



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

FACULDADE
DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA

Manuel João da
Encarnação
Maurício

**Propriedades mecânicas de
compósitos de base polimérica,
reforçados com biopolímeros, para
regeneração de tendões**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica e apresentada
ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade

Professor Doutor Amílcar Lopes Ramalho

Coimbra, 2018

Este trabalho foi desenvolvido

FCT

Fundação
para a Ciência
e a Tecnologia

**COMPETE
2020**

 **PORTUGAL
2020**



UNIÃO EUROPEIA

Fundo Europeu
de Desenvolvimento Regional

*“It's about how hard you can get hit and keep moving forward; how much you
can take and keep moving forward”*

[Sylvester Stallone, em Rocky Balboa, 2006.]

Á pessoa que chegou tarde,
mas em boa hora,
que deu o “empurrão” que faltava
e me fez continuar a seguir em frente.

Agradecimentos

[O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.]

Às pessoas de longa data que fazem parte deste caminho

Resumo

Os materiais poliméricos são uma das classes de materiais mais utilizados como biomateriais. As propriedades que tornam os polímeros tão apelativos são, entre outras, a sua citocompatibilidade devido à sua interface mais favorável com células, quando comparados com os materiais metálicos, e que resultam, de um modo geral, num conjunto de propriedades que se adequam para a aplicação no ser humano.

Atualmente, tem-se verificado uma crescente preocupação na utilização de materiais 100% renováveis e provenientes de fontes inesgotáveis. Os biopolímeros, de entre os quais se destacam os produzidos por microrganismo apresentam-se, neste contexto, como uma fonte inesgotável deste tipo de materiais. Acresce o fato de serem, na maior parte dos casos, quimicamente puros. Este é o caso da celulose bacteriana (CB) que tem vindo a ser apresentada como uma solução na substituição da celulose vegetal que não é pura do ponto de vista químico. Também as propriedades mecânicas destes biopolímeros, tais como a celulose, são genericamente adequadas à sua utilização como reforços na produção de compósitos.

Neste trabalho foi estudada a possibilidade de utilizar o biopolímero produzido por *Phyllobacterium myrsinacearu* como reforço na produção, por impressão 3D de compósitos de matriz policaprolactona (PCL). Os compósitos PCL/CB foram produzidos por modificação *ex situ* e impressos tridimensionalmente por processo aditivo (3D).

O foco principal do presente estudo foi o de avaliar a influência da presença e do teor de CB nas propriedades mecânicas da PCL, e dos compósitos obtidos, de modo a aferir a capacidade de os materiais desenvolvidos poderem ser utilizados como substitutos/reparador de tendão.

Palavras-chave: Biopolímero, tendão, impressão 3D, poli(ϵ -caprolactona), nanocompósitos

Abstract

Polymeric materials are one of the most commonly biomaterials. The properties that make polymers so appealing are, among others, their cytocompatibility due to their more cell-friendly interface, when compared for example with metallic materials, and which generally result in a set of properties that are suitable for application in humans.

Moreover, recently there has been growing concern over the use of 100% renewable materials from inexhaustible sources. Biopolymers, such as those produced by microorganisms, are, in this context, an inexhaustible source of this type of material. In addition, they are, in most cases, chemically pure. This is the case of bacterial cellulose (CB) that has been presented as a solution in replacing vegetable cellulose that is not pure, from the chemical point of view. Also the mechanical properties of these biopolymers, such as cellulose, are generally suitable for their use as reinforcements in the production of composites.

In this work the possibility of using the biopolymer produced by *Phyllobacterium myrsinacearu* as reinforcement in the production by 3D printing of polycaprolactone matrix (PCL) composites was studied. The PCL / CB composites were produced by *ex situ* modification and processed by additive 3D printing.

The main focus of the present study was to evaluate the influence of the presence and content of CB on the mechanical properties of PCL and the composites obtained, in order to ascertain the ability of the developed materials to be used as substitutes or repairers for tendons.

Keywords Biopolymer, tendon, 3D printing, poly(ϵ -caprolactone), nanocomposites.

Índice

Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vii
Simbologia e Siglas	viii
Simbologia.....	viii
Siglas	ix
Introdução.....	1
1. Tendão vs Polímero	1
1.1 Tendão Humano	1
1.2 Polímeros utilizados para substituição do tendão	4
2. Métodos e Procedimentos.....	8
2.1. Métodos Experimentais	8
2.1.1. Conformação dos compósitos.....	8
2.1.2. Preparação	9
2.1.3. Ensaio de Tração	10
2.1.4. Ensaio de Relaxação	12
2.1.5. Técnica de Excitação por Impulso.....	13
2.2. Procedimentos de Tratamento de Resultados	14
2.2.1. Ensaio de Tração	14
2.2.2. Ensaio de Relaxação	17
2.2.3. Técnica de Excitação por Impulso.....	19
3. Resultados e Discussão.....	23
3.1. Resultados Preliminares.....	23
3.2. Resultados	24
3.2.1. Ensaio de Tração	24
3.2.2. Ensaio de Relaxação	27
3.2.3. Técnica de Excitação por Impulso.....	31
Conclusões.....	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
APÊNDICE A – Fotos ensaio de tração	38
APÊNDICE B-Dimensões e massa	43
APÊNDICE C- Resultados do ensaios de tração.....	45
APÊNDICE D- Resultados do ensaios de relaxação.....	47
APÊNDICE E- Resultados do ensaios de excitação por impulso	48

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura1.1:Ângulos de flexão do joelho. Adaptado de [7].	1
Figura1.2:Propriedades mecânicas do tendão <i>in vivo</i> [8].	2
Figura1.3:Curvas de relaxamento de tração de músculo-tendão, com 12 repetições a 78.4N	3
Figura1.4:Modelo de Maxwell.	3
Figura2.1: Marcação e designação dos provetes após impressão 3D.	8
Figura2.2:Dimensões nominais dos provetes.	10
Figura2.3: A) Provete fixo nas amarras B) Perspetiva em corte do plano médio, com dimensões em mm.	11
Figura2.4: A) Meio provete na base das amarras; B) Perspetiva em corte do plano médio, com dimensões em mm.	12
Figura2.5: Montagem para o teste por Impulso (da direita para a esquerda, suporte do provete, osciloscópio e o computador com software).	14
Figura2.6: Início e fim de um ensaio de tração.	15
Figura2.7:Gráficos Tensão <i>versus</i> Tempo de relaxação (provete 1.H).	17
Figura2.8:Modelo linear de viscoelasticidade de Maxwell-Wiechert.	19
Figura 2.9: Provete colado à resistência que por sua vez está soldada aos fios condutores.	20
Figura3.1: Aplicação da força nos filamentos de PLC (A) direção longitudinal (L);(B) direção transversal (T) [17].	23
Figura3.2: Curva tensão <i>versus</i> deformação dos provetes modelo de cada série.	25
Figura3.3: Zona de regime elástico analisada para o módulo de Young.	26
Figura3.4: Comparação da curva dos resultados experimentais e a curva obtida por regressão exponencial múltipla.	28
Figura3.5 Tensão normalizada de cada série, em função do tempo, da 1ª secção da curva.	29
Figura3.6 Tensão normalizada de cada série, em função do tempo, da 2ª secção da curva.	30
Figura3.5:Gráfico de IET com diferença de potencial (mV) em função do tempo(nS) para 1 provete de cada série com a frequência de medição	32
Figura 3.8: Curvas analisadas da IET para o provete 1.J.	33
Figura 3.9: Curvas do ensaio IET para a série 1,2 e 3.	34
Figura A.1.: Provete 1.G após tração.	38
Figura A.2.: Provete 1.K após tração.	38

Figura A.3.: Provete 1.K após tração.	39
Figura A. 4: Provete 1.L após tração.	39
Figura A. 5: Provete 2.B após tração.	39
Figura A. 6: Provete 2.C após tração.	40
Figura A. 7: Provete 2.F após tração.	40
Figura A. 8: Provete 2.H após tração.	40
Figura A. 9: Provete 3.H após tração.	41
Figura A. 10: Provete 3.I após tração.	41
Figura A. 11: Provete 3.J após tração.	41
Figura A. 12: Provete 3.K após tração.	42
FiguraC.1: Tensão <i>versus</i> -Deformação da série 1.	45
FiguraC.2: Tensão- <i>versus</i> Deformação da série 2.	45
FiguraC.3: Tensão <i>versus</i> -Deformação da série 3.	46
FiguraE.1: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 1.	48
FiguraE.2: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 2.	48
FiguraE.3: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 2.	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Polímeros usados na substituição/reparação do tendão.....	5
Tabela 1.2: Propriedades da Tabela 1.1 versus tendão humano.....	6
Tabela 2.1: Coeficiente de Correlação de cada provete em relação à média da série correspondente.....	16
Tabela 2.2: Erro quadrático para a medição mais favorável de cada provete.	22
Tabela 3.1.: Propriedades mecânicas dos provetes sujeitos ao ensaio de tração uniaxial[17].	24
Tabela 3.2. Média e desvio padrão de cada série (4 provetes por série).	26
Tabela 3.3. Incógnitas do modelo Maxwell-Wiechert da 1ª secção de relaxação.....	28
Tabela 3.4. Incógnitas do modelo Maxwell-Wiechert da 2ª secção de relaxação.....	29
Tabela 3.5. Valores da zona elástica.....	31
Tabela 3.6. Valores do erro <i>standart</i> para cada incógnita do modelo de regressão exponencial múltipla.	31
Tabela 3.4. Valores das incógnitas da equação de amortecimento sinusoidal.	33
Tabela B.1: Medições de massa Série 1, 2 e 3.	43
Tabela B.2: Média, desvio-padrão e coeficiente de variação da massa de cada provete, cada proвете foi pesado 7 vezes.....	44

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

σ - tensão

σ_{rot} - tensão de rotura

$\sigma_{m\acute{a}x}$ - tensão máxima

σ_{ced} - tensão de cedência, transição da zona elástica para plástica

σ_0 - tensão limite de relaxação

ε -deformação

ε_0 - deformação no ponto de transição

δ - tempo de relaxação

η - viscoelasticidade

ξ - fator de amortecimento do modelo Maxwell-Wiechert

ω_n - frequência angular natural (rad/s)

ω_a a frequência angular (rad/s)

E- módulo de Elasticidade ou módulo de Young

E_0 - módulo de Young no ponto de transição

F-carga aplicada

F_{rot} -força de rotura

F_{ced} -força de cedência, transição da zona elástica para plástica

f_n -frequência natural (Hz)

l-comprimento (mm)

Δl_{max} -variação máxima do comprimento (mm)

k-rigidez

R^2 - erro quadrático de uma série de resultados

Q^{-1} - fator de amortecimento

ΔV - diferença de potencial (mV)

X -número da série relativa à percentagem CB na matriz (0%, 0,2% ou 0,5%)

Y -letra identificativa do provete dentro de cada série X

Z_a - amplitude da diferença de potencial no instante inicial, $t=0$

Siglas

CB- celulose bacteriana (*Phyllobacterium myrsinacearu*)

PLC- polímero sintético poli(ϵ -caprolactona)

DP-desvio padrão

CV- coeficiente de variação em percentagem

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

IET-Técnica de excitação por impulso

CEMMPRE-Centro de Engenharia Mecânica Materiais e Processos

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a integridade física do ser humano tem levado a ciência em busca de formas de reparar o corpo humano, de forma a prolongar a qualidade de vida do indivíduo.

Sendo a reabilitação um processo demorado, muitas das vezes ineficaz e impossível de concretizar [1][2], tem-se verificado uma crescente investigação de materiais com capacidades específicas, de modo a auxiliar, reparar ou substituir órgãos humanos. Neste sentido, surgiu a necessidade de encontrar materiais citocompatíveis e com características o mais semelhante possível ao órgão humano que vão substituir.

No que toca ao órgão de locomoção, o material de substituição tem de ter em grande atenção as propriedades mecânicas. As características não podem ser mecanicamente superiores ao órgão de substituição, pois isso levaria ao sobrecarregamento de outros componentes humanos, o que causaria outro tipo de problemas.

A zona com maior força do corpo humano são os membros inferiores, as pernas, devido à maior carga exercida pelos músculos. São também membros sujeitos a elevado ciclos, pois caminhar é um ato que a maioria dos indivíduos executa com regularidade.

O tendão é um órgão de grande importância, senão o mais importante, no equilíbrio estático e dinâmico do corpo, garantindo a transmissão de esforços entre duas interfaces - ossos e músculos. O tendão é constituído por fibras de colagénio entrelaçadas. Os ligamentos do tendão encontram-se orientados longitudinalmente à carga aplicada pelos músculos e partes móveis do indivíduo, em condições usuais de funcionamento, portanto os esforços mais relevantes no tendão são os esforços de tração.

As vantagens de compósitos poliméricos têm sido evidenciadas pela literatura, devido às suas características e propriedades maleáveis, para além de outros fatores como a sua abundância e o seu baixo custo económico [3][4], constituindo um potencial material para a substituição do tendão humano.

A escolha de um biopolímero deve-se a dois motivos, à sua citocompatibilidade e à sua proveniência de fontes 100% renováveis, como é o caso da celulose bacteriana (CB) [1][5].

No presente estudo pretende-se verificar a influência da celulose no polímero base de modo a estudar as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos e observar se são superiores às do polímero base e, concomitantemente, avaliar se os compósitos produzidos podem ser utilizados como reparadores ou substitutos dos tendões humanos.

A presente dissertação encontra-se dividida em três capítulos onde, no primeiro, será efetuada uma breve revisão do estado da arte no que concerne os biomateriais normalmente utilizados como substitutos de tendão humano, e onde especial ênfase será o das suas propriedades mecânicas.

No segundo capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais para o processamento dos compósitos bem como as técnicas utilizadas na sua caracterização bem como na do polímero base.

No último capítulo serão apresentados e discutidos os resultados decorrentes do trabalho experimental efetuado.

Em seguida as principais conclusões e sugestões para trabalho futuro serão apresentados antes da listagem das referências bibliográficas utilizadas.

1. TENDÃO VS POLÍMERO

Um biomaterial pode, genericamente, ser definido como um material destinado a interagir com sistemas biológicos de modo a avaliar, tratar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo [6]. Um biopolímero é um biomaterial polimérico cuja origem é biológica, como é o caso da celulose bacteriana (CB) por oposição aos polímeros obtidos por síntese química convencional, normalmente designados por polímeros sintéticos, como é o caso da poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Neste capítulo serão apresentadas as principais propriedades dos tendões humanos, bem como dos polímeros usualmente utilizados como seus substitutos quando, por lesão ou deformação, o material biológico deixa de cumprir a sua função.

1.1 Tendão Humano

O tendão humano é constituído por fibras de colagénio entrelaçadas. Sendo que o colagénio é uma proteína, o tendão não é mais do que um tecido constituído por biopolímero. O tendão caracteriza-se por uma capacidade regenerativa baixa, necessitando de muito tempo para regenerar; os tendões mais solicitados são os tendões do joelho. A junta do joelho executa movimentos de rotação entre 0° e 150° , em casos extremos de flexibilidade, sendo que este tipo de rotação sujeita os ligamentos a esforços de tração.

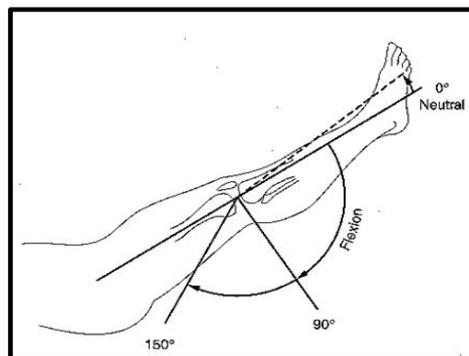


Figura1.1: Ângulos de flexão do joelho. Adaptado de [7].

As forças de tração exercidas no tendão, em função da atividade são as seguintes, 96 N a caminhar numa superfície plana, 72N a subir escadas, 93N a descer escadas, 67N a subir uma rampa 445N a descer uma rampa [1].

Para valores de referência do tendão foi usado o estudo “In vivo human tendon mechanical properties” de Constantinos N. Maganaris e John P. Paul Scottish [8].

Neste estudo, o tendão humano, quando solicitado de diferentes modos, teve o comportamento exemplificado na figura 1.1. O comportamento foi avaliado nas seguintes situações: (A) força em função do deslocamento; (B) tensão em função da deformação; (C) dureza em função da tensão; e (D) módulo de Young em função da tensão.

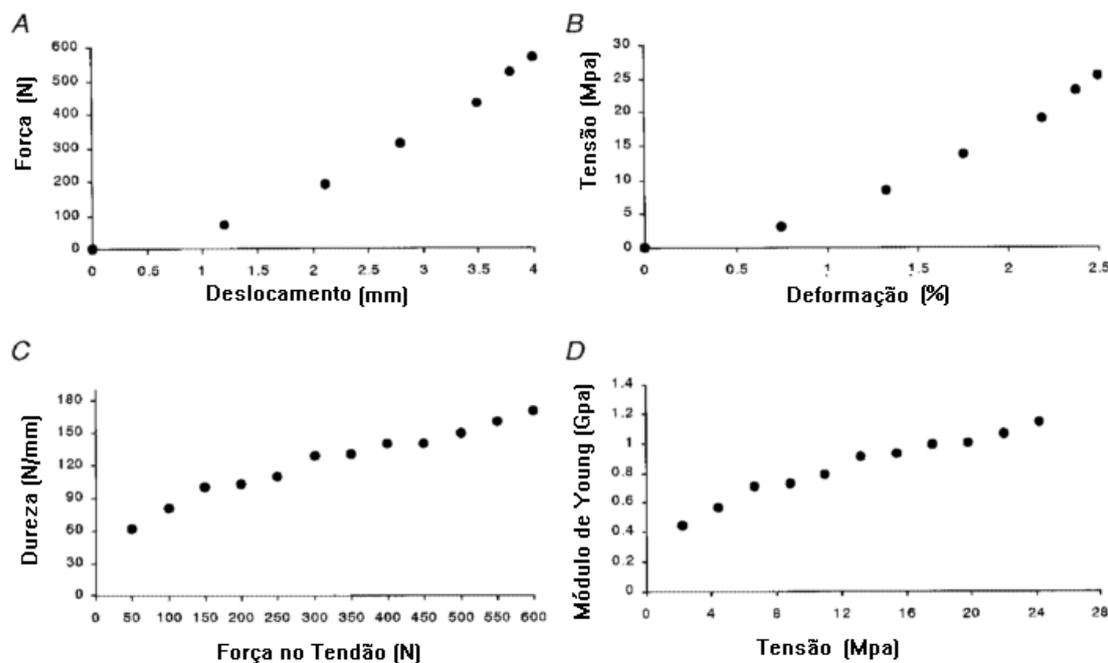


Figura1.2:Propriedades mecânicas do tendão *in vivo* [8].

A partir dos resultados do estudo verifica-se que o deslocamento máximo foi de 4,1 mm±1 mm, a área inicial do tendão analisado foi de 20,5±2 mm², a força máxima exercida no tendão foi de 530±59 N e a tensão máxima foi de 30 MPa, aproximadamente.

O tendão do joelho está também sujeito a esforços de acelerações extremas e a atividades de maior intensidade. Como tal, é necessário conhecer as propriedades visco-elásticas do tendão. O estudo das propriedades do tendão em seres humanos nem sempre é

fácil ou deontologicamente permitido, pelo que são utilizados modelos animais devido à semelhança química entre o tendão humano e animal [9].

De acordo com o estudo das propriedades visco-elásticas de um conjunto músculo-tendão de um coelho(...) [10]

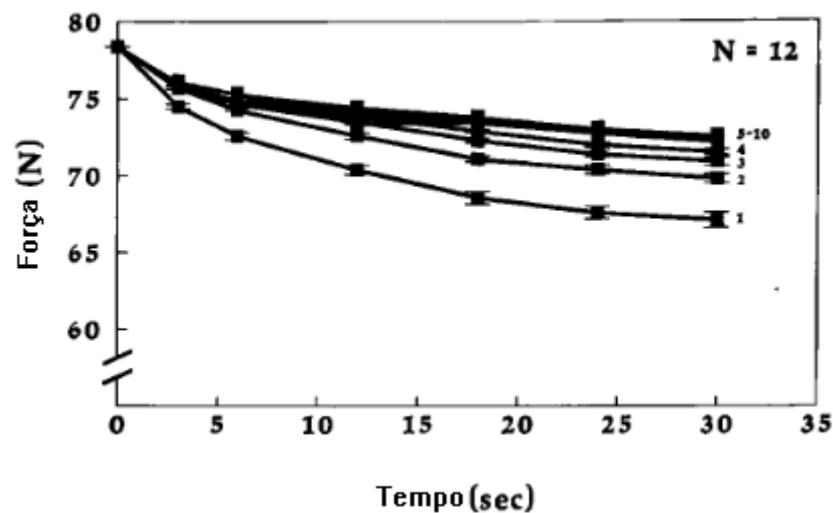


Figura1.3:Curvas de relaxamento de tração de músculo-tendão, com 12 repetições a 78.4N

(N-número de ensaios)[10].

O modelo utilizado para caracterizar o comportamento viscoelástico do tendão, foi o modelo de Maxwell, sendo constituído por uma mola em paralelo com uma ligação em série de uma mola e amortecedor (Figura1.4).

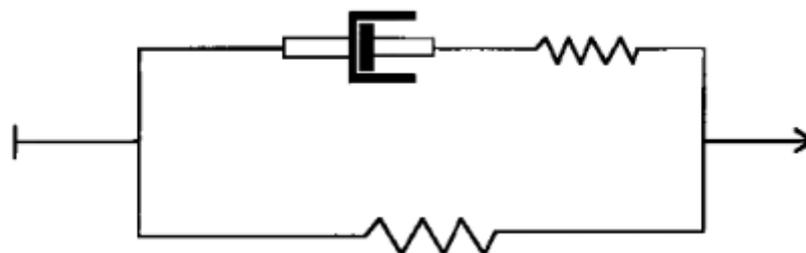


Figura1.4:Modelo de Maxwell.

Um fator importante na locomoção do individuo é o ciclo de histerese, pois o tendão tem de ter a capacidade de absorver parte da energia de locomoção, caso contrário outros componentes adjacentes serão sobrecarregados e isso representa problemas de saúde.

1.2 Polímeros utilizados para substituição do tendão

As principais características que tornam os polímeros vantajosos em aplicações biomédicas são as suas variadas formas físicas, e a sua excelente versatilidade de fabrico- nomeadamente a excelente facilidade para a impressão 3D. Esta classe de materiais é a que apresenta propriedades mecânicas similares às do tendão nativo, que, como anteriormente referido, é também um polímero. Por este motivo, não é de estranhar que existam uma variedade de polímeros com aplicação na área biomédica, dos quais se podem salientar, entre muitos outros: poli (L-ácido lático-co- ácido glicólico) (PLGA), polietileno (PE), poliuretano (PU), politetrafluoroetileno expandido (e-PTFE), poliacetal (PA), poli(metil meta-acrilato) (PMMA), poli (etileno tereftalato) (PET), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (HEMA), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), borrachas de silicone (SR), polisulfona (PSf), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli (L-ácido lático) (PLLA), e poli (L-ácido glicólico) (PLGA) [3].

No que diz respeito aos polímeros já estudados como possíveis substitutos do tendão humano, está apresentada na Tabela 1.1 uma breve sinopse dos mesmos, bem como das propriedades mecânicas avaliadas pelos autores desses estudos.

É importante salientar que a pesquisa a nível dos tendões em modelos animais é também útil na investigação para comparação de resultados do tendão humano [9].

Tabela 1.1: Polímeros usados na substituição/reparação do tendão.

Polímero	Métodos de processamento	Propriedades	Ref.
HEMA	O polímero foi cortado em filamentos e entrelaçado. De seguida foi revestido com uma solução de PHEMA/PCL (90/10), 0,5%wt EDMA, e 0,1% AIBN.	$\sigma_{ced}= 15\text{MPa}$ $\sigma_{rot} =18\text{MPa}$	[11]
PET	As fibras do polímero, de 0,85 a 1,5 mm de diâmetro, foram enroladas em espiral numa máquina para o efeito.	$\sigma_{rot}=52\text{MPa}$ (ângulo das fibras=12°)	[12]
PLGA revestido com PCL	10:90 PLA:PGA, 3 fios, cada um com 20 filamentos com diâmetro de 25 μm	$F_{ced}=63,1 \pm 4,52 \text{ N}$ Rigidez zona elástica=4,3 \pm 0.91 N/mm	[13]
Nano fibras PLGA revestidas com tetrahydrofurano e N-dimetilformamida,	Nano fibras obtidas por eletrospinação ("electrospun"), fluxo de 0.1 a 0.2ml/h-1, voltagem de 10 a 15 kV. 25% de PLGA. 10:90 PLA:PGA, 3 fios, cada um com 20 filamentos com diâmetro de 25 μm .	$F_{m\acute{a}x}= 56.3 \pm 6.61 \text{ N}$ Rigidez zona elástica= 5.8 \pm 0.70 N/mm	[13]
e-PTFE (Gore-Tex™)	Tira com 30 mm de espessura e com poros com 30 μm . Comprado a W.L. Gore & Associates Inc. Flagstaff	$F_{rot}=122,5 \text{ N}$ $\Delta l_{max}=8.3 \text{ mm}$	[14]
PLAGA	Fabricado por impressão 3-D com 30 filamentos por fio e 10 por unidade de material. Diâmetro da fibra entre 15 a 25 μm .	$F_{m\acute{a}x}= 215\pm 23 \text{ N}$ $\sigma_{ced} =117\pm 12 \text{ MPa}$	[15]

As propriedades dos polímeros utilizados não são exatamente iguais às do tendão humano. Não havendo um método exato que determine se um material pode, ou não, substituir o tendão humano, é necessário fazer uma análise comparativa de valores, para perceber que valores de referência são plausíveis, para posteriormente comparar com os resultados.

Nesse sentido, foram comparados os valores de polímeros aceites como substitutos do tendão e os valores reais do tendão humano (Tabela 1.1), sendo os valores do tendão humano os de referência.

Tabela 1.2: Propriedades da Tabela 1.1 versus tendão humano.

Material	Comparação de Propriedades	Ref.
	(Valores específicos)	
Tendão Humano	$A=20,5\pm 2 \text{ mm}^2$ $E=12 \text{ GPa}$	[8]
(Valores de referência)	$\Delta l_{\text{máx}}=4,1\pm 1 \text{ mm}$ $F_{\text{máx}}=530\pm 59 \text{ N}$	
	$k= 62\pm 12 \text{ N/mm}$ $\sigma_{\text{máx}}=30 \text{ MPa}$	
HEMA	$\frac{\sigma_{\text{rotura}}}{\sigma_{\text{max tendão}}} = 0,6$	[11]
PET	$\frac{\sigma_{\text{rotura}}}{\sigma_{\text{max tendão}}} = 1,73$	[12]
PLGA revestido com PCL	$\frac{K}{K_{\text{tendão}}} = 0,07$	[13]
Nano fibras PLGA revestidas com tetrahydrofurano e N-dimetilformamida,	$\frac{F_{\text{rotura}}}{F_{\text{max tendão}}} = 0,2311$	[13]
e-PTFE (Gore-Tex™)	$\frac{F_{\text{rotura}}}{F_{\text{max tendão}}} = 0,23$ $l_{\text{max}}=2,075$	[14]
PLAGA	$\frac{F_{\text{máx}}}{F_{\text{max tendão}}} = 0,405$ $\frac{\sigma_{\text{ced}}}{\sigma_{\text{max tendão}}} = 3,9$	[15]

De acordo com as comparações efetuadas na Tabela 1.2 não foi testado até hoje nenhum polímero sintético que mimetizasse, completamente, as propriedades mecânicas do tendão humano. No entanto, deve ser referido que a utilização de PCL normalmente é efetuada como material de superfície com vista à compatibilização biológica com o tecido humano envolvente. Por estes motivos o objetivo do presente trabalho é o de avaliar as propriedades mecânicas do PCL e aferir da possibilidade da sua utilização como substituto do tendão humano. Se esta possibilidade for uma realidade ficaria eliminada a etapa de

modificação da superfície de outro polímero para o tornar mais compatível com o tecido biológico.

Ainda no âmbito do objetivo descrito, e prevendo a possibilidade de as propriedades da PCL não serem as pretendidas para o fim proposto, o presente estudo avalia também as propriedades mecânicas de compósitos de matriz PCL reforçada com celulose bacteriana. Com efeito, há estudos na literatura [16] que referenciam a utilização de celulose, sobretudo em hidrogéis, como sendo vantajosa, do ponto de vista mecânico, durante a impressão 3D dos compósitos, devido ao efeito de alinhamento das fibras do biopolímero durante o processamento.

2. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

2.1. Métodos Experimentais

2.1.1. Conformação dos compósitos

Após a preparação ex situ dos compósitos de acordo com o descrito noutros trabalhos [17] os polímeros foram conformados por impressão 3D.

Os compósitos preparados foram designados por x.y, sendo x o número da série, definido pelo teor de celulose e y a letra que identifica o provete dentro de cada série. Os provetes com 0% de CB constituem a série 1, os provetes com 0,2% (peso/peso) de CB constituem a série 2 e os provetes com 0,5% (peso/peso) de CB constituem a série 3 (Figura1.1).

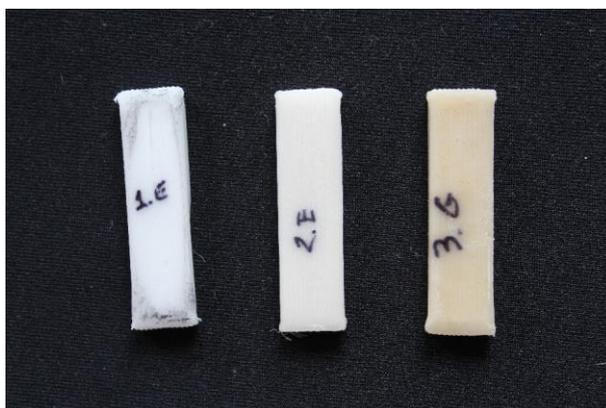


Figura2.1: Marcação e designação dos provetes após impressão 3D.

A impressão foi efetuada no equipamento Bioextruder, comandado pelo software Matlab. Os provetes (dimensões de 40 x 10 x 3 mm) foram impressos longitudinalmente (Figura 2.1) aplicando uma voltagem de 13 V, uma velocidade de impressão de 18 mm/s e temperaturas de 70 °C e 80 °C para os materiais que continham PCL 8502A e PCL 6800, respetivamente.

2.1.2. Preparação

Numa fase inicial, foi necessário proceder à correção da geometria de cada provete.

Com efeito, o processo de impressão 3D provocou uma alteração na espessura nos extremos de cada provete. Uma vez que é necessário ter uma secção constante ao longo do comprimento de cada provete, foi removido o material em excesso. Inicialmente foi utilizada uma lixa com um tipo de grão 600, mas ocorria dano no provete, que resultava na separação dos filamentos que o constituíam. Por esta razão foi usada uma lixa com um tipo de grão 1000, de modo a ser menos agressiva para o polímero.

Da série 2 e 3, as duas séries que contêm celulose na sua constituição, alguns provetes apresentavam uma ligeira encurvadura. Uma vez que os polímeros são termoplásticos, tornam-se moldáveis se aquecidos a 40°C em água[17] Assim foram aquecidos com um soprador de ar quente até uma temperatura suficiente para se tornarem moldáveis. De seguida foram prensados por uma placa de vidro com uma carga leve por cima. Após arrefecerem e se verificar a ausência de encurvadura, procedeu-se à verificação da secção constante ao longo do provete com uma precisão de 0,02 mm em relação às medidas nominais (Figura2.2).

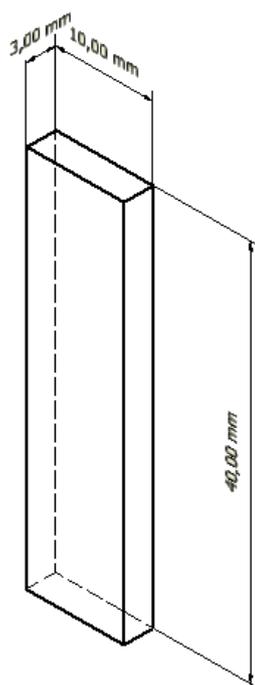


Figura2.2:Dimensões nominais dos provetes.

2.1.3. Ensaio de Tração

As amarras do equipamento são constituídas por um aço e sendo os provetes constituídos por polímeros, a fixação não foi evidente quer por motivos geométricos do provete ou pela interação dos dois materiais.

Numa fase inicial foi necessário garantir uma fixação mínima do provete por parte das amarras, porque a compressão do metal com o polímero não realizava imobilização na zona de amarração. Para isso foi colocado no extremo comprimido, 10 mm para cada extremo, uma lixa de grão 40 em toda a área de contacto metal-polímero.

Por motivos geométricos foi necessário colocar meio provete na base das amarras, pois os 40 mm totais do provete só permitiram que cada extremo tivesse 10 mm para compressão das amarras, sem que ocorresse libertação muito antes da rutura (Figura2.3).

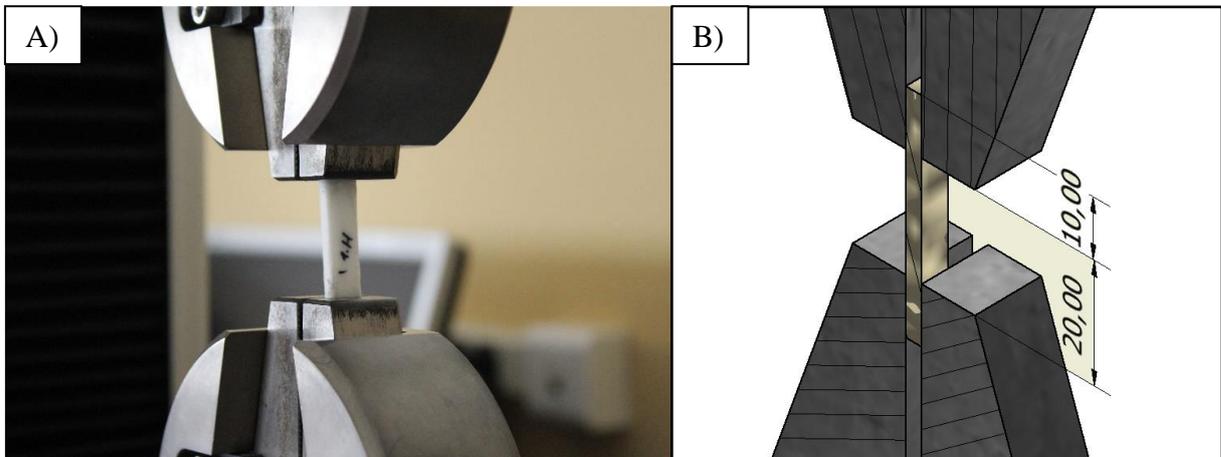


Figura2.3: A) Provete fixo nas amarras B) Perspetiva em corte do plano médio, com dimensões em mm.

Para isso, cortou-se um provete usado ao meio e colou-se na posição extrema de cada uma das amarras de modo a equilibrar o aperto. O provete fixo tem 20 mm de comprimento de ensaio. As medidas da localização do provete nas amarras encontram-se na vista em corte médio na Figura2.4 B).

De seguida tracionaram-se os provetes com um deslocamento de 10 mm por minuto, registando a força (N) em função do deslocamento (mm), terminando o registo no instante em que se deteta a rotura do provete, sendo a paragem automática efetuada pela máquina.

A zona elástica tem poucos resultados porque os registos dos valores da zona elástica e plástica foram feitos com a mesma frequência de registo. Uma vez que o número de pontos é limitado, o registo resultou num número baixo de pontos para a zona elástica visto que a zona plástica representa a maior parte da deformação do compósito.

O objetivo do ensaio foi obter um conjunto de parâmetros de comportamento que por comparação entre as várias séries de provetes, permitissem inferir da influência da CB no PLC e assim verificar se o seu efeito na zona elástica aproxima as propriedades do biopolímero das propriedades médias indicadas para o tendão em estudo.

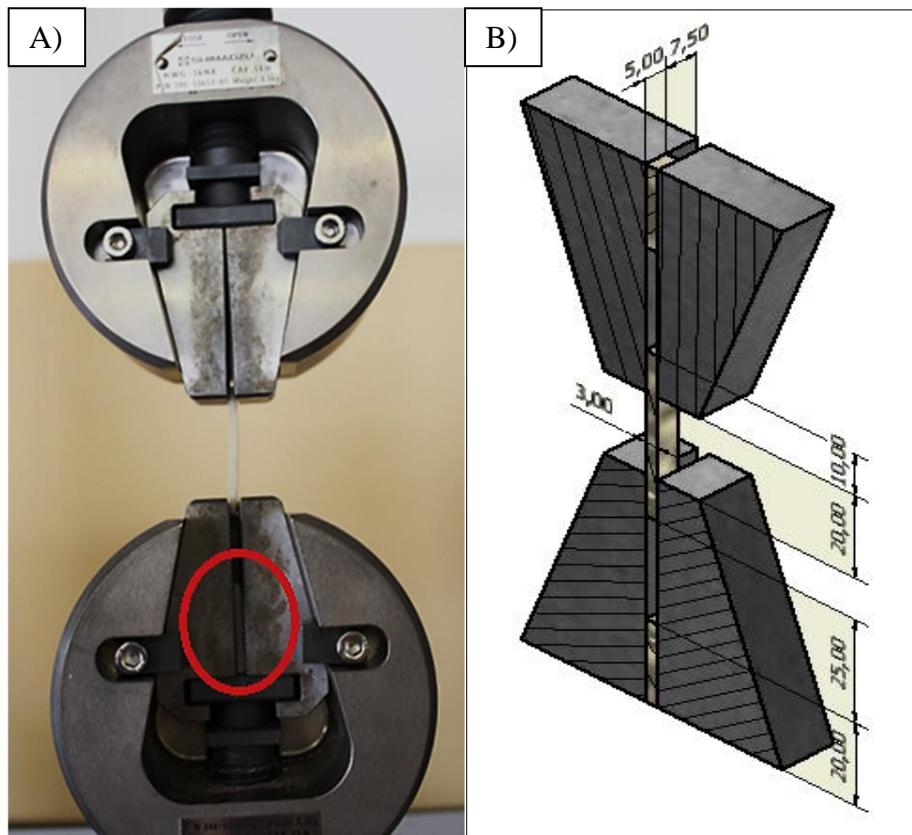


Figura 2.4: A) Meio provete na base das amarras; B) Perspetiva em corte do plano médio, com dimensões em mm.

O equipamento usado é do fabricante SHIMADZU, o modelo é Autograph AG-X, do tipo SLBL-5KN, com uma carga máxima de 5KN.

2.1.4. Ensaio de Relaxação

Para o ensaio de relaxação a montagem foi idêntica ao de tração. Colocou-se meio provete (Figura 2.4) na base das amarras, pois os 40 mm totais do provete não garantiam a fixação do provete até ao deslocamento necessário sem que o provete se libertasse. Para isso, cortou-se um provete já utilizado ao meio e colou-se na posição extrema de cada uma das amarras de modo a equilibrar o aperto. A secção de prova do provete tem 20 mm de comprimento sujeito a tração longitudinal (Figura 2.3).

Relativamente às condições de ensaio, foi aplicada uma deformação de tração inicial de 10% com velocidade de deformação de 100 mm por minuto, seguido de relaxação de 2 horas. O registo dos valores (força e deslocamento) foi efetuado com taxa de 1Hz, correspondendo à fase de relaxação um total de 7200 pontos de registo.

Nestes ensaios já não se verificou o problema dos ensaios de tração à estrição do provete, e conseqüente libertação porque os valores da força foram inferiores, permitindo que a deformação máxima atingida, e conseqüente tensão, não provocasse uma estrição crítica não havendo essa mesma libertação precoce.

O equipamento usado é do fabricante SHIMADZU, o modelo é Autograph AG-X, do tipo SLBL-5KN, com uma carga máxima de 5KN, o software de recolha de valores foi o Trapezium X.

2.1.5. Técnica de Excitação por Impulso

Para a técnica de excitação por impulso (IET) foi usado um extensómetro eléctrico para medir a vibração livre do provete. A leitura da saída da ponte de extensometria foi efetuada por um osciloscópio digital, cujos valores foram adquiridos pelo software, produzindo uma onda sinusoidal exponencialmente amortecida.

Foram medidos 2 provetes por série e para cada provete foram efetuadas 5 medições para a obtenção de um sinal com boas condições de leitura, ou seja, um sinal regular de um sistema subamortecido e pouco ruído no sinal.

Para os resultados da técnica de excitação por impulso, foi utilizado um osciloscópio ADC-216 pictotech, made in UK, (especificações eléctricas) 12v 500mA da Piroscopoe Technology, um suporte (não fixo à mesa de ensaio, estável apenas com o peso próprio da base) que sustém os fios condutores do osciloscópio e o software respetivo ao osciloscópio, necessário para a leitura e registo dos valores- diferença de potencial e tempo de registo (Figura2.5).



Figura2.5: Montagem para o teste por Impulso (da direita para a esquerda, suporte do provete, osciloscópio e o computador com software).

2.2. Procedimentos de Tratamento de Resultados

2.2.1. Ensaio de Tração

Para cada série foram seleccionados 4 provetes, os quais foram sujeitos a ensaios de tração com uma velocidade de tração de 10 mm/min. Os provetes não foram todos tracionados até à rotura, alguns apresentavam alguma estrição gradual, que devido à geometria dos provetes acabava por se estender à zona de amarração e libertar das amarras de um dos extremos, tendo-se considerado que nestes casos a tensão final seria próxima da de rotura (Figura2.6).



Figura2.6: Início e fim de um ensaio de tração.

Após obter os valores da força em função do deslocamento dos 12 provetes (3 séries \times 4 provetes cada), calculou-se a tensão, com a área de seção específica para cada provete considerando a deformação um comprimento nominal de 20 mm da zona tracionada. Os gráficos apresentavam sempre uma zona de “pé” inicial devida à fixação do provete; sendo necessária a translação do gráfico, para não incluir essa zona na análise dos dados. Este fenómeno ocorre porque cada provete foi apertado manualmente com o máximo de força possível, para que a fuga fosse a mais próxima possível do ponto de rotura, originando uma compressão inicial no provete.

A tensão corrigida e deformação corrigida são representadas por σ' e ε' respetivamente

De seguida procedeu-se ao cálculo da tensão e da deformação de cada provete, os valores geométricos necessários encontram-se no APÊNDICE B-Dimensões e massa.

Para a seleção de um provete representativo de cada série, foi calculada a média da tensão para o mesmo instante em cada provete, seguida da determinação do coeficiente de

correlação entre a média da série e cada um dos provetes, sendo denominado o provete modelo aquele que apresentou maior valor do respetivo coeficiente de correlação.

Os resultados estão apresentados na Tabela 2.1, os provetes modelo estão destacados com o fundo verde.

Tabela 2.1: Coeficiente de Correlação de cada provete em relação à média da série correspondente.

Série 1				
Provete	1.C	1.G	1.L	1.K
Coef. Correlação	0.949156932	0.968160501	0.892040206	0.928594253
Série 2				
Provete	2.B	2.C	2.F	2.H
Coef. Correlação	0.966749273	0.964556242	0.992442157	0.948985295
Série 3				
Provete	3.H	3.I	3.J	3.K
Coef. Correlação	0.995185014	0.975043074	0.981674344	0.982207561

O cálculo do somatório do trabalho realizado por unidade de volume, ou o somatório da variação da energia específica ($\Sigma\Delta$ Energia específica), foi calculado por integração numérica através da equação (2.1)

$$\Sigma\Delta\text{Energia específica} = \frac{1}{2} \times (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \times (\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}) \quad (2.1)$$

Do ensaio de tração pretende-se obter o módulo de Young (E), o ponto de transição de comportamento elástico para plástico (ponto de tensão máxima- $\sigma_{\text{máx}}$) e deformação de rotura deformação máxima.

Para relevância estatística calculou-se a média de cada série, o desvio-padrão (DP) e a coeficiente de variação (CV).

Os valores estatísticos foram calculados a partir dos provetes modelos em relação aos outros provetes analisados.

2.2.2. Ensaio de Relaxação

No ensaio de relaxação os resultados são a força em função do tempo, sendo a força transformada em tensão para a análise de resultados.

Para o tratamento dos resultados dos ensaios de relaxação do compósito foi analisada a curva de decaimento da força ao longo do tempo, esta curva tem início no instante em que o deslocamento atinge os 2 mm.

Para isso foi necessário fazer a translação do eixo do tempo no gráfico de modo a ter o conjunto de pontos de recuperação, para calcular as constantes que definem a função da equação da curva de relaxação.

Esta translação do gráfico tomou em consideração dois pontos. A primeira translação faz a mudança do ponto inicial, o novo ponto de instante inicial é o ponto do início de decaimento, onde é a tensão é máxima e o deslocamento igual a 2 mm, esta translação ocorre segundo o eixo Ox. A segunda translação tem em consideração a tensão limite para a qual tende a força no instante final (σ_0), sendo a nova tensão limite igual a 0, esta translação ocorre segundo o eixo Oy.

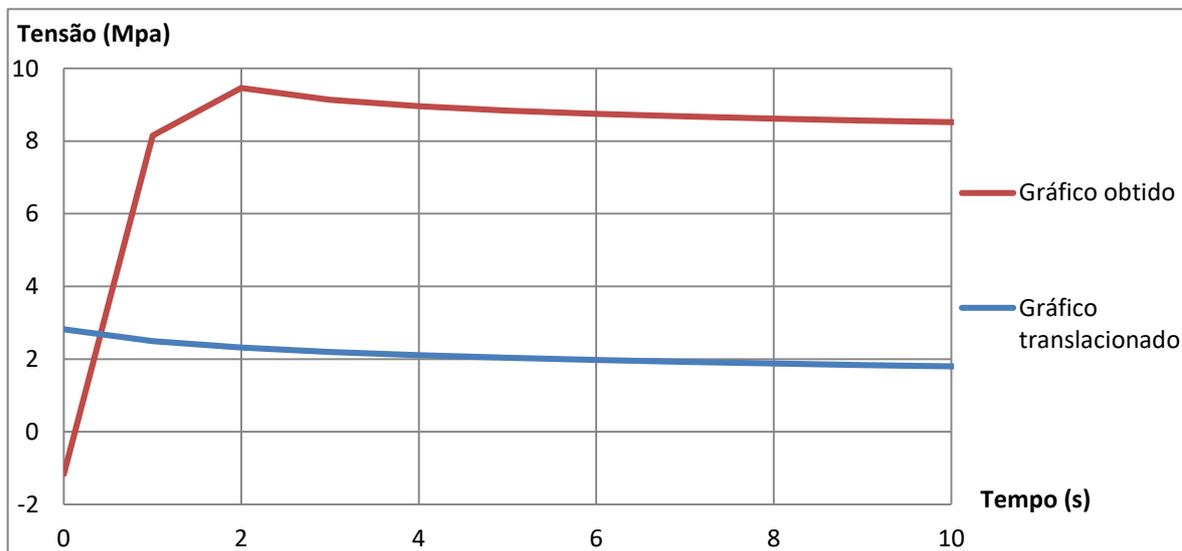


Figura 2.7: Gráficos Tensão *versus* Tempo de relaxação (provete 1.H).

A zona de regime elástico da curva está representada por duas retas devido à quantidade pequena de pontos até à zona de transição.

O software usado para a caracterização da curva foi o OriginLab 2018, este software tem como objetivo a análise de gráficos e resultados[18]. A partir deste software foram obtidos os módulos de elasticidade E_0 , E_1 e E_2 e o tempo de relaxação de cada elemento do modelo de Maxwell δ_1 e δ_2 , que são as constantes da função de caracterização teórica da curva. A curva de aproximação é calculada através de uma regressão exponencial linear (2.2).

$$\sigma(t) = E_0 + E_1 \times e^{-\frac{t}{\delta_1}} + E_2 \times e^{-\frac{t}{\delta_2}} \quad (2.2)$$

Com

$$\delta_i = \frac{\eta_i}{E_i} \Leftrightarrow \eta_i = \delta_i \times E_i \quad (2.3)$$

O módulo elástico E_0 é a elasticidade que não depende da velocidade de aplicação da força, mas da intensidade da força aplicada. Na curva de relaxação analisada no software o módulo elástico E_0 é igual a zero devido à translação prévia do gráfico.

O cálculo de E_0 foi através da lei de Hooke (2.4), considerando a reta entre o ponto inicial e o ponto de tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) (2.5).

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (2.4)$$

E

$$E_0 = \frac{\sigma_{m\acute{a}x.}}{\varepsilon_0} \quad (2.5)$$

O modelo reológico usado foi o de Maxwell-Wiechert, como a curva tem dois instantes de decaimento, foi necessário recorrer a dois elementos de Maxwell associados em paralelo com um elemento mola.

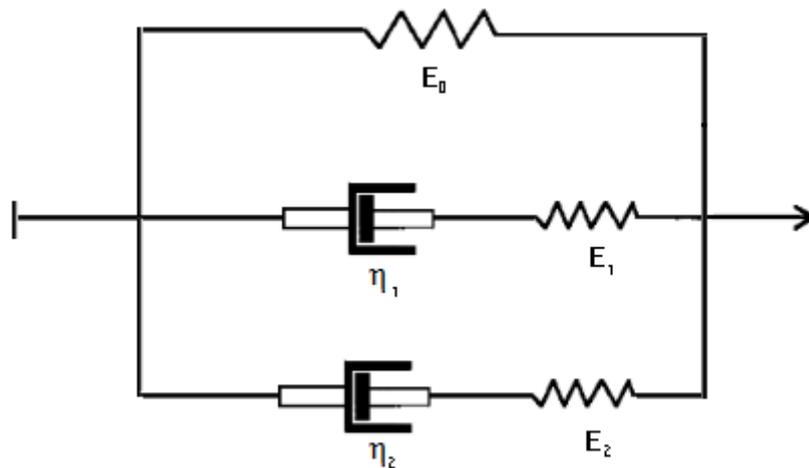


Figura 2.8: Modelo linear de viscoelasticidade de Maxwell-Wiechert.

2.2.3. Técnica de Excitação por Impulso

A técnica de excitação por impulso é uma técnica não destrutiva de caracterização de materiais que permite determinar as propriedades elásticas e a dissipação interna de energia. A técnica tem por objetivo medir a frequência de ressonância de corpos com geometria simples para calcular o módulo de Young em deformação de tracção ou de corte e o coeficiente de Poisson.

O princípio subjacente tem por base a medição do movimento vibratório induzido pelo choque dum pequeno projétil com o corpo de prova. Posteriormente o sinal vibratório adquirido no domínio do tempo é analisado no domínio da frequência através da transformada rápida de Fourier. As relações entre a frequência própria de vibração e as propriedades elásticas são estabelecidas através da teoria geral de vigas.

No caso presente a vibração foi medida através dum extensómetro elétrico colado no provete cujo sinal elétrico foi amplificado através dum ponte de extensometria e foi adquirido usando um osciloscópio digital

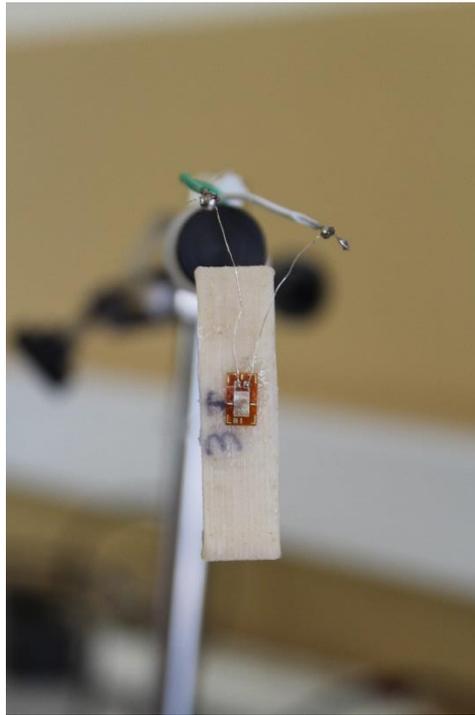


Figura 2.9: Provete colado à resistência que por sua vez está soldada aos fios condutores.

Cada provete foi sujeito a um registo para dois valores de frequência de frequência de aquisição de dados, correspondentes aos parâmetros de ajuste de 10ms-div e 50ms-div. Para cada caso foram efetuados 5 registos de valores e foram avaliados 2 provetes por série.

A vibração interna do compósito é descrita por uma curva sinusoidal exponencialmente amortecida.

O modelo reológico usado para avaliar os resultados foi o Kelvin-Voight, a que corresponde uma mola e um amortecedor associados em paralelo. Para o cálculo das incógnitas da equação de um sistema mola-suspensão subamortecido (2.6), foi usado um processo iterativo para a frequência angular natural (ω_n) e o fator de amortecimento (ξ), com o erro quadrático como variável dependente que determinava a aproximação dos valores, aos valores reais.

$$V(t) = Z_a \times e^{-\xi \times \omega_n \times t} \times \cos(\omega_a \times t) \quad (2.6)$$

Com

$$\omega_n = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2.7)$$

$$\omega_n = 2\pi \times f_n \quad (2.8)$$

$$\omega_a = \omega_n \sqrt{1 - \xi^2} \quad (2.9)$$

$$Q^{-1} = 2 \times \xi \quad (2.10)$$

A incógnita Z_a representa a amplitude da diferença de potencial (mV) no instante inicial, ξ a razão de amortecimento, ω_n a frequência angular natural em radianos por segundo, f_n é a frequência natural em Hz, ω_a a frequência angular em radianos por segundo, Q^{-1} o fator de amortecimento, k a constante da mola e t é a varável independente correspondendo ao instante em segundos.

A resposta da vibração que resultou de cada ensaio de excitação por impulso foi tratada por regressão numérica aproximando a equação (2.6) aos resultados experimentais, sendo analisada um intervalo dentro de todo o sinal obtido experimental, esse intervalo é constituído por 6 máximos, o procedimento foi igual para todos os provetes.

O cálculo dos módulos do material, módulo de elasticidade (E_a) e o módulo de perda (E^*) foi efetuado segundo a norma ASTM E 1876 – 01 [19]. Dessa norma retira-se (2.11) e (2.12).

$$E_a = 0.9465 \times \left(\frac{m \times f_n^2}{b} \right) \times \left(\frac{L^3}{t} \right) \times T \quad (2.11)$$

Como $\frac{L}{t} > 20 \Rightarrow t \approx 1$

$$E^* = 2 \times \xi \quad (2.12)$$

m- massa em gramas do provete
f_n- frequência natural do material em Hz
b- largura do provete em mm
L- comprimento do provete em mm
t- espessura do provete em mm
T- fator de correção

O provete de referência para cada série foi selecionado tendo em conta 3 parâmetros, o menor erro quadrático, o decaimento regular da curva medida e o menor ruído da curva.

Tabela 2.2: Erro quadrático para a medição mais favorável de cada provete.

	1.J	1.F	2.D	2.G	3.G	3.F
R ²	34.752	45.243	23.657	36.834	25.290	30.317

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados Preliminares

O biopolímero é constituído por uma matriz polimérica de PCL 6800 reforçada com CB. Este polímero é um termoplástico semi-cristalino e quando colocado em água a cerca de 40°C torna-se moldável. O PLC 6800 é um polímero hidrófobo, facto relevante para a inserção da CB na matriz

A justificação da escolha da direção de impressão 3D dos filamentos e propriedades mecânicas de PCL 6800 e PCL 8502A, com 1.5% de CB e 0% de CB na sua matriz, foi estudada previamente [17], a representação da direção das fibras relativamente à direção da carga e as propriedades mecânicas encontra-se na Figura 3.1 e na Tabela 3.1 respetivamente.

Os provetes impressos longitudinalmente foram identificados com um sufixo “L” ao nome do compósito/polímero, enquanto que os provetes impressos transversalmente foram identificados com um “T”.

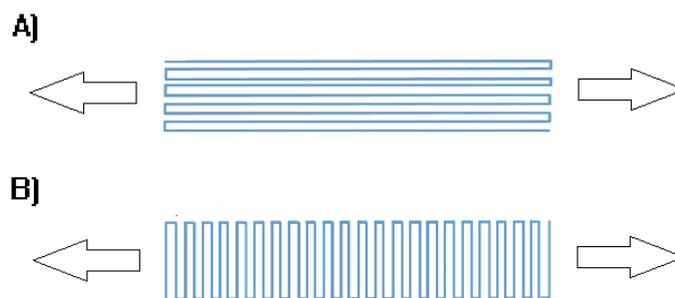


Figura 3.1: Aplicação da força nos filamentos de PLC (A) direção longitudinal (L); (B) direção transversal (T)

[17].

Tabela 3.1.: Propriedades mecânicas dos provetes sujeitos ao ensaio de tração uniaxial[17].

Provete	σ_{max} (MPa)	σ_{rot} (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
PCL 6800 L	13,2	8,6	10,7	118,4
PCL 6800/CB L	13,4	9,7	5,6	109,8
PCL 6800 T	1,8	0,7	5,9	18,0
PCL 6800/CB T	4,5	0,8	4,0	85,5
PCL 8502A L	6,8	6,0	4,8	64,5
PCL 8502A/CB L	5,7	5,0	4,6	55,3
PCL 8502A T	3,2	1,9	0,9	33,5
PCL 8502A/CB T	2,8	1,8	2,9	34,5

As propriedades mecânicas previamente obtidas foram a tensão máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$), tensão de rotura (σ_{rotura}) e, deformação (ϵ) e módulo de Young (E), as partir dos resultados podemos verificar que a impressão longitudinal apresente uma melhoria considerável para as 4 propriedades mecânicas em relação à impressão transversal.

Verifica-se também que comparando as duas resinas da matriz, o PCL 6800 é o que apresenta melhores resultados nas 4 propriedades mecânicas analisadas.

3.2. Resultados

Neste capítulo os provetes com 0%, 0.2% e 0.5% de CB (percentagens do peso de CB em relação ao peso do polímero matricial) serão referenciados como série 1, série 2 e série 3, respetivamente, tal como nos capítulos anteriores. A comparação de cada série é feita sempre tendo como referência os resultados da série 1.

3.2.1. Ensaio de Tração

Após selecionados os provetes modelo para cada série, e submetidos ensaio de tração, nas condições definidas em 2.2.1, a curva tensão *versus* deformação dos provetes representativos de cada série são as representadas na Figura 3.2. Desta curva verifica-se uma influência inversa do teor de CB entre a série 2 e 3.

Erro! A origem da referência não foi encontrada.

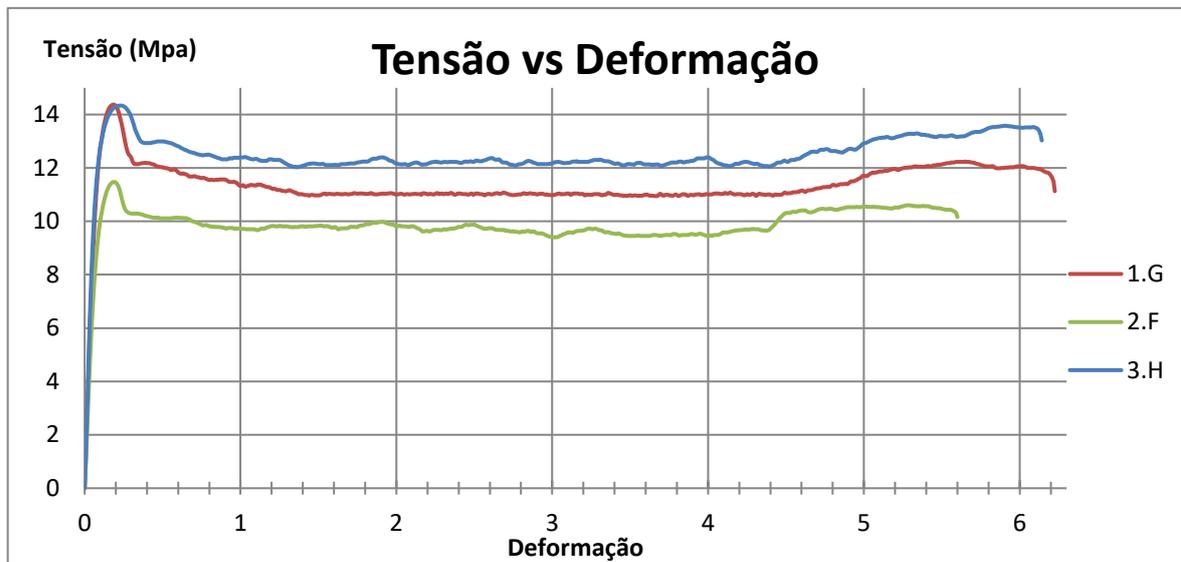


Figura3.2: Curva tensão *versus* deformação dos provetes modelo de cada série.

O reduzido número de valores registados na zona elástica obrigou á seleção de um igual número de pontos para cada série, da reta de zona elástica, para que os resultados fossem equiparáveis. Para isso usou-se os 4 primeiros pontos da zona elástica para calcular o módulo de Young, a reta representativa do comportamento elástico encontra-se na Figura3.3.

foi encontrada.

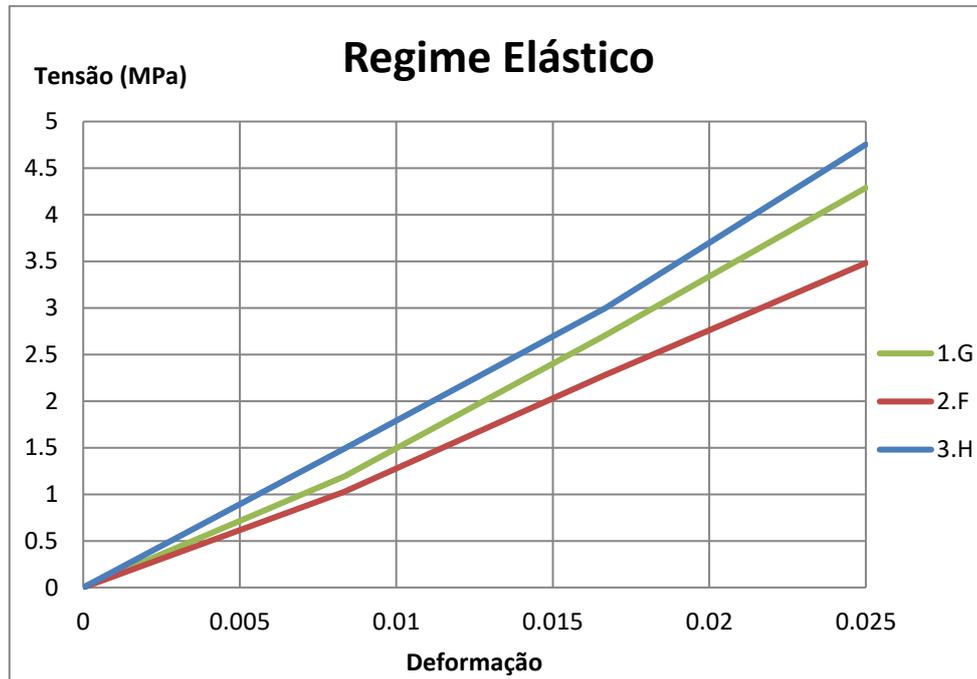


Figura 3.3: Zona de regime elástico analisada para o módulo de Young.

O cálculo de módulo de Young (E) foi efetuado através da regressão linear dos 4 pontos seleccionados, o erro quadrático (R^2) da regressão linear foi também calculado para saber qual a linearidade da aproximação.

. A tabela 3.1 resume os resultados obtidos para cada série, apresentando-se os valores da média, do desvio padrão e do coeficiente de variação.

Tabela 3.2. Média e desvio padrão de cada série (4 provetes por série).

Série 1						
	Média		DP		CV (%)	
$\sigma_{máxima}$	13.679	MPa	0.655	MPa	4.790	MPa
$\Sigma \Delta$ Energia específica	0.058	J/mm ³	0.017	J/mm ³	30.192	J/mm ³
ϵ_{rotura}	6.152		0.447		7.270	
E	166.567	MPa	43.243	MPa	25.961	MPa
Série 2						
$\sigma_{máxima}$	11.191	MPa	0.210	MPa	1.876	MPa
$\Sigma \Delta$ Energia específica	0.040	J/mm ³	0.016	J/mm ³	40.562	J/mm ³
ϵ_{rotura}	6.035		0.505		8.369	
E	155.675	MPa	12.724	MPa	8.173	MPa
Série 3						

foi encontrada.

$\sigma_{\text{máxima}}$	13.394	MPa	0.735	MPa	5.490	MPa
$\Sigma \Delta$ Energia específica	0.066	J/mm ³	0.009	J/mm ³	13.452	J/mm ³
ϵ_{rotura}	5.744		0.457		7.950	
E	170.239	MPa	24.763	MPa	14.546	MPa

Relativamente ao ensaio de tração pode concluir-se que houve resultados favoráveis e desfavoráveis.

Os resultados que apresentam um valor na série 3 favorável são o $\Sigma \Delta$ Energia específica e o módulo de Young. Apesar de o resultado para a série 3 ser favorável, essa tendência não é evidente pois relativamente à série 2 apresentam valores desfavoráveis aos valores de referência do tendão humano.

Enquanto que os resultados desfavoráveis foram a deformação máxima ou de rotura e a tensão máxima.

Concluindo, a adição de 0.2% de CB torna o material menos rígido e menos dúctil, diminuindo também a energia absorvida, enquanto que a adição de 0.5% de CB aumenta a rigidez do compósito e a quantidade de energia absorvida, diminuindo a ductilidade.

No entanto, tendo em conta a proximidade do valores médio de cada propriedade os valores reduzidos do desvio-padrão e o seu coeficiente de variação, essas variações não são significativas porque pode acontecer termos 2 provetes, um da série 1 e outro da série 3, onde a comparação das propriedades não são as expectáveis de acordo com a análise.

3.2.2. Ensaio de Relaxação

Por comparação da curva de resultados e a curva da regressão exponencial múltipla (Figura3.4) e por observação do erro quadrático (tabela) verifica-se a proximidade das 2 curvas.

foi encontrada.

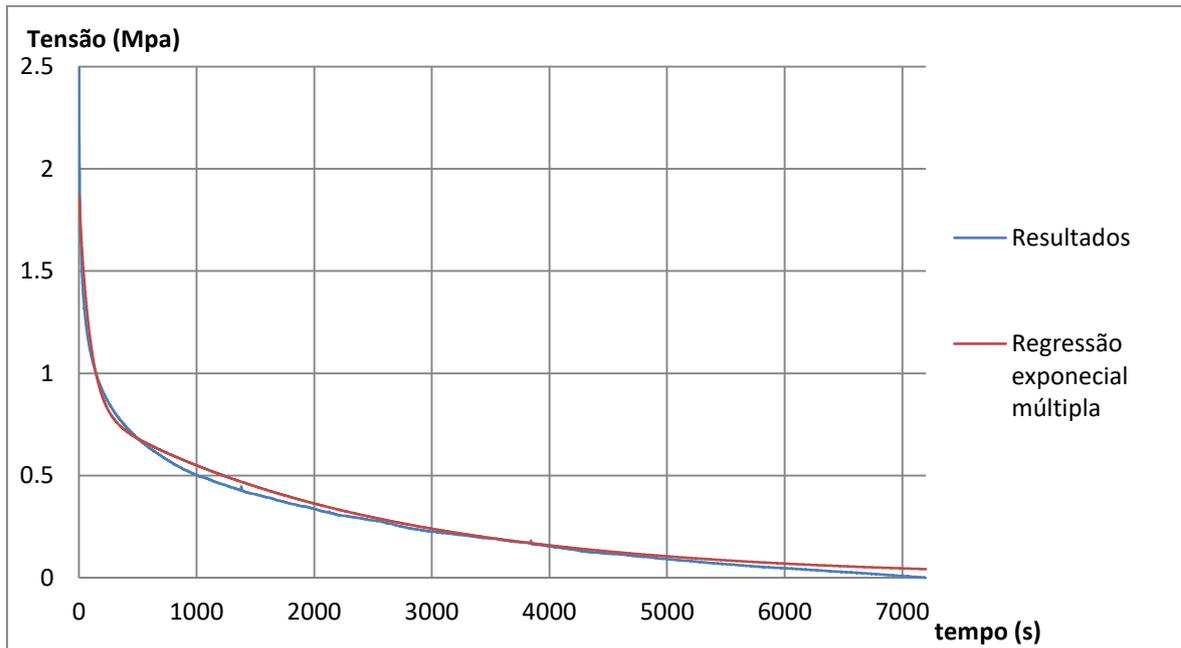


Figura3.4: Comparação da curva dos resultados experimentais e a curva obtida por regressão exponencial múltipla.

Para obter o modelo de comportamento a partir de cada curva de relaxação, foi necessário recorrer ao software *Origin*TM para o cálculo das constantes do modelo de Maxwell-Wiechert (3.1).

$$\sigma(t) = E_0 + E_1 \times e^{-\frac{t}{\delta_1}} + E_2 \times e^{-\frac{t}{\delta_2}} \quad (3.1)$$

e

$$\delta_i = \frac{\eta_i}{E_i} \Leftrightarrow \eta_i = \delta_i \times E_i \quad (3.2)$$

Os resultados para a 1ª secção da curva de cada série encontram-se representados na Tabela 3.3, com os valores das incógnitas e na

Figura3.5 com as curvas da equação (3.1).

Tabela 3.3. Incógnitas do modelo Maxwell-Wiechert da 1ª secção de relaxação.

Incógnitas	Provetes
------------	----------

foi encontrada.

	1.H	2.I	3.E
E1	1.04489	1.14713	0.83616
δ_1	91.71632	100.8315	75.24397
η_1	95.8334656	115.6668	62.916

A curva resultante da regressão exponencial múltipla da 1ª secção da curva

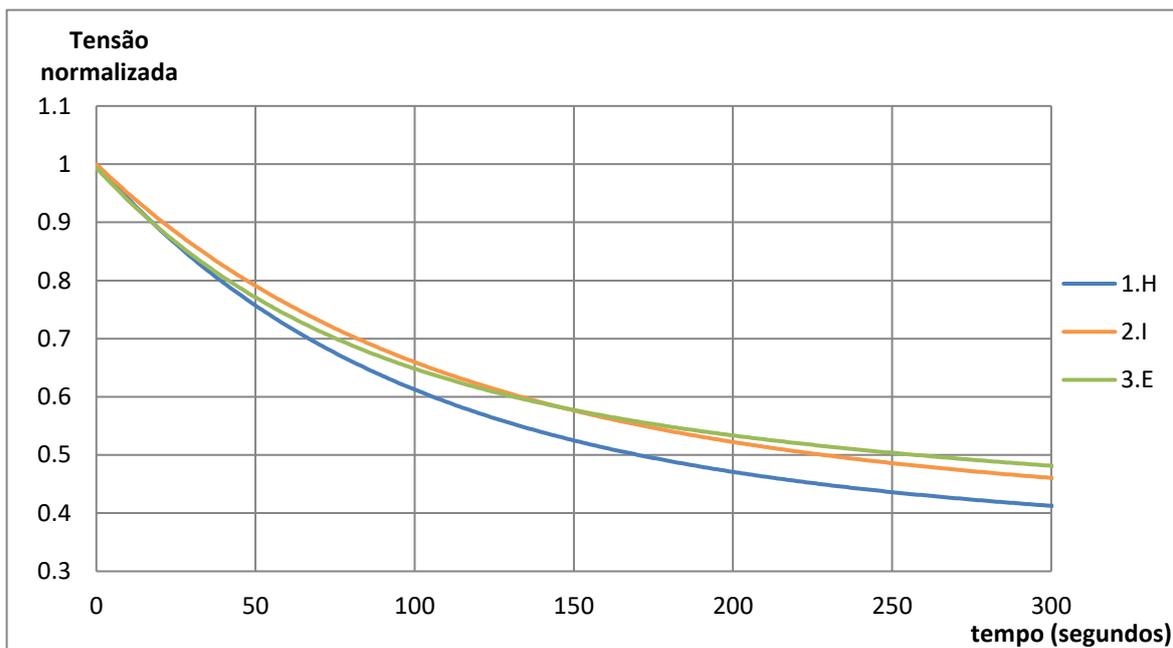


Figura3.5 Tensão normalizada de cada série, em função do tempo, da 1ª secção da curva.

Os resultados para a 1ª secção da curva de cada série encontram-se representados na Tabela 3.4, com os valores das incógnitas e na Figura3.6 com as curvas da equação (3.1).

Tabela 3.4. Incógnitas do modelo Maxwell-Wiechert da 2ª secção de relaxação.

Incógnitas	Provetes					
	1.H		2.I		3.E	
E2	0.83212	Mpa	1.09863	Mpa	1.1125	Mpa
δ_2	2411.14402	s	2531.461	s	1609.364	s
η_2	2006.36116	Mpa.s	2781.14	Mpa.s	1790.418	Mpa.s

foi encontrada.

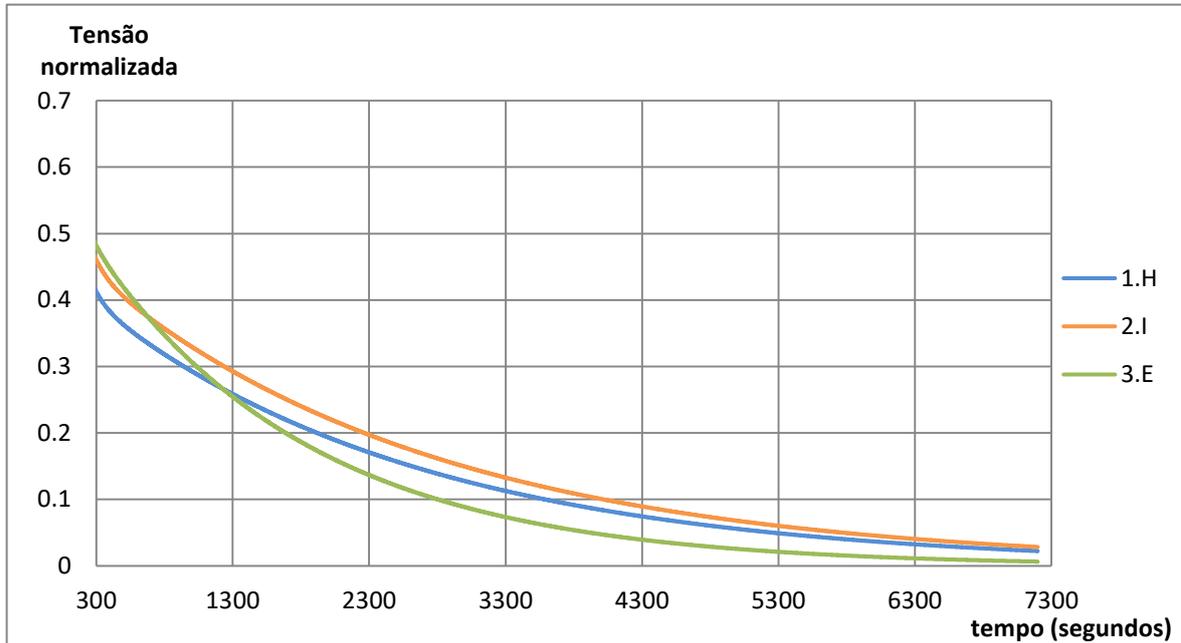


Figura 3.6 Tensão normalizada de cada série, em função do tempo, da 2ª secção da curva.

Também na relaxação, tal como já se havia verificado nos ensaios de tração estáticos, se verificou que a série 2 tem um comportamento mais rígido que a série 1, enquanto que a adição de maior percentagem de CB induziu a um comportamento inverso, ou seja, neste caso o compósito obtido tem uma rigidez inferior à do polímero da matriz.

Na série 2 há um aumento do tempo de relaxação e um aumento do módulo de elasticidade o instante 1 e o instante 2 de relaxação, enquanto que na série 3 há uma diminuição do tempo de relaxação e um aumento do módulo de elasticidade. Tendo em conta (3.2) **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, isso significa que a viscosidade (η) apresenta um aumento da série 1 para a série 2 e uma diminuição da série 1 para a série 3.

Para o cálculo dos valores da constante elástica, foi usado o ponto inicial, ponto este que passa na origem dos eixos devido à translação inicial do gráfico, e o ponto de transição, para calcular a deformação imposta, correspondente ao deslocamento de 2mm ($\epsilon=0.1$).

foi encontrada.

A tensão limite (σ_0) é a tensão para a qual a curva de relaxação tende quando o tempo tende para infinito.

Tabela 3.5. Valores da zona elástica.

	1.H		2.I		3.E	
$\sigma_{\text{máx.}}$	9.46557672	Mpa	11.26251	Mpa	10.63532	Mpa
ϵ_0	0.1		0.1		0.1	
σ_0	6.64393484	Mpa	8.050849	Mpa	7.778767	Mpa
E0	94.6557672	Mpa	112.6251	Mpa	106.3532	Mpa

Como relevância estatística recorreu-se aos valores de erro *standart* de cada incógnita, calculado pelo software (Tabela 3.6), verificando-se a exatidão da curva da regressão exponencial múltipla.

Tabela 3.6. Valores do erro *standart* para cada incógnita do modelo de regressão exponencial múltipla.

Erros Standart			
E1	0.0052	0.00531	0.0051
δ_1	0.79619	0.82603	0.60794
E2	0.00142	0.00152	0.00164
δ_2	12.92058	11.5862	6.2411
R ²	0.9908	0.99362	0.99249

3.2.3. Técnica de Excitação por Impulso

Na Figura 3.5 estão representadas as curvas de resultados para cada série relativamente à medição selecionada.

foi encontrada.

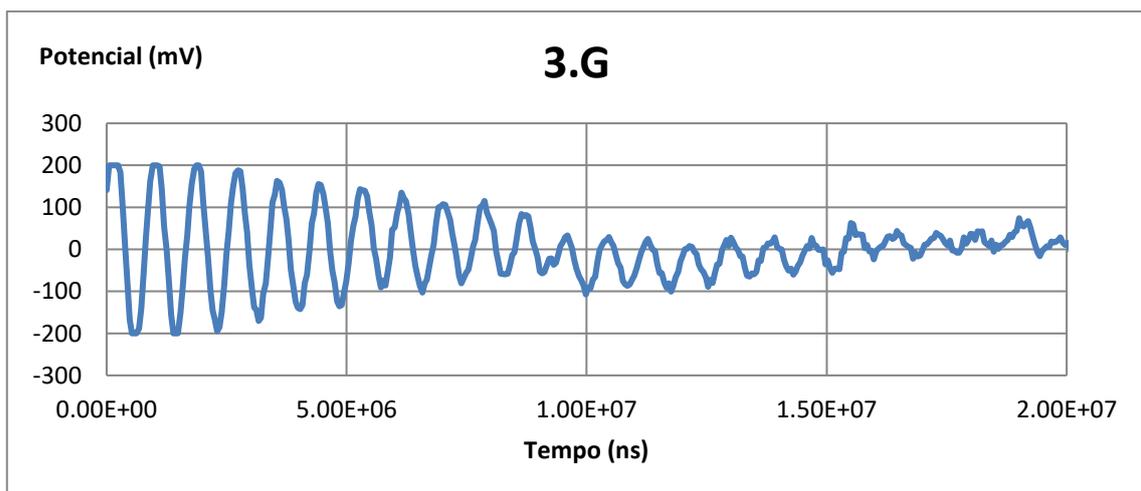
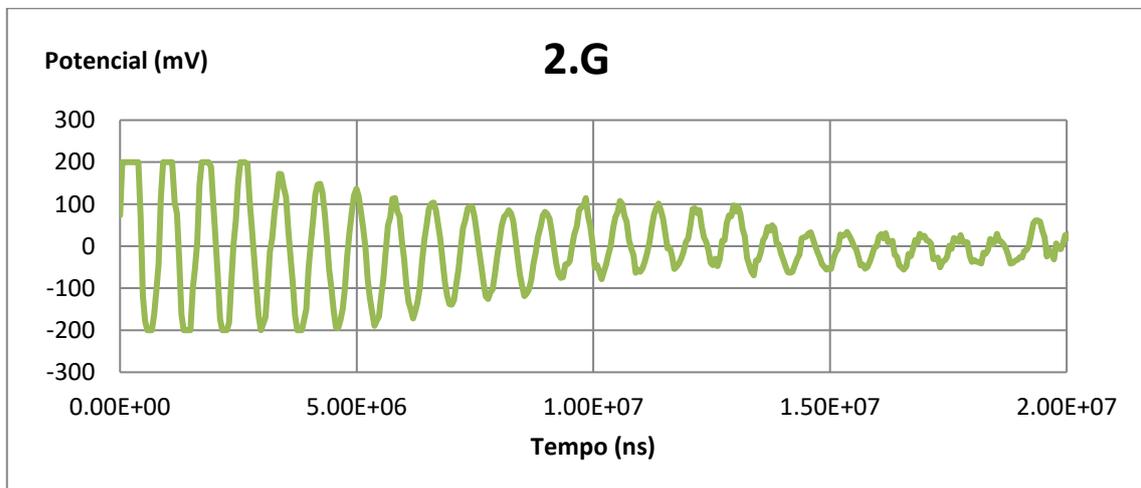
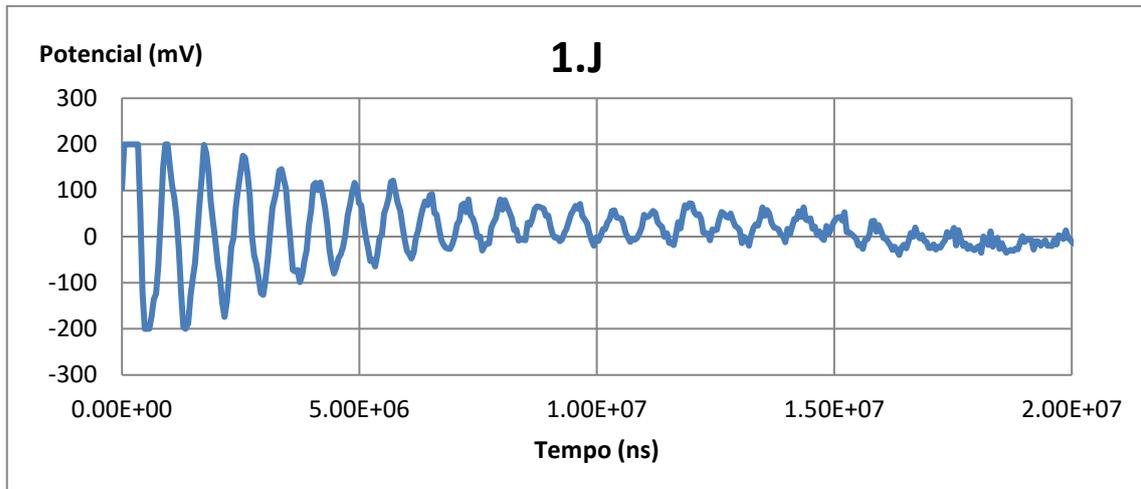


Figura3.7: Gráfico de IET com diferença de potencial (mV) em função do tempo (ns) para 1 provete de cada série com a frequência de medição

foi encontrada.

A comparação da curva experimental e da curva calculada, para um provete da série 1, encontra-se na Figura 3.8, com $R^2=34.752$, nota-se um aumento de desfasamento na fase final da curva.

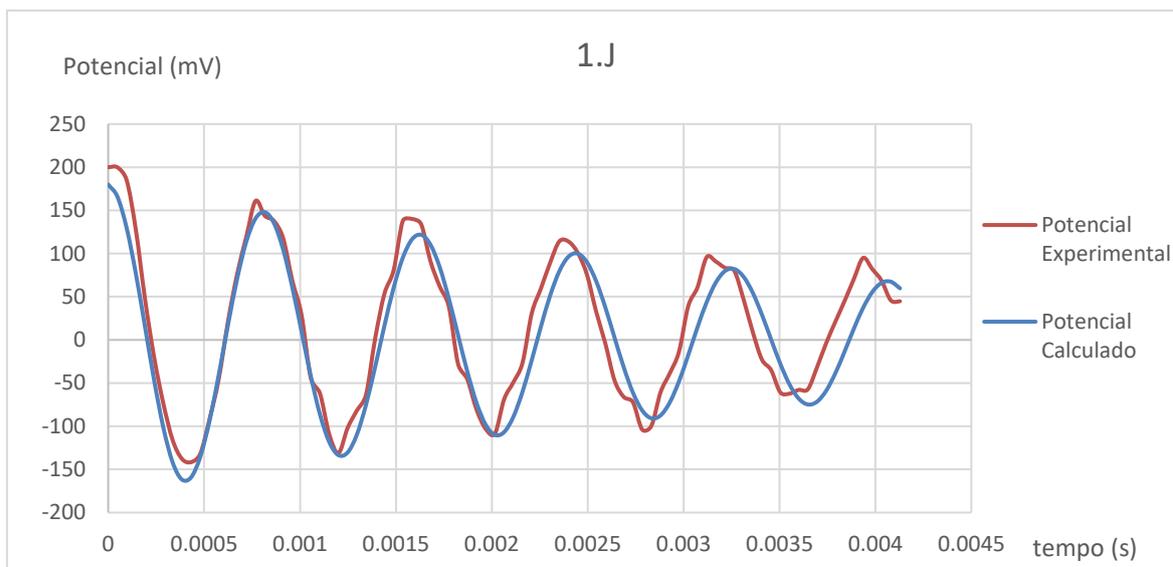


Figura 3.8: Curvas analisadas da IET para o provete 1.J.

Tabela 3.7. Valores das incógnitas da equação de amortecimento sinusoidal.

	1.J		2.D		3.G	
Medição	5		2		3	
Za	180	mV	230	mV	180	mV
wn	7724.40	rad/s	7347.6	rad/s	7316.2	rad/s
ξ	0.031		0.020		0.012	
fn	1229.376	Hz	1169.407	Hz	1164.409	Hz
R ²	34.752		23.657		25.290	
Q-1	0.062		0.040		0.024	
k	239.456		146.952		87.794	
Ea	318.928	Mpa	355.021	Mpa	350.923	Mpa
E*	19.774	Mpa	14.201	Mpa	8.422	Mpa

Da técnica de excitação por impulso verifica-se que há um aumento do módulo de Young (E_a) para a série 2 e uma ligeira diminuição para a série 3.

foi encontrada.

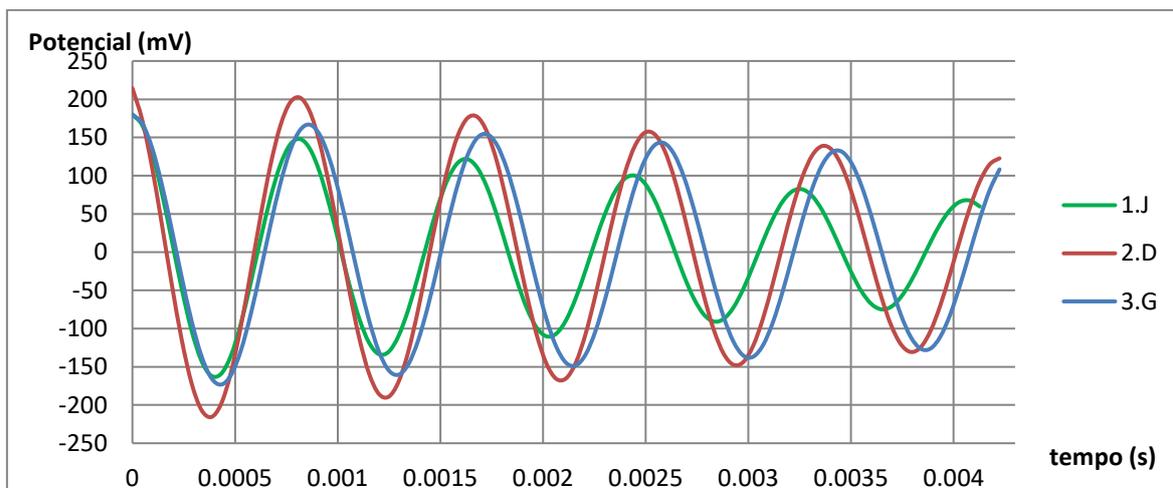


Figura 3.9: Curvas do ensaio IET para a série 1,2 e 3.

CONCLUSÕES

O presente estudo tem como objetivo caracterizar a influência da CB no PLC 6800 em algumas propriedades mecânicas específicas, de modo viabilizar o PLC com CB como compósito de substituição do tendão humano.

Para isso foi feita uma primeira comparação dos valores do tendão humano, com os valores de polímeros, ou compósitos poliméricos, retirados da literatura para saber qual o patamar mínimo de proximidade percentual aceitável para que a substituição do tendão seja mecanicamente viável.

De seguida fez-se a mesma comparação com o tendão humano, mas desta vez com os resultados de 3 séries de PLC 6800, para ver em que sentido influência a CB nas propriedades mecânicas na matriz de PLC. com o valor pretendido de 100%.

As propriedades do polímero base (PLC) já apresentavam um grau de proximidade relativamente bom em relação às propriedades humanas.

A adição de 0.2 % de CB, série 2, na matriz de PLC apresentou uma alteração nas propriedades mecânicas contrária ao pretendido, de um modo geral.

Enquanto que a adição de 0.5 % de CB, série 3, na matriz de PLC apresentou uma alteração nas propriedades mecânicas positiva, de um modo geral, compensando a evolução negativa que se verificou nas alterações da série 2.

No entanto a proximidade de valores da série 3 em relação à série 1, 0 % de CB, não nos permitem concluir que a adição de CB será benéfica para as propriedades mecânicas da PLC e conseqüentemente se as propriedades mecânicas se aproximam o suficiente dos valores de referência (tendão humano).

Como proposta futuras de investigação fica a possibilidade de avaliar as propriedades mecânicas para 1 % e 5 % de CB, por exemplo, verificando se a tendência favorável da série 3 se mantém.

Caso se verifique que a adição da CB na matriz de PCL origina alterações nas propriedades mecânicas desprezáveis, poderá ser interessante fazer a investigação em outras possíveis vantagens na adição de CB, visto não prejudicar mecanicamente o compósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Fujikawa, T. Ohtani, H. Matsumoto, and B. Seedhom, “Reconstruction of the extensor apparatus of the knee with the Leeds-Keio ligament,” *J. Bone Joint Surg. Br.*, vol. 76–B, no. 2, pp. 200–203, Mar. 1994.
- [2] J. M. Hunter, “Staged flexor tendon reconstruction,” *J. Hand Surg. Am.*, vol. 8, no. 5, pp. 789–793, Sep. 1983.
- [3] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, “Biomedical applications of polymer-composite materials : a review,” vol. 61, pp. 1189–1224, 2001.
- [4] L. S. Nair and C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 762–798, Aug. 2007.
- [5] P. Kanmani, J. Aravind, M. Kamaraj, P. Sureshbabu, and S. Karthikeyan, “Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook,” *Bioresour. Technol.*, vol. 242, pp. 295–303, 2017.
- [6] D.F. Williams, *The Williams Dictionary of Biomaterials*. Liverpool University Press, 1999.
- [7] “Knee Range of Motion and Movements | Bone and Spine.” [Online]. Available: <http://boneandspine.com/knee-range-of-motion/>. [Accessed: 06-Jul-2018].
- [8] C. N. Maganaris and J. P. Paul, “In vivo human tendon mechanical properties,” *J. Physiol*, vol. 521 Pt 1, pp. 307–13, 1999.
- [9] M. W. Hast, A. Zuskov, and L. J. Soslowsky, “The role of animal models in tendon research,” *Bone Joint Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 193–202, 2014.
- [10] D. C. Taylor, J. D. Dalton, A. V. Seaber, and W. E. Garrett, “Viscoelastic properties of muscle-tendon units: The biomechanical effects of stretching,” *Am. J. Sports Med.*, vol. 18, no. 3, pp. 300–309, May 1990.
- [11] P. A. Davis, S. J. Huang, L. Ambrosio, D. Ronca, and L. Nicolais, “A biodegradable composite artificial tendon,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 3, no. 5, pp. 359–364, 1992.
- [12] S. Iannace, G. Sabatini, L. Ambrosio, and L. Nicolais, “Mechanical behaviour of composite artificial tendons and ligaments,” *Biomaterials*, vol. 16, no. 9, pp. 675–

- 680, 1995.
- [13] S. Sahoo, J. G. Cho-Hong, and T. Siew-Lok, “Development of hybrid polymer scaffolds for potential applications in ligament and tendon tissue engineering,” *Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 169–173, 2007.
- [14] G. Hanff, L. B. Dahlin, and G. Lundborg, “Reconstruction of Flexor Tendon Pulley with Expanded Polytetrafluoroethylene (e-PTFE),” *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Hand Surg.*, vol. 25, no. 1, pp. 25–30, Jan. 1991.
- [15] H. H. Lu *et al.*, “Anterior cruciate ligament regeneration using braided biodegradable scaffolds: in vitro optimization studies,” *Biomaterials*, vol. 26, no. 23, pp. 4805–4816, Aug. 2005.
- [16] A. Sydney Gladman, E. A. Matsumoto, R. G. Nuzzo, L. Mahadevan, and J. A. Lewis, “Biomimetic 4D printing,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 413–418, Apr. 2016.
- [17] F. Fonseca, “Impressão 3D de nanocompósitos: as bactérias como fornecedoras de matéria-prima,” Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2017.
- [18] J. G. Moberly, M. T. Bernards, and K. V. Waynant, “Key features and updates for origin 2018,” *Journal of Cheminformatics*, 09-Dec-2018. [Online]. Available: <https://jcheminf.springeropen.com/articles/10.1186/s13321-018-0259-x>. [Accessed: 22-Jul-2018].
- [19] Astm, “ASTM E 1876 - 01 Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excite of Vibration,” 2001, pp. 1–16.

APÊNDICE A – FOTOS ENSAIO DE TRAÇÃO

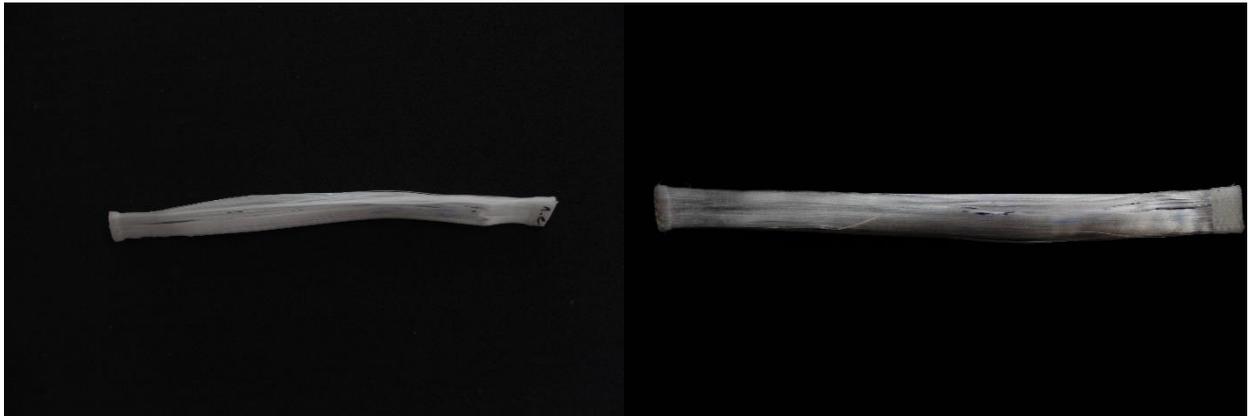


Figura A.1.: Provete 1.G após tração.



Figura A.2.: Provete 1.K após tração.

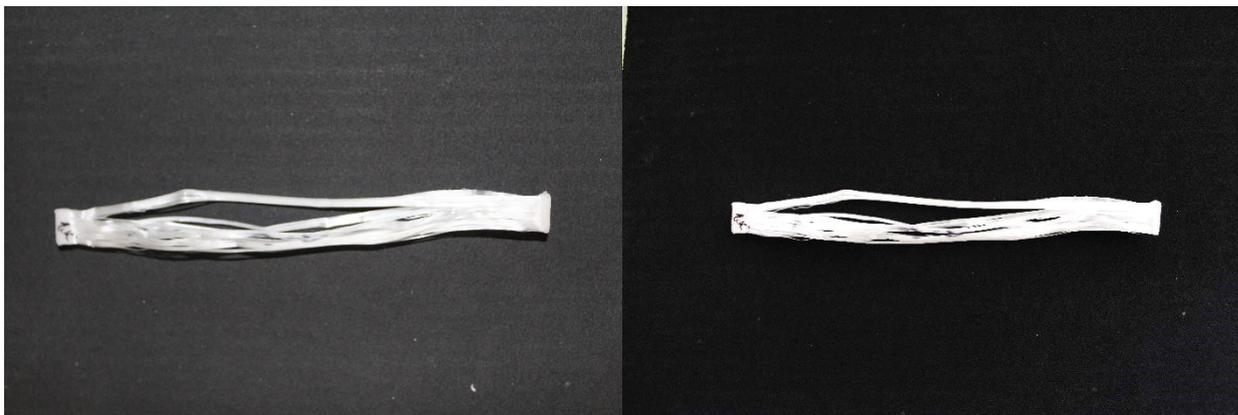


Figura A.3.: Provete 1.K após tração.

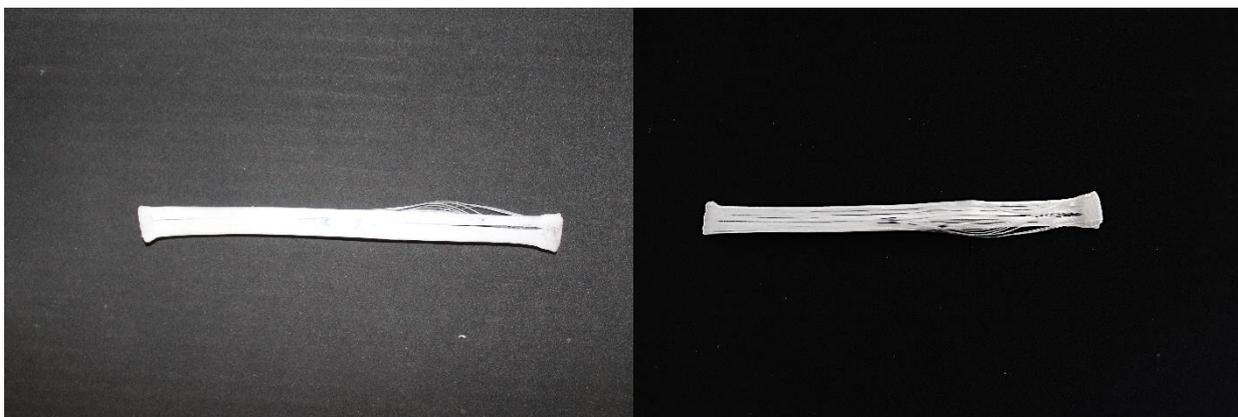


Figura A. 4: Provete 1.L após tração.



Figura A. 5: Provete 2.B após tração.

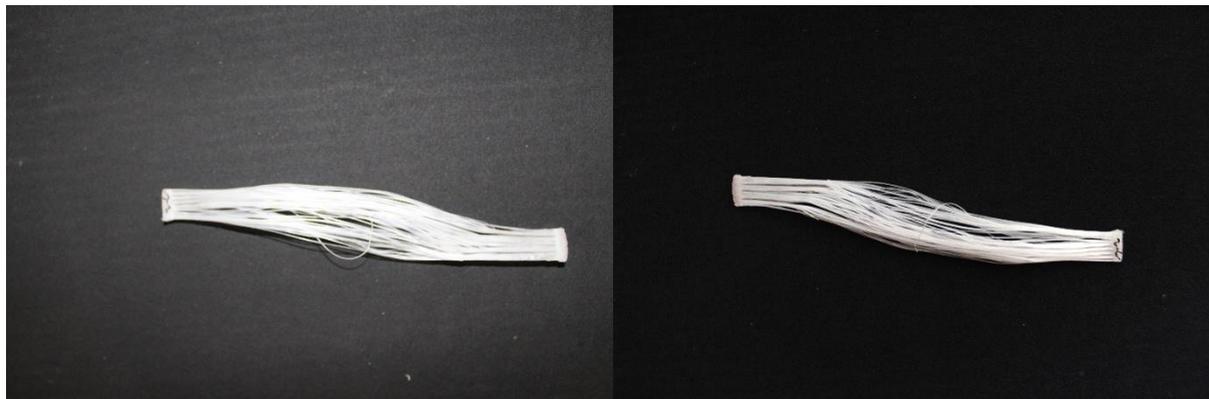


Figura A. 6: Provete 2.C após tração.

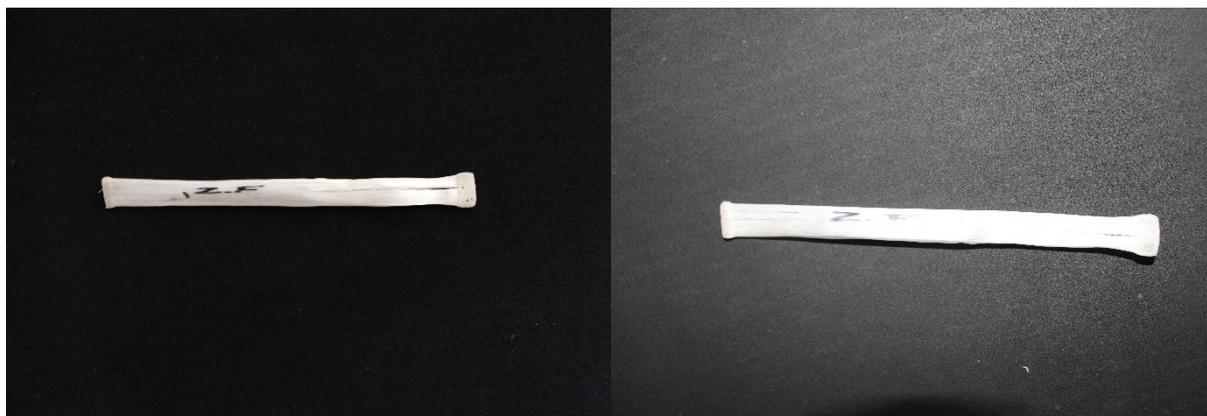


Figura A. 7: Provete 2.F após tração.

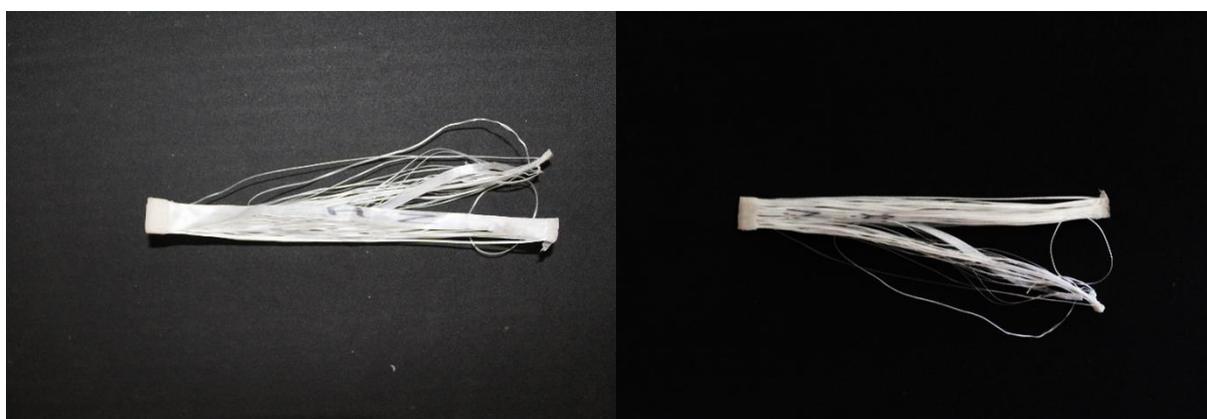


Figura A. 8: Provete 2.H após tração.

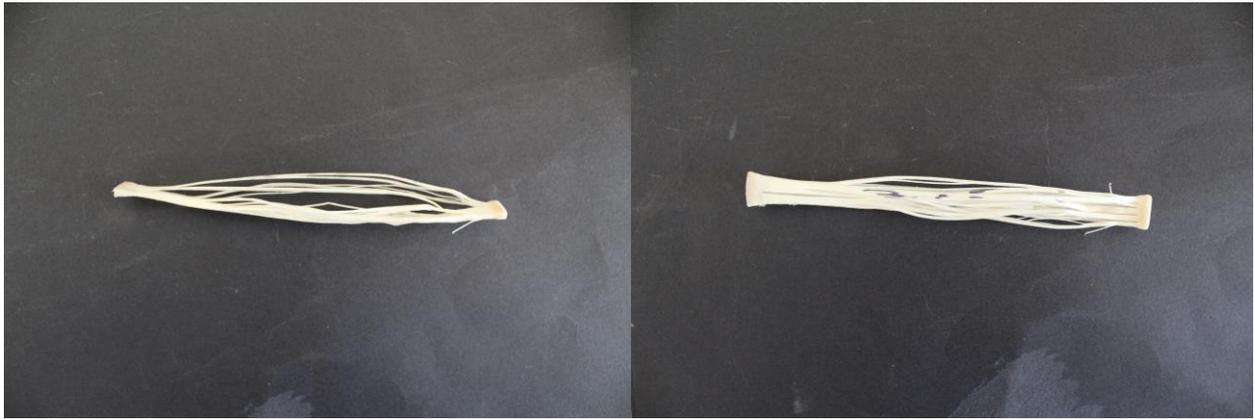


Figura A. 9: Provete 3.H após tração.



Figura A. 10: Provete 3.I após tração.



Figura A. 11: Provete 3.J após tração.

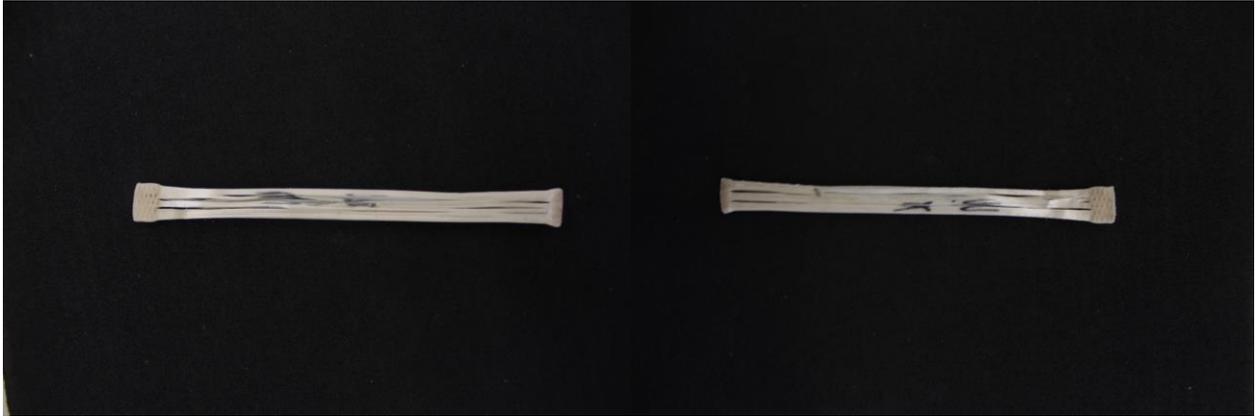


Figura A. 12: Provete 3.K após tração.

APÊNDICE B-DIMENSÕES E MASSA

Tabela B.1: Medições de massa Série 1, 2 e 3.

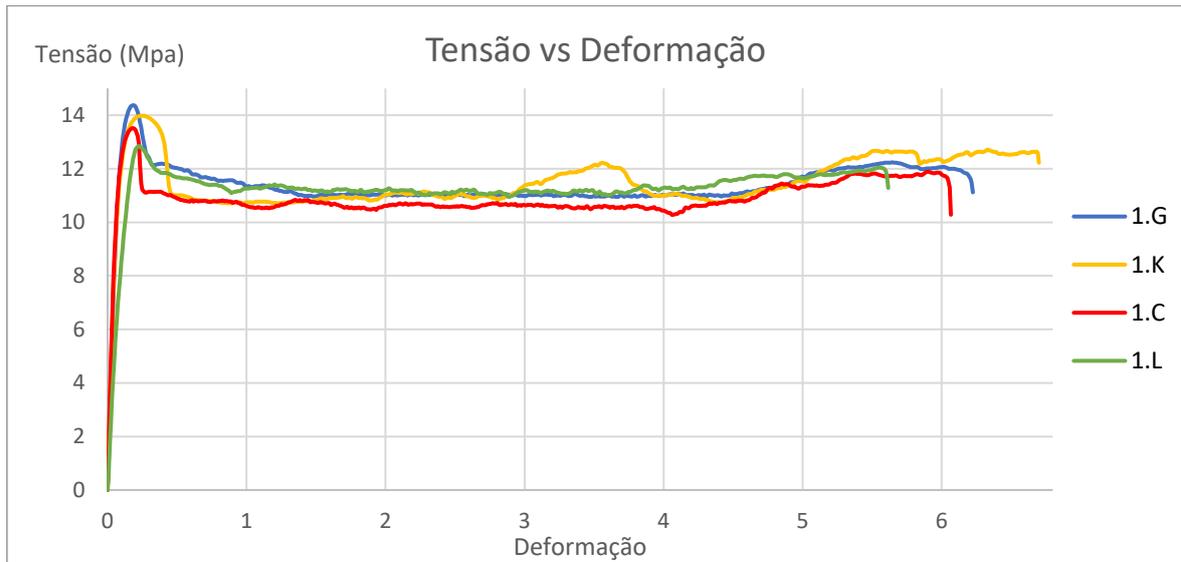
Série 1			Série 2			Série 3					
Dimensões (mm)			Dimensões (mm)			Dimensões (mm)					
Comp.	Largura	Espessura	Comp.	Largura	Espessura	Comp.	Largura	Espessura			
A			L	40.34	10.36	1.28	A	40.260	10.600	1.160	
B	40.20	10.32	1.18	M	40.54	10.08	1.38	B	40.16	10.54	1.18
C	40.54	10.7	3.04	A	40.36	10.60	2.98	C	40.260	10.080	3.220
D	40.78	10.70	3.14	B	40.12	10.44	2.94	D	40.36	10.66	2.96
E	40	10.52	3.26	C	40.08	10.20	2.98	E	40.300	10.600	3.000
F	40.00	10.24	3.14	D	40.46	10.58	3.00	F	40.36	10.46	3.00
G	40.46	10.58	3.1	E	40.14	10.44	3.00	G	40.120	10.380	3.040
H	40.46	10.44	3.06	F	40.36	10.32	2.88	H	40.48	10.64	2.96
I	40.46	10.46	3.26	G	40.16	10.32	2.94	I	40.3	10.62	3.12
J	40.24	10.46	3.24	H	40.00	10.60	3.00	J	40.40	10.50	3.08
K	40.32	10.54	3.06	I	40.24	10.32	2.9	K	40.3	10.24	3.140
L	40.50	10.50	3.26	J				L			
M	40.32	10.5	3.24	K	40.64	10.50	3.02	M			

Série 1			Série 2			Série 3					
Dimensões (mm)			Dimensões (mm)			Dimensões (cm)					
Com p.	Largura	Espessura	Com p.	Largura	Espessura	Comp.	Largura	Espessura			
A			L	40.34	10.36	1.28	A	40.260	10.600	1.160	
B	40.20	10.32	1.18	M	40.54	10.08	1.38	B	40.16	10.54	1.18
C	40.54	10.7	3.04	A	40.36	10.60	2.98	C	40.260	10.080	3.220
D	40.78	10.70	3.14	B	40.12	10.44	2.94	D	40.36	10.66	2.96
E	40	10.52	3.26	C	40.08	10.20	2.98	E	40.300	10.600	3.000
F	40.00	10.24	3.14	D	40.46	10.58	3.00	F	40.36	10.46	3.00
G	40.46	10.58	3.1	E	40.14	10.44	3.00	G	40.120	10.380	3.040
H	40.46	10.44	3.06	F	40.36	10.32	2.88	H	40.48	10.64	2.96
I	40.46	10.46	3.26	G	40.16	10.32	2.94	I	40.3	10.62	3.12
J	40.24	10.46	3.24	H	40.00	10.60	3.00	J	40.40	10.50	3.08
K	40.32	10.54	3.06	I	40.24	10.32	2.9	K	40.3	10.24	3.140
L	40.50	10.50	3.26	J				L			
M	40.32	10.5	3.24	K	40.64	10.50	3.02	M			

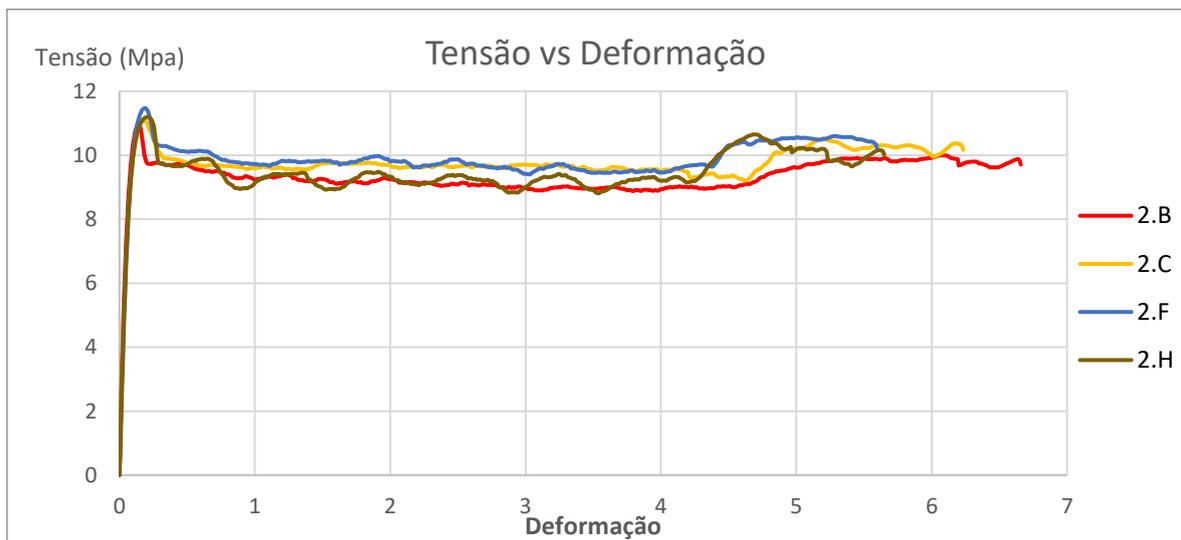
Tabela B.2: Média, desvio-padrão e coeficiente de variação da massa de cada provete, cada provete foi pesado 7 vezes.

Série 1			Série 2			Série 3					
	Média	DP	CV		Média	DP	CV		Média	DP	CV
	gramas	gramas	%		gramas	gramas	%		gramas	gramas	%
A				L	0.46687	5.35E-05	1.15E-02	A	0.492686	5.35E-05	1.08E-02
B	0.454329	4.88E-05	1.07E-02	M	0.46284	3.78E-05	3.22E-03	B	0.496343	3.78E-05	3.04E-03
C	1.302914	2.85E-01	2.19E+01	A	1.17299	6.90E-05	5.95E-03	C	1.241914	7.56E-05	5.99E-03
D	1.229386	3.78E-05	3.07E-03	B	1.15941	5.35E-05	4.65E-03	D	1.261171	0.00E+00	0.00E+00
E	1.172471	1.11E-04	9.49E-03	C	1.14996	4.88E-05	4.13E-03	E	1.188400	4.88E-05	4.05E-03
F	1.156714	6.90E-05	5.97E-03	D	1.18177	5.35E-05	4.56E-03	F	1.203471	4.88E-05	3.88E-03
G	1.248200	0.00E+00	0.00E+00	E	1.17216	5.71E-04	4.84E-02	G	1.257371	3.78E-05	3.06E-03
H	1.166357	5.35E-05	4.58E-03	F	1.18046	5.77E-05	4.99E-03	H	1.236914	3.78E-05	2.92E-03
I	1.240857	7.87E-05	6.34E-03	G	1.15780	1.13E-03	9.63E-02	I	1.292714	0.00E+00	0.00E+00
J	1.216057	7.87E-05	6.47E-03	H	1.17144	3.78E-05	3.33E-03	J	1.184500	5.35E-05	4.39E-03
K	1.199686	3.78E-05	3.15E-03	I	1.13559	0.00E+00	0.00E+00	K	1.218457		
L	1.260271	4.88E-05	3.87E-03	J							
M	1.214000	8.16E-05	6.73E-03	K	1.26240	2.25E-01	1.78E+01				

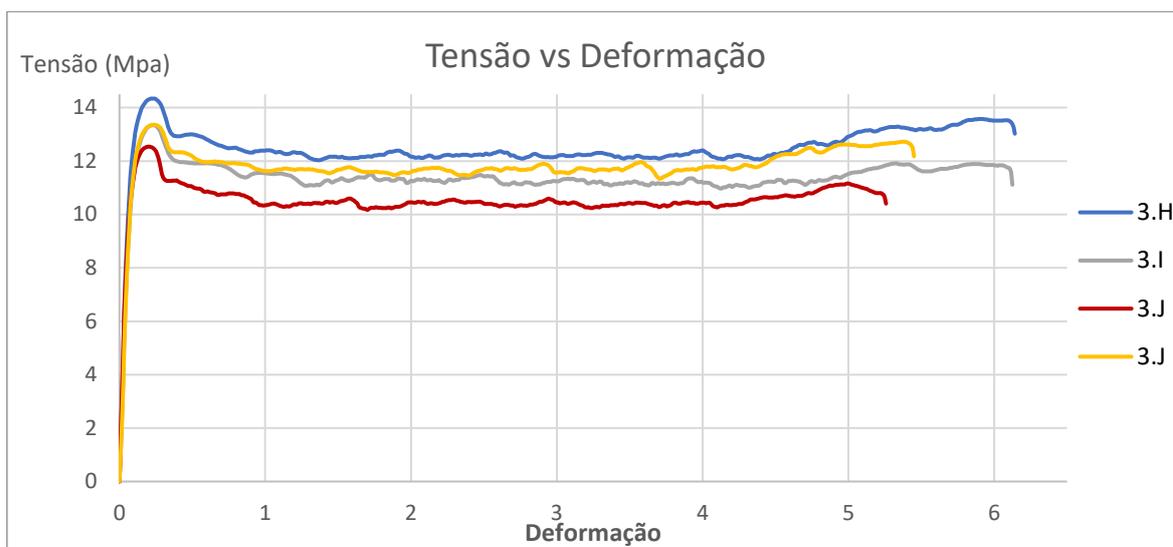
APÊNDICE C- RESULTADOS DO ENSAIOS DE TRAÇÃO



FiguraC.1: Tensão *versus*-Deformação da série 1.



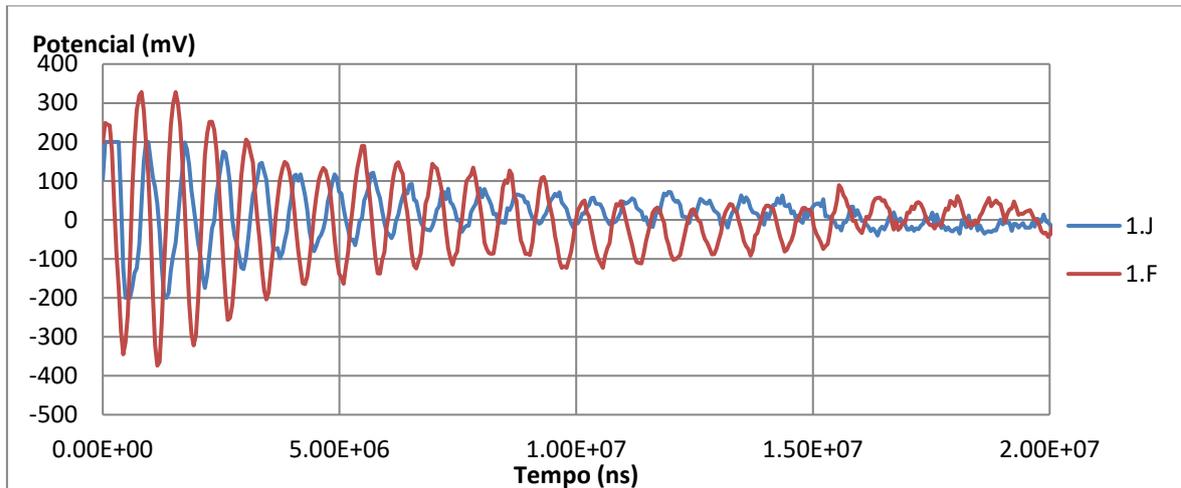
FiguraC.2: Tensão-*versus* Deformação da série 2.



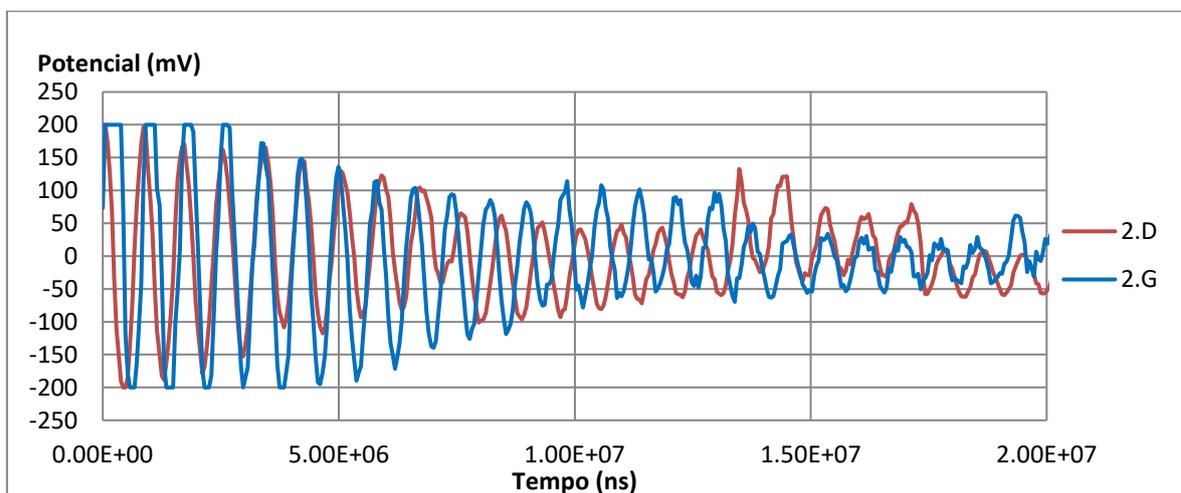
FiguraC.3: Tensão versus-Deformação da série 3.

APÊNDICE D- RESULTADOS DO ENSAIOS DE RELAXAÇÃO

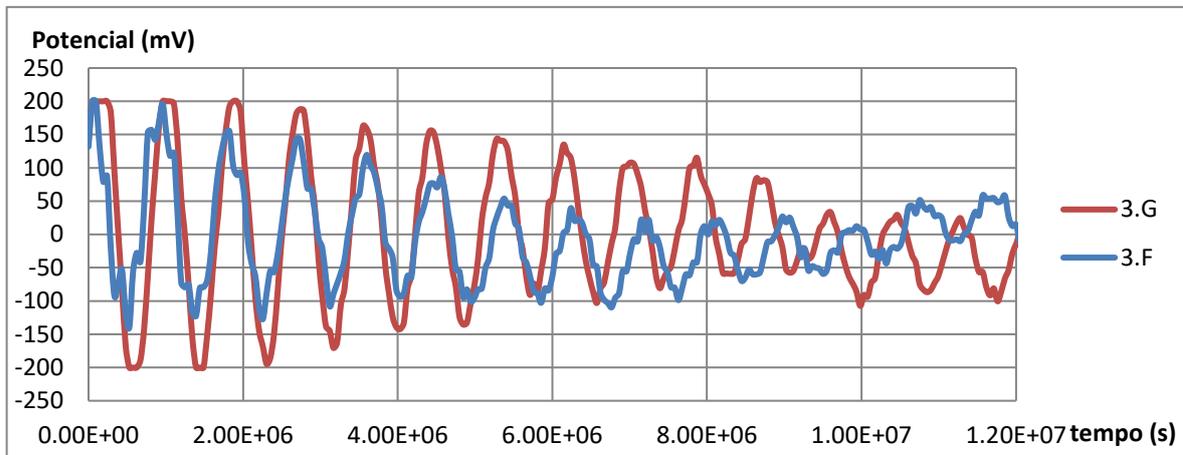
APÊNDICE E- RESULTADOS DO ENSAIOS DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO



FiguraE.1: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 1.



FiguraE.2: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 2.



FiguraE.3: Curvas experimentais da técnica de excitação por impulso-série 2.

Erro! A origem da referência não foi encontrada.
