

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Fernanda Henriques
dos Santos E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 16/03/11
Luciana H. Zucchi
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Fernanda Henriques dos Santos

CARACTERIZAÇÃO DE POLIVINILÁLCOOL E POLIVINILPIRROLIDONA
(PVAI/PVP) PARA REPARO DE CARTILAGEM ARTICULAR MANDIBULAR

Campinas, 2011.

Fernanda Henriques dos Santos

**CARACTERIZAÇÃO DE POLIVINILÁLCOOL E POLIVINILPIRROLIDONA
(PVAI/PVP) PARA REPARO DE CARTILAGEM ARTICULAR MANDIBULAR**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da
Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade
Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processo de Fabricação
Orientador(a): Dra Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Co-orientador(a): Dra Vanessa Petrilli Bavaresco

Campinas,
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Santos, Fernanda Henriques dos	
Sa59c	Caracterização de polivinilálcool e polivinilpirrolidona (PVAL/PVP) para reparo de cartilagem articular mandibular / Fernanda Henriques dos Santos. --Campinas, SP: [s.n.], 2011
	.
	Orientadores: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Vanessa Petrilli Bavaresco.
	Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Biomaterial. 2. Prototipagem rápida. 3. Implantes artificiais. 4. Implantes ortopédicos. 5. Próteses e implantes. I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Bavaresco, Vanessa Petrilli. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Characterization of Polyvinylalcohol and Polyvinylpyrrolidone (PVAL/PVP) for repair of articular cartilage mandibular

Palavras-chave em Inglês: Biomaterial, Rapid prototyping, Artificial implants, Orthopedic implants, Prostheses and implants

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, André Luiz Jardini Munhoz

Data da defesa: 16/03/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

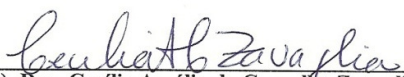
**CARACTERIZAÇÃO DE POLIVINILÁLCOOL E POLIVINILPIRROLIDONA
(PVA/PVP) PARA REPARO DE CARTILAGEM ARTICULAR MANDIBULAR**

AUTORA: Fernanda Henriques dos Santos

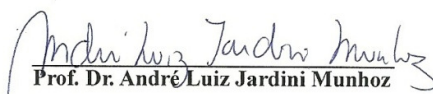
ORIENTADORA: Prof(a). Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

CO-ORIENTADORA: Prof(a). Dra. Vanessa Petrilli Bavaresco

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:


Prof(a). Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
DEMA/FEM/UNICAMP


Prof(a). Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias
UFPA


Prof. Dr. André Luiz Jardim Munhoz
FEQ/UNICAMP

Campinas, 16 de março de 2011

Dedico este trabalho à minha amada filha.

Agradecimentos

Agradeço,

Principalmente a DEUS, por ter me dado força e determinação para que este trabalho fosse concluído.

Aos meus pais Fernando e Fátima, pelo amor com que me educaram, pelos ensinamentos que me passaram ao longo de suas vidas e pelo incentivo que sempre me motivou a persistir, minha eterna gratidão.

Ao meu marido Márcio Rodrigo, que demonstrou muita compreensão e amizade, prestando um apoio imprescindível ao sucesso deste trabalho.

A minha amada filha Bruna, que sempre com sua alegria e carinho me renova a cada dia e me incentiva para que meu trabalho seja feito da melhor maneira possível.

Ao meu querido irmão Felipe, pelo apoio constante em momentos de dificuldade.

A minha orientadora Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e co-orientadora Vanessa Petrilli Bavaresco, meus sinceros agradecimentos pela orientação prestativa e objetiva na realização deste trabalho.

A todos os professores, funcionários e técnicos da FEM/FEQ e UNICAMP, que direta ou indiretamente colaboraram, e muito, para que este projeto fosse concluído.

A meus companheiros de laboratório, que muitas vezes me ajudaram em momentos de dificuldade.

A CAPES pela oportunidade oferecida e pelo apoio financeiro através de bolsa de estudos.

Ao INCT - Biofabris, pelo apoio oferecido para que este trabalho fosse concluído.

*“ A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

Resumo

Na área médica, para se desenvolver um dispositivo que funcione como implante, deve-se utilizar materiais que sejam compatíveis para funções específicas do corpo humano, e esses são classificados como biomateriais. Neste trabalho, foram determinados os parâmetros que serão aplicados ao laser de infravermelho (condutividade térmica do material, densidade do material e comprimento de onda do laser) utilizado na máquina de prototipagem rápida, a qual será usada para a fabricação do implante. Este implante será composto por um biomaterial polimérico a base de Polivinilalcool (PVAI) e, terá como objetivo a substituição da cartilagem articular mandibular. Estudos já avaliaram as propriedades mecânicas de hidrogéis poliméricos de PVAI mostrando sua aplicabilidade como reparadores da cartilagem articular em articulação de quadril, porém a articulação mandibular é submetida à aplicações de cargas superiores havendo a necessidade de melhoria de suas propriedades mecânica. A mistura física de dois ou mais polímeros é denominada blenda polimérica e seu objetivo é aperfeiçoar ou modificar as propriedades dos materiais adequando-as para uma aplicação específica. A literatura relata que PVAI e Polivinilpirrolidona (PVP) são polímeros miscíveis entre si e, quando não reticulados são solúveis em água. O PVP é um polímero amorfo e autolubrificante, e por isso, foi escolhido para melhorar as propriedades mecânicas do PVAI. Blendas nas composições de 90:10 de PVAI e PVP respectivamente, reticuladas via laser infravermelho utilizando concentração de 2,5% de termoiniciador cianoaléico foram caracterizadas via Espectroscopia do Infravermelho Médio, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Extração sol-gel. Através desses experimentos foram determinados os parâmetros do laser para posterior utilização na máquina de prototipagem rápida. Foi possível também realizar a cura do material através do laser de infravermelho. A cura foi confirmada através dos outros ensaios realizados.

Palavras-chave: biomaterial, implante, prototipagem rápida.

Abstract

In the medical area to develop a device that functions as an implant, one should use materials that are compatible for specific functions of the human body, and these are classified as biomaterials. In this study, we determined the laser parameters that will be applied to the infrared laser (thermal conductivity, material density and wavelength of the laser) in rapid prototyping machine, which will be used to manufacture the implant. This implant is a polymeric biomaterial based on polyvinylalcohol (PVAI) and will aim to replace the articular cartilage of the mandible. Studies have evaluated the mechanical properties of polymeric hydrogels PVAI showing its applicability as repairing articular cartilage in hip joint, but the mandibular joint is subjected to loads greater than applications having the need to improve their mechanical properties. The physical mixture of two or more polymers is called polymer blend and its goal is to improve or modify the properties of materials making them suitable for a specific application. The literature reports that PVAI and PVP polymers are miscible and, when not crosslinked, are soluble in water. PVP is an amorphous polymer and self-lubricating, and therefore was chosen to improve the mechanical properties of PVAI. Blends in the compositions of 90:10 PVAI and PVP respectively, crosslinked using infrared concentration of 2.5% termoiniciador cianoaléric were characterized by mid-infrared spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and sol-gel fraction. Through these experiments were determined laser parameters for subsequent use in rapid prototyping machine. It was also possible to realize the cure of material through the infrared laser. The cure was confirmed by other tests.

Keywords: biomaterial, implant, rapid prototyping.

Lista de Ilustrações

Figura 1: Hidrogel como lente de contato à base de Poli(HEMA).....	10
Figura 2 : Hidrogel comercial à base de PVP como curativo.....	10
Figura 3: Hidrogel como liberação controlada de fármacos à base de PVP.....	10
Figura 4 : Articulação temporomandibular.....	17
Figura 5 : Localização da articulação temporomandibular na cabeça.....	17
Figura 6: Radiografia da articulação temporomandibular.....	17
Figura 7: Imagem em 3D de um côndilo artificial à base de.....	19
Figura 8: Imagem de um côndilo artificial.....	19
Figura 9: Imagem de um côndilo artificial no crânio.....	19
Figura 10: Gráfico de FTIR das amostras submetidas ao tratamento de aquecimento para estudo do processo de cura.....	28
Figura 11 : Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em solução aquosa. Observa-se apenas um pico endotérmico.....	30
Figura 12: Gráfico da blenda PVAI/PVP em pó – evidência do pico exotérmico característico de cura.....	31
Figura 13: Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em filme reticulada – 2 aquecimento.....	32
Figura 14: Morfologia da fratura da blenda PVAI/PVP.....	32
Figura 15: Comportamento reológico da blenda PVAI/PVP.....	34
Figura 16: Gráfico NIR- transmitância <i>versus</i> comprimento de onda.....	35
Figura 17: Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em solução aquosa que pode ser utilizado para determinar a entalpia da amostra.....	37
Figura 18: Gráfico da condutividade térmica <i>versus</i> temperatura.....	38

Lista de Tabelas:

Tabela 1: Principais propriedades do PVAI e do PVP.....	12
Tabela 2: Resumo dos resultados das amostras submetidas à extração sol-gel.....	33

OBJETIVO

Objetivo geral:

- obtenção e caracterização da blenda PVAI e PVP via laser infravermelho.

Objetivo específico:

- determinação dos parâmetros do laser de infravermelho.
- obtenção do dispositivo de implante via prototipagem rápida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.2.1 Biomateriais – Histórico.....	3
1.2.2 Biomateriais – Definição.....	4
1.2.3 Biomateriais- Classificação.....	4
1.2.4 Polímeros.....	6
1.2.4.1 Biomateriais poliméricos.....	8
1.2.5 Hidrogéis poliméricos.....	9
1.2.5.1 Polivinilalcool (PVAI) e Polivinilpirrolidona (PVP).....	11
1.2.6 Articulação temporomandibular.....	14
1.2.6.1 Cartilagem condilar mandibular.....	15
1.2.7 Prototipagem Rápida.....	18
1.2.7.1 Prototipagem Rápida na área médica.....	18
1.2.8 Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR).....	21
1.2.9 Calorimetria Exploratória diferencial (DSC).....	21
1.2.10 Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).....	22
1.2.11 Reologia dos materiais.....	23
 CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	 24
2.1 Obtenção e caracterização da blenda.....	24
2.1.1 Obtenção da blenda.....	24
2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR).....	24
2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
2.1.5 Extração sol – gel	25
2.1.6 Reologia do material	26
2.2 Ensaios realizados para determinar os parâmetros do laser de infravermelho.....	26
2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).....	26
2.2.2 Condutividade térmica.....	27
2.2.3 Densidade do material.....	27

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
3.1 Ensaios realizados para a obtenção e caracterização da blenda.....	28
3.1.1 Obtenção da blenda.....	28
3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR).....	28
3.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.1.5 Análise da extração sol – gel.....	33
3.1.6 Análise da reologia do material.....	34
3.2 Ensaios realizados para determinar os parâmetros do laser de infravermelho.....	35
3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).....	35
3.2.2 Condutividade térmica.....	36
 CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	 39
4.1 Conclusões.....	39
4.2 Trabalhos futuros.....	39
 CAPÍTULO 5– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 40

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

As disfunções relacionadas à mandíbula englobam um número considerável de problemas que envolvem os músculos da mastigação, a articulação temporo-mandibular (ATM) e estruturas associadas (OKESON, 1997; FELÍCIO, 1999). Os desvios na coordenação dos movimentos da mandíbula podem gerar dor, desgaste articular e fadiga muscular (GARCIA *et.al.*, 2000; MONGINI *et.al.*, 2000). Qualquer problema que cause uma mudança no funcionamento dessas estruturas resulta em uma disfunção temporo-mandibular. Essas disfunções são: dor miogênica (presença de desconforto nos músculos da mastigação podendo evoluir para a cervical ou cabeça), desarranjos internos da ATM (quando o disco articular desloca de forma incorreta ou quando ocorre uma lesão na articulação) e doenças degenerativas da ATM (osteoartrites ou artrites reumatóides) (OKESON, 1997; VIEIRA, PAURA, 1999). Existem várias causas que levam uma pessoa a desenvolver uma disfunção temporo-mandibular: trauma, má-oclusão, abertura excessiva da boca, estresse, bruxismo, entre outras e essas são acompanhadas de alguns sintomas clássicos que envolvem normalmente a mandíbula, ouvido, cabeça, face e dentes que são: dor no pescoço, estalos mandibulares, cefaléia, dificuldades em abrir a boca, dificuldade na mastigação, desgaste excessivo dos dentes e desvio da abertura e fechamento da boca (OKESON, 1997; VIEIRA, PAURA, 1999; GARCIA, *et.al.*, 2000; MONGINI, *et.al.*, 2000). Os tratamentos disponíveis para esse tipo de disfunção podem ser tanto cirúrgico, odontológico ou apenas fisioterápico (com alongamentos, exercícios e reorganização da estrutura crânio-mandibular), e tem como objetivo minimizar as dores musculares, melhorar a amplitude muscular, o posicionamento e funcionamento da ATM e reeducar o paciente a realizar uma mastigação correta (NADIN, *et.al.*, 2005; OKESON, JEFFREY, 2000). Em casos, nos quais o comprometimento é de toda a cartilagem articular, a conduta estudada é a substituição total desta estrutura por um biomaterial que seja compatível para essa dada aplicação. Neste caso, os hidrogéis poliméricos são os mais indicados devido suas características e propriedades (WRIGHT, SISK, 1996; WRIGHT, STEWARD, 1985).

Os polímeros, em geral, para serem considerados como um biomaterial devem preencher alguns requisitos básicos como: funcionalidade, não citotoxicidade, biocompatibilidade, e devem ser esterilizáveis. Além destas características, no caso de sua aplicação na região da articulação da mandíbula, onde a resistência à compressão e cisalhamento é extremamente elevada, muitas vezes é necessário associar diferentes polímeros tanto na forma de copolímeros ou blendas (BRONZINO, 2006).

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. São materiais de mesma natureza podendo ou não apresentar miscibilidade entre eles. Grandes esforços têm sido empregados com o objetivo de encontrar novas combinações miscíveis (OLABISI *et.al.*, 1979). O interesse na obtenção de blendas poliméricas com características físicas e químicas desejadas para as mais diversas aplicações é crescente em todo o mundo já que estas representam uma alternativa mais econômica e rápida de se obter um novo material com propriedades intermediárias àquelas representadas pelos polímeros. Além disso, as blendas são capazes de melhorar as propriedades mecânicas apresentando uma maior resistência ao desgaste (AKCELRUD, 2007). Por isso seria viável a associação dos hidrogéis de PVP e PVAI, para o implante de cartilagem articular, já que a cartilagem é submetida à forças elevadas necessitando de alta resistência mecânica ao cisalhamento e à compressão.

1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 Biomateriais - Histórico

Por muitos séculos quando um órgão ou tecido do corpo humano sofria alguma injúria, havia disponíveis poucas alternativas de tratamento, e muitas vezes a amputação deste órgão ou tecido era a única alternativa de sobrevivência. Na segunda metade do século XX, ocorreu uma grande revolução da prática médica, com o descobrimento de antibióticos, antisépticos, melhorias de higiene em ambientes hospitalares, domésticos, entre outros. A utilização de alguns materiais para certas aplicações com um grau de adaptação relativamente aceitável, vem dos tratamentos médicos mais remotos da medicina oriental a mais de 2.500 anos, das técnicas utilizadas pelos egípcios que chegaram a desenvolver alguns implantes, dos gregos, romanos, incas e dos astecas no continente americano. Ainda, na segunda metade do século XX, o aparecimento dos implantes e dos transplantes revolucionou os tratamentos em grande número de infecções que colocavam em risco a integridade física do paciente. Ambas alternativas apresentam suas vantagens e suas limitações, mas seu desenvolvimento tem apresentado sucesso e oferecem uma garantia de vida que não era oferecido à 30 anos atrás (RATNER,*et.al.*, 1996).

Os transplantes têm apresentado muitos resultados satisfatórios, quando se refere a órgãos vitais como rins, fígado, pulmão e coração, todavia são limitados no caso de infecções traumatológicas, como em articulações, problemas em ligamentos, tendões, cirurgias vasculares, em processos de regeneração epitelial em queimaduras, em cirurgias plásticas, em oftalmologia e em grande número de aplicações odontológicas. Por esse motivo, o desenvolvimento de implantes baseados em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, tem sido destaque nas metodologias e tratamentos alternativos e tem tido um inestimável avanço na cura contra as enfermidades e infecções por acidente (RATNER,*et.al.*,1996).

A evolução dos biomateriais é relativamente recente, podendo ser dividida em três etapas: a primeira geração foi marcada pelo aparecimento de implantes ósseos, sendo que em 1961 desenvolveu-se a primeira articulação de anca; nos anos 70, houve o aparecimento

de dispositivos bioativos; e finalmente, dos anos 80 tivemos o aparecimento da engenharia de tecidos, uma técnica muito estudada até os dias atuais etapas (AMARAL,*et.al.*,2003).

1.2.2 Biomateriais – Definição

Para se desenvolver um dispositivo implantável, devem-se utilizar materiais que sejam compatíveis para serem utilizados em funções específicas do corpo humano. Esses materiais são classificados como biomateriais. Esses podem ser definidos como substâncias de origem natural ou sintética, que são tolerados de forma permanente ou transitória pelos diversos tecidos que constituem o organismo dos seres vivos. Eles são utilizados para substituir um tecido lesado como um todo ou apenas para restaurar uma pequena parte deste. Além disto, os biomateriais devem ser biocompatíveis e biofuncionais (RATNER *et.al.*, 1996).

Um material biocompatível é aquele que quando utilizado para uma determinada função em um determinado local, apresenta resposta adequada no hospedeiro. O material deve apresentar, numa aplicação específica, uma resposta adequada com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com os tecidos vivos ou fluídos orgânicos. De um modo geral, um material biocompatível não deve provocar reações inflamatórias, crônica ou aguda, do tecido e não deve apresentar diferenças significativas entre o material implantado e o circunvizinho (WAN, *et.al.*, 2004).

O termo biofuncional, caracteriza biomateriais que apresentam características mecânicas adequadas à aplicação, são resistentes à corrosão e são esterilizáveis. Essas características estão associadas à aplicação a que o biomaterial se destina, de tal modo que um material biocompatível para uma dada função pode ser inadequado quando utilizados em outras aplicações (SILVA *et.al.*, 2004).

1.2.3 Biomateriais – Classificação

Os biomateriais utilizados como implantes, podem ser classificados em função tipo de material em: metálicos, cerâmicos ou poliméricos. Em relação aos metálicos apenas três ligas são comumente utilizadas devido à restrição quanto à corrosão: o aço inoxidável

austenítico, ligas de cobalto-cromo e ligas de titânio. Além de biocompatíveis são os mais resistentes mecanicamente. São utilizados em implantes grandes (BENTO, 2003).

Os cerâmicos como os a base de fosfato de cálcio e cerâmica vítrea bioativa, apresentam excelentes propriedades de osteocondução (formação de osso por meio de células e substâncias osteocompetentes ao longo da estrutura do biomaterial). São igualmente biocompatíveis e também resistentes à corrosão, porém, são frágeis e, por isso, são utilizados em implantes menores (BENTO, 2003).

Os polímeros termoplásticos podem ser utilizados como substituintes de tecidos moles como a pele e o músculo e substituição de juntas (BENTO, 2003). De acordo com seu comportamento fisiológico, esses materiais ainda podem ser classificados em: (HENCH; ANDESSON, 1993):

- Biotoleráveis: materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolado dos tecidos adjacente por meio de formação de uma camada envoltória de tecido fibroso. Ex: polímeros sintéticos e grande maioria dos metais;

- Bioinertes: material também tolerado pelo organismo, mas em que a formação do envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente São materiais menos suscetíveis à causar uma reação alérgica devido à sua estabilidade química. Ex: carbono, alumina e zircônia;

- Bioativos: materiais em que ocorrem ligações da natureza química entre material e tecido ósseo. Ex: vidros bioativos e vitrocerâmicas à base de fosfato de cálcio e hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio;

- Absorvíveis: materiais que após certo período de tempo em contato com o tecido, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Ex: fosfato tricálcio (TCP).

A escolha do biomaterial adequado para um determinado local e função deve ser baseada na função em que este será submetido. A seleção de um material depende de vários requisitos que devem ser avaliados. O efeito do ambiente orgânico no material (corrosão, degradação) e o efeito do material no organismo são fenômenos muito importantes e estão

associados à biocompatibilidade deste material. Devem apresentar resistência mecânica (módulo de elasticidade, fadiga, compressão, tração etc) e térmica, rugosidade, taxa de permeação à fluídos corpóreos, absorção (HENCH, 1991).

Dos 300.000 produtos utilizados na área da saúde, uma grande parte desses, são os biomateriais. O mercado mundial no ano de 2000, foi estimado em US\$ 23 bilhões de dólares. Em 2005, ultrapassou à 40 bilhões, ou seja, apresenta um crescimento de 12% ao ano. Os EUA são os responsáveis por 35 à 48%, enquanto que a Europa se situa entre 25% do mercado mundial (<http://www.biomet.com/ci/investors/financials>). Considerando os itens de maior impacto no mercado mundial, os maiores gastos são com as áreas cardiovasculares que variam de 56 à 80%, seguida pela ortopedia, que varia entre 20 à 36%. Materiais à base de hidroxiapatita, materiais poliméricos e compósitos, tem sido bastante utilizados em sistemas de liberação controlada de fármacos e como arcabouços para tecidos celularizados. Na odontologia, os biomateriais também tem apresentado importância, com vários grupos de pesquisa atuantes nessa área (SOARES, 2005). Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), o setor de produtos para saúde é dividido em 4 grupos: equipamentos de uso em saúde (marcapasso, bisturis, eletrônico), materiais de uso em saúde (luvas, catéteres, seringas), produtos para diagnóstico in vitro (meios de cultura) e materiais utilizados em educação física, embelezamento ou correção estética (http://www.nano.com.br/index_ie.htm).

Uma gama extensa de polímeros pode ser utilizada em várias práticas biomédicas com aplicações em cirurgias remediadoras de partes dos organismos vivos que sofrem algum tipo de dano. Estes materiais são designados como biomateriais poliméricos e ocupam lugar de destaque na pesquisa e desenvolvimento de materiais biocompatíveis, componente fundamental na fabricação de próteses humanas, bem como em outras atividades que exijam elementos similares (BRONZINO, 2006).

1.2.4 Polímeros

Os polímeros são formados pela união de unidades repetitivas que são chamadas de meros. A união desses meros dá origem a longas cadeias formando-se então as macromoléculas.

Os materiais poliméricos apresentam usualmente baixa densidade, baixa resistência à temperatura e baixa condutividade elétrica e térmica (MANO,1999; WAN ,2002). Os polímeros podem ser de origem natural ou sintética. Os naturais apresentam, de um modo geral estruturas mais complexas que os polímeros de origem sintética. Podemos citar como exemplos de polímeros naturais, as proteínas e os polissacarídeos. Já os polímeros sintéticos são aqueles obtidos industrialmente, normalmente de moléculas de baixo peso molecular. Como exemplos de polímeros, assim obtidos, pode-se citar: polietileno, polipropileno, polivinilalcool, polivinilpirrolidona e policaprolactona (MANO, 1999; WAN, 2002).

Os polímeros podem ser classificados em três grupos gerais: Os termoplásticos, que são aquecidos e reaquecidos podendo ser remodelados quantas vezes forem necessárias até o limite de sua degradação. Esse tipo de polímero, pode ser reciclado reutilizando os restos de sua produção. Alguns termoplásticos são parcialmente cristalinos e alguns são totalmente amorfos. Exemplos: polietileno, policloreto de vinila (PVC), polipropileno e poliestireno; Os termorrígidos, são modelados em apenas um estágio de sua fabricação sendo que seu produto final resfriado não funde mais com o aumento da temperatura. Esses polímeros não são recicláveis e são completamente amorfos. Exemplos: resina epoxídica e ferrídica; Os elastômeros (borrachas) são materiais de comportamento elástico, não apresentando deformação permanente até a temperatura de degradação e mantendo essas características em baixas temperaturas. Exemplos: borracha natural, borracha de estireno, borracha de butila (MANO, 1999; WAN, 2002).

No estado sólido, os polímeros apresentam dois tipos de morfologia: cristalino e amorfo. Os polímeros amorfos geralmente são transparentes e suas moléculas estão “entrelaçadas” e orientadas de forma aleatória. No semi-cristalino, as moléculas exibem em determinadas regiões, moléculas ordenadas e regulares. Esses são mais resistentes mecânica e quimicamente devido as fortes interações intermoleculares e, por espalhar luz, os polímeros semicristalinos apresentam-se mais opacos que os polímeros amorfos. (<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html>).

A mistura física de dois ou mais polímeros é denominada blenda polimérica. Os pares poliméricos que formam soluções homogêneas são chamados de blendas miscíveis. No entanto, na maioria das vezes as blendas formadas são imiscíveis ou heterogêneas

(COLABISI, *et.al.*, 1979). Quando falamos em miscibilidade, nos referimos às propriedades intrínsecas da blenda (AKCELRUD, 2007).

A utilização de blendas tem como objetivo melhorar alguma propriedade do material, exibindo combinações de propriedades muitas vezes superiores às dos polímeros puros. Na área médica também apresentam muita importância podendo ser utilizadas como produtos de implante, fios de sutura e até mesmo como cápsulas de liberação controlada de fármacos (CHA, PITT, 1999; PEARCE, MARCHESSAULT, 1994).

Nas indústrias, as blendas também são frequentemente utilizadas, como por exemplo, para melhorar a processabilidade de um plástico com alta temperatura de escoamento ou sensível ao calor, aumentar a resistência mecânica ou também aumentar a resistência de impacto de materiais quebradiços. Além disso, a mistura do material com outro polímero pode reduzir o preço de um plástico de engenharia de alto custo (AKCELRUD, 2007).

1.2.4.1 Biomateriais Poliméricos

Os polímeros utilizados como biomateriais são designados como biopolímeros; os mais utilizados são o polietileno, polipropileno, poli(metacrilato de metila), poliestireno, poliéster, poliamidas, poliuretanos, silicones e polímeros biodegradáveis como os polilactatos. Os requisitos necessários de um biopolímero são: biocompatibilidade, capacidade de esterilização sem degradação, e facilidade em adequar suas propriedades físicas e mecânicas dependendo da aplicação (ZHANG, 2000).

A resposta do organismo ao biomaterial envolve quatro fenômenos: adsorção (processo de concentração de biomacromoléculas junto à superfície do material) logo após a implantação no corpo; resposta inflamatória local devido à presença do biomaterial; efeito do ambiente corpóreo no material, como, por exemplo, a degradação do polímero; e resposta do corpo como um todo à presença do biomaterial (HENCH, 1991). Todavia, os polímeros, para certas aplicações, podem provocar, quando inseridos no corpo, uma reação inflamatória local. Esta reação pode ser evitada pelo encapsulamento do material por uma camada fibrosa rica em colágeno (ORÉFICE *et.al.*, 2006).

As principais vantagens dos biomateriais poliméricos, quando comparadas com os demais tipos de biomateriais, são: possibilidade de obtenção de produtos com formatos variados, facilidade de processamento e custo razoável (ORÉFICE *et.al.*, 2006).

1.2.5 Hidrogéis Poliméricos

Hidrogéis são redes poliméricas insolúveis em água, originadas pela reticulação de polímeros e caracterizam-se pela capacidade de intumescimento em água ou fluidos. Possuem, quando inchados, um grau de flexibilidade muito similar a alguns tecidos naturais. Esta permeabilidade dos hidrogéis à água, fármacos e outros solutos pode ser ajustada, alterando-se as condições de síntese ou do processo de obtenção dos polímeros (HOFFMAN, 2002).

Os hidrogéis podem ser encontrados em forma de gel coloidal no qual a água é o meio de dispersão. Hidrogéis podem apresentar estrutura porosa, permitindo que nutrientes e células passem livremente por seu interior (MOURA, 2005). Na medida em que os hidrogéis absorvem água e ou fluídos, suas propriedades mecânicas são reduzidas podendo, em alguns casos, comprometer a manipulação do material, bem como limitar seu uso (RODAS, 2004).

Os hidrogéis podem ser naturais ou sintéticos devendo apresentar biocompatibilidade. Devido às suas propriedades físicas, podem ser utilizados em aplicações biomédicas, farmacêuticas sendo utilizados como lentes de contato, curativos, matrizes para imobilização de enzimas, sistema para liberação de fármacos e transporte de antibióticos. Os hidrogéis naturais, podem ser formados por polímeros naturais tais como ácido hialurônico, alginato, quitosana (BOUCARD *et.al.*, 2007; ZHANG *et.al.*, 2005) e por polímeros naturais modificados, por exemplo dextrana reticulada, galactomanana metacrilatada (COVIELLO *et.al.*, 2007). E entre os polímeros sintéticos temos: polivinilalcool (PVAI), poliacrilamida (PAAm), poli (hidroxietyl metacrílico) (HEMA), polivinilpirrolidona (PVP), poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPAAm), entre outros (SÉDLÁKOVA *et.al.*, 1998).

Abaixo, as figuras 1,2 e 3 mostram alguns exemplos de aplicações dos hidrogéis :



Figura 1 : hidrogel como lente de contato à base de POLI(HEMA).

(<http://www.ipen.br/sitio>). Acessado em: 08/10/ 2010.



Figura 2: Hidrogel comercial à base de PVP como curativo.

(<http://www.imprensaregional.com.pt/opticapro/index.ph>). Acessado em: 10/11/2010.



Figura 3: hidrogel como liberação controlada de fármacos à base de PVP.

(<http://saude.hsw.uol.com.br/metodos-contraceptivos7.html>). Acessado em: 10/11/2010.

Hidrogéis poliméricos podem ser reticulados através de interações físicas entre as cadeias poliméricas obtidas através de interações de forças eletrostáticas, formação de ligação de hidrogênio, interações hidrofóbicas, etc e, através de reticulações covalentes

formadas a partir de ligação entre monômeros vinílicos e biofuncionais por radiação de energia que pode ser: gama, ultravioleta, infravermelho, entre outros (BARCELLOS *et.al.*, 2008).

1.2.5.1 Polivinilalcool (PVAI) e Polivinilpirrolidona (PVP)

O polivinilalcool foi sintetizado pela primeira vez em 1924 por Haehnel e Hermann por hidrólise de acetato de polivinila em etanol com hidróxido de potássio. Hoje, este polímero é obtido por um processo contínuo através de acetato de polivinila. Isto ocorre por meio do processo de hidrólise de grupos acetatos pela transferência de éster e metanol juntamente com o metilato de sódio anidro ou hidróxido de sódio aquoso. O grau de hidrólise e de polimerização é fundamental para a determinação das características físicas e de suas especificidades. O polivinilalcool é um polímero semicristalino, sendo que seu grau de cristalinidade influencia em suas propriedades mecânicas. É um polímero insípido, inodoro, translúcido, branco ou em creme de pó colorido granular, utilizado em forma de filme como barreira de umidade para comprimidos e alimentos secos que necessitam ser protegidos da umidade. Este assunto, tem sido bastante estudado por biomédicos e farmacêuticos para suas aplicações (PEPPAS, MERRIL, 2000).

A polivinilpirrolidona (PVP), também chamada de polividona, é um homopolímero de N-vinil-2-pirrolidona obtido por polimerização via radicalar em água ou em álcool isopropílico, de natureza higroscópica e compatível com uma ampla faixa de resinas hidrofílicas e hidrofóbicas. O polímero é um pó branco, amorfo de fluxo livre que se solubiliza em água e em solventes orgânicos, tendo a capacidade de formar complexos estáveis com polímeros e surfactantes (ULLMANS, 1992). A grande frequência de aplicações do PVP e seus copolímeros na medicina e nas indústrias farmacêuticas, ocorre devido a essas propriedades do PVP. Este apresenta um anel lactama que é uma parte da unidade monomérica de repetição. O alto grau de polaridade do anel é atribuído à forte estabilização de ressonância, facilitada pela geometria planar do anel (KIBBE, 2000).

O PVP vem sendo usado por um grande número de aplicações biomédicas devido às suas propriedades notáveis como alto grau de hidrofiliabilidade, alta capacidade de

complexação, biocompatibilidade e etc.. Além disso, o PVP é um material altamente lubrificante (KIM *et.al.*, 2004; PING *et.al.*, 2004).

Membranas hidrofílicas de hidrogéis á base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) e poli(álcool vinílico) (PVAI), são conhecidas por sua inércia química e propriedades biomédicas adequadas, sendo utilizados como recobrimento em ferimentos de queimaduras, próteses vascular, membranas artificiais cartilaginosas para hemodiálises, uso veterinário, agricultura, entre outras aplicações (ROSIK, OLEJNICZAK, 1993).

A tabela 1, mostra as principais propriedades do PVAI e do PVP:

PVAI (polivinilalcol) (http://en.wikipedia.org/wiki/polyvinyl_alcohol)	PVP (polivinilpirrolidona) (PALERMO <i>et.al.</i> ,2000)
polímero sintético	polímero sintético
biodegradável – quando não reticulado	biodegradável – quando não reticulado
solúvel em água	solúvel em água e em solventes orgânicos
semicristalino	amorfo
Tg: 85°C	Tg: 170°C
Tm: 230°C	-
C ₆ H ₉ NO	C ₂ H ₄ O

Park em 2003, realizou estudos onde utilizou 2 camadas de hidrogéis que consistia de membranas de poliuretano e mistura de polivinilalcol (PVAI)/ polivinilpirrolidona (PVP)/glicerina/quitosana, para ser usado como curativo. O poliuretano foi diluído em solvente, e derramado sobre um molde aonde as membranas foram obtidas por evaporação do solvente. Após, a mistura em solução foram derramados sobre a membrana e foram submetidos à irradiação gama seguido por dois ciclos de congelamento e descongelamento para a formação de hidrogéis. O autor concluiu que as propriedades físicas do hidrogel como geleificação e resistência do gel aumentou quando a membrana de poliuretano foi utilizada como camada de revestimento (PARK, 2003).

Em 2004, Nho utilizou hidrogéis de uma mistura de carvão, polivinilalcol (PVAI) e polivinilpirrolidona (PVP). Para a fabricação dos hidrogéis, esta mistura foi submetida à dois ciclos de congelamento e descongelamento, seguido pela reticulação por irradiação gama. Foi observado que o teor de gel aumentou com a maior dose de irradiação. O efeito do

carvão foi insignificante sobre a porcentagem de gel. A partir disso o autor conclui que a adição de carvão sobre os hidrogéis apenas diminuiu a força do gel, mas não influencia o teor de formação do gel *S. aureus* e *P. aeruginosa* (NHO, 2004). Ainda em 2004, Marcolongo estudou técnicas para o alívio de dor lombar e para restaurar os movimentos da coluna vertebral. Em seu estudo, foi utilizado hidrogéis de polivinilalcool (PVAI) e polivinilpirrolidona (PVP) em várias concentrações de PVP. Esses hidrogéis foram testados quanto a fadiga em até dez milhões de ciclos e à compressão. O objetivo era a obtenção de hidrogel para implante núcleo pulposo para a substituição dos discos intervertebrais. Para a avaliação do comportamento de compressão de discos, os implantes foram implantados no corpo humano cadavérico. Os resultados desses estudos mostraram que o hidrogel PVAI/PVP pode ser viável como implante núcleo pulposo e pode oferecer melhores resultados à longo prazo, em comparação à outros métodos estudados (MARCOLONGO, 2004).

Zheng, em 2008 preparou hidrogéis de polivinilalcool (PVAI) e polivinilpirrolidona (PVP) pelo método de congelamento e descongelamento seguido por reticulação via irradiação. Foram comparados hidrogéis com e sem o tratamento de irradiação, em relação as suas estruturas e coeficientes de atrito. Suas propriedades lubrificantes também foram avaliadas. Concluiu-se que sem o tratamento de irradiação, ocorreu a solubilização do PVP aumentando assim, o coeficiente de atrito na água e diminuindo a lubrificação. Observou também que o atrito diminui continuamente com a adição do PVP. Devido ao tratamento de irradiação, formam-se as ligações cruzadas entre o PVAI e o PVP evitando a solubilização do PVP, resultando na melhoria das suas propriedades lubrificantes (ZHENG, 2008).

Em 2009, Xiong afirmou que o polivinilalcool (PVAI) tem sido considerado um material promissor para a substituição da cartilagem articular e que este hidrogel apresenta baixas propriedades mecânicas para suprir as necessidades de uma cartilagem articular. Propôs, então, adicionar ao hidrogel de PVAI o hidrogel de polivinilpirrolidona (PVP). A mistura foi preparada por repetidos ciclos de congelamento e descongelamento apresentando comportamento semelhante, em teor de água da cartilagem articular. O método resultou em um material com comportamento viscoelástico semelhante ao da cartilagem e com menor coeficiente de atrito devido ao aumento da lubrificação pela presença do PVP (XIONG, 2009).

1.2.6 Articulação Temporomandibular

A articulação temporomandibular é uma articulação sinovial do tipo condilar. Temos então a fossa articular de um lado e do outro o côndilo mandibular. A cartilagem fibrosa, composta de fibras colágenas e pequenas quantidades de fibras nervosas, reveste as superfícies articulares. Nesta articulação tem-se a presença de um disco articular, de natureza fibrocartilaginosa, que divide essa articulação em duas partes, para que não se articulem diretamente: fossa suprameniscal (superior) e a fossa inframeniscal (inferior). O disco articular é preso à mandíbula através de uma estrutura chamada cápsula articular, que é reforçada através de ligamentos articulares. A cápsula articular é revestida internamente pela membrana sinovial, que é responsável pela produção do líquido sinovial e pela absorção de várias substâncias estranhas presentes em sua cavidade (CABEZAS, 1997; MOLINA, 1995; SOLBERG, 1989).

A articulação temporomandibular (ATM) junto com a ação dos músculos mastigatórios realiza movimentos complexos, fazendo com que se realize as funções estomatognáticas, como por exemplo, a fala. Portanto, a ATM influencia e é influenciada pelos órgãos que compõem esse sistema, como língua, dentes, palato duro, palato mole, osso mandibular e musculatura mastigatória. A ATM realiza alguns movimentos básicos (BIANCHINI, 2000): protrusão, o qual ocorre o deslizamento anterior dos côndilos e do disco; a retração, que consiste na volta ao ponto inicial à protrusão; a lateralidade que é o deslizamento lateral do côndilo; a depressão, a qual ocorre o deslizamento anterior e inferior dos côndilos e do disco articular; e a elevação, que consiste no deslizamento posterior do côndilo e do disco.

A articulação temporomandibular apresenta algumas funções básicas como (CRAM *et.al.*, 1998): realizar os movimentos mandibulares; regular os movimentos da mandíbula; apoio posterior e receber pressões dentro dos limites impostos pela pouca capacidade de resistência e adaptação; crescimento através da cartilagem articular, da cabeça do côndilo; função protetora e adaptativa.

As (DTMs) Disfunções temporomandibulares ocorrem quando existe uma desarmonia do sistema estomatognático envolvendo: os músculos mastigatórios (DTM muscular), a ATM (DTM articular) ou em ambos (DTM músculo-articular) (OKESON, 1997; FELÍCIO,

1999). Existem vários fatores que levam ao desenvolvimento das disfunções temporomandibulares, como: alterações miofuncionais, má oclusão dentária, hábitos deletérios causando sobrecarga da articulação, estresse entre outros (OKESON, 1997; VIEIRA, PAURA, 1999).

A DTM é caracterizada pelo aparecimento de sinais e sintomas, como: limitações funcionais, dores na musculatura, redução da amplitude da abertura da boca, ruídos na articulação, entre outros. Os tratamentos disponíveis para esse tipo de disfunção podem ser apenas fisioterápicos, odontológicos, como até cirúrgicos. O objetivo desses tratamentos são minimizar as dores musculares, melhorar a amplitude de abertura da boca, o posicionamento e funcionamento da ATM e reeducar o paciente a ter uma correta mastigação (GARCIA *et.al.*, 2000; MONGINI *et.al.*, 2000).

As alterações mandibulares decorrentes de traumas que ocorrem durante o período de crescimento do paciente também são freqüentes. Estas, também podem estar associadas a lesões da articulação temporomandibular (ATM) e dos músculos mastigatórios. Neste caso, os traumas são representados por lesões que resultam na destruição de componentes articulares como o côndilo e o disco articular. A grande capacidade de reparação da ATM tem sido verificada experimentalmente diante de condilectomias, fraturas de côndilo, ostectomia do ramo mandibular, craniossinostose artificial e trauma à ATM. Diante da condilectomia tem sido observada neoformação óssea, com a formação de um novo côndilo (SILVENNOINEN, *et.al.*, 1992; LUZ, 1995).

1.2.6.1 Cartilagem Condilar Mandibular

A cartilagem condilar é uma estrutura que reveste o côndilo da mandíbula. Tem duas funções principais: crescimento endocondral e função articular. Essa cartilagem é composta de dois tipos: uma cartilagem fibrosa (matriz é mais espessa e abundante, além de ser mais rica em colágeno tipo I do que a cartilagem hialina), cuja função principal é suportar as cargas; e uma cartilagem hialina, que participa principalmente na ossificação endocondral e no crescimento da mandíbula. Essa cartilagem condilar responde às forças mecânicas com crescimento endocondral e/ou aumentando a camada de fibrocartilagem para que esta possa

suportar as cargas, protegendo, assim, a cartilagem de danos. Sua formação embriológica é tardia em relação as outras, por isso é chamada de secundária (DELATE *et.al.*, 2004).

Em um indivíduo jovem a cartilagem condilar é do tipo hialina, mas ao final da segunda década de vida, é completamente substituída por fibrocartilagem. Nesta fase a fase proliferativa da célula se cessa, mas pode ser retomada se necessário. No final da terceira década de vida, em humanos, a cartilagem hialina no côndilo é totalmente substituída pelo osso (KATCHBURIAN, ARANA, 1999).

Da superfície para o interior, a cartilagem é formada pelas seguintes camadas (TEM CATE, 2001): fibrosa, indiferenciada, de condroblastos, condrócitos, hipertrófica, degenerativa e zona de ossificação.

O crescimento da cartilagem do côndilo mandibular ocorre por divisão de células jovens do compartimento proliferativo e pode ser modulado por fatores genéticos, hormônios ou fatores de crescimento que agem tanto na direção quanto na magnitude do crescimento (CHARLIER *et.al.*, 1968).

A cartilagem condilar não é a única estrutura responsável pelo crescimento mandibular. Este crescimento ocorre através de vários fatores, tais como: aposição periostal e endostal e por reabsorção e remodelamento, sendo constituído por partes relativamente independentes, dependentes de diversos fatores. Portanto diante da ausência do côndilo mandibular, apesar de ocorrerem deformações na mandíbula, principalmente na porção posterior do crânio, a força muscular ou outro tipo de força será responsável por este crescimento (KOSHI, 1968).

A cartilagem que sofre lesão regenera-se com dificuldade e, frequentemente, de modo incompleto, salvo em crianças de pouca idade, devido à seu número limitado de condrócitos. No adulto, a regeneração se dá pela atividade do pericôndrio. Havendo fratura de uma peça cartilaginosa, células derivadas do pericôndrio invadem a área da fratura e dão origem a tecido cartilaginoso que repara a lesão. Quando a área destruída é extensa, ou mesmo, algumas vezes, em lesões pequenas, o pericôndrio, em vez de formar novo tecido cartilaginoso, forma uma cicatriz de tecido conjuntivo denso. Quando no seu estado normal, a cartilagem articular deve ser capaz de desempenhar duas funções básicas: lubrificar as

estruturas da articulação e proporcionar um baixo coeficiente de atrito entre as superfícies diminuindo, dessa forma, o desgaste das mesmas (CHOI *et.al.*, 2005; ZIDE, KENT, 1983).

As figuras 4, 5 e 6, representam respectivamente, a articulação temporomandibular e suas estruturas adjacentes, a localização da ATM na cabeça e uma radiografia da articulação temporomandibular e suas estruturas:

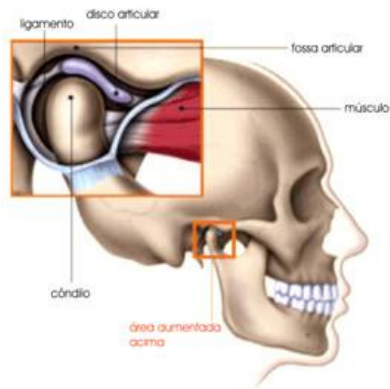


Figura 4: articulação temporomandibular.

(<http://www.cuidarodonto.com.br/homephp?pg=t8>).

Acessado em 13/10/2010

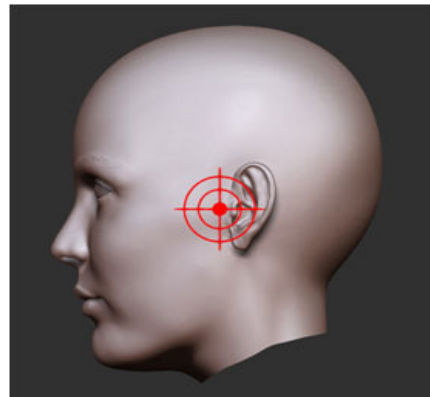


Figura 5: localização temporomandibular na cabeça.

(<http://www.fisiocentertec.com.br/atm.html>).

Acessado em 13/10/2010



Figura 6: Radiografia da articulação temporomandibular. (<http://www.ortodontia-contemporaneablogspot.com/2009/03reabsorção-condilar-progressiva-da.html>). Acessado em: 13/10/2010.

1.2.7 Prototipagem Rápida

A prototipagem rápida (PR) é uma técnica a qual se utiliza modelos tridimensionais digitais para a construção de protótipos físicos. Usando-se como base o modelo tridimensional, os protótipos são construídos pela adição sucessiva de finas camadas de um determinado material específico como, por exemplo, metais, polímeros, cerâmicas, papéis, entre outros (FERREIRA, LAFRATA, 1998). O início da prototipagem rápida se deu em 1987, devido ao desenvolvimento dos computadores e o aperfeiçoamento de softwares de desenho assistido por computador CAD, constituindo na transformação de modelos virtuais em modelos físicos de forma rápida e precisa (NETTO, 2006).

A prototipagem rápida tem sido um recurso que contribuiu na criação de novos produtos, sendo então utilizada em várias aplicações. Seu desenvolvimento se deu através da necessidade de se produzir protótipos com menores defeitos no produto final, reduzir o tempo de desenvolvimento de novos produtos e como consequência diminuir o prazo de colocação desses produtos no mercado (FOGGIATO, 2006). Inicialmente, a PR foi direcionada para as indústrias automobilística e aeronáutica, mas desde então tem sido usada nas mais diversas áreas. Nos anos 90, foi então desenvolvido um software que permitia fazer a interface entre os dados médicos e as máquinas de PR (LINO, NETTO, 2003).

O uso crescente da técnica da PR se dá em função do grande número de benefícios que ela oferece, tais como (VOLPATO, 1999): rapidez na obtenção dos protótipos, comparando-se as técnicas convencionais, diminuição de custo, permite grandes complexidades geométricas, produção em larga escala, diminuição do prazo de colocação dos produtos no mercado.

1.2.7.1 Prototipagem Rápida na Área Médica

A área médica, comparada com outras áreas, traz maiores desafios, pois apresenta o objetivo e a responsabilidade de obter um resultado de maior sucesso. Os protótipos criados na área médica são utilizados, por exemplo, como: planejamento de tratamento e cirúrgico, visualização de estruturas anatômicas específicas, tratamentos de tumores, diagnósticos de doenças, entre outros (GRANDO, 2005; GREENDA, 2006). A PR é uma tecnologia que

permite uma relação direta entre a anatomia real e o modelo, podendo realizar simulações cirúrgicas com preparação pré-operatória, planejamento cirúrgico e adaptação do biomaterial reduzindo então, o tempo de cirurgia (GRANDO, 2005). Os dados tridimensionais são convertidos em formatos utilizados na RP e enviados para se produzir os modelos biomédicos. No processo pode-se introduzir cores em partes do modelo ou até permitir representação do modelo com maiores detalhes (ACEVEDO et.al., 2006).

As figuras 7, 8 e 9 mostram imagens de um côndilo produzido por prototipagem rápida:

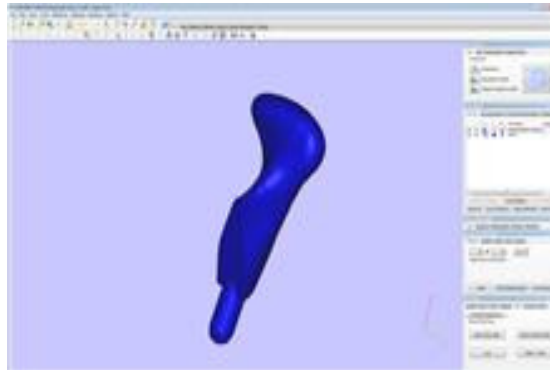


Figura 7: imagem em 3D de um côndilo artificial

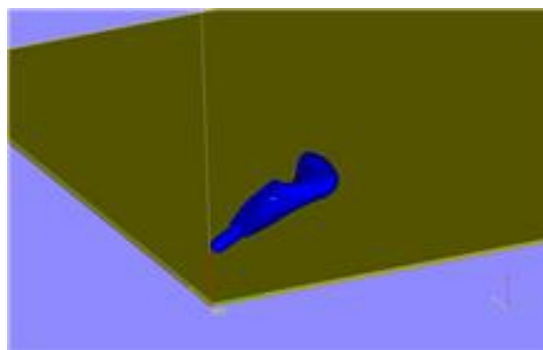


Figura 8: imagem do côndilo artificial

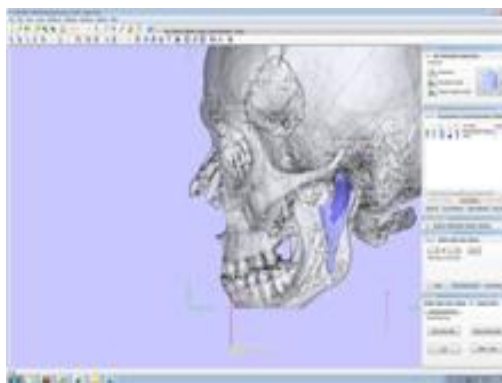


Figura 9: imagem do côndilo no crânio

Existem vários processos da PR que utilizam diferentes tecnologias, mas suas etapas de desenvolvimento são semelhantes e são seguidas na área médica da seguinte forma: primeiramente é feita a obtenção dos dados tridimensionais. Após, realiza-se a conversão das imagens para um formato universal e posterior conversão do arquivo para um formato apropriado para a prototipagem. Depois é feito o fatiamento do arquivo STL em camadas transversais representando cada camada do processo de fabricação. Após o fatiamento, as camadas são geradas pelo processo de prototipagem rápida, levando à construção física do modelo no equipamento. Por fim, é feito o acabamento que pode incluir remoção de suportes e lixamento do protótipo (BIBB, 2006).

Podemos classificar os vários processos da prototipagem rápida pelo tipo de material usado. Os mais indicados para a área médica são: sistemas baseados em líquidos (SLA Stereolithography Apparatus, entre outros), sistemas baseados em sólidos (FDM Fused Deposition Modeling, LOM Laminated Object Manufacturing, entre outros), sistemas baseados em pó (3DP Three Dimensional Printing, SLS Selective Laser Sintering, SLM Selective Laser Melting, EBM Electron Beam Melting, entre outros). Desses processos citados, os mais viáveis comercialmente são: FDM, SLA, SLS e 3DP (HOPKINSON *et.al.*, 2006).

Além de suas vantagens e desvantagens, deve-se considerar alguns fatores na escolha do processo a ser usado, como: propriedades físicas, mecânicas e estéticas exigidas; o material que será utilizado para a construção do protótipo; os custos envolvidos; e prazos reduzidos para a realização do modelo (HOPKINSON *et.al.*, 2006).

1.2.8 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

Para obtermos um material reticulado, deve-se adicionar em sua composição um agente de cura ou de reticulação, seja ele foto ou termooativado, dependendo das vias de reticulação que será utilizado. Um material após ser curado, apresenta em sua estrutura modificações em suas ligações químicas, ou seja, ocorre o aparecimento de ligações cruzadas que fazem com que o material apresente uma nova estrutura física fixa (SILVERSTEIN,1991).

Através da espectroscopia do infravermelho podemos acompanhar, por meio de vibrações das ligações químicas, as alterações na cadeia polimérica. Desta forma, a técnica de absorção na região do infravermelho pode ser utilizada para identificar as unidades estruturais dos componentes, baseando-se nas frequências vibracionais das moléculas. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis vibracionais da molécula. As bandas registradas são decorrentes de absorção de radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos na molécula. Os espectros do infravermelho médio são coletados e medidos através do número de ondas (inverso do comprimento de onda) (SILVERSTEIN, 1991).

1.2.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na análise de DSC, acompanhamos a variação da propriedade física e temperatura da amostra, em relação a um material que não representa absorção ou liberação de calor (termicamente inerte) que é a referência. A diferença de temperatura (Δt) é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r) : $\Delta t = t_a - T_R$. Desta forma, no equipamento de DSC, mede-se a variação da entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento e resfriamento (WENDLANDT, 1985).

Em um processo endotérmico, ocorre a absorção de calor do ambiente pela amostra ou corpo. Neste caso, a variação da entalpia (ΔH) é positiva uma vez que a entalpia dos produtos ΔH_p é maior que a entalpia dos reagentes ΔH_r . Um exemplo de processo endotérmico é a fusão do polímero. O processo exotérmico ocorre quando a amostra ou

corpo perde energia em forma de calor para o ambiente. A variação da entalpia (ΔH) em um processo exotérmico é negativo uma vez que, a entalpia do produto ΔH_p é menor que a entalpia dos reagentes ΔH_r . Um exemplo de processo exotérmico é a cristalização do polímero (HEMMINGER, 1994).

1.2.10 Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo (NIR)

A espectroscopia do infravermelho próximo (NEAR Infrared – NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega fótons com energia entre $2,65 \times 10^{-19}$ à $7,96 \times 10^{-20}$ J, correspondendo a região de comprimento de Onda entre 750 à 2500 nm (ou em nº de onda: 13000 à 4000 cm^{-1}). Esta faixa de energia é suficiente para promover as moléculas de seu estado vibracional fundamental para outros estados excitados, porém a energia dos fótons nesta região é menor que os valores típicos para excitação de elétrons nas moléculas (PASQUINI, 2003).

O emprego da espectroscopia nessa região permite a obtenção de informações qualitativas e/ou quantitativas de interação da radiação sobre o material de estudo (PASQUINI, 2003). O espectro na região do infravermelho próximo se origina principalmente devido à transformação da energia da radiação absorvida em energia vibracional das moléculas, promovendo movimentos que alteram os comprimentos e ângulos das ligações. Embora muitos métodos e aplicações analíticas sejam desenvolvidos empiricamente, o conhecimento de teoria da espectroscopia vibracional permite uma melhor compreensão dos fenômenos de absorção que ocorrem nos comprimentos de onda mais importantes presentes no espectro. Para que o NIR possa ser utilizado em análises quantitativas e qualitativas, é importante a interpretação e o conhecimento das bandas espectrais nessa região do espectro. Os sobretons e bandas de combinação são as características mais importantes na espectroscopia NIR, sendo que devido à anarmonicidade são observadas a ocorrência e as propriedades espectrais (frequência e intensidade) das bandas de absorção. Ligações químicas formadas por átomos de hidrogênio ou átomos mais leves são as que apresentam maior desarmonia (WORKMAN, 1996; BOKOBZA, 1998).

1.2.11 Reologia dos Materiais

No estudo da reologia são considerados dois materiais como ideais: o sólido elástico e o líquido ou fluido viscoso. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente e quando a força é removida, a energia necessária para a deformação é totalmente recuperada. Os fluidos considerados ideais, tal como líquido e gases, tendem a se deformar de forma irreversível (MOTHÉ *et.al.*, 2006).

Dessa forma a energia utilizada para a deformação é dissipada pelo fluido sob forma de calor e não mais recuperada quando eliminamos a força aplicada. Na reologia dos materiais sólidos, o parâmetro de viscosidade deve ser o mais importante e na reologia dos líquidos o parâmetro mais importante é a elasticidade (MOTHÉ *et.al.*, 2006).

O estudo de deformação dos fluidos, pode ser entendido pelo conceito de viscosidade que associa a taxa de cisalhamento a hipóteses de escoamento simples de fluidos colocados entre duas placas paralelas e submetidas à deformação contínua. A viscosidade pode ser vista, então, como uma propriedade física de um líquido que resiste ao fluxo induzido pelo cisalhamento (MOTHÉ *et.al.*, 2006).

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção e Caracterização da Blenda

2.1.1 Obtenção da Blenda

PVAI: (polivinilalcool) / 99+% hidrolizado / mw 89.000-98.000 - Aldrich

PVP: (polivinilpirrolidona) / mw 10.000 - Aldrich

Termoiniciador: 4,4-azobis (4-cyanovaleric acid)

Primeiramente, o PVAI e o PVP foram diluídos separadamente em água destilada à 10% a uma temperatura de 80°C. As soluções ficaram em agitação constante até total solubilização. Após o resfriamento, foi adicionado às soluções, 2,5 % de cianoalérico, e colocados sob agitação. O termoiniciador foi utilizado para obtenção da cura do material. Após em um Becker, as soluções de PVAI e PVP nas proporções de 90:10 foram adicionadas e mantidas sob agitação até homogeneização da solução.

2.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

As medidas de infravermelho médio foram realizadas em um equipamento *Thermo Scientific Nicolet IR 100* na faixa de análise de 500 a 4000 cm^{-1} e, teve como objetivo, acompanhar a reticulação do material identificando os grupos funcionais formados durante este processo.

A blenda em solução conforme obtida no item 2.1.1, foi gotejada em um suporte de polietileno e colocada no porta amostra e, sem aquecimento, foi analisada pelo equipamento de infravermelho para obtermos uma curva de controle. Após, a mesma amostra foi submetida ao aquecimento sob laser de infravermelho, com potência de 30 watts, por 5 seg, 10 seg, 15 seg, 20 seg, e assim por diante até um tempo total de 60 seg. Após cada aquecimento, a amostra foi analisada via FTIR para que caracterização do processo de reticulação da blenda.

2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A blenda antes do processo de cura foi caracterizada termicamente para caracterização do processo de reticulação ou cura. As medidas da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento *METTLER TOLEDO DSC 823^e*. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio que foi pesado e fechado. A análise foi realizada em atmosfera inerte com presença de N₂.

Para caracterização do processo de cura do sistema estudado, foram realizados os ensaios de DSC nas seguintes condições:

- blenda em solução aquosa - intervalo de temperatura de 0 – 250°C à uma taxa de aquecimento de 10°C/min.
- blenda em pó - intervalo de temperatura de 0 – 250°C à uma taxa de aquecimento de 10°C/min.
- blenda em filme (filme reticulado obtido via laser no ensaio de FTIR) - intervalo de temperatura de 0 - 250°C à uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca *JEOL*, modelo *JXA-840A*. Foi caracterizada a morfologia da fratura da blenda reticulada, via laser de 30 watts de potência, no ensaio de FTIR. A fratura foi obtida pela imersão por 10 seg em N₂ líquido.

2.1.5 Extração Sol-gel

Para a análise da fração sol-gel, foi utilizada a balança analítica *METTLER TOLEDO XP205*. As amostras, em forma de filme reticuladas via laser no ensaio de FTIR em 20 seg, secas, foram cortadas em 3 partes iguais, identificadas e pesadas para serem analisadas em triplicata. Após serem pesadas, as amostras foram imersas em água à 80°C, e mantidas sob esta condição por 4 horas.

Os valores da fração sol (solúvel) e fração gel foram obtidos através das seguintes equações:

$$F_s = 1 - F_g \text{ (Equação 1)}$$

$$F_g = P_2/P_1 \text{ (Equação 2)}$$

Na qual:

F_s = fração solúvel

F_g = fração gel

P_1 = massa inicial da amostra seca

P_2 = massa final da amostra seca (parte gel)

2.1.6 Reologia do Material

A análise reológica da blenda foi realizada em um reômetro modelo *Rheo Haake Stress RS 6000*, na faixa de temperatura de 20 à 110°C. O material em solução foi colocado entre duas placas e submetido a uma taxa de cisalhamento na faixa de temperatura acima mencionada. Este foi analisado quanto ao comportamento de sua viscosidade e sua elasticidade até o momento de sua cura.

2.2 Ensaios Realizados para Determinar os Parâmetros do Laser de Infravermelho

2.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo (NIR)

Os espectros de infravermelho próximo (NIR) foram obtidos através do equipamento modelo *Ferkin-Elmer Lambda Series/Pecss*, na faixa de análise de 950 nm a 1.250 nm. As amostras foram caracterizadas em forma de filme para ser determinado a profundidade de absorção da amostra no comprimento de onda utilizado pelo laser.

Para a determinação da profundidade de absorção no comprimento de onda do laser (1.070) foram utilizadas as seguintes equações:

□ Equação da função polinomial dada pelo gráfico para determinarmos a transmitância neste comprimento de onda.

□ Equação para determinar o coeficiente de absorção:

$\alpha = \ln(T)/x$ (onde α é o coeficiente de absorção, T é a transmitância (%) e X é a espessura da amostra (μm)).

- Equação para determinar a profundidade de absorção propriamente dita:
 $\delta = 1/\alpha$ (onde δ é a profundidade de absorção).

2.2.2 Condutividade Térmica

Alguns dados para determinarmos a condutividade térmica da blenda, foram encontrados no gráfico de DSC, como o ΔT e Q que pode ser expressa pela seguinte fórmula:

$$\lambda = -\frac{Q.x}{\Delta T.A}$$

na qual:

λ : condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Q : fluxo de calor (mW)

ΔT : variação de temperatura na amostra (Kelvin)

X : espessura da amostra (m)

A : área do cadinho (m)

2.2.3 Densidade do Material

A densidade da blenda foi obtida diretamente pelo uso de uma balança analítica *METTLER TOLEDO XP205* com dispositivo de medida de densidade. A amostra foi colocada em solução em um cadinho de alumínio e pesada. O valor de densidade média obtido foi de $1,0360 \text{ g/cm}^3$

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Ensaios Realizados para a Obtenção e Caracterização da Blenda

3.1.1 Obtenção da Blenda

Inicialmente quando foram realizadas as misturas dos dois polímeros já em solução, obteve-se após 5 min uma mistura turva aparentemente homogênea. Após resfriamento da amostra, adicionou-se o terminador o qual levou 45 min para se dissolver por completo e formar uma mistura totalmente homogênea e esbranquiçada.

3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

O monitoramento da formação do hidrogel esta representado na figura 10 pelos 13 espectros de FTIR obtidos após tempos crescentes de exposição da blenda.

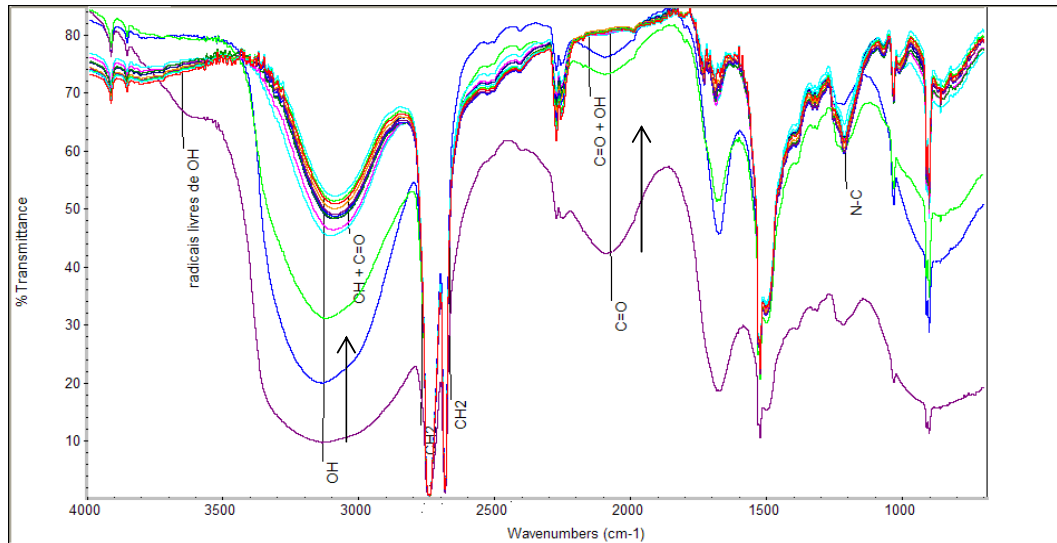


Figura 10: Gráficos de FTIR das amostras submetidas ao tratamento de aquecimento para estudo do processo de cura.

Analisando o gráfico da figura 10, podemos encontrar a curva com absorção de OH e C=O mais intensa referente a curva de controle, material não submetido ao aquecimento; e as de menor absorção, reticulados exposto até completar 60 segundos de aquecimento. Em

relação ao PVAI, observamos no comprimento de onda entre 3495 e 3850 cm^{-1} , a presença de radicais livres referentes à hidroxila. Podemos observar, também, a deformação axial das ligações OH no comprimento de onda de 3113 cm^{-1} . Ligações de CH_2 , são identificadas em 2760,10 e 2698,21 cm^{-1} e deformação axial das ligações C=O entre 1845 e 2213 cm^{-1} . Do PVP, foram identificados grupos de carbonila (C=O) entre 1845 e 2213 cm^{-1} e pontes de hidrogênio de hidroxila com carbonila no comprimento de onda de 2135 cm^{-1} . E, por fim, em relação ao 4,4'-azobis (4 ácido cianoaléxico), temos a presença de grupo carbonila (C=O) entre 1845 e 2213 cm^{-1} e ligações de hidrogênio com a carbonila em 1210,12 cm^{-1} . Pode-se observar portanto, com o aquecimento, o surgimento de ligações físicas e químicas. As bandas de hidroxila, carbonila e de nitrogênio, após 20 segundos de aquecimento, apresentam-se com ressonância, portanto, mais unidas, compactadas e ordenadas. Observa-se, também, o aparecimento de ligações do tipo pontes de hidrogênio entre hidroxilas e carbonilas nestas regiões. Esses eventos caracterizam a ocorrência de reticulação na amostra já em 20 segundos de tratamento térmico.

3.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A figura 11 apresenta o DSC da blenda e o termoiniciador obtidos em solução aquosa. Esperava-se que a presença deste, juntamente com o aquecimento promovessem o processo de reticulação da blenda. A reticulação é um processo exotérmico, pois ocorre a liberação de energia em forma de calor para o ambiente. No entanto não foi observado esta transição exotérmica mas sim endotérmica (Figura 11).

Acredita-se que, como o ensaio foi realizado com a blenda em solução aquosa, o pico observado é devido à evaporação da água (100°C). O pico endotérmico ocorreu exatamente à 100°C que mascarou o pico exotérmico referente ao processo de reticulação que deveria acontecer em torno de 140°C.

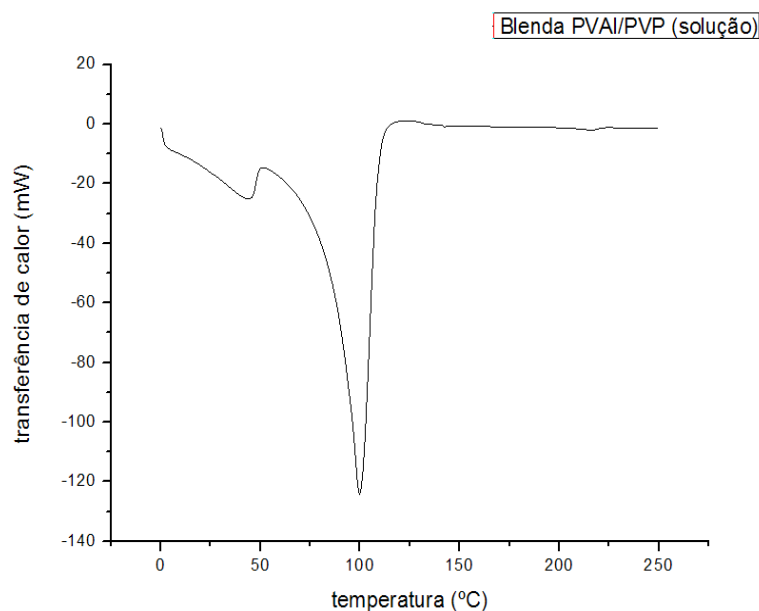


Figura 11: Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em solução aquosa. Observa-se apenas um pico endotérmico.

Para nos certificarmos que realmente o processo de cura aconteceu, foi preparada uma nova blenda, agora em pó, para que o efeito endotérmico da evaporação da água não interferisse na caracterização do processo de reticulação da blenda.

Na figura 12, é apresentado o gráfico de DSC da blenda em pó. Observa-se claramente em aproximadamente 140°C um pico exotérmico característico do processo de cura.

A reação do termoiniciador com o polímero se inicia quando começa a entrar em estado de decomposição, e seus radicais livres começam a interagir com a amostra. A temperatura de decomposição do cianoaléxico está entre 110°C e 120°C, como mostra a análise apresentada na figura 8 confirmando a reação entre eles, ou seja, que houve reticulação a uma temperatura próxima de 140 °C.

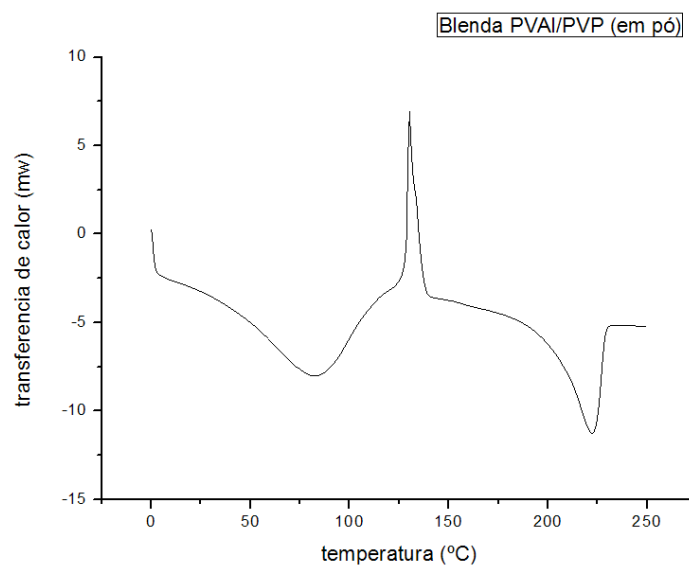


Figura 12: Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em pó – evidência do pico exotérmico característico da cura.

Acredita-se, ainda, que o processo de reticulação durante o ensaio não se deu em toda a amostra analisada, pois se observa a presença de um pico de fusão de PVAI ocorrendo à 225°C. A figura 13 apresenta o DSC da amostra em segundo aquecimento em uma taxa de 20°C/min. Não se observa o pico referente à reticulação por que o termoiniciador já reagiu com a blenda no momento da irradiação (aquecimento 1). Observa-se um pico de fusão em 215°C, provavelmente resquícios de PVAI não reticulado.

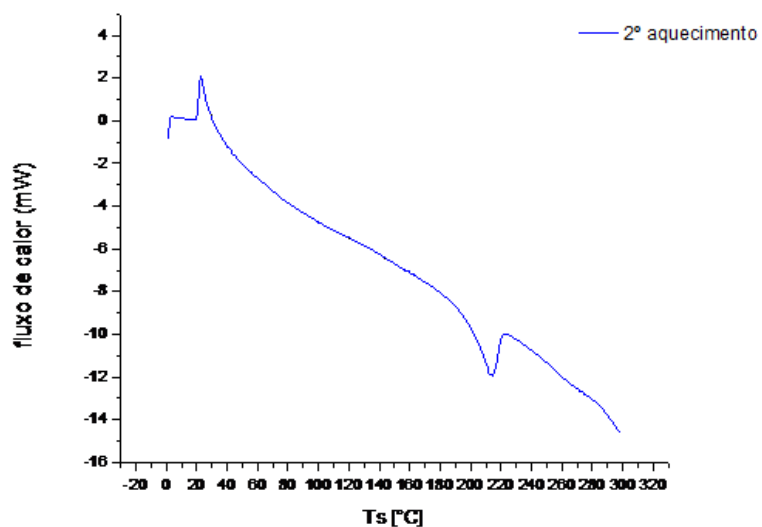
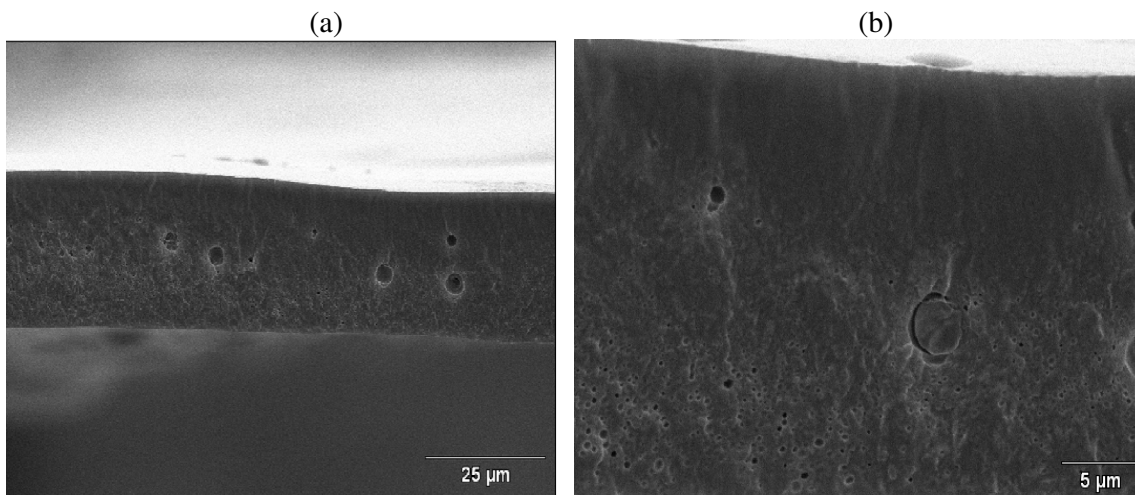


Figura 13 - Gráfico DSC da blenda PVAI/PVP em filme reticulada – aquecimento 2

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observa-se por MEV uma estrutura com único domínio, caracterizando a blenda PVAI/PVP como miscível. Observam-se também, a presença pequenos poros paralelamente à uma estrutura densa, acredita-se que estes sejam decorrentes da incidência do laser durante o processo de irradiação. A figura 14 representa a mesma amostra analisada em diferentes aumentos.



(c)



Figura 14 – Morfologia da fratura da blenda PVAI/PVP – (a) aumento de 1000X, (b) aumento de 3000X, (c) aumento de 5000X

3.1.5 Análise da Extração Sol-gel

Após imersão por 4h em água à 80°C as amostras foram transferidas para uma placa de petri permanecendo durante dois dias para que secassem completamente e atingissem um peso constante. Após, as amostras foram pesadas novamente para termos os valores referentes a parte solubilizada e a parte que se tornou gel. A Tabela 02 apresenta os valores das amostras submetidas ao ensaio – triplicata.

Tabela 2 – Resumo dos resultados das amostras submetidas à extração sol-gel.

Amostras	Massa Seca – antes da extração (mg) - P1	Massa seca – após extração (mg) - P2 (gel)
01	1,60	0,24
02	1,55	0,19
03	1,57	0,21

Fase gel da amostra 1:

$$Fg = P2 / P1$$

$$Fg = 0,24\text{mg} / 1,60\text{mg}$$

$$Fg = 0,15$$

Fase gel da amostra 2:

$$F_g = P_2 / P_1$$

$$F_g = 0,19\text{mg} / 1,55\text{mg}$$

$$F_g = 0,12$$

Fase gel da amostra 3:

$$F_g = P_2 / P_1$$

$$F_g = 0,21\text{mg} / 1,57\text{mg}$$

$$F_g = 0,14$$

Obteve-se, portanto, a média de fração gel de 0,14 nestas condições de reticulação. Deve-se lembrar que a amostra foi submetida ao laser em ambiente oxidativo o que diminui a porcentagem de reticulação. Enquanto que o ensaio de DSC foi realizado em presença de N_2 .

3.1.6 Análise da reologia do material

O gráfico apresentado na figura 15 mostra alterações no módulo de elasticidade e módulo de viscosidade da blenda, antes e após sua cura.

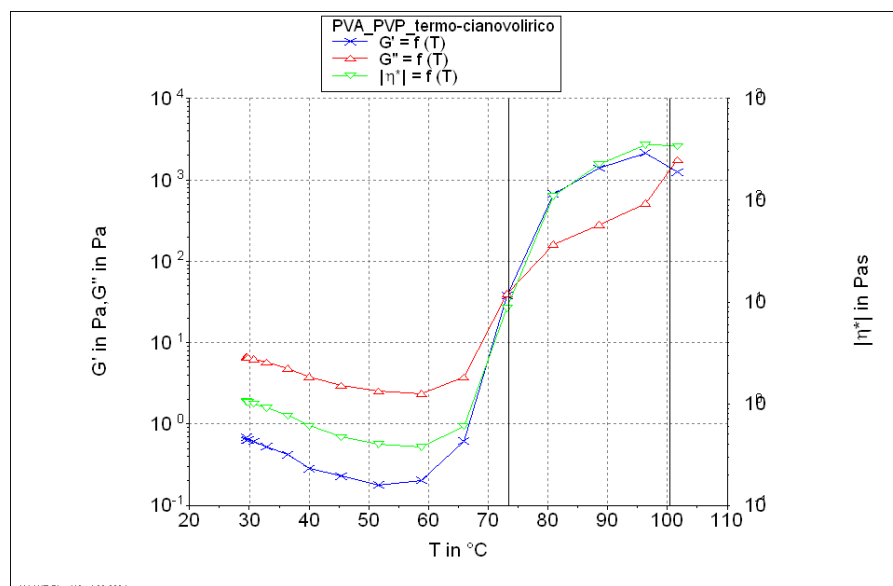


Figura 15: Comportamento reológico da blenda PVAI/PVP

Os resultados do gráfico apresentado na figura 15 mostram que, no início da reação, o módulo de viscosidade (G'') é maior que o módulo de elasticidade (G') da blenda, ou seja, o material se apresenta no estado líquido. Quando a temperatura atinge os 60°C inicia o processo de cura e os dois módulos, tanto o de viscosidade quanto o elástico, sobem e encontram-se a um mesmo nível, aonde o material se torna gel (reticulação). Como neste caso o material estava sendo submetido à uma determinada taxa de cisalhamento, o processo de cura foi acelerado (aproximadamente 74°C). Após a cura, ocorre uma inversão da situação, na qual o módulo de viscosidade cai e o material se torna mais elástico. A 100°C aproximadamente, ocorre a degradação.

3.2 Ensaios Realizados para Determinar os Parâmetros do Laser de Infravermelho

3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho Próximo (NIR)

Observa-se no gráfico dado pelo NIR (figura 16) a transmitância dada pelo laser e a profundidade de absorção neste determinado comprimento de onda.

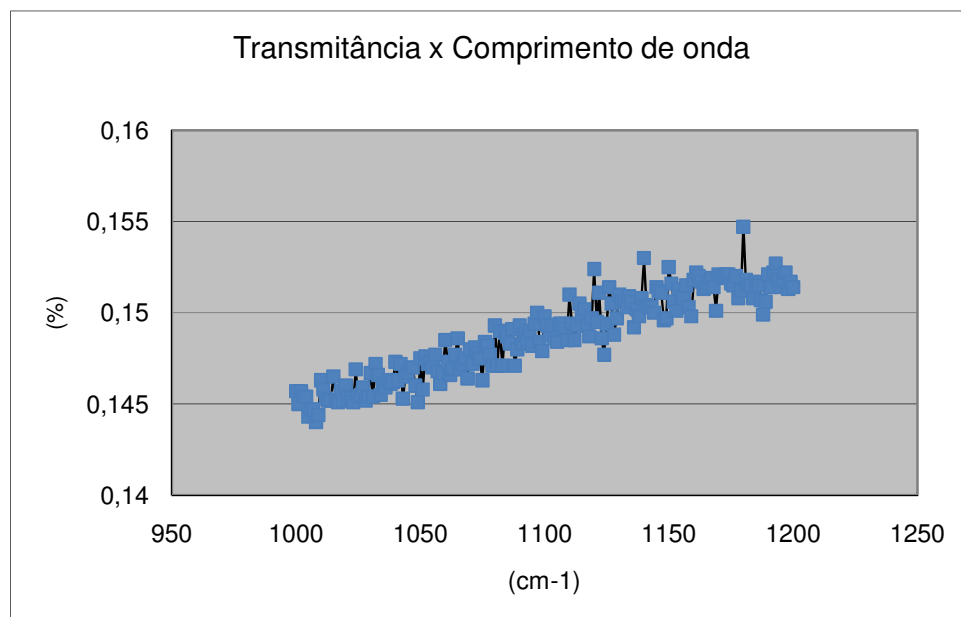


Figura 16: Gráfico NIR – transmitância *versus* comprimento de onda.

Utilizando a função polinomial dada pelo gráfico e considerando x como o valor do comprimento de onda, e y a transmitância, temos que:

$$y = -6E-08x^2 + 0,0002x + 0,0364, \text{ então}$$

$$y = -6E-08.(1.070)^2 + 0,0002(1.070) + 0,0364$$

$$y = 1,82.10^{-1} \text{ ou } 0,182\%$$

O coeficiente de absorção é dado pela seguinte fórmula:

$$\alpha = \ln(T)/x, \text{ sendo que:}$$

$$\alpha = \text{coeficiente de absorção}$$

$$T = \text{transmitância} = 1,82.10^{-1} = 0,182 \%$$

$$x = \text{espessura da amostra} = 0,65\text{mm} = 650\mu\text{m}$$

Então temos que:

$$\alpha = -\ln(0,182)/650$$

$$\alpha = 2,62.10^{-3}$$

Se, $\delta = 1/\alpha$ e δ : profundidade de absorção, então:

$$\delta = 1/2,62.10^{-3}$$

$$\delta = 381,67 \mu\text{m}$$

3.2.2 Condutividade térmica

$$\lambda = -\frac{Q.x}{\Delta T.A}$$

A análise da condutividade térmica, pode ser calculada pela fórmula expressa acima sendo que, os valores de temperatura inicial e final para o cálculo do ΔT podem ser encontrados no gráfico do DSC (figura 17), no qual consideramos como temperatura inicial a temperatura da referência e como temperatura final, a temperatura da amostra. O fluxo de calor (Q) também pode ser expresso no gráfico (figura 17). A área (A) é a área do cilindro do cadinho, sendo que diâmetro ($\pm 0,05 \text{ mm}$) pode ser obtido com paquímetro. A espessura da

amostra (x), também pode ser medida com um paquímetro, sendo considerado o cadinho cheio com a amostra.

- valor da área encontrado: $2,4 \cdot 10^{-5}$ m
- valor de espessura encontrado: 0,001558 m

Se substituirmos os valores, teremos os valores da condutividade térmica para cada valor de fluxo de calor em função da temperatura.

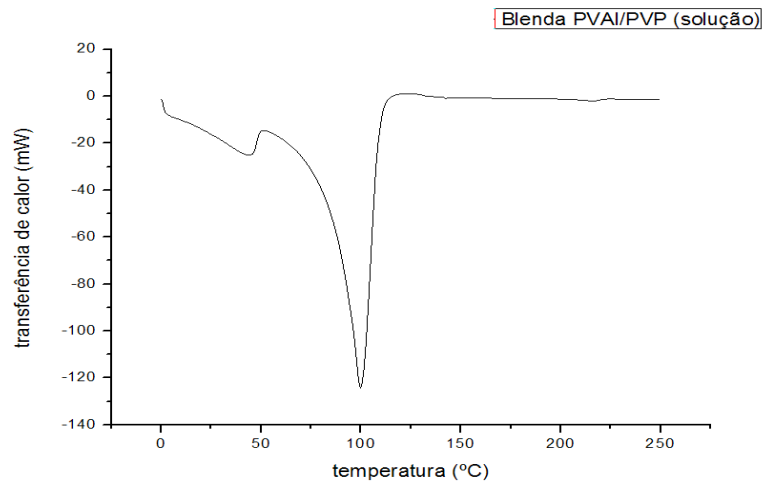


Figura 17: Gráfico DSC para a blenda PVAI/PVP em solução aquosa que pode ser utilizado para determinar a entalpia da amostra.

O gráfico representado na figura 18 mostra o comportamento da condutividade térmica da blenda em função da temperatura.

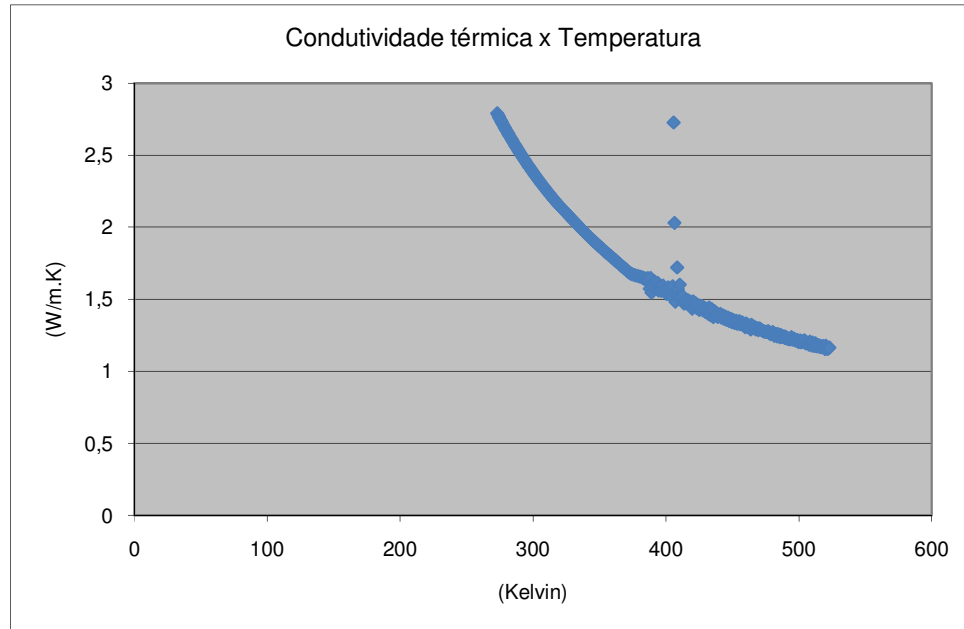


Figura18: Gráfico da condutividade térmica *versus* temperatura

No início do processo de reticulação, o material ainda viscoso apresenta uma condutividade térmica baixa em relação ao sólido, pois o espaçamento intermolecular é muito maior do que no estado sólido. Assim, como o movimento das moléculas é mais aleatório, a energia térmica transportada nesse estado é menos efetiva do que no estado sólido. Com o aumento da temperatura, o material se torna menos viscoso ou seja aumenta o espaçamento intermolecular diminuindo mais ainda a condutividade térmica. Quando ocorre a reticulação, representada no gráfico, o aparecimento das ligações cruzadas dificulta a passagem da temperatura diminuindo a condutividade após a reticulação.

CAPITULO 4 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 Conclusões

Quanto à obtenção e caracterização da blenda PVAI e PVP via laser infravermelho, o maior desafio foi determinar as condições para que a blenda de PVAI/PVP se tornasse um material termorrígido para ser utilizado como implante. Nas condições estudadas obteve-se em 20secs de exposição ao laser uma blenda miscível, com presença de microporos devido a passagem do laser e com fração gel de 0,14.

Quanto à determinação dos parâmetros do laser de infravermelho, o objetivo não foi determinar a relação dose - resposta do laser em sua aplicação, mas sim determinar seus parâmetros para que, futuramente, em outros estudos esses parâmetros sejam aplicados na simulação para posterior fabricação do implante. Foi concluído então, neste trabalho, a determinação de todos os parâmetros necessários para a simulação.

Quanto à obtenção do dispositivo de implante via prototipagem rápida, sabemos que a área médica, quando comparada com outras áreas, traz maiores exigências, pois apresenta o objetivo e a responsabilidade de obter um resultado de maior sucesso. Diante disso, foi concluído que a técnica da prototipagem rápida é um método muito viável para a fabricação do implante, pois a PR é uma tecnologia que permite uma relação direta entre a anatomia e o modelo, sendo possível uma reprodução do implante com alto grau de perfeição e detalhes.

4.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

- ☐ Obter blendas em outras composições de PVAI e PVP para verificar possíveis mudanças mecânicas no material obtido.
- ☐ Definir os parâmetros do laser de infravermelho para obtenção da blenda reticulada.
- ☐ Realizar a simulação e, posteriormente obter o dispositivo na máquina da prototipagem rápida para a fabricação do implante propriamente dito.

CAPÍTULO 5: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVEDO, D.; ZHANG, S.; LAIDLAW, D.; BULL, C.; **Color Rapid Prototyping for Diffusion-Tensor MRI Visualization**. Brow University: USA, 2006.

AKCELRUD, L . **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP : Manole, 2007. p.19-20.

AMARAL, I. F.; BARBOSA, M. A.; BARRIAS, C. C.; CAVALHEIRO, J.; FERRAZ M. P.; GRANJA, P. L.; LOPES M. A.; MARTINS M. C. L.; MONTEIRO F. J.; RIBEIRO C. C.; SANTOS, J. D.; SOUSA, S. R.; QUEIROZ, A. C. **Biomateriais**. In: Biotecnologia. Lidel, 2003. p.377-397.

BARCELLOS, I.O., KATINE, I.A. , SOLDI, V., PIRES, A.T.N., Influência do Comonômero e do método de Polimerização da Cinética de Liberação de Fenobarbitona a partir de Hidrogéis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 10(2): 110-115, 2008.

BENTO, D. A. **Análise de resistência mecânica em implantes de osso**: um enfoque numérico e experimental. 2003. 158p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BIANCHINI, EMG. Articulação temporomandibular: implicações e possibilidades de reabilitação fonoaudiológica. In: Carrara-de-Angeli E; FURIA, CLB; MOURÃO, LF, KOWALSKI, LP, organizadores. **A atuação da fonoaudiologia em câncer de cabeça e pescoço**. São Paulo: Lovise, 2000 p. 239-56.

BIBB, R.; **The application of advanced design and development techniques in medicine**; Wood head Publishing Limited, CRC Press: USA, 2006.

BOKOBZA, L. **J. Near Infrared Spectroscopy**. 1998. 6, p.3-17.

BOUCARD, N.; VITON, C.; AGAY, D.; MARI, E.; ROGER, T.; CHANCERELLE, Y. , DOMARD, A. **Biomaterials**, 28, p.3478, 2007.

BRONZINO, J.D. **Biomedical Engineering Fundamentals**. v. 1. 3. Ed. CRC Press, 2006.

CABEZAS, N.T. Desordens temporomandibulares. In: FILHO, O.L. **Tratado de Fonoaudiologia**. São Paulo, Roca, 1997. p. 805-20.

CHA, Y.; PITT, C.G. **Biomaterials**, 11, 1990. 108 p.

CHARLIER J, PETROVIC A, HERMANN J. Determinism of mandibular growth: effects of hyperpropulsion and the somatotropic hormone on the growth of the condyle in young rats. **J. Orthod Fr**, 39: 567-579 p., 1968.

CHOI J, OH N, KIM IK. A follow-up study of condyle fracture in children. **Int J Oral Maxillofac Surg.**, 34(8):851-8, 2005.

COVIELLO, T.; MATRICARD, P.; MARIANECCE, C. & ALHAIQUE, F. **J. Controlled Release**, 119, p.5, 2007.

CRAM JR, KASMAN GS, HOLTZ J. **Introduction to surface Electromyography**. Gaithersburg: An Aspen Publication, 1998.

DELATTE M, VON DEN HOFF JW, VAN RHEDEN , KUJIPERS – JAGTMAN AM, **Primary and secondary cartilages of the neonatal rat: the femoral head and the mandibular condyle**. 2004. 112(2): 156-162 p.

FELÍCIO, CM Desordens temporomandibulares: diagnóstico fonoaudiológico e terapia. In: FELÍCIO, CM organizadora. **Fonoaudiologia aplicada a casos odontológicos: motricidade oral e audiologia**. São Paulo: Pancast, 1999. p.90-125.

FERREIRA, A.C.; LAFRATA, F.H.; Conheça alguns meios para a obtenção de protótipos de peças Injetadas. **Plástico Industrial**, p. 24-30, 1998.

FOGGIATO, J.A.; O Uso da prototipagem rápida na área médico-odontológica. **Tecnologia & Humanismo, UTFPR**, ano 20, n.30, 2006.

GARCIA AR; MADEIRA MC; PAIVA G; OLIVIERI KA. Joint vibration analysis in patients with articular inflammation. **Cranio**, 18(4):272-9, 2000.

GRANDO, N., **Segmentação de Imagens Tomográficas visando a construção de modelos médico**, 2005. Tese de Pós-Graduação – Faculdade de Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Centro Federal de Educação Tecnológica do Panamá, Curitiba.

GRENDAL, Ed.; **Printing the Future the 3D printing and rapid prototyping source book**. Castle Island Co.; USA, 2006.

GUVEN O, KESKIN A. Remodelling following condylar fractures in children. **J Craniomaxillofac Surg.**, 29(4):232-7, 2001.

HEMMINGER, W. **Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers**. Mathot M.B.F., ed.; Hanser: Munique, 1994, p. 18-45.

HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. **J. Am. Ceram. Soc.**, 74, n. 7, 1487-1510, 1991.

HENCH, L.L.; ANDERSSON, O. Bioactive Glasses. In: Hench, L.L.; Wilson, J. (eds). **An Introduction to Bioceramics**. 1 ed., capítulo: 3, Gainesville, USA, World Scientific, 1993.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Adv. Drug Delivery Rev.**, v.43, p.3-12, 2002.

HOPKINSON, N.; HAGHE, R. J.; DICKENS, P. M. **Rapid Manufacturing an Industrial revolution for the digital age**. John Wiley & Sons, Ltd., England, 2006.

<http://www.biomet.com/ci/investors/financials>

http://www.en.wikipedia.org/wiki/polyvinyl_alcohol

<http://www.imprensaregional.com.pt/opticapro/index.ph>

<http://ipen.br/sitio>

http://www.nano.com.br/index_ie.html

<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polímeros.html>

JOSHI, Abhijeet; FUSSEL, Garland; THOMAS, Jonathan, HSUAN, Andrew; LOWMAN, Anthony; KARDUNA, VRESILOVIC, Ed; MARCOLONGO, Michele. Functional compressive mechanics of a PVA/PVP nucleus pulposus replacement. **Science Direct. Biomaterials**. 27, p.176-184, 2006.

KATCHBURIAN E, ARANA V. **Histologia e embriologia oral**. 1 ed. São Paulo: Editora médica panamericana, 1999.

KIBBE, A. H. **Handbook of Pharmaceutical Excipients** , 3rd ed.,2000,440p.

KIM, S.J.; PARK, S.J.; KIM, I.Y.; LEE, Y.H.; KIM, S.I.; **J. Appl. Polym. Sci.** 86 1844, 2002.

KOSHI, K L. Cranial growth centers. facts or fallacies. **An J Orthod**, 54:566-83, 1968.

LINO, F. J.; NETO, R.; A Prototipagem Rápida na Indústria Cerâmica, Comparação com outros sectores Industriais. **Revista Kéramica**, ano XXVIII, n. 260, p. 14-28, Julho/Agosto de 2003.

LORENZETTI, S. G. Géis de poli(N-vinil-2-pirrolidona) para uso veterinário. **VIII Seminário anual**, p. 43-44, 2002.

LUZ JGC. Tratamento cirúrgico: considerações gerais. In: Barros JJ, Rode SM. **Tratamento das disfunções craniomandibulares**. São Paulo: Santos. Editora, 1995. p. 303-12.

MA, Ruyin; XIONG, Dangsheng, MIAO, Feng, ZHANG, Jinfeng, PENG, Yan. Novel PVP/PVA Hydrogels for articular cartilage replacement. **Science Direct**. Materials Science and Engineering C. 29, 1979-1983, 2009.

MANO, E. B.; MENDES, L. C; **Introdução a polímeros**, 2a ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MOLINA, O.F. **Fisiopatologia craniomandibular: oclusão e ATM**. São Paulo, Pancast, 1995. 677p.

MONGINI, F; CICCONE, G; IBERTIS, F; NEGRO, C. Personality characteristics and accompanying symptoms in temporomandibular joint dysfunction, headache, and facial pain. **Journal Orofac. Pain**, 14(1):52–8, 2000.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; PETRI, H.M.; MOTHÉ, M.G.; CARESTIANO, T., Tradução e Adaptação do livro **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Gebhard Schramm, Thermo Electron/USA, Editora Art líber Ltda/ SP,2006 232p.

MOURA, M. R. de; GUILHERME, M. R.; CAMPESE, G. M.; RADOVANOVIC, E.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. **Eur. Polym. J.**, 41, p.2845, 2005.

NADIN, Miguel Angelo; RIVA, Mirele de Cesaro; BRIDI, Janaina Henning. Fisioterapia e odontologia no tratamento da disfunção craniomandibular. **Fisio & Terapia**, Rio de Janeiro, RJ , v.9, n.47, p.20-21, mar./abr.2005.

NETTO, A.C.; OGLIARI, A.; BEAL, V.; AHRENS, C.H.; Prototipagem Rápida:uma ferramenta de projecto para a redução do tempo de desenvolvimento e melhoria dequalidade de produtos. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO GESTÃO E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS GRAMADO, Outubro 2003, Brasil.

NHO, Young Chang; KIM, Tae Hoon; PARK, Kyung Ran. Radiation synthesis and characteristics of charcoal filled PVA/PVP hydrogels. **Science Direct**. Radiation Physics and Chemistry. 69, p.351-353, 2004.

OKESON, J.P. **Current terminology and diagnostic classification schemes**. Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod, 1997. 83(1): 61-4.

OKESON, JEFFREY, P. **Tratamento das desordens temporomandibulares e oclusão**. 4. ed. São Paulo: Artes Médicas, 2000. 500p.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T., eds.; **Polymer-Polymer Miscibility**. Academic Press: New York, 1979.

ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. 1. ed. São Paulo: Ed. Cultura Médica, 2006.

PALERMO, L.T.; SANCHEZ, E.M.S. ; FELISBERTI, M.I. Avaliação da miscibilidade de blendas pva/pvp em solução a partir de medidas viscosimétricas. In: **Congresso Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**, 14; 2000. São Pedro – SP.

PARK, Kyoung Ran; NHO, Chang Young. Synthesis of PVA/PVP hydrogels having two-layer by radiation and their physical properties. **Science Direct**. Radiation Physics and Chemistry. 67, p.361-365, 2003.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* 14, 2, 198-219; 2003.

PEARCE, R.; MARCHESSAULT, R.H. **Polymer**, 35, 1994. 3990 p.

PEPPAS, N.A.; MERRIL, E.W.; **J. Appl. Polym. Sci.** 21 91977 1763, 2000.

PING, Z.; NGUYEN, Q.T.; NÉEL, J.; Macromol. **Chemical Phys.** 195 (6) 2107; 2004.

RATNER, B.; HOFFMAN, A.; SCHOEN, F.; LEMONS, J. **An Introduction to Materials in Medicine**. Academic Press, 1996.

RODAS, A.C.D.; Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2004.

ROSIK, J.M. & OLEJNICZAK, J.; Medical applications of Radiation Formed Hydrogels. **Radiat. Phys. Cehem**, v. 42, n-46, p. 903-906, 1993.

SEDLÁKOVA, Z.; BOUCHAL, K.; ILAVSKÝ, M. **Polymer Gels and Networks**, 6, p.163, 1998.

SILVA, D.M.R.; SCAPIN, S.M.N.; JOAZEIRO, P.P.; ALBERTO-RINCON, M. C.; LUCIANO, R. M.; DUEK, E. A. R. In vivo interaction of cells on poly L- (lactic acid) membranes containing plasticizer. **Journal of Material Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 3, p. 327-332, 2004.

SILVENNOINEN U, LIZUKA T, LINDQUIST C, OIKARINEN K. Different patterns of condylar fractures: an analysis of 382 patients in a 3-year period. **J Oral Maxillofac Surg**, 50:1032-7, 1992.

SILVERSTEIN, R.M., et.al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** . 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

SOARES, Glória de Almeida. **Biomateriais**. 2000. 02-04p. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOLBERG, W.K. **Disfunções e desordens temporo-mandibulares**. São Paulo, Santos, 1989. 139p.

TEM CATE AR. **Histologia Bucal**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2001.

ULLMANS, **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Wiley-VCH, 21, 1992, p. 752-754.

VIEIRA MM; PAURA AC. Da disfunção da articulação temporomandibular na oclusão normal e na mal-oclusão dentária. **Ortodontia**, 32(1):18-28.1999.

VOLPATO, N.; Prototipagem rápida / ferramental rápido no processo de desenvolvimento do produto. **Máquinas e Metais**, v. 401, Jun, 1999.

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F.; **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, nº 2, 05, 2002.

WAN, Y., QU, X., LU, J. , *et al.*.Characterization of surface property of poly (lactide-co-glycolide) after oxygen plasma treatment, **Biomaterials**, v. 25, n.19, p. 4777-4783, August 2004.

WENDLANDT, W.W. **Thermal Analysis**, 3rd ed., Wiley: Nova Iorque,1985. p. 213-460.

WETTON, R. E. Developments in Polymer Characterization; Dawkins, J. V., ed.; **Elsevier Applied Sci.** Publishers: London, p.179, 1986.(Química nova vol.8 no.2 São Paulo Mar./Apri.2005).

WORKMAN JR, J. J. Interpretative Spectroscopy for Near Infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, 31(3), p. 251-320, 1996.

WRIGHT PE 2nd; SISK DT. Artroplastia de ombro e cotovelo. In: CRENSHAW, AH. **Cirurgia ortopedica de Campbell**. São Paulo: Manole, 1996. p.667-716.

WRIGHT PE; STEWARD MJ. Fascial arthroplasty of the elbow. In: MORREY BF. **The elbow and it's disorders**. Philadelphia: Saunders, 1985. p.530-8.

WUNDERLICH, B. Thermal Characterization of Polymer Materials; Turi, E. A., ed.; 2nd.ed., **Academic Press Inc.:** New York, v. 1, p. 305, 1997. (Química nova vol. 8 no.2 São Paulo Mar./Apri. 2005).

ZHANG, G-Q.; ZHA, L-S.; ZHOU, M.-H.; MA, J.-H., LIANG, B.R. **Colloid Polymer Science**, 283, p.431, 2005.

ZHANG J. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. *Polymer*. 0815, 2000, p.2569-2578.

ZHENG, Yudong; HUANG, Xiaoshan; WANG, Yingjun; XI, Tingfei; CHEN, Xiaofeng, XU, Hong. The surface lubricative properties of PVA/PVP hydrogels treated with radiation used a artificial cartilage. **Science direct**. *Applied Surface Science*. 255, p.568-570, 2008.

ZIDE MF, KENT JN. Indications for open reduction of mandibular condyle fractures. **J. Oral Maxillofac Surg.**, 41(2):89-98, 1983.