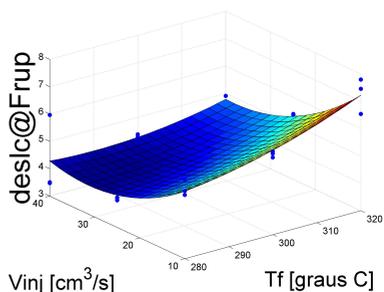
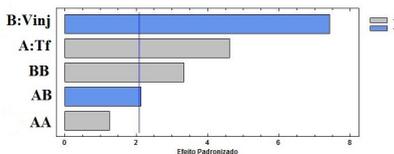
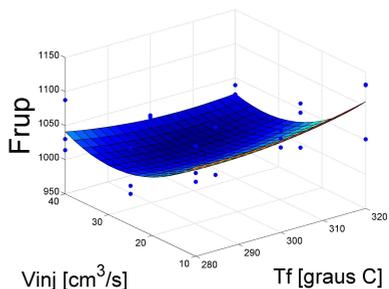
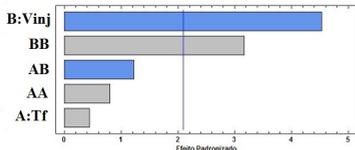
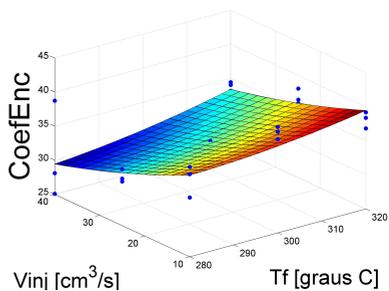


Figura 50 – Diagramas de Pareto e superfície de resposta para o **PC com entalhe** para as respostas de Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ), Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) e Deslocamento de ruptura ( $desloc@F_{rup}$ ).

Tabela 9 – Fatores estatisticamente significativos pela ANOVA - PS

Resposta	PS Sem entalhe	PS Com entalhe
$E$	$\phi$	$\phi$
$F_{rup}$	$T_f \downarrow$	$T_f \downarrow, [T_f]_{cima}^2, \dot{V}_{inj} \uparrow$
$deslc@F_{rup}$	$T_f \downarrow$	$[T_f]_{cima}^2, T_f \downarrow, \dot{V}_{inj} \uparrow$
$CE$	$T_f \uparrow$	$[T_f]_{baixo}^2, T_f \uparrow$

$\phi$  : Sem efeito significativo;

$\uparrow$  : diretamente proporcional;

$\downarrow$  : inversamente proporcional;

$[ ]_{cima}^2$  : termo quadrático significante, concavidade para cima;

$[ ]_{baixo}^2$  : termo quadrático significante, concavidade para baixo.

Tabela 10 – Fatores estatisticamente significativos pela ANOVA - PC

Resposta	PC Sem entalhe	PC Com entalhe
$E$	$T_f \downarrow$	$T_f \downarrow$
$F_{esc}$	$[T_f]_{cima}^2$	$\phi$
$deslc@F_{esc}$	$T_f \cdot \dot{V}_{inj} \uparrow$	$\dot{V}_{inj} \downarrow$
$CE$	$T_f \downarrow, \dot{V}_{inj} \downarrow$	$\dot{V}_{inj} \downarrow, T_f \uparrow$
$F_{Rup}$	$[T_f]_{cima}^2, T_f \downarrow,$ $T_f \cdot \dot{V}_{inj} \uparrow, [\dot{V}_{inj}]_{cima}^2$	$T_f \downarrow,$ $[T_f]_{cima}^2$
$deslc@F_{Rup}$	$\dot{V}_{inj} \downarrow, T_f \uparrow,$ $[T_f]_{cima}^2$	$\dot{V}_{inj} \downarrow, T_f \uparrow,$ $[T_f]_{cima}^2, T_f \cdot \dot{V}_{inj} \downarrow$

As superfícies de resposta mostraram bastante adequação aos dados experimentais, com boa homogeneidade de resíduos. Os fatores experimentais apresentaram pouca interação entre si, sendo constatados termos significantes de interação apenas para as respostas de Deslocamento na força de escoamento, para o PC sem entalhe, e Força de

Ruptura e Deslocamento na Força de Ruptura também para o PC em ambos os casos com e sem entalhe.

Para o PS, as superfícies de resposta no caso dos corpos de prova sem entalhe não apresentaram fator quadrático significativo (curvatura), enquanto para os corpos de prova com entalhe apresentaram fator quadrático da temperatura do fundido significativo. Já para o PC, apenas as respostas de Força de Ruptura e Deslocamento na Força de Ruptura apresentaram curvatura apreciável. A presença de curvatura indica que podem ocorrer mínimos (concavidade para cima) ou máximos (convexidade para cima) do modelo no interior do espaço de projeto proposto, com parâmetros intermediários produzindo respostas mais desejáveis ou indesejáveis do que os valores extremos. As respostas de força de ruptura e Deslocamento na força de ruptura para o PS com Entalhe, assim como a Força de Ruptura para o PC, possuem concavidade para cima, logo os parâmetros extremos são mais desejáveis para maximizar essas respostas. Já para a resposta de Coeficiente de Endurecimento para o mesmo material, a concavidade para baixo mostra que a maximização desta resposta pode ser encontrada em valores intermediários de Temperatura do Fundido.

De maneira geral, a Temperatura do Fundido apresentou efeito mais proeminente do que a Vazão de injeção. Para o PS, a Vazão de Injeção não influenciou quaisquer das respostas avaliadas, assim como não mostrou influência nas respostas de Coeficiente de Rigidez, Força de escoamento e Força de Ruptura para o PC. Nas demais respostas avaliadas para o PC, a Vazão de Injeção foi mais influente que a Temperatura do Fundido apenas nas respostas de Deslocamento na Força de escoamento e Deslocamento na Força de Ruptura. Baseado nestas informações e as limitações de custo e material já descritas no capítulo anterior, escolheu-se analisar apenas a influência da temperatura do fundido para o PLA.

Estes dados são concordantes com o trabalho de Ghosh et al. (2007), que analisaram influência dos parâmetros de processamento na recuperação de deformação de corpos de prova em PLLA.

A sensibilidade de cada resposta frente as diferentes condições de processamento foi estimada através da diferença percentual entre o máximo e mínimo de cada superfície de resposta nos limites experimentais adotados, com valores mostrados nas tabelas 11 e 12.

Para o PS, em ambos os casos com e sem Entalhe, a resposta que mais sofreu influência foi Força de ruptura, seguido do Deslocamento de ruptura. Já o Coeficiente de Rigidez foi o parâmetro menos sensível indicado pelo modelo, em concordância com os resultados da ANOVA

que não indicaram fatores significativo. Contrariamente ao PS, para o PC a Força de escoamento foi o fator menos sensível a mudança das condições de processamento, enquanto que o módulo elástico sofreu influências significativas.

Tabela 11 – Variação percentual máxima do modelo ajustado a cada resposta - PS

Resposta	PS Sem entalhe	PS Com entalhe
$E$	10,0%	11,9%
$F_{rup}$	36,6%	115,3%
$deslc@F_{rup}$	27,1%	45,7%
$CE$	7,0%	42,2%

Tabela 12 – Variação percentual máxima do modelo ajustado a cada resposta - PC

Resposta	PC Sem entalhe	PC Com entalhe
$E$	28,2%	25,0%
$F_{esc}$	4,6%	9,3%
$deslc@F_{esc}$	19,0%	16,5%
$CE$	9,2%	33,9%
$F_{Rup}$	7,6%	9,3%
$deslc@F_{Rup}$	13,8%	78,5%

A influência dos fatores foi de maneira geral concordante entre os corpos de prova com e sem entalhe, ainda que o nível de influência tenha sido diferente para cada tipo de corpo de prova.

A figura 51 mostra os corpos de prova em PS e PC fraturados após ensaio de resistência à tração. Não foram encontradas grandes diferenças no aspecto da superfície de fratura para os corpos de prova fabricados em diferentes condições de processamento. Os corpos de prova em PS fraturaram de modo frágil, com ocorrência de *crazing* e posterior propagação de trincas. Já os corpos de prova fabricados em PC apresentaram escoamento plástico bastante pronunciado, com a formação e aumento da estrição. No caso do corpo de prova sem entalhe a estrição propagou por todo o comprimento útil do mesmo. Esse comportamento também pode ser visto pelas curvas força-deslocamento exibidas na figura 44.

As superfícies de fratura para o PS indicam uma fratura frágil por crescimento de trinca originada na lateral do corpo de prova.

As imagens de superfície de fratura para os corpos de prova em PC mostram superfícies de fratura frágil, com aspecto mais plano comparado as superfícies dos corpos de prova de PS, apesar da grande deformação sofrida pelo corpo de prova.

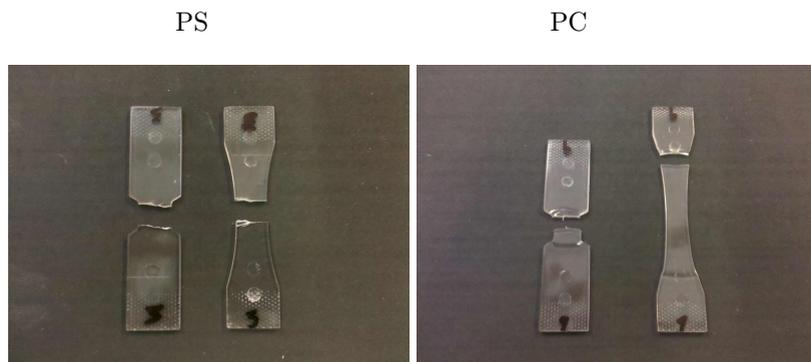


Figura 51 – Corpos de prova de PS e PC após os ensaios de resistência a tração.

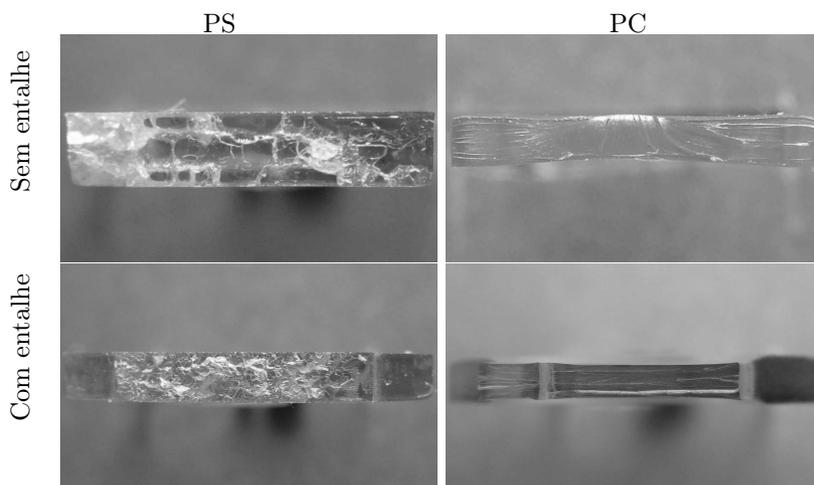


Figura 52 – Superfícies de fratura dos corpos de prova sem (acima) e com entalhe (abaixo), injetados em PS e PC em temperatura do fundido e vazão de injeção em níveis médios.

Os diagramas de pareto são mostrados nas figuras 53 e 55. As

figuras 54 e 56 mostram as superfícies de resposta sobrepostas e as superfícies resultantes da diferença entre as superfícies para corpos de prova com e sem entalhe. Como as deformações elásticas no corpo de prova com entalhe não são distribuídas uniformemente por toda extensão do corpo de prova (tal como ocorre no corpo de prova regular), o comprimento útil destes é diferente, o que torna inútil a comparação de parâmetros relacionados ao deslocamento. Logo, nesta comparação foram computados apenas os parâmetros dependentes da tensão, já que o os corpos de prova possuem a mesma seção transversal crítica.

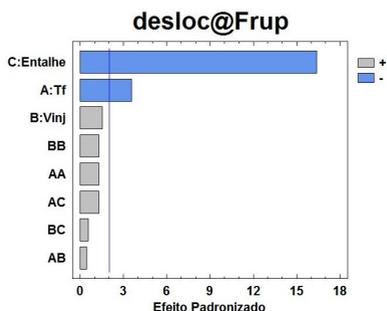


Figura 53 – Diagrama de Pareto mostrando o efeito do entalhe para a resposta de Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) nos corpos de prova moldados em PS.

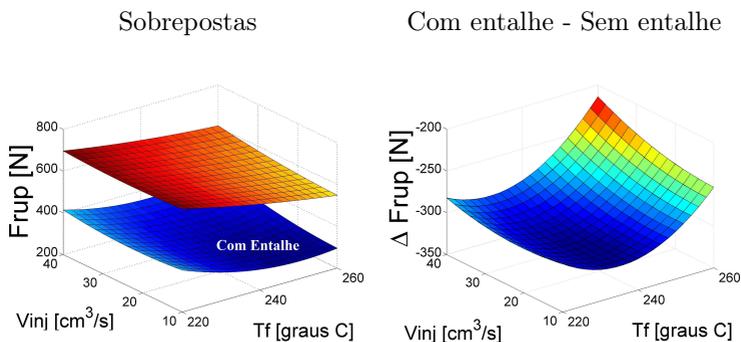


Figura 54 – Superfícies sobrepostas e superfícies da diferença entre as respostas para corpos de prova de PS com e sem entalhe, para a resposta de Força de ruptura ( $F_{rup}$ ).

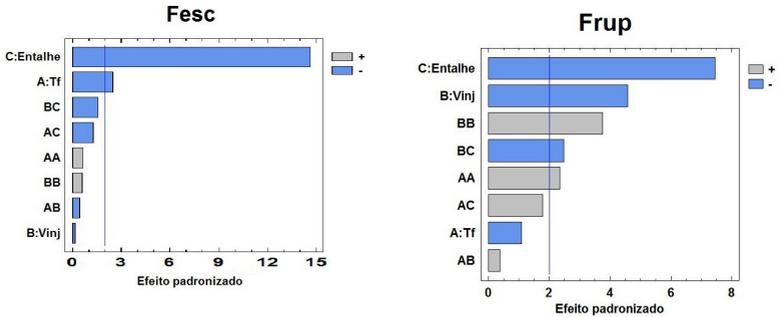


Figura 55 – Diagramas de Pareto mostrando o efeito do entalhe para respostas de Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Força de ruptura ( $F_{rup}$ ) nos corpos de prova moldados em **PC**.

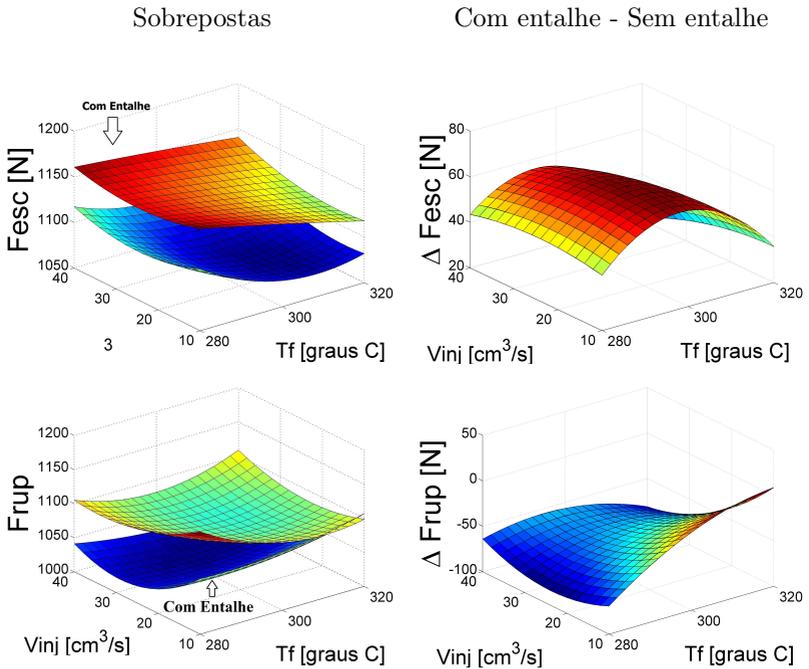


Figura 56 – Superfícies sobrepostas e superfícies da diferença entre as respostas para corpos de prova de **PC com e sem entalhe**, para as respostas de Força de escoamento ( $F_{esc}$ ) e Força de ruptura ( $F_{rup}$ ).

Os diagramas de Pareto exibidos nas figuras 55 e 53 mostram que o efeito do entalhe mostrou-se superior aos efeitos de processamento. A análise estatística mostrou pouca interação do efeito dos entalhes e os efeitos oriundos das variáveis de processamento, embora algumas tendências sejam perceptíveis pelas superfícies geradas pela subtração das respostas pra corpos de prova com e sem entalhe.

Para o PS, foi encontrado forte redução da Força de ruptura e Deslocamento de ruptura com a presença do entalhe. Para o PC a Força de escoamento e Força de ruptura foram menos afetadas com a presença do entalhe, ainda que o efeito do entalhe tenha sido superior ao dos parâmetros de processamento.

A diferença de sensibilidade ao entalhe entre o PS e PC pode ser atribuída a ductilidade destes materiais. O PS mostra um comportamento altamente frágil. Assim, pode-se correlacionar a falha do PS com a Mecânica da Fratura Linear Elástica (LEFM), baseada no balanço entre energia requerida para criação de novas superfícies ao propagar um trinca e a perda da energia potencial elástica. Esse teoria relaciona o tamanho de trinca ( $a$ ) e o nível de tensões ( $\sigma_f$ ) através de um fator crítico de intensidade de tensões  $K_c$  (parâmetro catalogável) e a geometria da peça ( $Y$ ) na forma (BIRLEY et al., 1997):

$$K_c = Y\sigma_f\sqrt{a} \quad (5.1)$$

Assim, como o fator de concentração ocasionado pelo entalhe estimado é de 2,4 e acreditando em mudanças microestruturais suaves entre os corpos de prova processados sob os diferentes condições de processamento, esperaria-se uma redução em torno da metade na Força de ruptura, como de fato ocorrido.

Ainda, mais que provocar concentração de tensões, o entalhe provoca o aparecimento de um estado triaxial de tensões, diminuindo o nível das tensões cisalhantes em relação as tensões normais, desfavorecendo o deformação plástica e favorecendo a fratura frágil.

Já para o PC, a LEFM não é válida uma vez que a energia potencial elástica não é transformada em energia de superfície, e sim consumida no processo de deformação plástica. Assim, ocorre a estrição e formação e propagação da estrição, aliviando a concentração de tensões e fazendo com que os valores de força de escoamento e de ruptura sejam pouco sensíveis a presença de entalhes. Outras abordagens como o método do trabalho essencial da fratura (EWF) e o método da integral-J podem ser utilizados para a avaliação da resistência à fratura para materiais que não respeitam a LEFM.

### 5.3 RESULTADOS REFERENTES AO DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA POLI(ÁCIDO LÁTICO)

Foram realizados experimento buscando avaliar o efeito da geometria do corpo de prova e da temperatura do fundido no comportamento mecânico de peças moldadas em PLA.

As curvas de força-deslocamento mostradas na figura 57 mostram que a temperatura do fundido exerce influência sobre o comportamento mecânico das peças moldadas em PLA, principalmente nos corpos de prova sem entalhe.

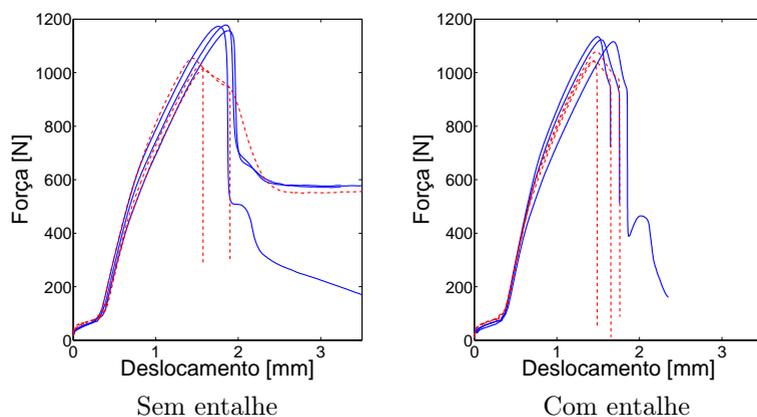


Figura 57 – Curvas Força-Deslocamento oriundas dos ensaios de resistência a tração para os corpos de prova fabricados em PLA. Linhas tracejadas vermelhas indicam temperatura do fundido alta, linhas sólidas azuis indicam temperatura do fundido baixa.

Os gráficos da figura 58 e os resultados dos testes estatísticos mostrados na tabela 13 mostram que para o PLA a influência da Temperatura do Fundido se manifestou sobretudo na Força de escoamento, em que os corpos de prova processados a menor temperatura de fundido apresentaram maior resistência. Foi encontrado 13,3% de variação das médias de Força de ruptura para os corpos de prova sem entalhe e 6,4% para os corpos de prova com entalhe.

Esses resultados são semelhantes aos exibidos pelos ensaios com corpos de prova em PS, corroborando as informações coletadas na literatura indicando a semelhança mecânica entre esses dois materiais, ainda que o nível de influência dos parâmetros de processo na Força de

Tabela 13 – Significância da influência da Temperatura do Fundido para as diferentes respostas avaliadas - PLA.

Resposta	PLA Sem entalhe	PLA Com entalhe
$E$	$\phi$	$\phi$
$CE$	$\phi$	$\phi$
$deslc@F_{esc}$	$\downarrow$	$\phi$
$F_{esc}$	$\downarrow$	$\downarrow$

$\phi$  : Sem efeito significativo;  
 $\uparrow$  : diretamente proporcional;  
 $\downarrow$  : inversamente proporcional.

ruptura se apresentou menor para o PLA.

A figura 59, para o caso sem entalhe, mostra que o PLA processado a uma temperatura menor apresentou plasticidade, enquanto na maioria das amostras processadas a temperatura maior apresentaram fratura frágil com a formação de *crazing*. Os resultados de deslocamento máximo indicam que o PLA apresenta maior ductilidade em relação ao PS.

As superfícies de fratura dos corpos de prova de PLA mostradas na figura 60, mostram que as peças processadas a uma maior temperatura apresentaram uma superfície plana típica de fratura frágil, enquanto as peças injetadas em uma menor temperatura de fundido apresentaram a formação de uma superfície rugosa, indicando a criação de um vazio na região central da secção transversal e deformação plástica na regiões mais externas da superfície de fratura. Ghosh et al. (2008) observaram superfícies de fratura de corpos de prova moldados por injeção em PLA apresentando duas regiões de comportamento mecânico distinto: a região da pele e a região de núcleo, atribuindo esta diferenciação devido a uma diferente distribuição de orientação molecular.

Como já comentado, a concentração de tensões pela presença de entalhe no corpo de prova deveria ser problemática principalmente para polímeros frágeis, uma vez que não redistribuem o excesso de tensão por escoamento localizado (BELOFSKY, 1995). De maneira geral, nos resultados obtidos o PS foi o polímero que mais apresentou sensibilidade ao entalhe no corpo de prova comparado ao PC e ao PLA.

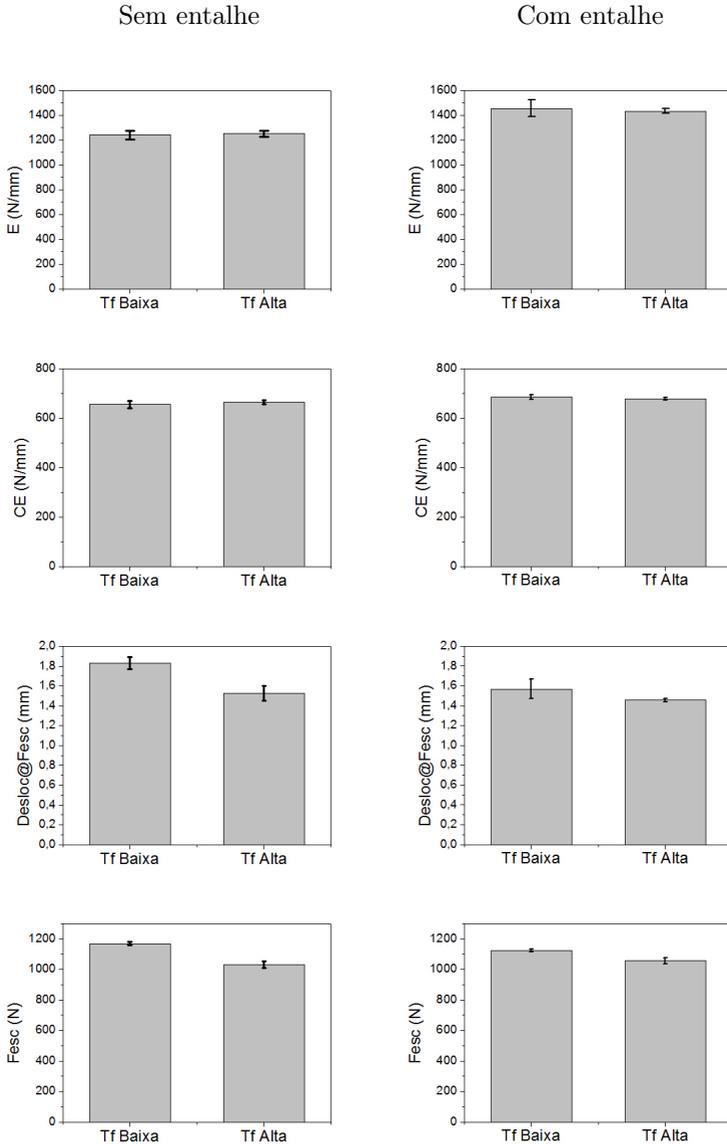


Figura 58 – Coeficiente de rigidez ( $E$ ), Força de escoamento ( $F_{esc}$ ), Deslocamento na força de escoamento ( $desloc@F_{esc}$ ), Coeficiente de endurecimento por deformação ( $CE$ ) em função da Temperatura do Fundido do PLA

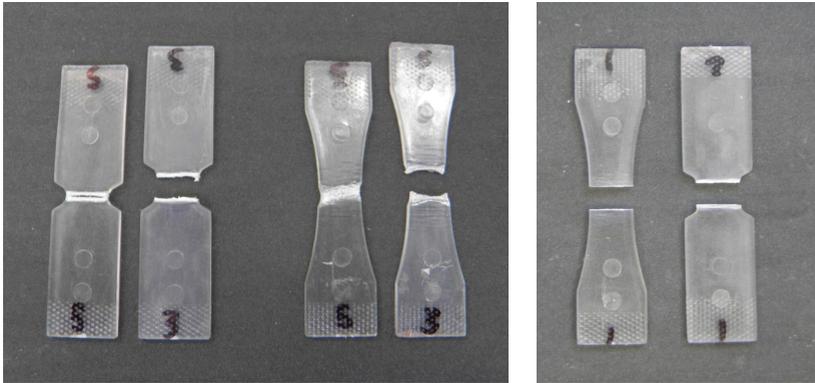


Figura 59 – Corpos de prova em PLA fraturados; temperatura de fundido baixa (à esquerda) e temperatura do fundido alta (à direita).

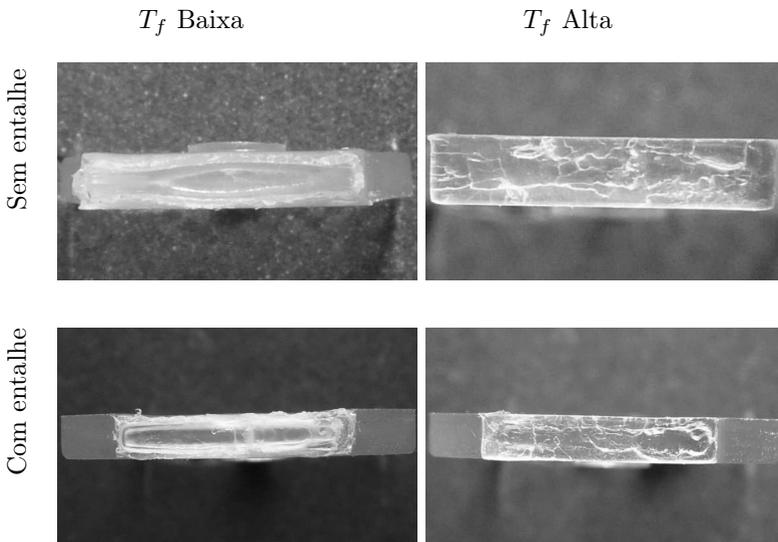


Figura 60 – Superfícies de fratura dos corpos de prova sem e com entalhe injetados em PLA à duas temperaturas do fundido.

## 5.4 ENSAIOS COMPLEMENTARES

A análise via fotoelasticidade pode indicar o nível de tensões presentes nas peças moldadas por injeção. Essas tensões, conforme comentado na revisão (página 60), podem ter diversos mecanismos de origem, como por exemplo sendo decorrentes dos gradientes térmicos durante a solidificação do material e pela orientação das cadeias ocasionadas pelo fluxo do polímero durante o preenchimento.

Análise de tensões residuais por fotoelasticidade mostrou a partir das franjas isoclínicas que o maior nível de tensões principais presentes nas peças ocorre em alinhamento com o eixo longitudinal das peças (direção do fluxo). Assim, a análise do nível de tensões pelas franjas isocromáticas deu-se nesta direção.

As figuras 62 e 63 mostram os padrões de franjas isocromáticas obtidas por fotoelasticidade. É possível observar que os padrões tem boa homogeneidade entre as peças produzidas sobre a mesma condição.

Para peças de PS, PC e PLA, processadas tanto à baixa quanto à alta temperatura de fundido, é possível observar que o nível de tensões residuais é maior nas regiões próximas ao ponto de injeção (parte superior do corpo de prova) caracterizado pela variação de cores nesta parte da peça. Este efeito foi encontrado por outros autores (HASTENBERG et al., 1992; KAMAL, 2002; ZOETELIEF et al., 1996). Zoetelief et al. (1996) relacionou este efeito ao histórico de pressão nas diferentes regiões da peça. Quanto mais afastado do ponto de injeção é um ponto da peça, mais facilmente o nível de pressão pode cair à pressão atmosférica antes que ocorra a solidificação da peça (transição vítrea). Assim, nestes locais ocorre um regime de retração não restringido pelas paredes solidificadas da peça tal como ocorre nas outras regiões, diminuindo o nível de tensões. Wimberger-Friedl (1995) também relaciona esse fenômeno com a densidade (empacotamento das cadeias poliméricas) local da peça, que também é relacionada com o histórico de pressão local. A figura 61 mostra uma representação dos perfis de densidade em função da espessura e comprimento de uma placa moldada por injeção, mostrando a diminuição da densidade com o afastamento do ponto de injeção.

O padrão de franjas (gradientes de cores mostrado na figura 42) mostra uma maior retenção de tensões residuais para as peças processadas a uma menor temperatura do fundido. Outros trabalhos que analisaram tensões residuais em polímeros injetados (CHURDPUNT; ISAYEV, 2000; LEE et al., 2002b) também relatam tal influência. Esse fenômeno é consistente com o diminuição das tensões em função da

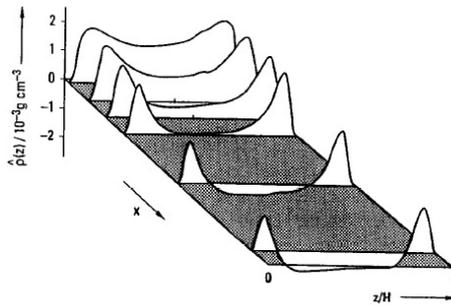


Figura 61 – Variação de densidade (em relação a densidade da superfície) em função da distância do ponto de injeção e da espessura da peça (WIMBERGER-FRIEDL, 1995).

distância do ponto de injeção, já que facilita que a queda da pressão ocorra antes da solidificação do material. O uso de menores pressões no processamento com maior temperatura de fundido ajuda a corroborar esse mecanismo. Uma maior temperatura do fundido torna possível a relaxação das cadeias estiradas durante o preenchimento e subsequente relaxação das tensões decorrentes do estiramento. Por outro lado, em uma menor temperatura do fundido a orientação molecular é favorecida por uma solidificação mais rápida.

No PLA processado a baixa temperatura não foi possível observar claramente as franjas pela presença de marcas de fluxo na peça, que alteraram a transparência dos corpos de prova (figuras 62 e 63). Todavia, há grande indicação de que o nível de tensões encontrados seja menor para as amostras de PLA injetadas a uma maior temperatura do fundido, tal como revelado nas análises com corpos de prova injetados em PS e PC.

Como de maneira geral as peças processadas a menor temperatura de fundido apresentaram maior resistência mecânica, observa-se pela análise por fotoelasticidade que provavelmente esteve presente um efeito de reforço obtido pela orientação, que se sobrepôs a eventuais efeitos degenerativos que tensões residuais podem acarretar sobre o comportamento mecânico.

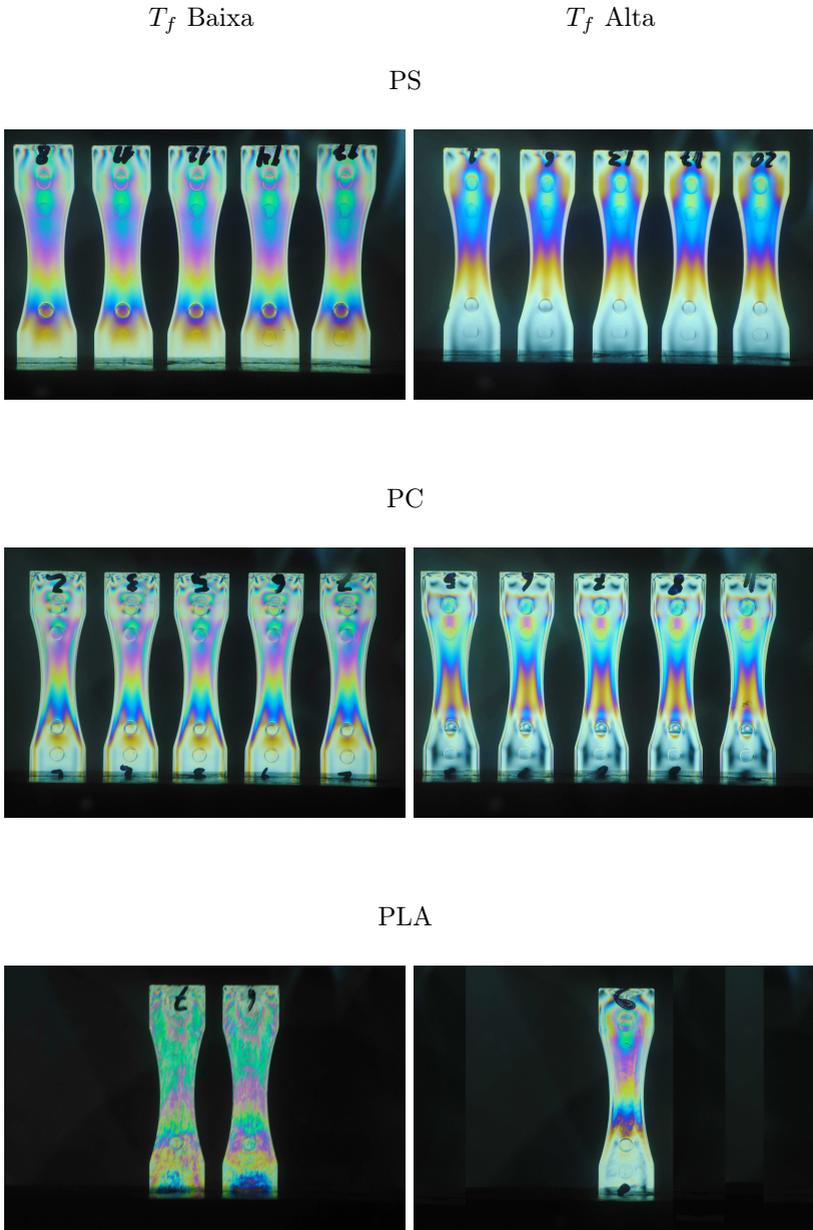
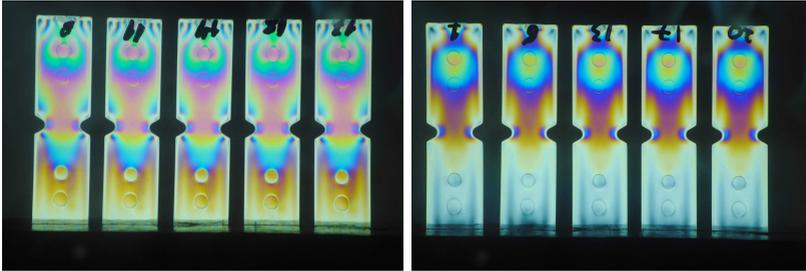


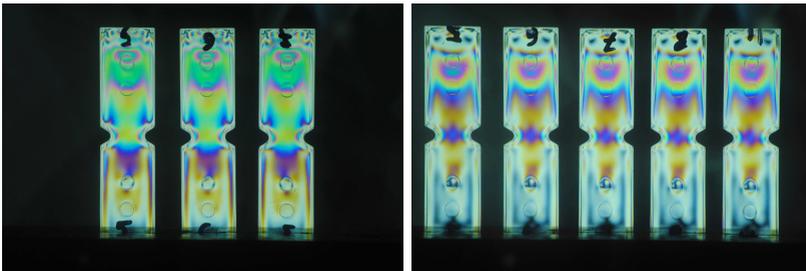
Figura 62 – Fotoelasticidade para os corpos de prova em PS, PC e PLA sem entalhe. Os corpos de prova foram posicionados com ponto de injeção no região superior das figuras.

$T_f$  Baixa $T_f$  Alta

PS



PC



PLA

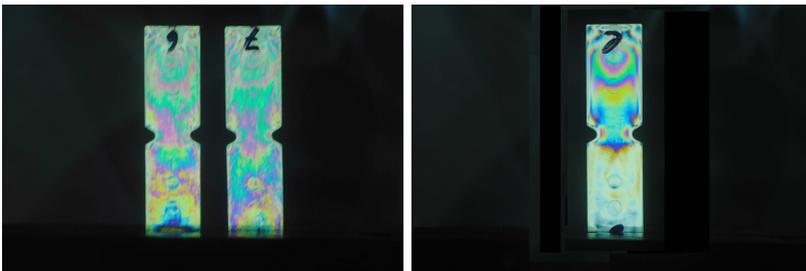


Figura 63 – Fotoelasticidade para os corpos de prova em PS, PC e PLA com entalhe. Os corpos de prova foram posicionados com ponto de injeção no região superior das figuras.

Pela realização dos ensaios dinâmico-mecânicos foram obtidos os valores de módulo de armazenamento  $E'$ , referente a resistência elástica à deformação, e o módulo de perda  $E''$ , referente a parte viscosa, em função da temperatura (figura 64). A figura 65 mostra o fator de amortecimento  $\tan\delta$ , razão entre  $E''$  e  $E'$ , em função da temperatura. Os picos de  $\tan\delta$  indicam temperaturas da transição principal, indicadas na tabela 14. O impedimento da movimentação molecular pode deslocar a temperatura de transição para valores mais elevados, o que não foi observado (via ANOVA) para nenhum dos casos estudados.

A modificação na altura da curva de  $\tan\delta$  indica que a fração volumétrica do material que está relaxando à dada temperatura (fração viscosa) foi diferenciada para os corpos de prova injetados em alta e baixa temperatura de fundido para PS e PLA. Para o PC tal efeito não foi observado. A menor área sob a curva de  $\tan\delta$ , correlacionada com os maiores valores de módulo de armazenamento (figura 64) para os corpos de prova de PS e PLA processados a menor temperatura em relação aos processados a maior temperatura, indica estrutura com moléculas com movimentação mais restringida, em concordância com as análises de fotoelasticidade que indicaram mais tensão e provável maior nível de orientação molecular para as amostras processados a menor temperatura do fundido.

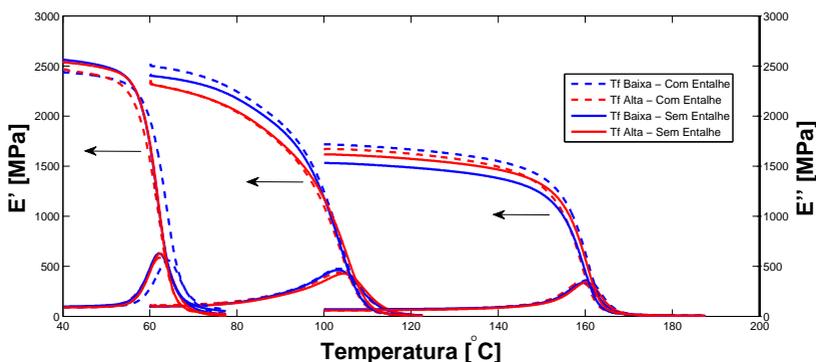


Figura 64 – Curvas de  $E'$  e  $E''$  para PS, PC e PLA em duas temperaturas do fundido.

Os resultados da análise de calorimetria diferencial de varredura não indicaram presença de cristalinidade em amostras de PLA processadas a baixa e alta temperatura do fundido, como mostra a figura

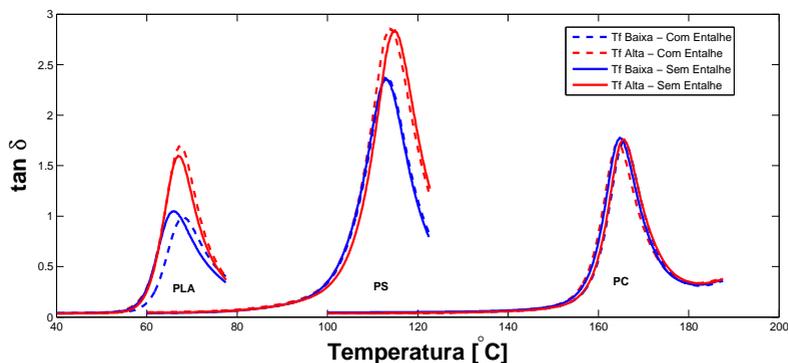


Figura 65 – Curvas de  $\tan \delta$  para PS, PC e PLA em duas temperaturas do fundido.

Tabela 14 – Valores de  $T_g$  obtidos via ensaio dinâmico-mecânico.

$T_g(^{\circ}\text{C})$	PS		PC		PLA	
Entalhe	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com
$T_f$ Baixa	113,71 (0,66)	113,96 (0,72)	164,71 (0,04)	165,38 (0,89)	66,70 (0,83)	67,78 (0,50)
$T_f$ Alta	114,49 (0,42)	114,49 (0,16)	165,13 (0,50)	164,63 (0,37)	66,92 (0,93)	67,59 (0,81)

\*desvios-padrão indicados entre parênteses.

66.

A figura 67 mostra um gráfico com os valores de viscosidade reduzida em função da concentração para amostra de PLA processados a Alta e Baixa temperatura do fundido. Tomando a Viscosidade intrínseca como o coeficiente angular da melhor reta, usando a equação de Mark-Houwink com constantes  $K = 1,29 \times 10^{-5}$  e  $\alpha = 0,82$  (DOI; FUKUDA, apud LIM et al., 2008), tem-se os valores de  $M_v = 569.058,19$  daltons para  $T_f$  Baixa e  $M_v = 460.087,54$  daltons para  $T_f$  Alta.

Estudos preliminares de processamento avaliando o peso molecular de peças processadas em PLA via cromatografia por permeação em gel (GPC) indicaram praticamente nenhum efeito sobre o  $M_n$  e queda de 15% no  $M_w$  das peças processadas em relação aos *pellets*. Como os pesos moleculares viscosimétricos são maiores que o pesos molecu-

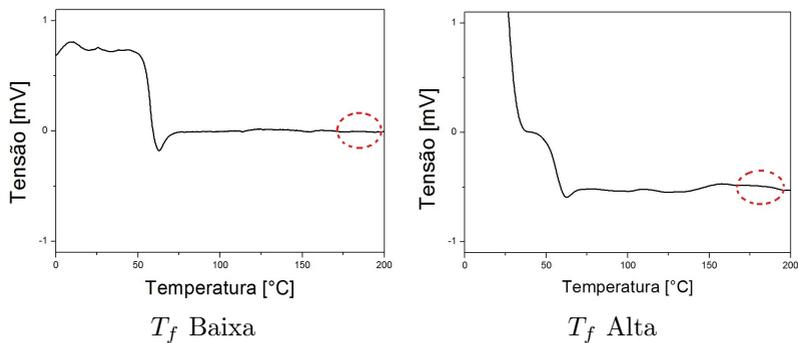


Figura 66 – Gráficos DSC para PLA processados a baixa e alta temperatura de fundido. Marcação ressalta ausência de picos na região da temperatura de cristalização.

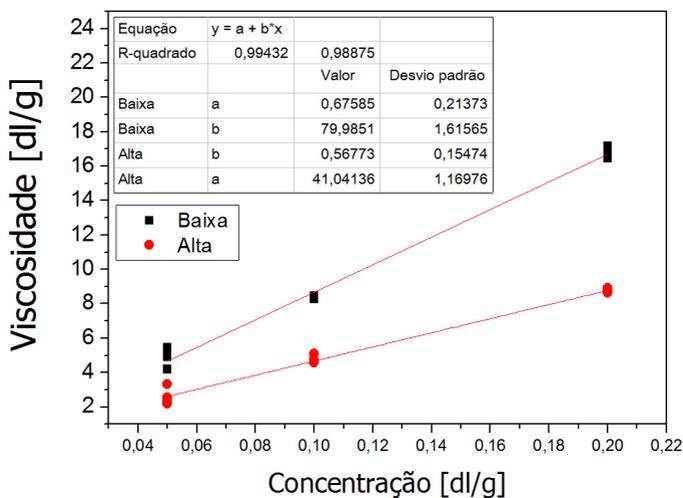


Figura 67 – Viscosidade reduzida em função da concentração para amostra de PLA processados a Alta e Baixa temperatura do fundido.

lares do material antes do processamento, tem-se que estas constantes não são adequadas para esse tipo específico de PLA. Todavia, independentemente das constantes, a diferença de peso molecular entre as

duas amostras tende a permanecer em torno de 20%. Essa diferença não parece ser tão grande, quando comparada a diferenças em torno de 300% entre as peças avaliadas logo após o processamento e peças esterilizadas por raios- $\gamma$  após o processamento, reveladas por outro estudo preliminar via GPC.

Assim, para maximizar a resistência mecânica de peça injetadas em PLA e submetidas a esforços trativos, recomenda-se na moldagem por injeção utilizar-se baixa temperatura de fundido e alta vazão de injeção. Ressalta-se também a menor sensibilidade do PLA à presença de entalhes e outros concentradores de tensão em comparação ao poliestireno, o que permite maior liberdade de geometria no projeto destes produtos.

## 6 CONCLUSÕES

A presente dissertação investigou a influência dos parâmetros de processamento e geometria (Temperatura do fundido, Vazão de injeção e presença de Entalhe) nas propriedades mecânicas de peças de PS, PC e PLA moldados por injeção. Entre as motivações para a realização deste, destaca-se o interesse na obtenção de informações que possam ser aplicadas ao projeto e processamento de implantes fabricados em P(L/DL)LA 70/30.

As geometrias projetadas para os corpos de prova com e sem entalhe se mostraram adequadas, permitindo assim investigar o efeito de um concentrador de tensões nas propriedades mecânicas para os três materiais estudados.

Foi escolhida uma investigação experimental via delineamento de experimentos do tipo fatorial completo, com variáveis de resposta extraídas de ensaios de resistência a tração e interpretação dos resultados auxiliada por Análise de Variância e ajuste de Superfícies de Resposta. Essa abordagem de investigação mostrou-se adequada, com boa adequação das superfícies de resposta aos valores experimentais e homogeneidade dos resíduos. A baixa influência dos termos quadráticos e de interação entre fatores sugere que é possível utilizar planejamentos de menor resolução, como os fatoriais fracionados, facilitando a análise de planejamentos experimentais envolvendo um número maior de fatores.

Quanto a sensibilidade das diferentes respostas avaliadas aos parâmetros de processamento, o deslocamento e força máxima foram bastante sensíveis para as peças fabricadas em PLA e PS, sem grandes variações para o coeficiente de rigidez. Já para o PC, devido ao seu comportamento bastante dúctil houve pouca variação da Força de escoamento e mudança do coeficiente de rigidez.

A temperatura do fundido foi o parâmetro de processo mais influente nas respostas analisadas, sendo que menores temperaturas aumentaram a resistência mecânica para os corpos de prova fabricados em PS e PLA. O efeito da temperatura do fundido foi mais expressivo nas corpos de prova em PLA sem entalhe com relação aos corpos de prova com entalhe.

Os resultados indicam que o PLA estudado, o P(L/D,L)LA 70/30 com  $M_n = 306000$  daltons, tem sensibilidade semelhante a outros tipos de PLA, tal como o PLLA com  $M_n = 69000$  daltons usado por Ghosh et al. (2007).

Os corpos de prova em PS fraturaram de modo frágil, com ocor-

rência de *crazing* e posterior propagação de trincas. Já os corpos de prova fabricados em PC apresentaram escoamento plástico bastante pronunciado, com a formação e propagação da estricção. Os corpos de prova fabricados em PLA tiveram comportamento intermediário, fraturando a baixas deformações e com presença de *crazing*, mas todavia com ocorrência de escoamento plástico anterior a fratura.

A presença de entalhe diminuiu drasticamente a capacidade de carga para as amostras fabricadas em PS, enquanto que para o PC não foram encontradas grandes mudanças na força necessária para iniciar o escoamento, diminuindo apenas o deslocamento de ruptura. O PLA também sofreu redução de resistência mecânica, especialmente para peças moldadas a baixa temperatura, porém de forma bem mais branda em comparação ao PS.

Análises complementares permitiram correlacionar as variações das respostas avaliadas com possíveis mudanças estruturais dos polímeros. A análise dinâmico-mecânica não indicou mudanças significativas na temperatura de transição vítrea para os materiais processados em diferentes condições. Todavia, a área da curva de  $\tan\delta$  foi diminuída para as amostras processadas a menor temperatura do fundido para o PS e o PLA, indicando menor população de cadeias em relaxação, decorrente provavelmente de uma estrutura mais orientada e empacotada. A análise de tensões residuais por fotoelasticidade mostrou maiores tensões para as amostras processadas a menor temperatura do fundido para PS, PC e PLA, podendo ser relacionado com a maior orientação molecular destas amostras. Como a calorimetria diferencial por varredura e a viscosimetria por soluções não indicaram mudanças significativas na cristalinidade e peso molecular das amostras de PLA, as informações obtidas pela análise de tensões residuais e a análise dinâmico-mecânica sugerem que o principal mecanismo de aumento de resistência mecânica para o PLA injetado é a orientação molecular.

Assim, para maximizar a resistência mecânica de peça injetadas em PLA e submetidas a esforços trativos, recomenda-se na moldagem por injeção utilizar-se baixa temperatura de fundido e alta vazão de injeção. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o PLA apresenta menor sensibilidade à presença de entalhes e outros concentradores de tensão comparado ao PS, o que permite maior liberdade de geometria no projeto destes produtos. Essas informações podem ser utilizadas para otimização de propriedades mecânicas de dispositivos ortopédicos bioabsorvíveis injetados em PLA, atentando-se porém às diferenças estruturais decorrentes da diferença entre geometria dos corpos de prova aqui avaliados e da geometria do dispositivo de interesse,

aos outros tipos de carregamento e tensões que os dispositivos possam estar submetidos em sua inserção/aplicação e ainda às diferenças morfológicas causadas pelos processos de esterilização, fatores não avaliados neste estudo.



## 7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir seguem sugestões para complementação deste trabalho e continuidade da linha de pesquisa:

- Aumentar o número de réplicas e fabricação de amostras em condições intermediárias, afim de avaliar o poder preditivo dos modelos ajustados para estes dados e reiterar (ou não) as indicações fornecidas pelos testes de ANOVA;
- Avaliar o efeito de outros parâmetros de processamento no comportamento mecânico de polímeros amorfos, em especial a *Temperatura do Molde*;
- Continuar as investigações para o PLA contemplando outros fatores experimentais e fazendo uso de planejamentos experimentais de menor resolução, buscando avaliar principalmente os efeitos principais e negligenciando efeitos de maior ordem e de interação entre os fatores;
- Avaliar as propriedades mecânicas destes materiais, especialmente do PLA, em outros tipos de geometria e modos de sollicitação, tal como corpos cilíndricos submetidos à torção e corpos prismáticos submetidos à compressão. Através destes estudos, investigar o comportamento frente a diferentes tipos de tensões, propondo critérios de falha adequados;
- Avaliar as propriedades mecânicas de peças injetadas em PLA com medição por método ótico DIC (*Digital Image Correlation*), e correlacionar os campos de deformação com modelos constitutivos e modelos de falha;
- Verificar as propriedades mecânicas do PLA após o processo de esterilização e avaliar correlação do processo de esterilização com os efeitos oriundos do processamento;
- Investigar a influência do processamento na degradação *in-vitro* do Poli(ácido láctico).



## REFERÊNCIAS

- AHANKARI, S. S.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: A comparison with traditional polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, Elsevier Ltd, v. 71, n. 5, p. 653–657, mar. 2011. ISSN 02663538. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353811000352>>.
- AL-SUKHUN, J.; LINDQVIST, C.; KONTIO, R. Bioresorbable Poly-L / DL -Lactide ( P [ L / DL ] LA 70 / 30 ) Plates Are Reliable for Repairing Large Inferior Orbital Wall Bony Defects .: p. 47–55, 2006.
- ALI, S. A. M. et al. Mechanisms of polymer degradation in implantable devices. 1993.
- ALLINGER, N.; CAVA, M. *Química Organica*. [S.l.]: Guanabara Dois, 1978. ISBN 9788570300669.
- 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.
- AURAS, R. et al. (Ed.). *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. [S.l.]: Wiley, 2010.
- AZATO, F. A. N. et al. Traction endurance biomechanical study of metallic suture anchors at different insertion angles. *Acta Ortopedica Brasileira*, scielo, v. 11, p. 25 – 31, 01 2003. ISSN 1413-7852.
- BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, p. 13–21, 2005.
- BELOFSKY, H. *Plastics: Product Design and Process Engineering*. [S.l.]: Hanser Publishers, 1995. (Spe Books). ISBN 9781569901427.
- 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.

BOCIAGA, E. The effect of mold temperature and injection velocity on selected properties of polyethylene moldings. *Polimery*, v. 45, 2000.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

CARRASCO, F. et al. Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 178, p. 451–460, dez. 2011. ISSN 13858947. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711012757>>.

CARRASCO, F. et al. Kinetics of the thermal decomposition of processed poly ( lactic acid ). *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier Ltd, 2010. ISSN 0141-3910. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.07.039>>.

CAVALHEIRO, A. Z. *Propriedades de peças de paredes espessas e finas de polipropileno isotático injetadas em moldes-protótipo*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2007.

CHEN, X.; LAM, Y. C.; LI, D. Q. Analysis of thermal residual stress in plastic injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 101, p. 275–280, 2000.

CHURDPUNT, Y.; ISAYEV, A. Comparison of Birefringence and Mechanical Properties of Injection Molded Metallocene and Ziegler-Natta Based Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Engineering*, v. 20, n. 2, p. 77–96, jan. 2000. ISSN 2191-0340.

DOI, Y.; FUKUDA, K. Biodegradable plastics and polymers. In: *Proceedings of the third international scientific workshop on biodegradable plastics and polymers*. [S.l.]: Elsevier.

DORGAN, J. R. et al. Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 21, p. 3100–3111, nov. 2005. ISSN 0887-6266. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/polb.20577>>.

EGLIN, D.; ALINI, M. Degradable polymeric materials for osteosynthesis: tutorial. *European cells & materials*, v. 16, p. 80–91, jan. 2008. ISSN 1473-2262. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19101891>>.

- 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. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2805790>>.
- FAMBRI, L.; BRAGAGNA, S.; MIGLIARESI, C. Biodegradable Fibers of Poly-L, DL-lactide 70/30 Produced by Melt Spinning. *Macromolecular Symposia*, v. 234, n. 1, p. 20–25, fev. 2006. ISSN 1022-1360. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.200650204>>.
- FUNG, C.-p.; HUANG, C.-h.; DOONG, J.-l. The Study on the Optimization of Injection Molding Process Parameters with Gray Relational Analysis. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2003.
- GHOSH, S. et al. Effect of Processing Conditions on Morphology and Mechanical Properties of Injection-Molded Poly ( L -lactic acid ). *Engineering*, 2007.
- GHOSH, S. et al. Oriented morphology and enhanced mechanical properties of poly ( l-lactic acid ) from shear controlled orientation in injection molding. *Materials Science and Engineering A*, v. 490, p. 81–89, 2008.
- 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, fev. 2007. ISSN 01413910. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006003041>>.
- GOERTZEN, W.; KESSLER, M. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Composites Part B: Engineering*, v. 38, n. 1, p. 1–9, jan. 2007. ISSN 13598368. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836806000825>>.
- GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers -Polylactide : A critique. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4053–4074, 2007.
- HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. n. September, 2007.

HASTENBERG, C. H. V. et al. The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection-molded flat plates. *Polymer Engineering and Science*, v. 32, n. 7, p. 506–515, abr. 1992. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760320708>>.

IGNATIUS, A. A.; CLAES, L. X. In vitro biocompatibility of bioresorbable polymers : poly (L, DL- lactide) and poly (L-lactide-co-glycolide). *Biomaterials*, v. 17, n. 6, p. 631–639, 1996.

ISAYEV, A. I.; SHYU, G. D.; LI, C. T. Residual Stresses and Birefringence in Injection Molding of Amorphous Polymers : Simulation and Comparison with Experiment. *Journal of Polymer Science*, v. 44, p. 622–639, 2006.

ITO, M.; ABE, S.; ISHIKAWA, M. The Fracture Mechanism of Polylactic Acid Resin and the Improving Mechanism of Its Toughness by Addition of Acrylic Modifier. *Polymer*, 2009.

JANSEN, K. M. B. et al. Comparison of residual stress predictions and measurements using excimer laser layer removal. *Polymer Engineering & Science*, v. 39, n. 10, p. 2030–2041, out. 1999. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11596>>.

JIYA, T. U.; ROYEN, T. S. B. J. V.; RESORBABLE, P. A. Posterior lumbar interbody fusion using non resorbable poly-ether-ether-ketone versus resorbable poly- L -lactide-co- D , L -lactide fusion devices . Clinical outcome at a minimum of 2-year follow-up. *European Spine Journal*, p. 11–13, 2010.

JOHANNABER, F. *Injection Molding Machines*. Munich: Hanser 1994, 1994.

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

KALAY, G.; BEVIS, M. J. Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 1. mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 35, n. 2, p. 241–263, jan. 1997. ISSN 0887-6266.

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

KAMAL, M. R. Residual Thermal Stresses in Injection Moldings of Thermoplastics : A Theoretical and Experimental Study. *polymer Engineering and science*, v. 42, n. 5, 2002.

KHAN, Z. a.; KAMARUDDIN, S.; SIDDIQUEE, A. N. Feasibility study of use of recycled High Density Polyethylene and multi response optimization of injection moulding parameters using combined grey relational and principal component analyses. *Materials & Design*, Elsevier Ltd, v. 31, n. 6, p. 2925–2931, jun. 2010. ISSN 02613069. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306909007304>>.

KLEIN, A. N. et al. *Estudo Prospectivo de Materiais Avançados - Fase 2 / 3*. 2008.

KRIJNEN, M. *Amorphous polylactide interbody cages for lumbar spinal fusion Biomechanical and radiological studies*. Tese (Doutorado) — Vrije Universiteit Amsterdam, 2008.

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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105011456>>.

KUO, H.-C.; JENG, M.-C. Effects of part geometry and injection molding conditions on the tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene polymer. *Materials & Design*, Elsevier Ltd, v. 31, n. 2, p. 884–893, fev. 2010. ISSN 02613069. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306909003823>>.

LEE, S.-Y. et al. Thermal and Mechanical Properties of Wood Flour/Talc-filled Polylactic Acid Composites: Effect of Filler Content and Coupling Treatment. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 21, n. 3, p. 209–223, maio 2008. ISSN 0892-7057. Disponível em: <<http://jtc.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0892705708089473>>.

LEE, Y. B.; KWON, T. H.; YOON, K. Numerical Prediction of Residual Stresses and Birefringence in Injection/Compression Molded Center-Gated Disk . Part I : Basic Modeling. *polymer Engineering and science*, v. 42, n. 11, 2002.

LEE, Y. B.; KWON, T. H.; YOON, K. Numerical prediction of residual stresses and birefringence in injection/compression molded center-gated disk. Part II: Effects of processing conditions. *Polymer. polymer Engineering and science*, v. 42, n. 11, p. 2273–2292, 2002.

LI, B. et al. Organically modified rectorite toughened poly (lactic acid ): Nanostructures , crystallization and mechanical properties. *European Polymer Journal*, Elsevier Ltd, v. 45, n. 11, p. 2996–3003, 2009. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.08.015>>.

LI, Y.; VENKATESHAN, K.; SUN, X. S. Mechanical and thermal properties, morphology and relaxation characteristics of poly(lactic acid) and soy flour/wood flour blends. *Polymer International*, n. November 2009, p. n/a–n/a, 2010. ISSN 09598103. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pi.2834>>.

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

LIU, S.-j. A New Viscoelastic Phase-Transformation Model to Simulate the Injection-Molding Residual Stress. *journal of applied polymer science*, v. 62, p. 1537–1550, 1996.

MALLOY, R. A. *Plastic Part Desig for Injection Molding*. Munich: Hanser Gardner, 1994.

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n. 5, p. 2014–2025, set. 2005. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.21779>>.

MAXWELL, A. S.; TURNBULL, A. Measurement of residual stress in engineering plastics using the hole-drilling technique. *Polymer Testing*, v. 22, p. 231–233, 2003.

MEHAT, N. M.; KAMARUDDIN, S. Optimization of mechanical properties of recycled plastic products via optimal processing parameters using the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier B.V., v. 211, n. 12, p. 1989–1994, dez. 2011. ISSN 09240136. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013611001841>>.

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

MENGES, G.; MICHAELI, W.; MOHREN, P. *How to Make Injection Molds*. [S.l.]: Hanser, 2001. ISBN 9781569902820.

MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Synthesis*, v. 21, 2000.

MOK, S. L.; KWONG, C. K.; LAU, W. S. Review of research in the determination of process parameters for plastic injection molding. *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n. 3, p. 225–236, jan. 1999. ISSN 07306679.

MORITA, A. T. *Placas e parafusos poliméricos auto-reforçados para fixação interna rígida de fraturas*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2006.

MOTTA, A. C.; DUEK, E. A. R. Estudo inicial da degradação in vitro de poli ( L-co-DL ácido láctico ) sintetizado em laboratório. *Revista Matéria*, v. 13, n. 3, p. 429 – 438, 2008.

OZCELIK, B.; OZBAY, A.; DEMIRBAS, E. Influence of injection parameters and mold materials on mechanical properties of ABS in plastic injection molding. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Elsevier Ltd, v. 37, n. 9, p. 1359–1365, nov. 2010. ISSN 07351933. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0735193310001636>>.

PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. (Ed.). *Biomaterials - Principles and applications*. [S.l.]: CRC Press, 2003. ISBN 0-8493-1491-7.

PARK, K. Design of experiment considering two-way interactions and its application to injection molding processes with numerical analysis. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 146, n. 2, p. 221–227, fev. 2004. ISSN 09240136. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013603010045>>.

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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105018136>>.

PEIXOTO, F. L. *Aplicação do processo de sobreinjeção em insertos de termoplástico utilizando moldes de fabricação rápida*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

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.

PILKEY, W. D. *Petersons Stress Concentration Factors*. [S.l.: s.n.], 1997. 84, 87 p.

PILLIN, I. et al. Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly ( lactic acid ). v. 93, 2008.

PONTES, A.; BRITO, A. *Manual do Projectista para moldes de injecÃ§Ã£o de plÃ¡stico*. [S.l.]: Centimfe, 2001. ISBN 9729887217.

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

PURCELL, D. B.; RUDZKI, J. R.; WRIGHT, R. W. Bioabsorbable Interference Screws in ACL Reconstruction. *Operative Technique in Sports Medicine*, 2004.

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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386111006112>>.

RATNER, B. D. et al. (Ed.). *Biomaterials science*. [S.l.]: Academic Press, 1996. ISBN 0-12-582460-2.

RIBEIRO, C.; VIANA, J. Optimization of Injection Moulded Polymer Automotive Components. In: \_\_\_\_\_. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 978-953-307-517-4.

RIBEIRO, R. P. *Efeito da radiaÃ§Ã£o gama no comportamento in vitro de um copolÃ­mero absorvÃ­vel*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2006.

ROBBINS, M. M.; VACCARO, A. R.; MADIGAN, L. The use of bioabsorbable implants in spine surgery. *Neurosurgical focus*, v. 16, n. 3, p. E1, mar. 2004. ISSN 1092-0684. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15905762>>.

ROSATO, D. V.; ROSATO, D. V. *Injection Molding Handbook*. London: Chapman and Hall, 1994.

RUIZ-SUAREZ, M.; AZIZ-JACOBO, J.; BARBER, F. A. Cyclic load testing and ultimate failure strength of suture anchors in the acetabular rim. *Arthroscopy : the journal of arthroscopic & related surgery*, Elsevier Inc., v. 26, n. 6, p. 762-8, jun. 2010. ISSN 1526-3231. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20511034>>.

SIEGMANN, A.; KENIG, S.; BUCHMAN, A. Residual stresses in injection-molded amorphous polymers. *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n. 14, p. 1069–1078, ago. 1987. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760271407>>.

SIMOES, M. S. *Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível em poli ( L-lactídeo ) ( PLLA ) para artrodese de coluna lombar*. Tese (Doutorado) — PUC-RS, 2007.

SLAYDEN, C.; CARY, N. The bionic human. *Science magazine*, v. 295, n. 5557, 2002.

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.

SODERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, v. 27, 2002.

TAUBNER, V.; SHISHOO, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly ( L -lactide ) During Extrusion. *Polymer*, p. 2128–2135, 2001.

TURNBULL, A.; MAXWELL, A. S.; PILLAI, S. Residual stress in polymers - evaluation of measurement techniques. *Journal of Materials science*, v. 34, p. 451 – 459, 1999.

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. ISSN 00323861. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105014710>>.

VIANA, J. C.; ALVES, N. M.; MANO, J. a. F. Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 12, p. 2174–2184, dez. 2004. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20245>>.

VIANA, J. C.; CUNHA, A. M.; SIMO, C. L. Mechanical Properties of Poly (  $\epsilon$ -caprolactone ) and Poly ( lactic acid ) Blends. p. 22–25, 2008.

WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, n. 6, p. 1257–1262, maio 2002. ISSN 0021-8995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.10457>>.

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

WEIMANN, A. et al. Primary stability of bone-patellar tendon-bone graft fixation with biodegradable pins. *Arthroscopy : the journal of arthroscopic & related surgery*, v. 19, n. 10, p. 1097–102, dez. 2003. ISSN 1526-3231. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14673452>>.

WIMBERGER-FRIEDL, R. The assessment of orientation, stress and density distributions in injection-molded amorphous polymers by optical techniques. *Progress in Polymer Science*, v. 20, n. 94, p. 369–401, 1995.

WITWER, G. et al. An evaluation of the clinical application of three different biodegradable osteosynthesis materials for the fixation of zygomatic fractures. *Oral surgery, oral medicine, oral pathology, oral radiology, and endodontics*, v. 100, n. 6, p. 656–60, dez. 2005. ISSN 1528-395X. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16301144>>.

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

WU, J.-P.; WHITE, J. L. Study of birefringence character of injection- and compression-molded polycarbonate and its interpretation. *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 9, p. 652–660, maio 1991. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760310906>>.

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.

YOON, J.-s. et al. Thermal and mechanical properties of poly ( l-lactic acid ) / poly ( ethylene-. v. 40, p. 2303–2312, 1999.

ZANTOP, T. et al. Initial and 6 weeks postoperative structural properties of soft tissue anterior cruciate ligament reconstructions with cross-pin or interference screw fixation: an in vivo study in sheep. *Arthroscopy : the journal of arthroscopic & related surgery*, v. 23, n. 1, p. 14–20, jan. 2007. ISSN 1526-3231. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17210422>>.

ZOETELIEF, W. F.; DOUVEN, L. F. A.; HOUSZ, A. J. I. Residual Thermal Stresses in Injection Molded Products. *polymer Engineering and science*, v. 36, n. 14, 1996.



## APÊNDICE A - Dimensões dos moldes utilizados



As figuras a seguir mostram as dimensões dos inserts utilizados para a fabricação das amostras. Estes inserts, que contêm a cavidade e o sistema de resfriamento, são dispostos em um porta-moldes que contém o restante do sistema de alimentação e permite a fixação na máquina injetora.

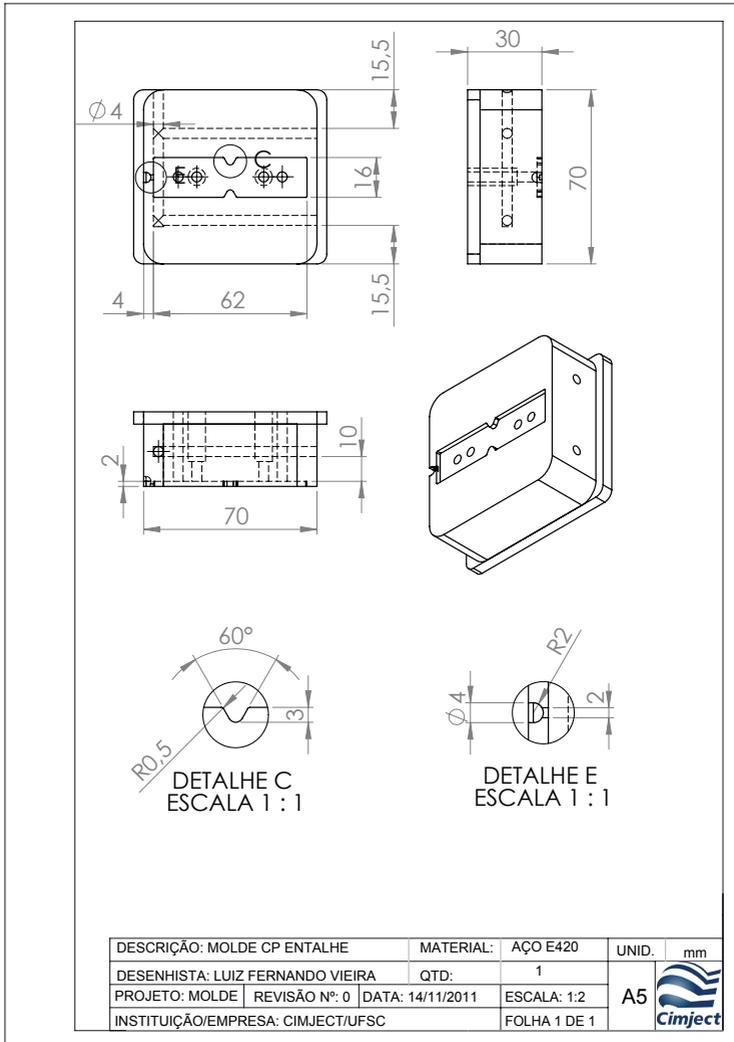


Figura 68 – Desenho do inserto com a cavidade do corpo de prova com entalhe

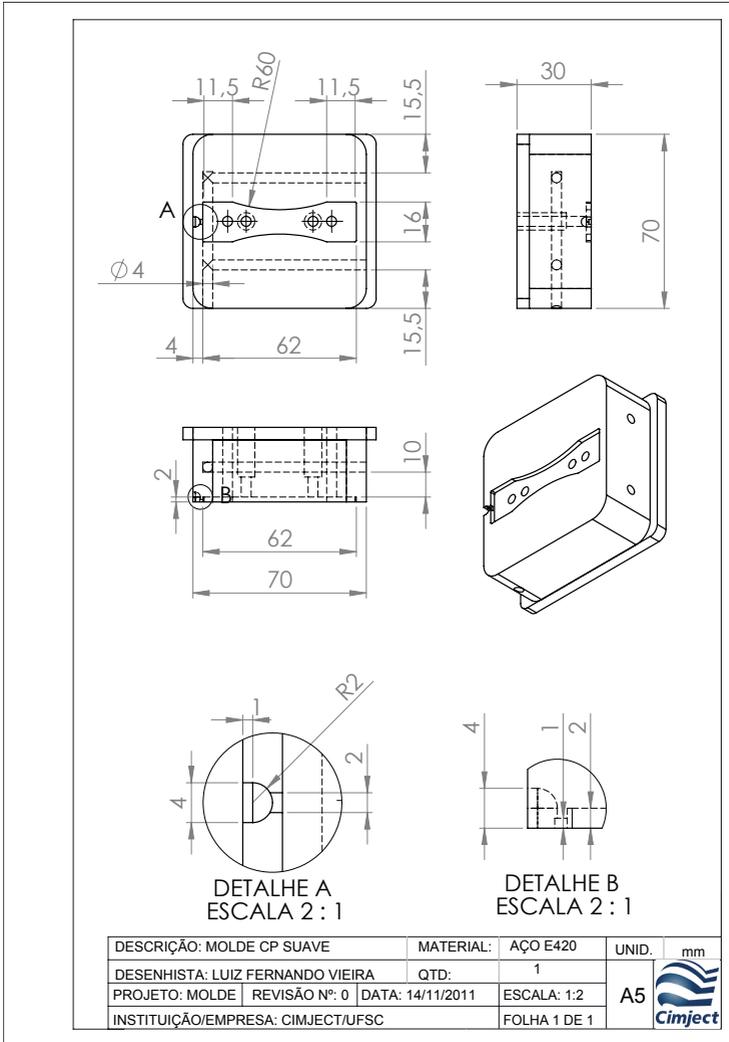


Figura 69 – Desenho do inserto com a cavidade do corpo de prova sem entalhe.

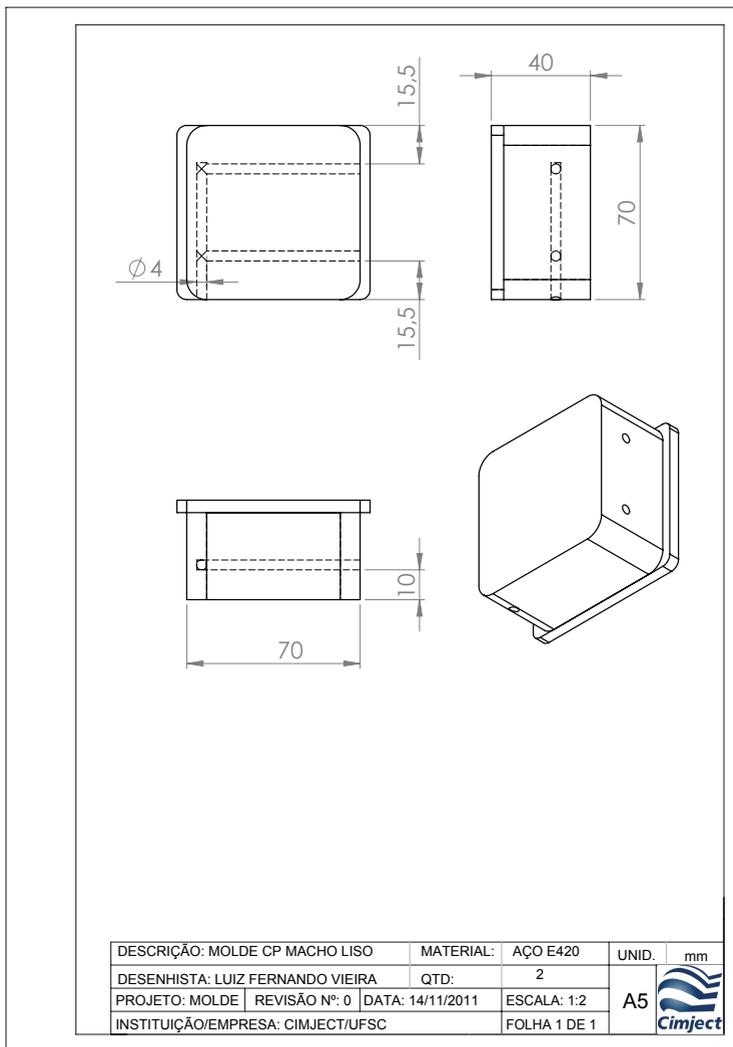


Figura 70 – Desenho do inserto macho, para os corpos de prova com e sem entalhe.



**APÊNDICE B - Cálculo do fator de concentração de tensões  
para o corpo de prova entalhado**



Uma maneira rápida calcular o valor do fator de concentração de tensão de para peças de geometrias simples é através de ábacos e expressões analíticas contidas em catálogos, derivados de resultados experimentais e de deduções analíticas baseadas na teoria da elasticidade. A figura 71 mostra dois ábacos que podem ser utilizados para calcular o fator de concentrações de tensões para o .

Usando o ábaco da esquerda da figura 71 e as dimensões do corpo de prova entalhado, H=16mm, d=10mm, r=1,5mm e h=2mm, têm-se o fator de concentração de 2,4 para o entalhe em **U**, desconsiderando o efeito da angulação. Já pelo ábaco da direita, percebe-se que para pequenas relações H/d e para ângulos pequenos (menores que 90°) o fator de concentração para o entalhe angulado é praticamente idêntico ao com entalhe em **U**. Já que o ângulo do entalhe escolhido para o corpo de prova é de 60°, o fator de concentração de tensões estimado para o corpo de prova entalhado é de **2,4**.

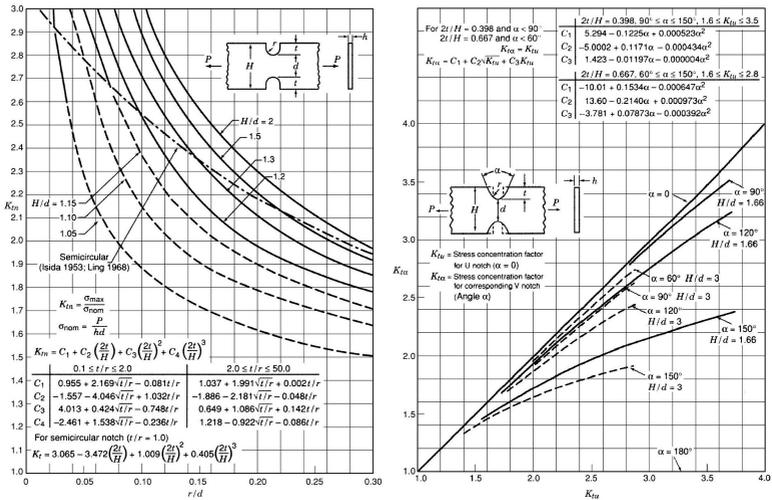


Figura 71 – Ábacos para cálculos do fator de concentração de tensões para placa com entalhes em **U** e correção para entalhe angulado (PILKEY, 1997).

A análise por elementos finitos corrobora este valor de concentração de tensões comparando o corpos de prova sem entalhe (figuras 72 e 73).

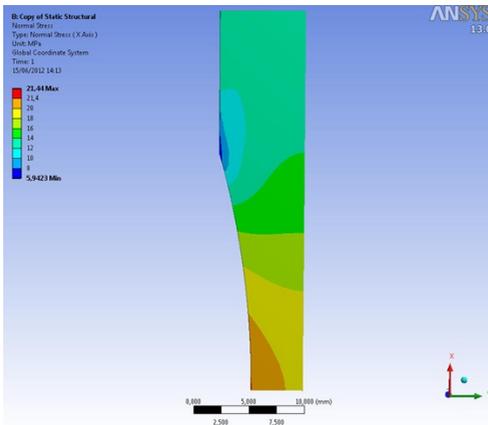


Figura 72 – Tensão normal ao eixo x (longitudinal) para corpo de prova sem entalhe sob um carregamento prescrito.

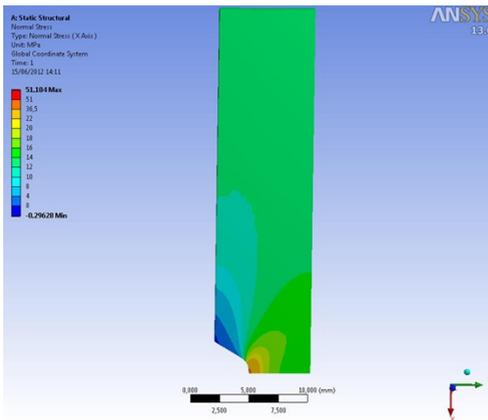


Figura 73 – Tensão normal ao eixo x (longitudinal) para corpo de prova com entalhe sob o mesmo carregamento prescrito utilizado da figura anterior.

**APÊNDICE C - Pressão de recalque para as diferentes  
condições de processamento**



Nas tabelas 15, 16 e 17 estão dispostos os valores de pressão de recalque (específica) para as diferentes condições de processamento do PS, PC e PLA respectivamente respeitando a proporção de 60% do maior valor de pressão de injeção encontrada após os ajuste do ponto de comutação.

Tabela 15 – Pressão de recalque para o processamento do PS

$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\dot{V}_{inj}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$P_{rec}$ ( $\text{Bar}$ )
220	10	240
220	25	315
220	40	420
240	10	210
240	25	290
240	40	360
260	10	190
260	25	280
260	40	320

Tabela 16 – Pressão de recalque para o processamento do PC

$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\dot{V}_{inj}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$P_{rec}$ ( $\text{Bar}$ )
280	10	600
280	25	900
280	40	1000
300	10	516
300	25	696
300	40	870
320	10	390
320	25	540
320	40	623

Tabela 17 – Pressão de recalque para o processamento do PLA

$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\dot{V}_{inj}$ ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )	$P_{rec}$ ( $\text{Bar}$ )
Baixa	Média	1000
Alta	Média	700



**APÊNDICE D - Análise da estabilidade da massa das peças  
injetadas**



As figuras a seguir mostram a massa das peças após a remoção do canal de alimentação, medida em uma balança com resolução de 0,0005g. A média e os limites de média  $\pm$  dois desvios padrão também são indicados nos gráficos pelas linhas horizontais. As peças com massa fora desses limites foram descartadas.

Percebe-se que o processo mostrou-se bastante estável, com desvios padrão da ordem de 0,002g, apenas 0,1% da massa das peças.

## D.1 POLIESTIRENO

### Poliestireno - Temperatura do fundido: 220 °C

$\dot{V}_{inj}$   
( $cm^3/s$ )

Sem Entalhe

Com entalhe

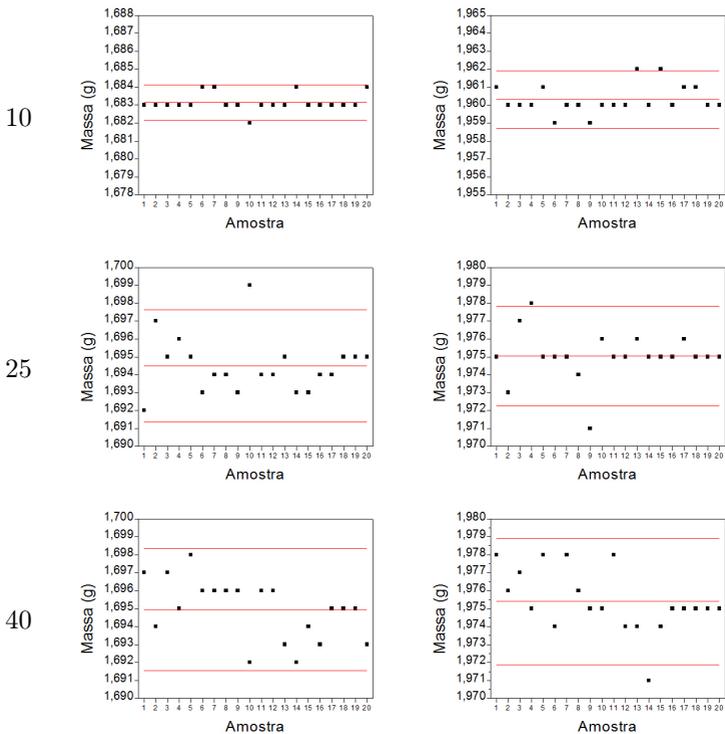


Figura 74 – Massa das peças injetadas em PS com temperatura do fundido de 220 °C.

## Poliestireno - Temperatura do fundido: 240 °C

$$\dot{V}_{inj}$$

( $cm^3/s$ )

Sem Entalhe

Com Entalhe

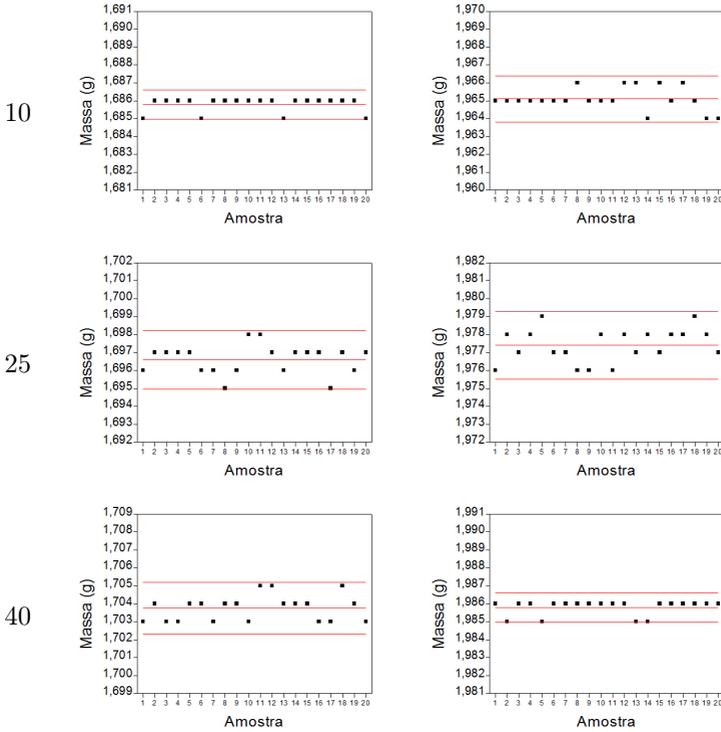


Figura 75 – Massa das peças injetadas em PS com temperatura do fundido de 240 °C.

## Poliestireno - Temperatura do fundido: 260 °C

$$\dot{V}_{inj} \text{ (cm}^3/\text{s)}$$

Sem Entalhe

Com Entalhe

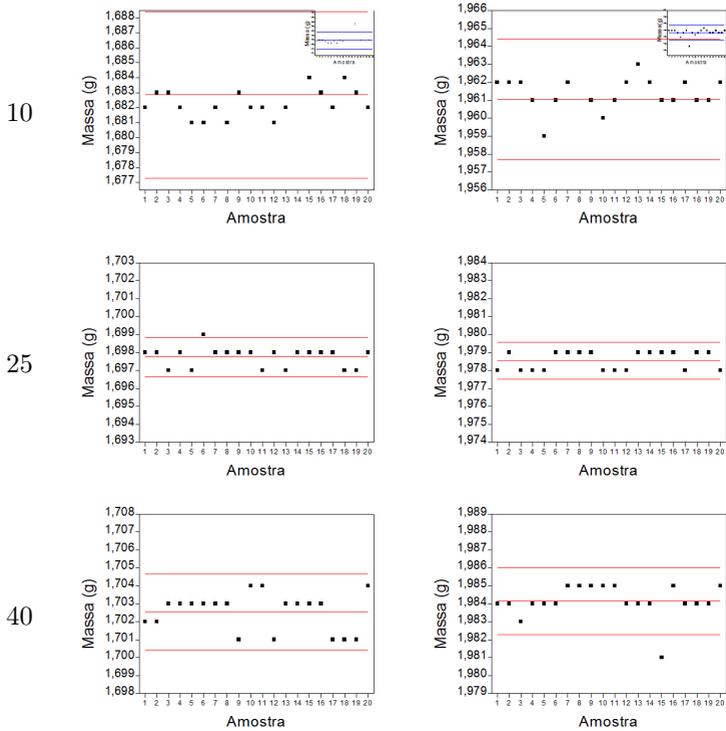


Figura 76 – Massa das peças injetadas em PS com temperatura do fundido de 260 °C.

## D.2 POLICARBONATO

## Policarbonato - Temperatura do fundido: 280 °C

$$\dot{V}_{inj}$$

( $cm^3/s$ )

Sem Entalhe

Com entalhe

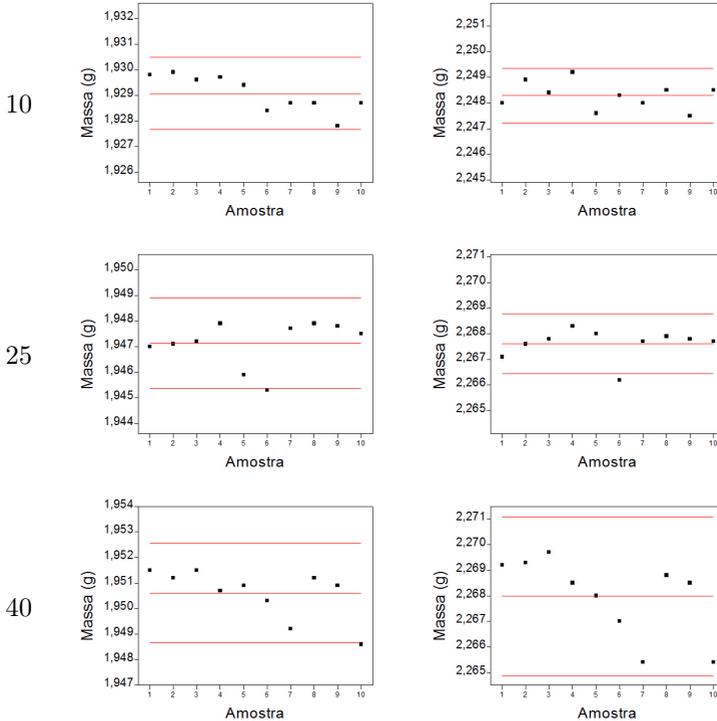


Figura 77 – Massa das peças injetadas em PC com temperatura do fundido de 280 °C.

## Policarbonato - Temperatura do fundido: 300 °C

$$\dot{V}_{inj}$$

( $cm^3/s$ )

### Sem Entalhe

### Com Entalhe

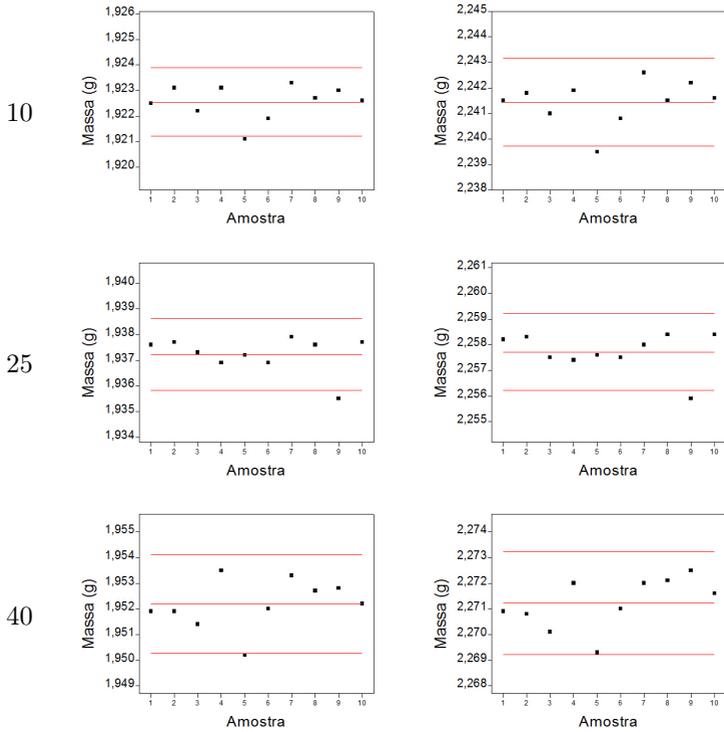


Figura 78 – Massa das peças injetadas em PC com temperatura do fundido de 300 °C.

## Policarbonato - Temperatura do fundido: 320 °C

$\dot{V}_{inj}$   
( $cm^3/s$ )

Sem Entalhe

Com Entalhe

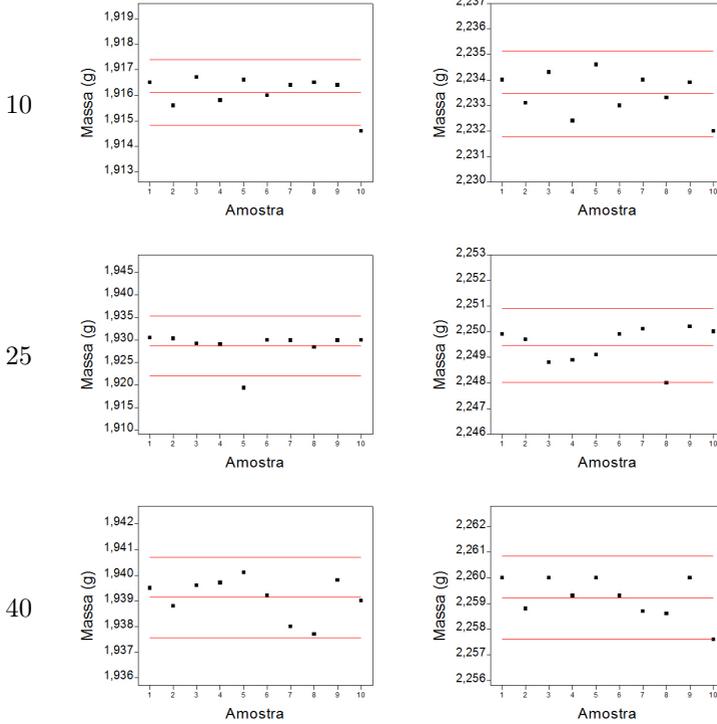


Figura 79 – Massa das peças injetadas em PC com temperatura do fundido de 320 °C.

## D.3 POLI(ÁCIDO LÁTICO)

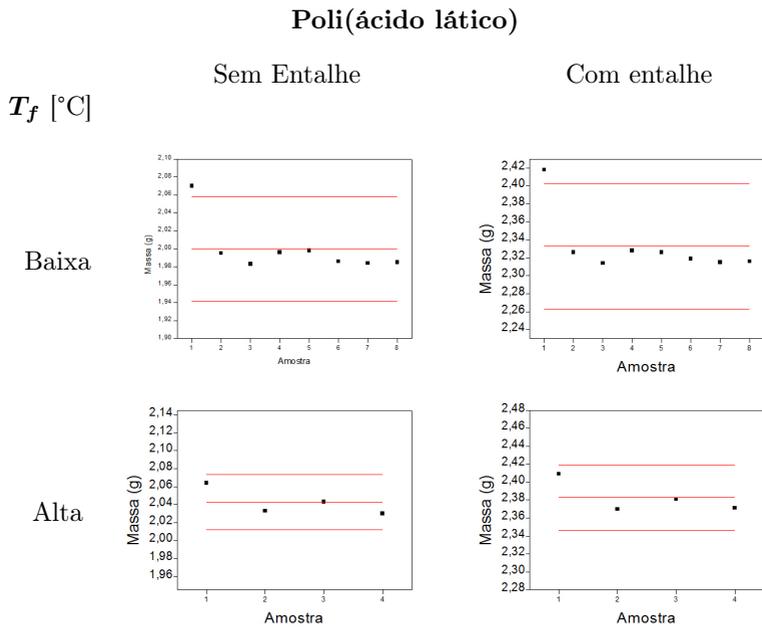


Figura 80 – Massa das peças injetadas em PLA.



**APÊNDICE E - Parâmetros de resposta obtidos dos ensaios  
de resistência à tração**



Tabela 18 – Respostas: PS sem entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$E$	$CE$	$desloc$ @ $F_{rup}$	$F_{rup}$
[°C]	[cm <sup>3</sup> /s]	[N/mm]	[N/mm]	[mm]	[N]
220	10	1315,79	622,59	0,90	703,14
220	10	1272,83	620,47	0,97	736,65
220	10	1281,93	604,71	0,93	683,54
220	25	1329,77	599,63	0,96	714,53
220	25	1275,24	597,92	0,88	625,74
220	25	1343,66	611,87	0,73	627,92
220	40	1283,09	616,98	0,89	676,00
220	40	1294,31	608,05	1,02	723,25
220	40	1206,89	589,51	1,02	726,93
240	10	1086,31	585,28	1,08	680,02
240	10	1310,81	632,81	0,69	565,43
240	10	1296,64	625,04	0,74	574,31
240	25	1287,86	597,22	0,84	611,33
240	25	1171,27	624,38	0,90	631,27
240	25	1270,45	608,69	0,82	615,35
240	40	1397,40	625,32	0,62	564,59
240	40	1269,50	646,03	0,85	661,43
240	40	849,01	615,10	1,12	696,27
260	10	1255,65	622,10	0,65	506,96
260	10	1286,37	638,02	0,61	508,97
260	10	1231,83	614,16	0,78	594,08
260	25	1298,74	653,64	0,75	604,63
260	25	1283,52	650,41	0,70	571,63
260	25	1279,27	673,81	0,74	592,57
260	40	1321,64	631,71	0,70	569,28
260	40	1292,74	652,03	0,73	588,21
260	40	1260,78	620,49	0,84	620,21

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{rup}$  - Força de ruptura

$desloc@F_{rup}$  - Deslocamento na Força de ruptura

$E$  - Coeficiente de rigidez

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação

Tabela 19 – Respostas: PS com entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$E$	$CE$	$desloc$ @ $F_{rup}$	$F_{rup}$
[°C]	[ $cm^3/s$ ]	[N/mm]	[N/mm]	[mm]	[N]
220	10	1466,17	839,35	0,40	410,29
220	10	1315,52	762,69	0,42	379,97
220	10	1450,81	874,53	0,39	405,94
220	25	1487,82	811,52	0,41	413,47
220	25	1371,42	724,48	0,36	326,19
220	25	1396,89	793,72	0,44	426,38
220	40	1229,29	645,24	0,57	434,25
220	40	1327,23	666,78	0,52	425,87
220	40	1427,91	733,92	0,41	381,48
240	10	1308,66	794,28	0,31	296,03
240	10	1480,84	966,17	0,28	326,19
240	10	1480,48	996,98	0,24	289,16
240	25	1515,01	928,53	0,32	359,53
240	25	1493,96	932,27	0,24	294,53
240	25	1484,52	971,92	0,19	240,75
240	40	1470,33	848,55	0,27	321,67
240	40	1521,17	871,33	0,31	361,54
240	40	1526,20	1015,69	0,32	382,48
260	10	1447,80	854,05	0,19	225,17
260	10	1435,68	802,07	0,30	313,79
260	10	1405,92	836,76	0,31	331,72
260	25	1461,22	841,33	0,32	334,40
260	25	1452,60	861,30	0,31	340,43
260	25	1526,71	1137,12	0,23	313,62
260	40	1477,51	933,22	0,29	325,69
260	40	1437,73	856,97	0,46	466,58
260	40	1214,62	715,79	0,46	376,78

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{rup}$  - Força de ruptura

$desloc@F_{rup}$  - Deslocamento na Força de ruptura

$E$  - Coeficiente de rigidez

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação

Tabela 20 – PC sem entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$F_{esc}$	$desloc$ @ $F_{esc}$	$E$	$F_{rup}$	$desloc$ @ $F_{rup}$	$CE$
[°C]	$[\frac{cm^3}{s}]$	[N]	[mm]	$[\frac{N}{mm}]$	[N]	[mm]	$[\frac{N}{mm}]$
280	10	1123,20	2,77	665,40	1147,10	24,18	14,09
280	10	1100,70	2,99	624,17	1139,70	24,81	14,30
280	25	1119,10	2,53	751,11	1116,30	22,85	13,66
280	25	1092,70	2,52	730,16	1101,50	22,93	14,17
280	25	1131,70	2,77	687,48	1133,40	23,17	13,80
280	40	1106,40	2,54	723,72	1092,80	21,76	13,55
280	40	1115,30	2,53	765,60	1108,10	21,97	13,73
280	40	1113,30	2,33	816,03	1105,20	22,23	13,64
300	10	1089,30	2,40	749,81	1114,90	24,44	13,97
300	10	1106,70	2,46	758,80	1120,30	24,27	13,61
300	10	1076,40	2,47	731,48	1100,20	24,60	13,83
300	25	1048,80	2,40	710,27	1045,70	22,25	13,86
300	25	1040,60	2,33	716,20	1042,40	23,05	13,83
300	25	1060,20	2,56	668,28	1065,20	23,41	13,73
300	40	1115,80	3,00	538,84	1107,20	23,68	12,91
300	40	1114,80	2,91	638,42	1075,10	21,55	12,41
300	40	1097,00	2,79	615,57	1083,90	23,30	12,89
320	10	1073,70	2,69	619,97	1095,50	24,97	13,43
320	10	1088,80	2,91	553,55	1101,20	25,39	12,81
320	10	1063,80	2,63	613,38	1076,60	25,22	12,83
320	25	1079,80	2,78	562,91	1076,90	23,71	13,00
320	25	1083,10	2,67	635,08	1081,40	23,35	13,64
320	25	1135,20	3,13	533,43	1129,30	23,47	13,17
320	40	1094,30	2,79	624,44	1086,60	22,94	13,29
320	40	1124,00	2,87	618,70	1113,60	22,74	13,21
320	40	1122,30	2,83	635,15	1110,60	23,03	13,17

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{esc}$  - Força de escoamento

$desloc@F_{esc}$  - Deslocamento na Força de escoamento

$E$  - Coeficiente de rigidez

$F_{rup}$  - Força de ruptura

$desloc@F_{rup}$  - Deslocamento de ruptura

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação

Tabela 21 – Respostas: PC com entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$F_{esc}$	$desloc$ $@F_{esc}$	$E$	$F_{rup}$	$desloc$ $@F_{rup}$	$CE$
[°C]	$[\frac{cm^3}{s}]$	[N]	[mm]	$[\frac{N}{mm}]$	[N]	[mm]	$[\frac{N}{mm}]$
6280	10	1195.20	2.81	578.51	1111.60	5.89	33.69
280	10	1157.70	2.41	718.96	1072.20	5.48	37.14
280	10	1138.60	2.24	758.62	1059.30	5.33	38.20
280	25	1134.70	1.95	871.18	1007.60	3.99	31.46
280	25	1189.80	2.08	873.12	1063.00	4.07	33.25
280	25	1124.50	2.08	772.54	995.82	4.09	31.87
280	40	1141.90	2.07	812.40	1087.60	5.96	38.74
280	40	1159.30	1.97	904.64	1014.10	3.47	28.11
280	40	1176.80	1.97	919.49	1030.50	3.51	25.08
300	10	1141.90	2.07	812.50	1087.60	5.96	38.74
300	10	1123.30	1.95	849.68	1074.70	5.83	40.54
300	10	1146.90	2.08	820.60	1099.70	6.04	39.82
300	25	1124.50	2.20	695.14	1012.20	4.70	33.91
300	25	1170.40	2.44	624.69	1058.60	4.86	33.35
300	25	1109.40	2.10	763.14	988.62	4.30	33.31
300	40	1162.90	2.37	710.01	1027.30	4.29	28.89
300	40	1161.70	2.32	718.58	1030.00	4.38	29.61
300	40	1142.60	2.25	693.31	1006.20	4.16	29.30
320	10	1097.20	2.34	627.87	1051.60	6.53	36.81
320	10	1127.80	2.43	619.15	1131.70	7.79	38.36
320	10	1131.00	2.21	724.08	1131.00	7.46	39.18
320	25	1134.20	2.31	680.57	1044.70	5.36	36.45
320	25	1146.60	2.40	665.07	1058.30	5.39	35.89
320	25	1080.10	2.05	745.09	993.48	5.14	38.06
320	40	1142.90	2.26	719.00	1039.40	4.91	34.43
320	40	1130.50	2.20	743.63	1018.80	4.66	34.03
320	40	1140.60	2.25	710.26	1025.80	4.71	33.16

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{esc}$  - Força de escoamento

$desloc@F_{esc}$  - Deslocamento na Força de escoamento

$E$  - Coeficiente de rigidez

$F_{rup}$  - Força de ruptura

$desloc@F_{rup}$  - Deslocamento de ruptura

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação

Tabela 22 – Respostas: PLA Sem entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$E$	$CE$	$desloc$ @ $F_{esc}$	$F_{esc}$
[°C]	[cm <sup>3</sup> /s]	[N/mm]	[N/mm]	[N]	[mm]
205	25	1256,6	647,6	1,760	1173,0
205	25	1266,5	646,1	1,846	1178,0
205	25	1197,1	673,4	1,881	1157,0
235	25	1253,6	659,3	1,586	1014,8
235	25	1273,7	674,2	1,445	1053,9
235	25	1226,2	661,5	1,554	1026,5

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{esc}$  - Força de escoamento

$desloc@F_{esc}$  - Deslocamento na força de escoamento

$E$  - Coeficiente de rigidez

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação

Tabela 23 – Respostas: PLA Com entalhe

$T_f$	$\dot{V}_{inj}$	$E$	$CE$	$desloc$ @ $F_{esc}$	$F_{esc}$
[°C]	[cm <sup>3</sup> /s]	[N/mm]	[N/mm]	[mm]	[N]
205	25	1468,3	690,2	1,531	1122,9
205	25	1515,3	691,5	1,494	1134,4
205	25	1382,2	674,9	1,682	1116,0
235	25	1417,2	682,6	1,451	1043,2
235	25	1453,6	679,1	1,475	1078,1
235	25	1428,9	672,9	1,443	1044,6

$T_f$  - Temperatura do fundido

$\dot{V}_{inj}$  - Vazão de injeção

$F_{esc}$  - Força de escoamento

$desloc@F_{esc}$  - Deslocamento na força de escoamento

$E$  - Coeficiente de rigidez

$CE$  - Coeficiente de endurecimento por deformação