



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) COMO
ANTIOXIDANTE NO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
(UHMWPE)**

Por

Vanessa Castro de Souza

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para obtenção do grau de Mestre.*

João Pessoa – PB

VANESSA CASTRO DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) COMO
ANTIOXIDANTE NO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR
(UHMWPE)**

Dissertação apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Ciências e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Orientador : Prof(a). Dr^a. Lucineide Balbino da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Juliano Elvis Oliveira

Agência Financiadora: CAPES

João Pessoa - PB

2013

S729a Souza, Vanessa Castro de.

Avaliação do efeito do ácido ascórbico (vitamina C) como antioxidante no polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE) / Vanessa Castro de Souza.-- João Pessoa, 2013.

102f. : il.

Orientadora: Lucineide Balbino da Silva

Coorientador: Juliano Elvis Oliveira

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

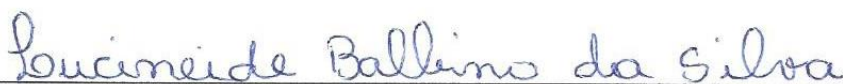
AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) COMO ANTIOXIDANTE NO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR (UHMWPE)

de autoria de
VANESSA CASTRO DE SOUZA

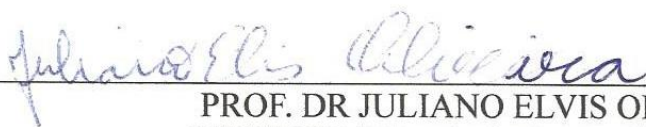
submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Avaliada e aprovada em 01 de novembro de 2013 pela banca examinadora composta por:



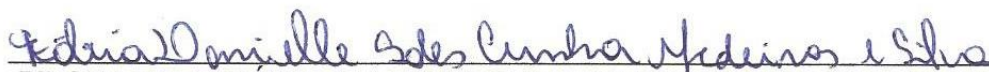
PROFA. DRA. LUCINEIDE BALBINO DA SILVA
UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador



PROF. DR. JULIANO ELVIS OLIVEIRA
UFPB/PPCEM, Examinador Interno, Co-orientador



PROF. DR. ELITON SOUTO DE MEDEIROS
UFPB/PPCEM, Examinador Interno



PROFA. DRA. FÁBIA DANIELLE SALES CUNHA MEDEIROS E SILVA
UFPB, Examinador Externo ao PPCEM

DEDICATÓRIA

À minha mãe Elisângela e ao meu pai Ueslley pelo apoio, amor, carinho, simplicidade, dedicação e por acreditarem que o conhecimento era o maior bem que poderiam me deixar.

Aos meus irmãos Ewerton e Amanda pelo amor e carinho.

À minha sobrinha Clara pela alegria que ela trás.

Aos meus avós, Antônio e Raimunda pelo amor, carinho e dedicação.

Às minhas tias que amo de paixão.

A Murilo por todo amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por dar-me saúde e perseverança todos os dias para seguir.

A minha orientadora, Prof^a Dr^a Lucineide Balbino da Silva pelo apoio e compreensão.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Juliano Elvis pelo incentivo e apoio. Por terem me orientado em todos os momentos neste trabalho, tendo muita paciência para me ensinar, fazendo-me evoluir como pessoa e como profissional.

Ao Prof. Dr. Eliton Medeiros por ter me indicado o caminho da Cinética Química e pelas sugestões.

Aos meus amigos Maria José, Leonardo Leandro e José Walter, por toda ajuda, amor e companheirismo dentro e fora do laboratório.

Aos amigos da pós-graduação Murilo, Lucas, Sandra, Leo, Rose e todos os outros que tiveram comigo nessa caminhada.

Aos meus amigos Cleilson Eloi pela amizade e viabilização da análise no UV-vis e Bruno Guedes pela viabilização da análise de FTIR, pela prestatividade e amizade conquistada.

Aos técnicos André, Breno, Rafael, Isaque e Joelma e o ex-técnico Ieverton dos Laboratórios de Engenharia de Materiais e de Solidificação Rápida pela disponibilidade em ajudar e principalmente pelo laço de amizade conquistado.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida pela disponibilidade de equipamentos.

A CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq pelo suporte financeiro (Projeto Universal 476514/2010-0).

Ao Sr. José Roberto Parpaioli da Divisão de Tecnologia e Ortopedia da Baumer S.A. pela doação do polímero UHMWPE biomédico.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ÁCIDO ASCÓRBICO (VITAMINA C) COMO ANTIOXIDANTE NO POLIETILENO DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR (UHMWPE)

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo investigar o efeito da incorporação de vitamina C (ácido ascórbico) como um novo antioxidante na matriz de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE). Foram investigadas misturas de UHMWPE com diferentes teores de vitamina C (0,5;1 e 2% em peso) preparadas por moldagem por compressão. Todas as amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas analíticas (MEV, DSC, TG, FTIR e atividade antioxidante). Parâmetros da degradação térmica do UHMWPE puro e incorporado com vitamina C foram determinados pelo método de Friedman, Ozawa, Flynn, e Wall (OFW). Os resultados encontrados apontam para uma distribuição homogênea da vitamina C na matriz polimérica. A sua adição não afetou os processos de cristalização e de fusão da matriz de UHMWPE. Além disso, a atividade antioxidante da vitamina C se manteve nas suas misturas com o UHMWPE. A análise da superfície de fratura do UHMWPE/vitamina C mostrou que não ocorreu adesão entre as fases e a análise de infravermelho indicou a falta de interação química entre estes componentes. Finalmente, a vitamina C foi eficiente para garantir a performance térmica do UHMWPE, principalmente quando foi adicionada em uma concentração de 1% em peso, de modo a aumentar a energia de ativação (E_a) do UHMWPE sem alterar o seu perfil da ordem de reação (n).

ABSTRACT

The current work aims at investigate the effect of incorporation of a new antioxidant vitamin C(ascorbic acid) in ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) matrix from thermooxidation perspective. Ultrahigh molecular weight polyethylene/vitamin C) blends, with different vitamin C contents (0.5, 1 and 2 wt%) were prepared via compression molding technique, have been investigated using several analytical steps (SEM, DSC, TG, FTIR and antioxidant activity). Thermal degradation behavior of neat UHMWPE and its blends were estimated using the Friedman, the Ozawa, Flynn, and Wall (OFW) methods. Results indicated that the polymer/vitamin C blends have homogeneous morphology. The addition of ascorbic acid seems to have no influence in crystallization and melting properties of the polymer. Moreover, the antioxidant activity of Vitamin C remained in their mixtures with UHMWPE. The analysis of the fracture surface of UHMWPE / vitamin C showed that there was no adhesion between the phases and Spectroscopy results do not show chemical interaction between UHMWPE and vitamin C. In addition, vitamin C was effective to secure the thermal performance of UHMWPE, especially when added at a concentration of 1%wt, it's increasing the activation energy (E_a) of UHMWPE without changing its profile of reaction order (n).

Publicações

Souza, V. C., Medeiros, E. S., Lima, S. J. G., Silva, L. B. Influência da Vitamina C no Comportamento Térmico e Morfológico do UHMWPE biomédico. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis, setembro 2013.

Souza, V. C., Lima, S. J. G., Silva, L. B. Thermogravimetric Analysis of Ultra High Molecular Weight Polyethylene/ascorbic acid. XII Encontro da SBPMat, Campos do Jordão, outubro 2013.

Souza, V. C., Oliveira, J. E., Silva, L. B. Caracterização térmica e morfológica do PEUAPM biomédico incorporado com vitamina C. IV Workshop de Pesquisas do CT-UFPB. Outubro, 2013.

Sumário

1-Introdução.....	1
2- Revisão da Literatura	2
2.1- Biomateriais.....	2
2.1.2-Biomateriais na ortopedia	3
2.2- Polietileno.....	5
2.2.1- Polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE).....	7
2.2.2- Processamento do UHMWPE.....	9
2.2.3- Tratamentos superficiais em próteses de UHMWPE.....	10
2.3- Processo inflamatório e Biomateriais	12
2.4- Antioxidantes e Radicais livres	15
2.4.1- Vitaminas Antioxidantes.....	17
2.5- Vitamina C (Ácido ascórbico).....	18
2.6- Avaliação da atividade antioxidante.....	21
2.7- Degradação térmica em materiais poliméricos.....	22
2.7.1- Cinética de decomposição térmica de materiais sólidos	24
3- Materiais e Métodos	28
3.1- Materiais	28
3.2- Métodos	28
3.2.1- Processamento (Moldagem por Compressão).....	29
3.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
3.2.3- Caracterização Térmica	30
3.2.3.1- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	30
3.2.3.2- Análise Termogravimétrica (TG).....	31
3.2.4- Atividade Antioxidante	32
3.2.5- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	33
4- Resultados e Discussões.....	33
4.1- Caracterizações iniciais das matérias primas.....	33

4.1.1- Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	34
4.1.2- Caracterização térmica por Termogravimetria (TG).....	35
4.2- Moldagem por compressão (Processamento)	36
4.3- Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 37	
4.4- Caracterização por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.5- Atividade Antioxidante (% AA).....	45
4.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	50
4.7- Caracterização Térmica por Termogravimetria (TG).....	53
4.7.1- Estudo Cinético por Termogravimétrica (TG).....	60
5- Conclusão	73
6- Sugestões para trabalhos futuros	74
7- Referências	75
ANEXOS.....	82

Lista de figuras

Figura 1: Prótese femoral com o componente acetabular [16].	3
Figura 2: prótese total do joelho [19].	5
Figura 3: Polimerização do polietileno.	6
Figura 4: UHMWPE: a) em pó; b) tarugos após a extrusão; c) sendo usinado e d) usinado no formato de acetábulo [39].	9
Figura 5: α - tocoferol [44].	11
Figura 6: Morfologia do neutrófilo e do macrófago adaptada [4].	13
Figura 7: Ativação de macrófagos ($M\Phi$) e consequentemente produção de fator- α de necrose de tumor (TNF- α). Ativação de monócitos (Mn) pelos osteoclastos (OC) e início da reabsorção óssea ao redor da prótese implantada [4].	14
Figura 8: Molécula de vitamina C [10].	18
Figura 9: Oxidação do ácido ascórbico por um e dois elétrons [10].	19
Figura 10: Ciclo oxidativo do ascorbato. Enzima leucócito NADPH oxidase (NADPH) e GSH (glutathiona reduzida, sistema enzimático antioxidante) [6, 46].	20
Figura 11: Estrutura química DPPH.	22
Figura 12: Fluxograma de desenvolvimento do projeto.	29
Figura 13: Experimento de atividade antioxidante, pelo método DPPH. Soluções de DPPH utilizadas na construção da curva de calibração: a) 1 μ g/mL, b) 5 μ g/mL, c) 10 μ g/mL, d) 15 μ g/mL, e) 20 μ g/mL, f) 25 μ g/mL, g) 30 μ g/mL, h) 35 μ g/mL.	32
Figura 14: Curvas de DSC do UHMWPE (segundo aquecimento) e Vitamina C.	34
Figura 15: Curvas de TG e DTG para o UHMWPE em pó.	35
Figura 16: Curvas de TG e DTG para a vitamina C em pó.	36
Figura 17: Filmes processados, a) UHMWPE puro processado a 160°C, b) UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C a 190°C, c) UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C a 210°C e d) UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C a 160°C.	37
Figura 18: Micrografias de MEV da vitamina C.	38
Figura 19: Micrografias de MEV do UHMWPE.	38

Figura 20: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 0,5 % em massa de Vitamina C.....	39
Figura 21: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 1 % em massa de Vitamina C.....	40
Figura 22: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 2 % em massa de Vitamina C.....	40
Figura 23: Espectro FTIR da vitamina C.	41
Figura 24: Espectro FTIR do UHMWPE.	42
Figura 25: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 0,5% de Vitamina C.	43
Figura 26: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 1% de Vitamina C.	43
Figura 27: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 2% de Vitamina C.	44
Figura 28: a) Solução etanólica de DPPH, b) Solução etanólica de DPPH na presença de antioxidante.	46
Figura 29: Absorbância ($\lambda=519\text{nm}$) em função das Concentrações de DPPH (1, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g/mL}$), com seus respectivos desvios padrões.....	46
Figura 30: Concentração de DPPH ($\mu\text{g/mL}$) x Tempo (min.), para UHMWPE puro, vitamina C pura, UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.....	48
Figura 31: % AA (% atividade antioxidante) x Tempo, para UHMWPE puro, com seus respectivos desvios padrões, para vitamina C pura, UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.	48
Figura 32: Curvas de DSC do resfriamento.....	52
Figura 33: Curvas de DSC do segundo aquecimento	52
Figura 34: Curvas de TG do filme de UHMWPE puro a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	54
Figura 35: Curvas de DTG do filme de UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	55
Figura 36: Curvas de TG da vitamina C pura a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	56
Figura 37: Curvas de DTG da vitamina C pura a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	56
Figura 38: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min	57

Figura 39: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	57
Figura 40: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	58
Figura 41: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	58
Figura 42: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	59
Figura 43: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.	59
Figura 44: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE à várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	60
Figura 45: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	61
Figura 46: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 1% de vitamina C à várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	61
Figura 47: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	62
Figura 48: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE puro a várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	63
Figura 49: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 0,5% de vitamina C a várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	63
Figura 50: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.....	64
Figura 51: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 2% de vitamina C a várias taxas: a)2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.....	64

Figura 52: Valores da ordem da reação (n) em função da temperatura para o filme de UHMWPE puro e incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C.	66
Figura 53: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.....	67
Figura 54: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.	67
Figura 55: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE com 1% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c)10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.....	68
Figura 56: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.....	68
Figura 57: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE puro.	69
Figura 58: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C.....	70
Figura 59: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 1% de vitamina C.....	70
Figura 60: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 2% de vitamina C.....	71
Figura 61: Energia de ativação em função da fração decomposta para o UHMWPE puro e incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C.	72

Lista de tabelas

Tabela 1: Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos com o método Kissinger [29].	12
Tabela 2: Espécies reativas de oxigênio e sua meia vida. R é um lipídio [6]......	16
Tabela 3: componentes de defesa antioxidante [49, 54]......	17
Tabela 4: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade.	34
Tabela 5: Bandas de absorção do UHMWPE puro, incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C e da vitamina c pura.	45
Tabela 6: Atividade antioxidante (% AAmédia) com respectivos desvios padrões para UHMWPE, Vitamina C, UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.50	
Tabela 7: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de onset (Tonset), temperatura de endset (Tendset), temperatura de início do evento (T_i), temperatura de fim do evento (T_f), grau de cristalinidade (% X_c), entalpia (ΔH).	51
Tabela 8: Expoente de Ozawa (ordem da reação) em função da faixa de temperatura estudada.	65
Tabela 9: Valores de E_a e do fator pré-exponencial (A) em função da fração decomposta.	72

Lista de Símbolos

- 1- $\alpha(T)$ – Fração de polímero remanescente
 $\alpha(T)$ – Fração decomposta
 β – Taxa de aquecimento
A – Fator pré-exponencial
%AA – Atividade antioxidante
ABS – Absorbância
DSC – Análise diferencial exploratória
DTA – Análise térmica diferencial
DTG – Derivada da curva de TG
Ea – Energia de ativação
ERN – Radicais livres com átomo central de nitrogênio
ERO – Radicais livres com átomo central o oxigênio
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
n – Ordem da reação
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PEUBD – Polietileno de ultra baixa densidade
R – Constante dos gases
Tc – Temperatura de cristalização
Tendset - Temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação da curva
Tfinal - Temperatura final de perda de massa
TG – Análise termogravimétrica
Tg – Temperatura de transição vítrea
Tinicial - Temperatura inicial de perda de massa
Tm – Temperatura de fusão
Tonset – Temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação da curva

$T(K)$ – Temperatura em Kelvin

UHMWPE – Polietileno de ultra alta massa molecular

$\% X_c$ – Grau de cristalinidade

ΔH_f – Entalpia de fusão da amostra obtida por DSC

ΔH_f^0 – Entalpia para polietileno 100% cristalino

1-Introdução

O polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE) é aplicado na ortopedia como um biomaterial. Isso ocorre por que o UHMWPE é biocompatível e apresenta boa resistência química, excelente tenacidade, elevada resistência a abrasão física, baixo coeficiente de atrito e boa propriedade mecânica [1]. UHMWPE é amplamente aplicado em próteses ortopédicas em artroplastia, tais como componente acetabular de quadril e joelho, com resultados clínicos satisfatórios [2].

A implantação de um biomaterial numa estrutura óssea ocorre uma lesão no tecido local. Essa lesão fica caracterizada nas primeiras horas do implante pelo aparecimento de uma resposta inflamatória aguda e pela formação de hematomas [3]. Como parte da resposta inflamatória há formação de radicais livres. Dessa forma, vários aspectos do processo inflamatório agudo e crônico são desencadeados pela liberação de oxidantes através da fagocitose [4]. Os radicais livres são moléculas que se apresentam com elétron desemparelhado em seu orbital mais externo [5]. A reatividade química dos átomos ou moléculas é alterada pela presença deste elétron desemparelhado, deixando-os assim, mais reativos que átomos ou moléculas que se encontram com seus elétrons emparelhados [6].

Uma forma de combater a severidade de um processo inflamatório e os danos ocasionados pelos radicais livres é com uso de antioxidantes. Os antioxidantes podem ser definidos como compostos com a capacidade de retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas, ou seja, possuem a capacidade de diminuir ou bloquear as reações de oxidação induzidas pelos radicais livres [7]. Estudos ainda relatam micronutrientes com atividade antioxidante ou que funcionem como cofatores para elementos antioxidantes, tendo a capacidade de reduzir o estresse oxidativo e o processo inflamatório. Dessa forma, o sistema de defesa antioxidante tem como sua função principal a inibição e redução de danos causados às células pelos radicais livres [8]. A ingestão de vitaminas com propriedades antioxidantes parece ter um efeito adicional benéfico sobre o estresse oxidativo e o estado inflamatório [9]. Estudos feitos em cultura de células mostram que a vitamina C pode alterar a expressão de genes envolvidos na resposta inflamatória, apoptose e diferenciação celular [10].

O presente trabalho tem por objetivo a incorporação de ácido ascórbico (vitamina C), nas concentrações de 0,5; 1 e 2% em massa, em uma matriz de UHMWPE biomédico, avaliar a incorporação por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG). Bem como, avaliar a atividade antioxidante da vitamina C incorporada no UHMWPE por espectroscopia no ultra violeta visível (UV-Vis) e avaliar as propriedades cinéticas da reação de degradação por termogravimetria (TG).

2- Revisão da Literatura

2.1- Biomateriais

Os materiais de implantes médicos têm sido usados há pelo menos 2000 anos, apesar de alguns historiadores traçarem suturas há cerca de 32 mil anos. Porém, implantes médicos mais antigos eram seguidos de fracasso. Esses fracassos ocorriam frequentemente porque conceitos importantes relacionados à infecção, materiais e a reação biológica para os materiais não eram definidos. Daí a necessidade de estudar o material e a reação biológica a fim de um sucesso maior no uso de biomateriais. O estudo de biomateriais reside em uma interface que relaciona a química, engenharia química, ciência dos materiais, mecânica, ciência de superfície, bioengenharia, biologia e medicina, com uma participação considerável de especialistas em ética, padrões regulamentados pelo governo, organizações e empresários. O campo apresenta um crescimento que consiste desde a sua criação e introdução constante de novas idéias a ramos produtivos [11].

Um biomaterial pode ser definido como sendo qualquer material ou combinação de materiais naturais ou sintéticos utilizados em aplicações médicas e que interagem com sistemas biológicos, que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo ou ainda é tudo que entra em contato com fluidos corpóreos (de modo contínuo ou intermitente) mesmo que esteja localizado fora do corpo [11, 12, 13].

Atualmente o emprego de materiais nas ciências da saúde requer estudos de diversos fatores, dentre eles a biocompatibilidade (o efeito do material no organismo, ou seja, resposta adequada por parte dos tecidos do hospedeiro provocada pelo material em

uma aplicação específica), sua interação com fluidos corpóreos (o material é degradado ou solubilizado em fluidos corpóreos, desaparecendo do sítio de implantação), bem como a velocidade de degradação do material [14, 15]. Na figura 1 pode ser visto uma prótese femoral com o componente acetabular [16].

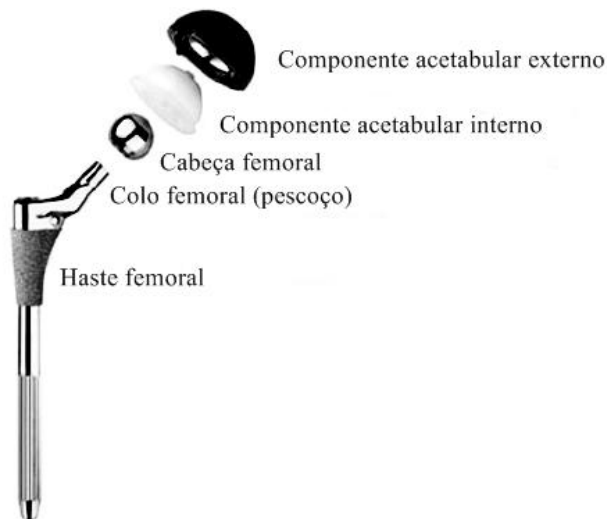


Figura 1: Prótese femoral com o componente acetabular [16].

2.1.2-Biomateriais na ortopedia

Problemas ósseos, degenerativos e articulares inflamatórios afetam milhões de pessoas em todo o mundo. Esses problemas são responsáveis por metade de todas as doenças crônicas em pessoas com mais de 50 anos de idade em países desenvolvidos. E ainda preve-se que até 2020 será duplicado o percentual de pessoas acima de 50 anos de idade afetados por doenças ósseas. As doenças ósseas muitas vezes necessitam de cirurgia, incluindo a substituição total da articulação. Além disso, destaca-se o uso de dispositivos permanentes ou temporários usados em fraturas ósseas, dor lombar, osteoporose, escoliose e outros problemas musculoesqueléticos. Portanto, os biomateriais ortopédicos são projetados para executar funções biológicas, substituindo ou reparando diferentes tecidos, como por exemplo osso, cartilagem, ligamentos e tendões, e até para reparação óssea [17].

Dessa forma, os biomateriais apresentam grande importância na ortopedia, desde relatos no Egito antigo de múmias encontradas com talas feitas de madeira, bambu e cana até implantes de titânio (metal inerte, não sofre ação corrosiva em contato íntimo

com os tecidos orgânicos) e tântalo e suas ligas [18]. Inicialmente, a escolha dos materiais utilizados em implantes na ortopedia era feita de acordo com seu sucesso no desempenho industrial, químico e mecânico. Porém, devido ao ambiente biológico ser altamente corrosivo, os critérios tornaram-se mais rigorosos com o estudo do comportamento biológico do material [17]. Logo, houve aprimoramento dos procedimentos e dos biomateriais aplicados aos componentes das próteses (metais, polímeros e compósitos) [19, 20]. Na Década do Osso e da Articulação (2000 - 2010), os estudos e investigações nessa área aumentaram significativamente, tendo sido criadas equipes multidisciplinares para uma melhor evolução do tema. Para o sucesso clínico do substituto ósseo é necessário que haja uma boa osteointegração, associada à resistência mecânica necessária para o desempenho das funções [21].

Com uma ampla variedade de biomateriais, relacionada com diversas aplicações, os mesmos foram classificados em três gerações, mencionadas por Planell, et al[17]. Essas gerações visam uma melhor compreensão da evolução dos biomateriais, bem como sua disponibilidade clínica nos últimos 60 anos. As gerações não são separadas de forma cronológica, se dividem de modo que cada geração evolui de acordo com as propriedades dos materiais presentes nela. Não necessariamente um material de uma geração nova substitui um de uma geração anterior. A seguir são descritas essas três gerações.

A primeira geração é representada por materiais tão inertes quanto o possível, materiais bioinertes. O objetivo desses materiais é reduzir a corrosão, bem como a liberação de íons e partículas após a implantação. Diminuir a resposta imune e a reação de corpo estranho. Os materiais da primeira geração ainda são utilizados com sucesso. Destacam-se como os biomateriais metálicos da primeira geração o titânio e suas ligas e os aços inoxidáveis. Dentre os cerâmicos estão a alumina e cerâmicas porosas. Já entre os polímeros podem ser citados o polipropileno, borracha de silicone, resinas acrílicas e o polietileno de ultra alta massa molecular (UHMWPE, usado como componente acetabular em artroplastia de joelho) [17].

A segunda geração é caracterizada por materiais bioativos e biodegradáveis. Onde essa bioatividade refere-se a qualquer interação ou efeitos que os materiais exercem sobre as células, com o objetivo de aumentar ou ativar resposta biológica, onde há uma degradação progressiva do biomaterial enquanto o novo tecido se regenera e se cura. Destacam-se como biomateriais cerâmicos dessa geração o fosfato de cálcio, hidroxiapatita e o fosfato de β -tricálcio. Para o uso de biomaterial metálico nessa

categoria é necessário que haja um revestimento cerâmico ou modificação química na superfície do material metálico, para induzir a adesão de proteínas e interação com o tecido. Já entre os polímeros podemos citar o poliácido-lático (PLA) e quitosana [17].

A terceira geração é caracterizada por materiais capazes de estimular respostas celulares específicas ao nível molecular. Onde os conceitos de bioatividade e biodegradabilidade se combinam em um determinado material. Como exemplos desses materiais podemos citar o poliácido-glicólico (PGA) [17]. Na figura 2 pode ser visto um implante de uma prótese total de joelho.



Figura 2: prótese total do joelho [19].

Na ortopedia, os biomateriais mais utilizados estão nas próteses de quadril, joelho e ombro, implantes de coluna, parafusos, cimentos ortopédicos, âncoras e implantes neurológicos [22]. Dessa forma, nas cirurgias ortopédicas, estes materiais são usados de forma definitiva, quando a sua aplicação é feita para substituir uma função osteo-articular de forma permanente. Podendo também ser provisório, quando a sua aplicação se destina apenas a ajudar a recuperar uma alteração osteo-articular, podendo ser ou não retirado, após a recuperação, como por exemplo, materiais para osteossíntese de fraturas [19].

2.2- Polietileno

O polietileno é um polímero de grande utilização e facilmente encontrado na vida diária, é um plástico bastante popular presente em sacolas, frascos de xampu, coletes à prova de bala, e próteses ortopédicas. É um polímero parcialmente cristalino,

flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade das fases amorfa e cristalina. É um termoplástico sintético, produzido por poliadição, geralmente branco e opaco, de ampla aplicação. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag [23, 24].

O polietileno é obtido a partir do monômero etileno, conforme é mostrado na figura 3. Apresenta uma cadeia longa, composta por átomos de carbono e hidrogênio unidos por ligação covalente.

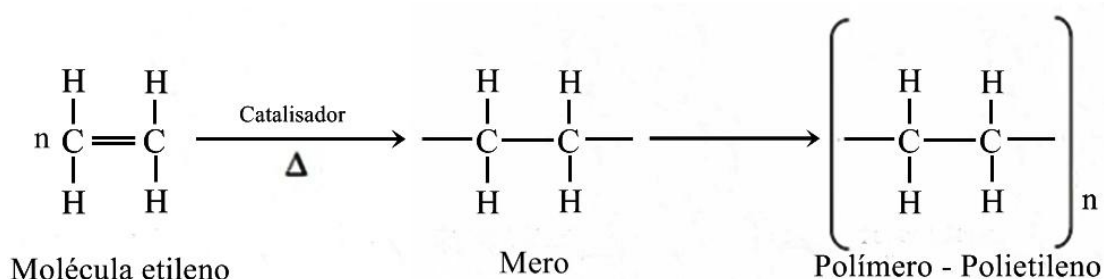


Figura 3: Polimerização do polietileno.

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietilenos podem ser produzidos [23]:

- ✓ Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE): Apresenta ramificações longas que não são bem acomodadas na rede cristalina. Desse modo, quando comparado ao polietileno linear, o PEBD apresenta cristaltos menores, cristalinidade menor e desordem cristalina maior. Sua temperatura de fusão varia entre 102-112⁰C, com densidade entre 0,912-0,925g/cm³. Pode ser utilizado em recobrimentos de fios e cabos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, dentre outras utilidades [24].
- ✓ Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE): É um polímero com cristalinidade acima de 90% devido seu baixo teor de ramificações. Apresenta temperatura de fusão cristalina de aproximadamente 132 °C com peso molecular de aproximadamente 5x10⁶g/mol. O PEAD pode ser utilizado na fabricação de baldes, bacias, brinquedos, banheira infantil, etc [24,25].
- ✓ Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE): Apresenta estrutura intermediária entre o PEAD e o PEBD. Sua densidade varia entre 0,92-0,94g/cm³ e sua temperatura de fusão entre 120-130⁰C. Aplicado para fabricação de fraldas descartáveis, absorvente e lonas em geral [24, 26, 27].

✓ Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE): Apresenta densidade de aproximadamente $0,865 \text{ g/cm}^3$. Apresenta maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades ópticas quando comparado com PELBD. Sua principal aplicação é como resina modificadora, para polietileno de alta (PEAD) e baixa (PEBD) densidades e polipropileno (PP). Onde sua adição aos polietilenos e ao PP melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros [24].

Esses diferentes processamentos geram polímeros com propriedades diferentes e consequentemente aplicações diversas. Porém para que sejam aplicados como biomateriais em implantes ortopédicos são necessários materiais com propriedades de elevada resistência, boa condutibilidade, elasticidade, dureza, boa resistência à corrosão, alta biocompatibilidade, e alta resistência ao desgaste, para aplicações em longo prazo [19]. Devido a essas diferenças nas propriedades e características entre os diversos tipos de polietilenos, apenas o UHMWPE pode ser usado para fabricação de próteses ortopédicas.

2.2.1- Polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE)

O UHMWPE é um polímero semicristalino. Apresenta estrutura formada por lamelas cristalinas ligadas por moléculas de ligação em uma matriz amorfa. Sua estrutura é composta por cadeias dobradas. Essa estrutura fornece boas propriedades mecânicas ao UHMWPE, tais como, tenacidade, resistência à fadiga e resistência ao desgaste. Quando transformado em peças plásticas apresenta características superiores a de outros termoplásticos em termos de resistência à abrasão, resistência à fratura por impacto, inércia química, baixo coeficiente de atrito, autolubrificação e não absorção de água [1,13].

O UHMWPE apresenta características fundamentais para o seu desempenho como biomaterial, tais quais, resistência ao impacto (apresenta um bom desempenho em contato com peças sujeitas a golpes fortes, movimentos repentinos), resistência a corrosão (resistente a ataques químicos severos e não absorve umidade), superfície de baixa fricção (apresenta superfície lisa e autolubrificada, evitando o desgaste), resistência ao desgaste (estrutura molecular oferece uma alta resistência ao desgaste) [1]. Apresenta densidade (no moldado) de aproximadamente $0,93 \text{ g/cm}^3$, temperatura de

fusão de aproximadamente 133⁰C, temperatura de transição vítrea (Tg) que varia entre – 100 °C e –125 °C e cristalinidade em torno de 45% [1, 24].

O UHMWPE pode ser aplicado em várias áreas. Devido as suas características específicas tais quais, mineração (revestimentos, misturadores), indústria química (tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores), indústria alimentícia e bebidas (guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento), papel e celulose (tampas de caixa de sucção, réguas e perfis), indústria têxtil (tacos, guias, mancais e redutores de ruído), outras aplicações (galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos) [1].

Por ser biocompatível e apresentar boa resistência química, excelente tenacidade, elevada resistência a abrasão física, baixo coeficiente de atrito e qualidade mecânica [28], o UHMWPE tem sido usado em aplicações médicas, em especial, próteses ortopédicas em artroplastia (procedimento médico em que as articulações presentes no osso pélvico e/ou cabeça femoral são substituídas por próteses), tais como componente acetabular de quadril e joelho, com resultados clínicos satisfatórios [29, 30, 31]. Normalmente falhas que ocorrem nas cirurgias em curto tempo são oriundas de erros em procedimento médico, insuficiência de fixação de próteses ou infecção, enquanto que as falhas de médio tempo provêm de danos ou degradação da estrutura do biomaterial, que pode alterar as propriedades mecânicas e propriedades do ambiente em que o material está implantado [14].

A degradação do material se dá por qualquer reação química que altera uma qualidade de interesse do material (característica do material referente ao uso do artefato polimérico) [27]. Um dos principais fatores que afetam o desempenho das próteses em longo prazo é a osteólise. A osteólise é uma redução da quantidade de tecido ósseo, onde ocorre a perda de substância óssea pela ação dos osteoclastos [32], ou seja, é uma reabsorção óssea que ocorre no organismo. Essa perda do osso compromete a fixação da prótese e ocorre devido às micro partículas, que são liberadas pelo atrito entre os componentes da prótese [33]. Outro fator é o afrouxamento das próteses que ocorre devido à geração de partículas provenientes do desgaste do material (o desgaste é decorrente da prolongada tensão de cisalhamento com uma superfície metálica) [34]. Essas partículas também podem provocar inflamação crônica e representar perigo para saúde do paciente [35].

2.2.2- Processamento do UHMWPE

Por apresentar alta massa molar o UHMWPE se mantém com uma elevada viscosidade no estado fundido. Essa elevada viscosidade acarreta em um índice de fluidez próximo de zero, o que leva a massa polimérica a ter dificuldade em fluir [36]. Dessa forma, sua elevada massa molar dificulta o processamento, tornando impossível a utilização de métodos convencionais de processamento como extrusão, sopro e injeção. Por esse motivo seu processamento se dá por técnicas de moldagem por compressão ou extrusão por pistão (RAM). Assim, são obtidos chapas, blocos e tarugos semi-acabados onde é necessário um acabamento por usinagem para obtenção do produto final [37, 38, 39], que pode ser visto na figura 4.



Figura 4: UHMWPE: a) em pó; b) tarugos após a extrusão; c) sendo usinado e d) usinado no formato de acetábulo [39].

A Extrusão RAM é um processo de sinterização do pó para formar um perfil maciço e contínuo (veja figura 4- b). Se constituindo em um processo em batelada sem cisalhamento e nem mistura. No processo o material particulado é alimentado a uma matriz alongada, enquanto um pistão compatível com o contorno da cavidade da matriz percorre um trajeto de ida e volta na zona de alimentação. A partir daí tem-se a compactação do pó e a transferência de calor para o polímero, ocorrendo a sinterização

para, em seguida, o extrudado passar pelo resfriamento. A moldagem por compressão a quente é um processo de compactação do pó em um molde através de uma prensa hidráulica aquecida [40].

2.2.3- Tratamentos superficiais em próteses de UHMWPE

Visando o aumento no tempo de vida das próteses e a diminuição das cirurgias de revisão tem-se estudado meios de aumentar a resistência ao desgaste do UHMWPE, dentre elas podem ser citadas a tecnologia dos compósitos e a reticulação química através de irradiação [2, 14, 41].

A reticulação do UHMWPE (formação de ligação cruzada) pode ser obtida a partir de irradiação utilizando-se radiação ionizante. Esse tratamento superficial tem como objetivo reduzir a taxa de desgaste do material. A radiação gera radicais livres através de clivagem radiolítica das ligações C-H e C-C do polietileno, esses radicais se recombinam e formam as ligações cruzadas no UHMWPE. Porém, existem radicais que ficam presos nas lamelas e não se recombinam. Os radicais que ficam nas lamelas afetam a estabilidade oxidativa em longo prazo do material, isso porque esses radicais reagem com oxigênio e formam radicais livres peróxidos, hidroperóxidos, carbonila, que atacam outras cadeias do polímero. Essa formação pode vir acompanhada de cisão de cadeia, conseqüentemente, há redução no peso molecular do polímero que conduz a uma eventual recristalização, redução da resistência a fadiga, aumento da rigidez levando a fragilização do UHMWPE [35, 42].

Uma forma de melhorar esse efeito da estabilidade oxidativa no material é o método de fusão. O método consiste na fusão do material após ser irradiado. Essa fusão do material reduz a concentração de radicais livres residuais para níveis indetectáveis. Dessa forma, a resistência ao desgaste é aumentada, devido à reticulação, e os radicais livres combatidos, mantendo a resistência à oxidação. Porém, a desvantagem da fusão é que ela reduz a cristalinidade do UHMWPE que acarreta na diminuição de propriedades mecânicas e resistência a fadiga [2, 42].

Como alternativa tem-se a incorporação de um antioxidante no UHMWPE reticulado, por exemplo, a vitamina E (α -tocoferol). A vitamina E é abundante e tem um eficaz poder antioxidante no organismo, reage com os radicais livres nas membranas celulares e protege os ácidos graxos poliinsaturados da degradação oxidativa [2]. A

figura 5 mostra a molécula de α - tocoferol, onde a cabeça é responsável por abstrair os radicais livres e a cauda tem compatibilidade com UHMWPE. A oxidação que ocorre no UHMWPE segue o mesmo mecanismo que ocorre com os ácidos graxos, dessa forma, α - tocoferol pode prevenir que os radicais peroxi ataquem outras cadeias, sendo então esse antioxidante uma alternativa para eliminação desses radicais livres oriundos da irradiação, sem alterar a cristalinidade e evitando as consequências geradas por essa alteração [43, 44].

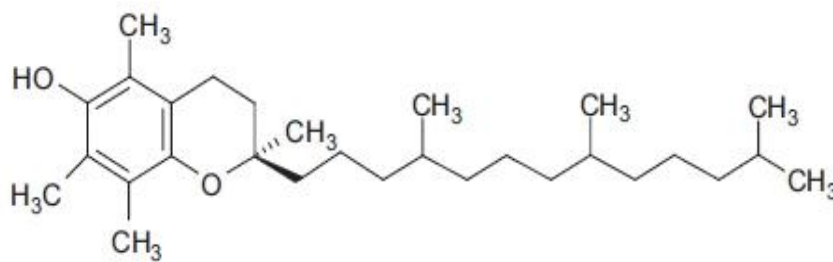


Figura 5: α - tocoferol [44].

Jiménez et al [29] estudaram através de caracterização térmica o UHMWPE estabilizado com antioxidantes. Eles realizaram diversos experimentos envolvendo a análise térmica de amostras de UHMWPE misturados com diferentes antioxidantes, variando as concentrações de antioxidante e utilizando diferentes taxas de aquecimento. A degradação térmica do UHMWPE estabilizado com os antioxidantes foi descrita cineticamente em termos de energia de ativação usando três métodos cinéticos, Friedman, Flynn-Wall, Kissinger e métodos matemáticos. Dentre os antioxidantes utilizados, α - tocoferol (vitamina E) apresentou melhores resultados com uma boa estabilização em percentuais de massa pequenos, comparados com os demais, que pode ser visto na tabela 1. Os autores concluíram que o α - tocoferol é uma boa alternativa como antioxidante, porém, são necessários mais estudos.

Tabela 1: Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos com o método Kissinger [29].

Amostras	$E_a/\text{KJ mol}^{-1}$
Puro	$234,6 \pm 18,6$
α -tocoferol 0,1%	$231,2 \pm 16,2$
α -tocoferol 0,3%	$272,7 \pm 3,3$
α -tocoferol 1%	$274,2 \pm 21,9$
α -tocoferol 2%	$268,2 \pm 7,2$
Carvacrol 1%	$251,1 \pm 11,1$
Carvacrol 2%	$263,8 \pm 4,2$
BHT 1%	$263,5 \pm 7,9$
Irganox 1076 1%	$262,3 \pm 24,5$

A utilização de vitaminas antioxidantes junto ao UHMWPE pode ser muito útil, como grande aliado para combater radicais livres presentes no UHMWPE, devido ao processo de irradiação e no processo inflamatório (oriundos da artroplastia).

2.3- Processo inflamatório e Biomateriais

Quando um tecido é lesionado, a resposta normal de cura é iniciada através de uma série de eventos complexos que incluem a inflamação aguda, a formação de granulação de tecido, a formação de cicatrizes. A resposta imediata é o aparecimento de sangue na região. Citocinas e fatores de crescimento são liberados para recrutar glóbulos brancos, principalmente neutrófilos. Monócitos em seguida, são chamados ao local da ferida onde se diferenciam em macrófagos. Os macrófagos são responsáveis pela limpeza do local da ferida, o qual pode conter material estranho, bactérias, e células mortas. Em alguns casos, a restauração completa do tecido é possível, no entanto, na maioria dos casos, o tecido de granulação é remodelado em tecido cicatricial [11]

A inflamação ocorre como resposta do organismo a lesão quando há uma sequência de alterações em algum tecido. Ela aparece em três etapas, inflamação aguda que é uma resposta inicial à lesão do tecido (mediada pela liberação de substâncias como histamina, leucotrienos, e, em geral, aparece antes da resposta imune), a resposta imune caracterizada quando as células imunológicas são ativadas (a ativação ocorre por

substâncias liberadas durante o processo inflamatório e em resposta a organismos estranhos) e a inflamação crônica [45].

Quando um biomaterial é implantado numa estrutura óssea ocorre uma lesão no tecido local. Essa lesão fica caracterizada nas primeiras horas do implante pelo aparecimento de uma resposta inflamatória aguda e pela formação de hematomas [3, 32]. A resposta inflamatória aguda ocorre com adsorção de água e macromoléculas como proteínas e glicoproteínas plasmática na superfície do implante [3, 11]. Inúmeras células como neutrófilos, eosinófilos, monócitos e macrófagos (reação de corpo estranho) são recrutadas para o local [11, 21]. As primeiras células que chegam ao local da implantação, com a função de fagocitar o biomaterial e tecidos residuais do processo, são os neutrófilos [3, 32]. Os neutrófilos também são conhecidos como leucócitos polimorfonucleados, devido o formato do seu núcleo [4]. A morfologia do neutrófilo pode ser vista na figura 6.

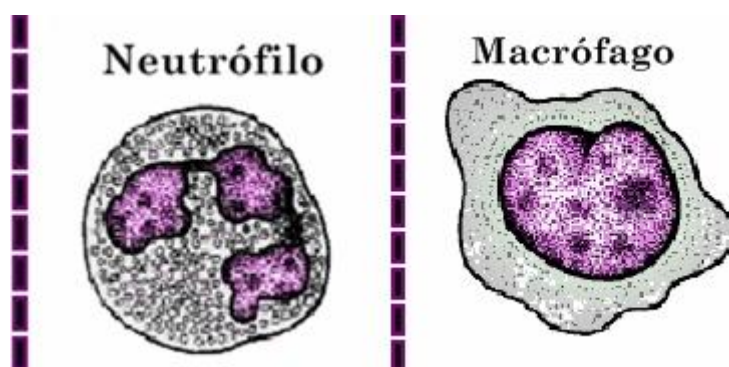


Figura 6: Morfologia do neutrófilo e do macrófago adaptada [4].

Em seguida há o aparecimento de outras células como, por exemplo, monócitos e macrófagos [3, 32]. Além de apresentar a função de realizar também a fagocitose, os macrófagos são responsáveis por liberar moléculas bioativas, que influenciam a atividade de outras células como osteoclastos, osteoblastos e fibroblastos [3]. Os macrófagos são obtidos a partir dos monócitos do sangue por diferenciação [4].

Além disso, os macrófagos produzem antimicrobianos, como radicais livres de oxigênio, por exemplo, óxido nítrico, além de citocinas e quimiocinas que são responsáveis pela sinalização para moléculas do sistema imune. As citocinas recrutam células inflamatórias como monócito quimiotática (MCP)-1, mediadores de reabsorção óssea como a interleucina-1(IL-1), o fator- α de necrose tumoral. Isso ocorre por que há geração de debris na área do implante, o que promove ativação e estimulação a

fagocitose dos macrófagos. Dessa forma, vários aspectos do processo inflamatório agudo e crônico são medidos pela liberação de oxidantes através da fagocitose [4]. Assim, os macrófagos determinam a intensidade e duração das respostas do organismo em relação ao implante, sendo estas, as células responsáveis pela resposta inflamatória e consequentemente pela estabilização e cicatrização do implante [4]. A morfologia do macrófago pode ser vista na figura 6.

Os macrófagos aparecem com a finalidade de fagocitar o implante, porém, o implante é significativamente maior do que os macrófagos aderentes, impedindo-os de fagocitar o corpo estranho. A inflamação crônica na interface do biomaterial prossegue, e os macrófagos frustrados se fundem para formar células gigantes, de corpos estranhos, multinucleadas que muitas vezes persistem por toda a vida do implante. A etapa final da reação de corpo estranho envolve a formação de um tecido fibroso avascular [11].

Dessa forma, alguns fatores como a técnica cirúrgica, o estado do indivíduo implantado, o desenho do material implantado, o tratamento da superfície do implante, dentre outros, são de extrema importância para que a diferenciação do tecido seja propiciada e consequente favoreça a estabilização do implante [3].

A figura 7 mostra um esquema da ativação de macrófagos pelos debris do UHMWPE na reação tecidual periférica que ocorre após a implantação [4].

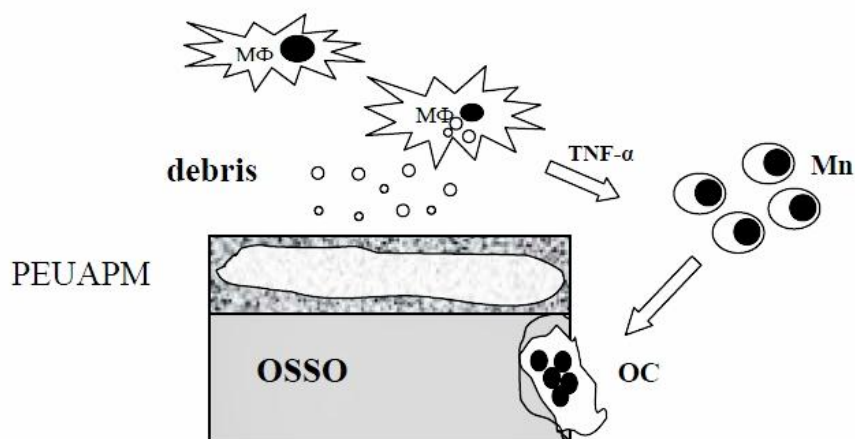


Figura 7: Ativação de macrófagos (MΦ) e consequentemente produção de fator- α de necrose de tumor (TNF- α). Ativação de monócitos (Mn) pelos osteoclastos (OC) e início da reabsorção óssea ao redor da prótese implantada [4].

Na artroplastia total, o desgaste do polietileno gera partículas que acarretam num comportamento biológico diferente, originando a reação de corpo estranho no organismo [32].

A resposta inflamatória específica do leucócito gerada após a implantação é medida pela ativação dos neutrófilos, essa é a etapa fundamental na cura do paciente. Pois nessa etapa há uma adesão de neutrófilos e leucócitos na superfície do UHMWPE implantado. Essa adesão ocorre através da camada proteica e é essencial na regulação da resposta inflamatória. A adsorção da proteína que ocorre antes da adesão celular da superfície do implante, bem como sua natureza e composição é de extrema importância para ativação de granulócitos polimorfonucleados. Ou seja, após a implantação há um contato do sangue com o biomaterial e inicialmente proteínas adsorvem na superfície do biomaterial e em seguida as plaquetas aderem às proteínas. Após 10 minutos de contato com o sangue são encontrados granulócitos polimorfonucleados e após 30 minutos essas células são ativadas. Assim, a ativação de granulócitos humanos é usada como indicador para avaliar a inflamação gerada pela implantação do biopolímero [4].

2.4- Antioxidantes e Radicais livres

Os radicais livres são moléculas que se apresentam com elétron desemparelhado em seu orbital mais externo [5, 46], tendo como átomo central o oxigênio (ERO) ou nitrogênio (ERN) [47, 48]. São gerados por fontes endógenas (respiração aeróbica, inflamações) e por fontes exógenas (ozônio, radiação gama e ultravioleta) [49].

A reatividade química dos átomos ou moléculas é alterada pela presença deste elétron desemparelhado, deixando-os assim, mais reativos que átomos ou moléculas que se encontram com seus elétrons emparelhados [50]. Geralmente os radicais livres reagem rapidamente e podem atacar alvos celulares, apresentam uma grande instabilidade e uma vida muito curta [6]. Diversos estudos apontam que radicais livres podem estar ligados a doenças como câncer, artrite, diabetes [7].

A formação de radicais livres *in vivo* ocorre no metabolismo celular, durante o processo de transferência de elétrons via ação catalítica de enzimas [49]. Alguns dos radicais livres formados no organismo podem ser visto na tabela 2.

Tabela 2: Espécies reativas de oxigênio e sua meia vida. R é um lipídio [6].

Espécies reativas de oxigênio (terminologia)	Espécies reativas de oxigênio (radical)	Meia vida (segundos)
Radical hidroxila	$\text{HO}^\bullet$	10^{-9}
Radical superóxido	O_2^-	10^{-8}
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Variável
Radical óxido nítrico	NO	1 - 10
Radical peroxila	$\text{ROO}^\bullet$	7

Os antioxidantes podem ser definidos como compostos com a capacidade de retardar ou inibir a oxidação de lipídios ou outras moléculas [7], ou seja, possuem a capacidade de diminuir ou bloquear as reações de oxidação induzidas pelos radicais livres [51]. Eles podem ser classificados em antioxidantes primário (inibidores preventivos, que retardam a fase de iniciação e impede a geração de espécies reativas, ou sequestram as espécies reativas, impedindo sua interação com os alvos celulares), secundário (bloqueadores da etapa de propagação da cadeia radicalar) [47], sinergistas (quando combinados aumentam a atividade dos antioxidantes primários), removedores de oxigênio (capturam o oxigênio presente no meio através de reações química), biológicos (removem oxigênio ou compostos altamente reativos de um sistema alimentício, podendo citar enzimas como exemplos) [52], quelantes (complexam íons metálicos por meio de um par de elétrons não compartilhados na sua estrutura molecular, o ácido cítrico e seus sais podem ser utilizados como exemplo) [7], mistos (compostos de plantas e animais, as proteínas hidrolisadas e o ácido caféico fazem parte desse grupo) [52].

Os antioxidantes também podem ser classificados como enzimáticos (enzimas produzidas no organismo) e não enzimático (a esse grupo pertencem às vitaminas) [53]. A tabela 3 exemplifica antioxidantes enzimáticos e não enzimáticos.

Tabela 3: componentes de defesa antioxidante [49, 54].

Enzimático	Não enzimáticos
Superóxido dismutase	α -tocoferol (vitamina E)
Catalase	Ácido ascórbico (vitamina C)
Glutathionaperoxidase	Proteínas do plasma
Enzimas de reparo	Glutathiona

O estudo dos antioxidantes tem ganhado ênfase, devido, principalmente, às descobertas sobre o efeito dos radicais livres no organismo. Sendo os radicais livres produzidos como parte do sistema inflamatório, ou disfunção biológica do organismo, a oxidação está presente como parte fundamental da vida aeróbica e do metabolismo [47].

Estudos ainda relatam micronutrientes com atividade antioxidante ou que funcionem como cofatores para elementos antioxidantes, tendo a capacidade de reduzir o estresse oxidativo e o processo inflamatório. Dessa forma, o sistema de defesa antioxidante tem como sua função principal a inibição e redução de danos causados as células pelos radicais livres [8].

2.4.1- Vitaminas Antioxidantes

As vitaminas são substâncias de baixo peso molecular, orgânicas e agem em pequenas doses. O organismo não é capaz de assegurar sua biossíntese e por isso é necessário que as vitaminas sejam fornecidas ao organismo com o objetivo de manter a vida, capacidade de crescimento e reprodução [55].

As moléculas mais importantes no combate ao estresse oxidativo são os tocoferóis (vitamina E) e o ácido ascórbico (vitamina C) [47]. A ingestão de vitaminas com propriedades antioxidantes parece ter um efeito adicional benéfico sobre o estresse oxidativo e o estado inflamatório [9]. O estresse oxidativo é um dano celular ocasionado pelos radicais livres, que ocorre pelo desequilíbrio entre moléculas antioxidantes e

oxidantes [49]. As vitaminas A (beta-caroteno), E (tocoferol) e C (ácido ascórbico), junto com minerais como o zinco (Zn), atuam como agentes protetores antioxidantes [48].

A vitamina E apresenta-se em estudos laboratoriais como antioxidante extremamente potente. Funciona na captura dos radicais peroxila, interrompendo a cadeia de peroxidação lipídica [56]. Além de proteger a membrana celular dos radicais que atacam as lipoproteínas [59]. A vitamina C e a vitamina E estão sendo bastante estudada, devido suas possíveis ações benéficas a prevenção de doenças [5].

A vitamina C atua como removedor de radicais superóxido, hidroxila e oxigênio singleto (estado do oxigênio reativo) antes que atinja os lipídeos celulares e inicie a peroxidação, pode reduzir o radical livre do tocoferol (vitamina E) e regenerá-lo [48, 53].

2.5- Vitamina C (Ácido ascórbico)

A vitamina C foi isolada pela primeira vez em 1928, pelo médico Albert Szentgyorgyi que lhe deu o nome de ácido hexurônico, porém, apenas em 1932 ela foi isolada na sua forma pura e cristalina. Em 1938 o ácido ascórbico foi aceito com o nome químico de vitamina C. O nome de ácido ascórbico foi dado em função da sua prevenção ao escorbuto (falta de vitamina C que compromete as articulações, provoca inflamações da gengiva, perdas de dentes, hemorragias, deterioração do sistema imunológico, podendo levar a morte do indivíduo) [55]. Sua molécula está esquematizada na figura 8 onde ficam visíveis seus grupos funcionais e ligações químicas.

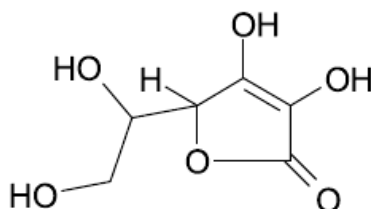


Figura 8: Molécula de vitamina C [10].

É uma substância cristalina, apresenta sabor ácido, temperatura de fusão de aproximadamente 192⁰C, potencial redox de 0,166V em pH de 4,0, pKa de 4,17 e pKa₂ de 11,57 (pKa é a constante ácida, na qual, quanto mais ácido o material menor será seu

pKa), sua absorção máxima é de 245nm quando em pH ácido e 265nm em pH neutro. É insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. É solúvel na água na proporção de 1g em 3ml. Sua oxidação é acelerada na presença de calor [55]. É geralmente consumida pelos seres humanos em grandes doses, com função de inibir a formação de metabólitos nitrosos carcinogênicos [49]. É um nutriente envolvido em várias funções biológicas [10]. Antioxidante, hidrosolúvel, potente agente redutor e atua em inúmeras reações de hidroxilação, sendo o mesmo capaz de reagir com os radicais peróxidos e regenerar a vitamina E da membrana oxidada [53, 58], podendo agir tanto como antioxidante removedor de oxigênio, como sinergista [52]. Distribui-se em todos os tecidos do organismo. Participa na síntese de colágeno, na integridade do tecido conjuntivo, das cartilagens, da matriz óssea, da dentina, da pele e dos tendões, além disso, exerce função na cicatrização, fraturas, contusões, hemorragias pulmonares e sangramentos gengivais [55].

A figura 9 mostra a oxidação de um ácido ascórbico que se converte no radical ascorbila, através de uma reação reversível e ao ser oxidado novamente gera o ácido desidroascórbico. Sendo o radical ascorbila indicador de estresse oxidativo em fluidos corpóreos, pois quando ocorre o estresse oxidativo os níveis desse radical são elevados [10].

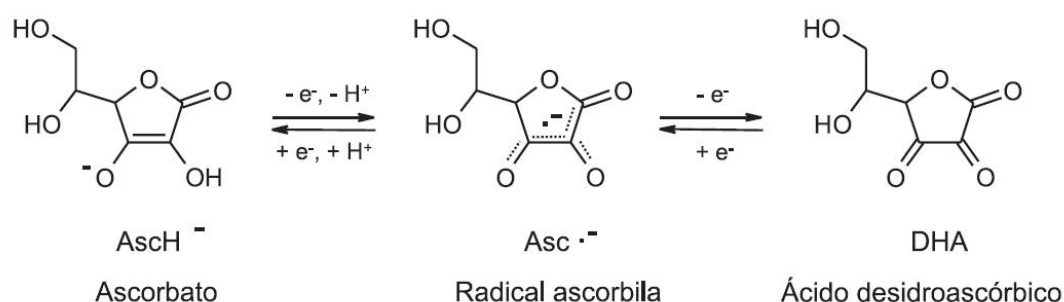


Figura 9: Oxidação do ácido ascórbico por um e dois elétrons [10].

A vitamina C é geralmente encontrado no organismo na forma de ascorbato, um bom agente redutor ($E^0 = -170 \text{ mV}$) [10] e por isso pode ser oxidado pela maioria dos radicais livres de oxigênio e nitrogênio [47]. Tem a capacidade de reduzir radicais livres de oxigênio e nitrogênio, presentes em leucócitos ativados, pulmão e mucosa gástrica. No sistema respiratório ele reage com poluentes do ar (fumaça de cigarro, O_3 e NO_2) [10].

A vitamina C mantém as enzimas tióis em seus estados reduzidos e poupa a glutathiona peroxidase, que é um importante antioxidante intracelular [53]. A oxidação do ascorbato produz inicialmente um radical que é pouco reativo, o radical semidesidroascorbato. Moléculas de semidesidroascorbato podem gerar a molécula de desidroascorbato ou, pode ser reconvertido em ascorbato. O desidroascorbato pode ser regenerado para ascorbato através de um sistema enzimático, ou pode ser oxidado de forma irreversível formando o oxalato e treonato [47]. Esse ciclo está representado na figura 10.

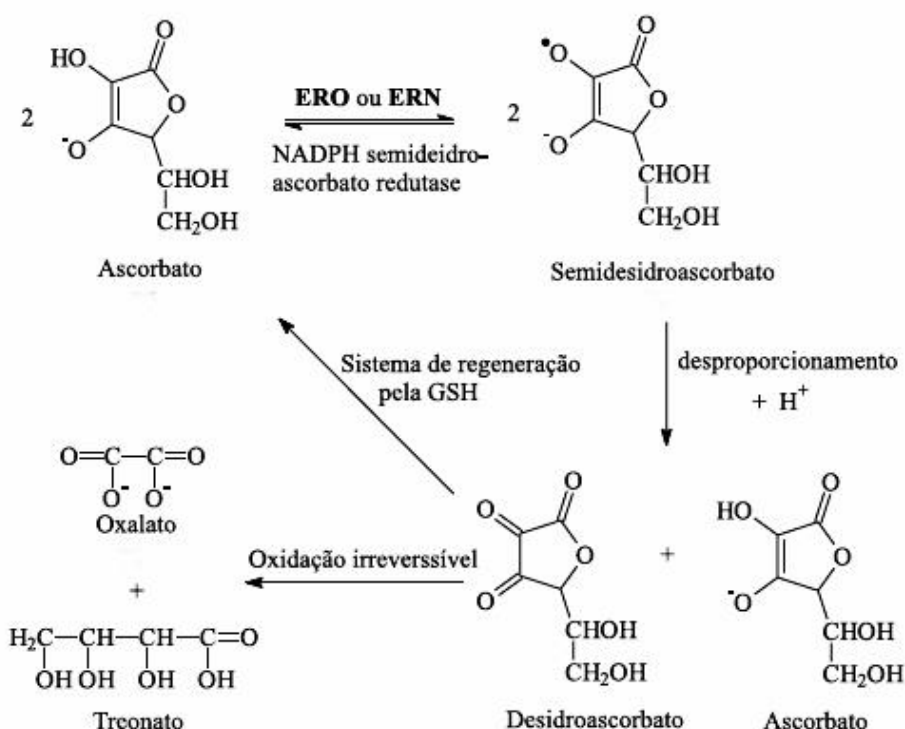


Figura 10: Ciclo oxidativo do ascorbato. Enzima leucócito NADPH oxidase (NADPH) e GSH (glutathiona reduzida, sistema enzimático antioxidante) [6, 46].

Estudos feitos em cultura de células mostram que a vitamina C pode alterar a expressão de genes envolvidos na resposta inflamatória, apoptose e diferenciação celular. Como os estudos desse papel da vitamina C ainda não levam ao conhecimento do mecanismo pelo qual a vitamina C altera a expressão dos genes, supõe-se que ela altera a expressão de genes repositivos a espécies oxidantes ou module de forma direta a ligação de alguns fatores de transcrição do núcleo. [10]

O ascorbato age *in vivo* convertendo os radicais livres de oxigênio e nitrogênio em espécies inofensivas (seus derivados são pouco reativos). Devido a esse fator é um

antioxidante age *in vivo*. Tendo em vista esses fatores, autores indicam a utilização de ascorbato para proteção contra o desenvolvimento de doenças crônicas, cardiovasculares e de alguns tipos de câncer [47]. Pesquisadores ainda relatam a vitamina C como contribuinte para alguma melhoria imunológica em pessoas infectadas com HIV [48].

A terapia com antioxidante (β -caroteno, ácido ascórbico e α -tocoferol) foi utilizada em coelhos com cardiomiopatia induzida para avaliar se o tratamento retardaria a progressão da insuficiência cardíaca (IC). A combinação das vitaminas antioxidantes reduziu o estresse oxidativo do miocárdio, atenuou a disfunção cardíaca, sugerindo assim eficácia da terapia. Também investigou-se o efeito da vitamina C sobre células endoteliais em pacientes com insuficiência cardíaca o que demonstrou que a vitamina C interfere nos sinais para apoptose. A atividade anti-apoptótica da vitamina C está associada a uma redução das EROS [8].

Garcia-Diaz et al [57] estudaram o efeito da vitamina C em inflamação de pacientes com câncer. O ascorbato apresenta toxicidade preferencial por células com câncer e potencial em células imunológicas. Eles fizeram análises dos pacientes que receberam o tratamento com vitamina C intravenosa e testes para verificar os níveis de citocinas, com isso, verificaram uma redução na inflamação de pacientes com câncer e correlacionaram a redução na inflamação com redução nos marcadores tumorais.

Hazewindus et al [58] estudaram o efeito anti-inflamatório do licofeno complementada pela ação do ácido ascórbico e do α -tocoferol. A sinergia entre os compostos foi observada, sendo o ácido ascórbico e o α -tocoferol eficientes na proteção contra a peroxidação lipídica e complementares para o efeito antiinflamatório do licofeno.

2.6- Avaliação da atividade antioxidante

Os testes antioxidantes *in vitro* podem ser feitos usando-se um radical livre estável 2,2- difenil-1-picril-hidrazila (DPPH). Dessa forma mede-se a capacidade do produto natural de sequestrar o radical livre. O radical DPPH, quando em solução alcoólica, apresenta coloração violeta com absorção máxima em 517 nm [59]. Quando este composto recebe um elétron ou um radical hidrogênio de um substrato com função antioxidante é reduzido formando difenil-picril-hidrazina, sua coloração muda de roxo

para amarelo, como consequência do decaimento de sua absorção [60]. A estrutura química do DPPH pode ser vista na figura 11.

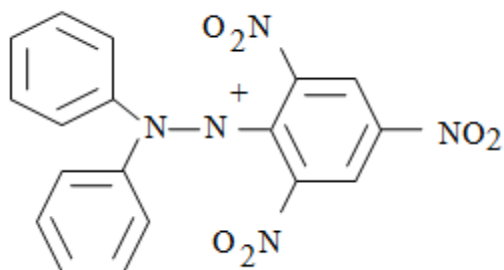


Figura 11: Estrutura química DPPH

A técnica constitui na incubação à temperatura ambiente do composto em análise em uma solução alcoólica de DPPH com posterior leitura da absorbância em 517nm. A partir dos resultados obtidos determina-se a porcentagem de atividade antioxidante [60]. A porcentagem de atividade antioxidante (%AA) corresponde à quantidade de DPPH consumida pelo antioxidante [60].

2.7- Degradação térmica em materiais poliméricos.

Independente da forma de degradação de polímeros, a primeira etapa da degradação (iniciação) está relacionada ao rompimento de ligações químicas covalentes. Os rompimentos dessas ligações covalentes podem ser na cadeia principal ou em cadeia lateral gerando espécies reativas. Estas são responsáveis pela propagação do processo de degradação. A geração destas espécies reativas ocorre pelo fornecimento de energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas. A energia pode ser oriunda de calor (termólise), luz (fotólise), radiação de alta energia (radiólise), tensão mecânica (cisalhamento), ataque químico ou biológico, dentre outros. O rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia fornecida nesta ligação química for superior à energia da ligação, ou seja, o fornecimento de energia para o sistema supera a barreira de energia potencial, de modo a haver quebra da ligação e assim a ocorrência de reações de degradação e geração de diferentes produtos [61].

A termólise se caracteriza pelo rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia necessária para o rompimento da ligação está relacionada com

diversos fatores, como: tipo de ligação, número de ramificações do polímero, tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, estereoregularidade, existência ou não de defeitos provenientes da polimerização, bem como da forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo a degradação ocorrer mesmo à temperatura ambiente [61].

Os polímeros orgânicos apresentam estabilidade térmica menor que polímeros inorgânicos, dessa forma os polímeros orgânicos apresentam temperaturas de utilização numa faixa bem inferior aos inorgânicos. Isso ocorre em virtude dos orgânicos serem formados por átomos ligados por ligações covalentes que apresentam energias de dissociação variando entre 300 – 850 kJ/mol. Sendo assim, se faz necessário fornecer ao polímero uma energia igual ou superior a energia de ligação, na forma de aquecimento em um período de tempo para que haja o rompimento da ligação [61].

Outro fator importante que irá afetar a temperatura de início de degradação térmica de polímeros são as interações inter e intra moleculares. Essas interações estão relacionadas à forma como o calor é transportado pela massa polimérica (condutividade térmica), de modo que a eficiência no transporte de calor favorecerá a degradação térmica. Sendo necessário levar em consideração a mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura, que afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. A mobilidade é afetada pelo grau de cristalinidade e pela distribuição da fase cristalina no material polimérico depois de processado. Nos polímeros, uma menor dissipação de energia resultará em maior probabilidade de quebra de ligações químicas. As ramificações também devem ser levadas em consideração, irão aumentar o número de átomos de carbono terciários que possuem ligações C-H mais fracas. As contaminações geradas pelo processo de polimerização, também podem ser pontos fracos, onde irá se iniciar a degradação térmica [61].

A iniciação pode ser dada por processos unimoleculares onde apenas a macromolécula está envolvida (cisão aleatória de cadeias, cisão aleatória de grupos laterais, ruptura de ligações fracas no meio da cadeia ou em grupos laterais ou ruptura de ligações em grupos reativos na extremidade da cadeia), ou por processos bimoleculares, envolvendo outras moléculas presentes no polímero (aditivos ou contaminações) [62].

O estudo da estabilidade térmica de polímeros pode ser feita por análise termogravimétrica (TG), onde uma determinada massa do polímero é aquecida a uma

programação controlada de temperatura, enquanto a sua perda de massa vai sendo monitorada [62].

2.7.1- Cinética de decomposição térmica de materiais sólidos

Um dos primeiros registros de estudos com análise térmica se deu em 1887, em que Le Chatelier registrou um tipo de curva termométrica por aquecimento de argilominerais e observou o efeito térmico da alteração da taxa de aquecimento. Em 1899, Roberts-Austen, introduziu medições diferenciais a esse tipo de estudo. Em meados do século 20, o equipamento de análise térmica diferencial (DTA) tornou-se comum e comercialmente disponível. Com o DTA era possível registrar a diferença de temperatura entre uma amostra e o material de referência em função do tempo e da temperatura [63].

Em 1915, a Honda desenvolveu um instrumento de termogravimetria (TG), isto é, da Honda termobalança. O instrumento era independente do desenvolvimento da DTA e DSC, continha uma balança analítica, câmara de aquecimento, medidores de temperatura e sistemas ópticos de leitura. O instrumento registrou em alta resolução, passos de reação e demonstrou uma quantificação aceitável das respectivas alterações em massa. A partir das curvas termo analíticas, ele também calculou a taxa média das reações dentro de uma região restrita de temperatura, mediu as alterações nas propriedades físicas de materiais como uma função do tempo e da temperatura. Inicialmente com o instrumento de termogravimetria foi possível identificar qualitativamente as transformações térmicas do material. Posteriormente com melhorias, tornou-se possível a determinação quantitativa de alterações em propriedades físicas, tais quais, entalpia e massa. E finalmente o equipamento proporcionou o estudo cinético de materiais, tornando-se uma poderosa ferramenta [63].

Em 1955, Boersma realizou um estudo com base na análise teórica (Fourier de condução térmica) e concluiu que era impossível quantificar a variação de entalpia pela DTA. Dez anos após Boersma chegar a essa conclusão, Ozawa realizou um estudo teórico semelhante sobre DTA com um novo arranjo de medição e afirmou a construção de um sensor de fluxo de calor. Seus esforços produziram uma relação quantitativa simples entre área do pico da DTA e variação de entalpia associada a uma transformação, e foi também base para a análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) [63].

Dr. Takeo Ozawa distinguiu-se no estudo da aplicação da análise térmica para a caracterização cinética dos processos induzidos termicamente. Ele estabeleceu a base teórica da cinética termoanalítica sob condições não isotérmicas e desenvolveu um método de análise cinética, conhecido como método de Ozawa. A metodologia, proposta por Ozawa, é equivalente aquela proposta por Kujirai e Akahira, que avaliaram o efeito da temperatura sobre a deterioração de alguns materiais. De modo que, para a análise cinética foram determinados os dados de perda de massa em diferentes temperaturas, e encontraram uma expressão empírica da equação de Arrhenius para cada tipo de reação de degradação estudada [63]. A expressão de Arrhenius pode ser vista na equação 1.

$$K(T) = A e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, A é o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (kJ mol) e R é a constante dos gases (8,314 J /mol K).

Este procedimento requer uma série de dados, taxas cinéticas diferentes, de modo que é classificado como um método de execução de múltiplas [47]. Ozawa resolveu o problema da equação cinética de condições não isotérmicas lineares apenas substituindo o tempo de reação com a taxa de aquecimento, o parâmetro mais característico de análise térmica [63]. Na equação 2 pode ser vista a relação de β com a temperatura e o tempo.

$$dT / dt = \beta \quad \text{Eq. 2}$$

Onde β é a taxa de aquecimento ($^{\circ}C/min.$).

Flynn e Wall derivaram uma equação semelhante à equação de Ozawa, um ano depois que Ozawa [63].

Técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas para realização de estudos de reação no estado sólido a fim de determinar parâmetros cinéticos, como por exemplo energia de ativação (E_a). O estudo cinético pode ser feito quando há uma variação de massa em função da temperatura, podendo ser dinâmico (variação de uma propriedade em função de um aquecimento) ou isotérmico (variação de uma propriedade a temperatura constante). Para o estudo cinético dinâmico (não isotérmico) por termogravimetria, um método bastante empregado é o descrito por Ozawa [63].

O material polimérico segue a reação de degradação térmica dos sólidos. Sua reação pode ser representada como: $aA_{(s)} \longrightarrow bB_{(s)} + cC_{(g)}$.

Os modelos de decomposição cinética de sólidos são usualmente baseados na equação abaixo:

$$d\alpha/dt = K(T) f(\alpha) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, t é o tempo (s), T é a temperatura reacional (K), α é a fração decomposta, $f(\alpha)$ é o modelo reacional.

O modelo reacional $f(\alpha)$ é expresso como uma função da concentração do material reativo avaliado. Dessa forma a equação 3 torna-se:

$$d\alpha/dt = A e^{(-E_a/RT)} (1-\alpha)^n \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, $(1-\alpha)$ refere-se à quantidade de polímero reativo remanescente e n a ordem da reação.

Introduzindo a taxa de aquecimento (β) de acordo com Flynn-Wall-Ozawa, onde $dt=dT/\beta$, a equação 4 torna-se:

$$d\alpha/(1-\alpha)^n = A/\beta e^{(-E_a/RT)} dT \quad \text{Eq. 5}$$

Integrando de $\alpha = 0$ até $\alpha = 1$ e de dado ponto da reação $T = T_0$, tem-se:

$$F(\alpha) = \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} d\alpha/(1-\alpha)^n = A/\beta \int_{T_0}^T e^{(-E_a/RT)} dT \quad \text{Eq. 6}$$

A partir da equação 6 obtemos a equação 7, com a introdução do logaritmo.

$$\log F\alpha = \log(AE_a/RT) - \log \beta + \log p(E_a/RT) \quad \text{Eq. 7}$$

Ao aplicar a aproximação de Doyle para $20 < E_a/RT < 60$ obtém a equação 8:

$$\ln \beta = \ln(A/RT) - 5,3305 - 1,0516E_a/RT - \ln(F(\alpha)) \quad \text{Eq. 8}$$

A partir de termogramas registrados em várias taxas de aquecimento constantes (β), plota-se $\ln \beta$ versus $1/T$, para um $\alpha = \text{constante}$ (grau constante de conversão). Como resultado do gráfico tem uma linha reta, cuja inclinação é aproximadamente $-1,051E_a/R$.

A teoria de Avrami descreve processos não isotérmicos, e é utilizada para determinar a ordem da reação(n), um fator cinético que indica a dependência existente entre a concentração do reagente e a velocidade da reação, onde a variação do grau de

conversão com a temperatura e velocidade de aquecimento pode ser descrito na equação 9.

$$\alpha(T) = 1 - \exp (-K(T)/\beta^n) \quad \text{Eq.9}$$

Aplicando o duplo logaritmo de ambos os lados da equação 9 obtemos a equação 10.

$$\ln (-\ln (1-\alpha(T))) = \ln A - E_a/RT - n \ln \beta \quad \text{Eq. 10}$$

A partir da equação 10 obtém-se o valor da ordem da reação (n), também chamado de expoente de Ozawa. Plotando um gráfico de $\ln (-\ln (1-\alpha(T)))$ versus $\ln \beta$ (os valores de $1-\alpha(T)$ é obtido à temperaturas fixadas em diferentes taxas de aquecimento) tem-se como a inclinação da reta o valor da ordem da reação (n) [50, 63, 64].

Medeiros et al [64] avaliaram comportamento de degradação térmica de borracha da espécie *Hevea brasiliensis*. O estudo cinético foi feito por termogravimetria usando o método de Ozawa. Eles avaliaram os parâmetros cinéticos do processo de decomposição. Os parâmetros indicaram que o comportamento térmico de borracha natural depende do tipo de borracha avaliado. A ordem de reação mostrou-se dependente do grau de conversão, tendo no início e no fim da degradação da borracha ordem zero (velocidade da reação independente da concentração do reagente) e em fases intermediárias primeira ordem (velocidade da reação proporcional a concentração do reagente). A energia de ativação também foi obtida e depende do grau de conversão.

Moreno et al [65] avaliaram o comportamento de degradação térmica de borracha oriundas da *Hevea brasiliensis* (IAC 40, 56, 300, 301, 302 e 303) de São Paulo, Brasil. O estudo foi feito por termogravimetria usando o método de Flynn-Wall-Ozawa para avaliar os seguintes parâmetros cinéticos: ordem de reação, energia de ativação e fator pré-exponencial do processo de decomposição térmica. Este estudo indicou que o comportamento térmico é um processo de múltiplos passos, que dependeu do tipo de borracha estudado.

Jiménez et al [29] estudaram a cinética de degradação do UHMWPE com diversos antioxidantes, dentre eles a vitamina E. Os estudos apontaram uma E_a (energia de ativação) da reação de degradação do UHMWPE puro de aproximadamente 234 kJ/mol, obtida pelo método Flynn-Wall. Os resultados mostraram um aumento na E_a

com a adição de pequenas quantidades de vitamina E. Com isso, a vitamina E foi considerada como um eficiente antioxidante, aumentando a estabilidade térmica do UHMWPE com adição de pequenas quantidades da mesma.

3- Materiais e Métodos

3.1- Materiais

Polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE) biomédico, em forma de tarugo semi-acabado, gentilmente doado pela Baumer S.A.

Vitamina C (ácido ascórbico) proveniente de Galena Química e Farmacêutica com 98,3% de pureza. O certificado de análise da matéria prima fornecido pelo fabricante pode ser visto no anexo 1.

3.2- Métodos

Antes da realização de qualquer tipo de processamento ou caracterização o UHMWPE foi moído no moinho de facas tipo Willye, Star FT 50, Fortinox.

A figura 12 exhibe um fluxograma das etapas que foram desenvolvidas na parte experimental desse projeto.

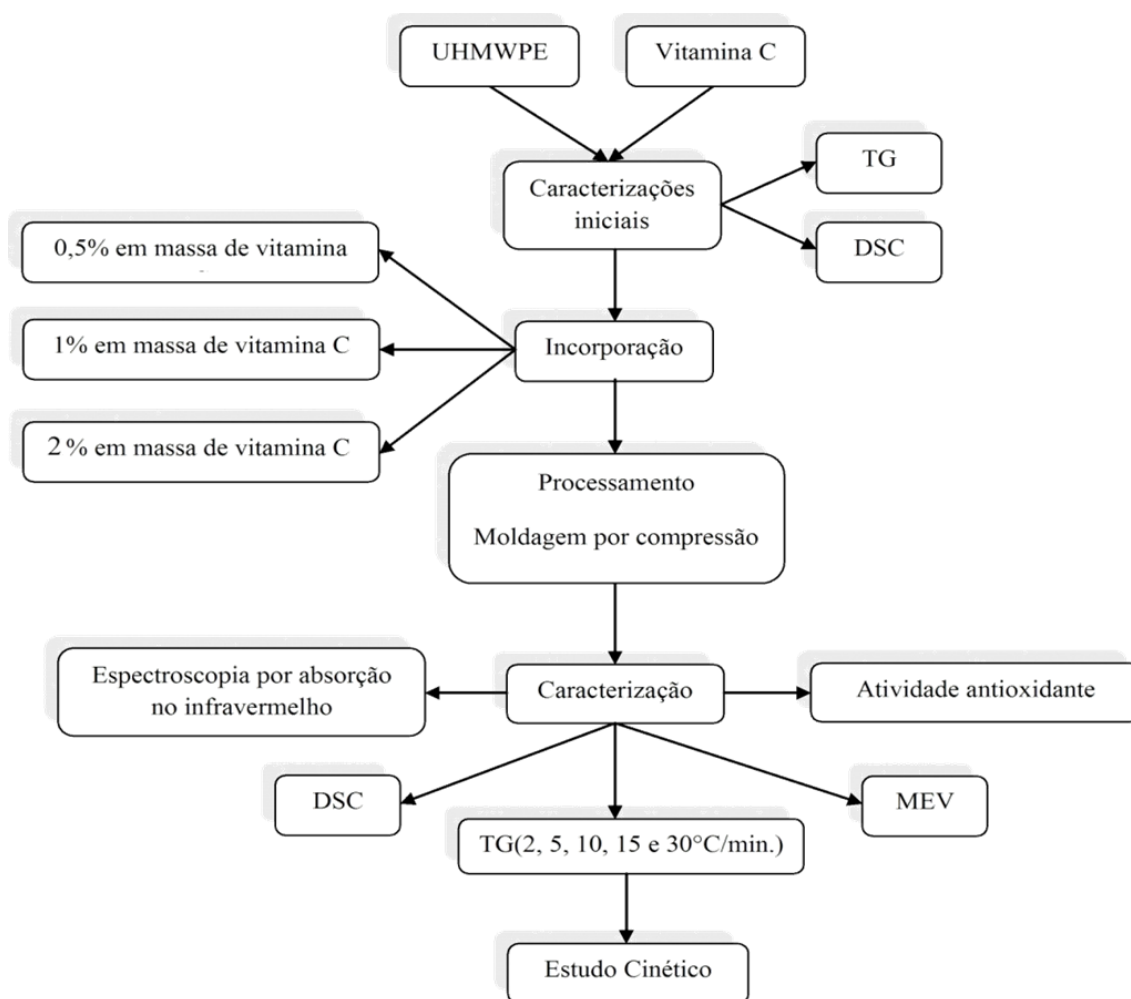


Figura 12: Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

3.2.1- Processamento (Moldagem por Compressão)

A vitamina C (ácido ascórbico) foi incorporado no UHMWPE (0,5; 1 e 2% em massa de vitamina C). Foram processados filmes com espessura variando entre 0,31 e 0,35mm, em uma prensa hidráulica Marconi, com utilização de pressão e temperatura. As chapas foram devidamente higienizadas, antes da moldagem. O procedimento experimental foi o seguinte: antes da adição do material para prensagem, foi necessário um pré-aquecimento das chapas a 160⁰C durante 5 minutos para garantir uma melhor homogeneização de temperatura sobre as chapas. Os parâmetros utilizados no processamento foram temperatura de 160⁰C, 6 minutos e 6 toneladas.

3.2.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica foi utilizada visando à caracterização morfológica, bem como a presença e distribuição da vitamina C (ácido ascórbico) no UHMWPE. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Todas as amostras foram preparadas após fratura criogênica. As amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no equipamento modelo Leo 1430 Zeiss, por meio do sinal gerado pelos elétrons secundários, sob vácuo, corrente de 120 pA, tensão de aceleração de 10kV. As imagens foram obtidas com aumento de 500, 1000 e 3000x.

3.2.3- Caracterização Térmica

3.2.3.1- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As análises de calorimetria diferencial exploratória foram realizadas inicialmente na matéria prima com objetivo de determinar a temperatura de fusão cristalina (T_f) dos materiais. As análises foram realizadas no equipamento DSC - 60 Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 mL/min. As amostras na forma de pó foram colocadas em cadinho fechado de alumínio com massa de aproximadamente 6mg.

Para a vitamina C houve aquecimento até 300°C. Para a amostra de UHMWPE a análise foi realizada em dois ciclos. No primeiro aquecimento foi usado um intervalo de temperatura da ambiente até 150°C (eliminar a história térmica do polímero) e isoterma de 3 minutos (fornecer uma homogeneização de temperatura), posteriormente houve um resfriamento até 20°C e isoterma de 3 minutos. Após o resfriamento aqueceu-se novamente até 180°C.

Para avaliar os filmes moldados do UHMWPE e das composições de UHMWPE/vitamina C, a técnica foi utilizada para verificar a influencia da vitamina C na temperatura de fusão do UHMWPE, bem como no seu grau de cristalinidade (% X_c). As análises DSC foram realizadas em um equipamento DSC - 60 Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min, atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 mL/min. No primeiro aquecimento foi usado um intervalo de temperatura da ambiente até 150°C (eliminar história térmica do UHMWPE e garantir que não houvesse degradação térmica da vitamina C) e isoterma de 3 minutos (fornecer

uma homogeneização de temperatura), posteriormente houve um resfriamento até 20°C e isoterma de 3 minutos. Após o resfriamento aqueceu-se novamente até 300°C para verificar além da fusão do UHMWPE a fusão da vitamina C. As amostras na forma de filme foram colocadas em cadinho fechado de alumínio com massa de aproximadamente 6mg. O índice de cristalinidade foi obtido pela equação 11:

$$\% X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad \text{Eq.11}$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC e ΔH_f^0 é a entalpia para polietileno 100% cristalino que equivale a 291J/g reportado na literatura [66].

3.2.3.2- Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas iniciais foram realizadas com objetivo de avaliar a estabilidade térmica das matérias-primas. As análises foram realizadas no equipamento de modelo DTG-60H Shimadzu usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 mL/min. As amostras na forma de pó foram colocadas em cadinho de platina com massa de aproximadamente 6mg.

As análises termogravimétricas dos filmes moldados do UHMWPE e das composições de UHMWPE/vitamina C foram realizadas com objetivo de avaliar a estabilidade térmica destes materiais. A estabilidade térmica foi avaliada através da energia de ativação (E_a) da reação de degradação, obtida por meio de um estudo cinético. A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando as curvas termogravimétricas, em que os valores de energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e ordem de reação (n) e seus respectivos coeficientes de correlação linear (r^2) foram obtidos com base em modelo não-isotérmico descrito por Flynn - Wall - Ozawa. As análises foram realizadas no equipamento de modelo DTG-60H Shimadzu, usando diversas taxas de aquecimento (2, 5, 10, 15 e 30°C/min), atmosfera de argônio com um fluxo de gás de 50 mL/min. As amostras na forma de filme foram colocadas em cadinho de platina com massa de aproximadamente 6mg.

3.2.4- Atividade Antioxidante

Para o teste de atividade antioxidante, foram utilizadas as amostras do UHMWPE e das composições de UHMWPE/vitamina C processadas em forma de filme e da vitamina C pura em forma de pó. A atividade antioxidante foi medida pelo método DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) [57, 58].

Foi preparada uma solução com concentração de 20 μ g/mL, através da pesagem de 0,0010g de DPPH diluído em 50 mL de etanol P.A. 96%. O DPPH é um radical livre com coloração violeta. O etanol utilizado para o preparo das soluções foi usado como branco no espectrofotômetro. Foram feitas diversas diluições (1, 5, 10 e 15 μ g/mL) a partir da solução do DPPH de 20 μ g/mL para construção da curva de calibração. A curva de calibração foi construída a partir das concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 μ g/mL. As leituras de absorbância foram feitas em um espectrofotômetro UV-Vis HP 8453, varrendo todo comprimento de onda do equipamento, em tempos de 1, 10, 15, 30, 45 e 60 min, para todas as concentrações e para o etanol puro. A figura 13 mostra a solução de DPPH diluída em diversas concentrações.

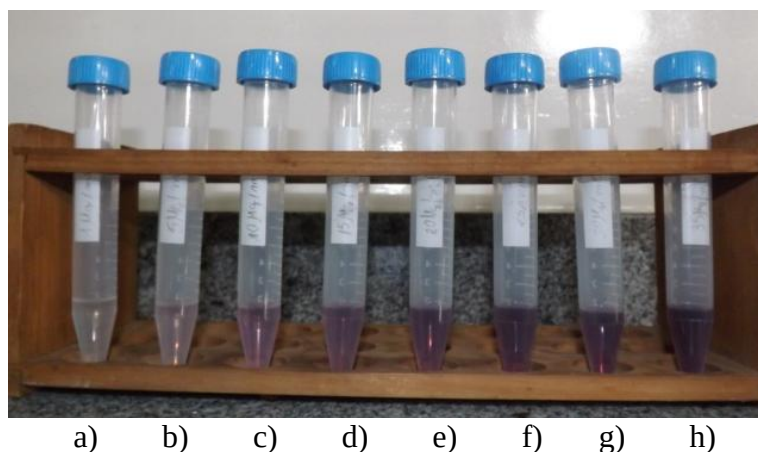


Figura 13: Experimento de atividade antioxidante, pelo método DPPH. Soluções de DPPH utilizadas na construção da curva de calibração: a) 1 μ g/mL, b) 5 μ g/mL, c) 10 μ g/mL, d) 15 μ g/mL, e) 20 μ g/mL, f) 25 μ g/mL, g) 30 μ g/mL, h) 35 μ g/mL.

Após as leituras necessárias para a curva de calibração foram pesadas 0,0250g de UHMWPE puro, de todas as composições (0,5; 1 e 2% em massa de vitamina C) e da vitamina C pura. As massas das amostras foram colocadas em contato com 3mL da

solução de DPPH de concentração de 20µg/mL para posteriores leituras, varrendo todo comprimento de onda do equipamento, para os tempos de 1, 10, 15, 30, 45 e 60min. O decréscimo de absorbância (ABS) foi avaliado a $\lambda=519\text{nm}$ e na temperatura ambiente. Todas as leituras foram feitas em triplicatas. O percentual de inibição do radical DPPH em todas as composições foi calculado convertendo os valores de absorbâncias obtidos em porcentagem de atividade antioxidante (%AA) através da equação 12:

$$\% \text{ AA} = 100 - \frac{[(\text{ABS}_{\text{amostra}} - \text{ABS}_{\text{branco}}) \times 100]}{\text{ABS}_{\text{DPPH}}} \quad \text{Eq. 12}$$

3.2.5- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise espectroscópica, foram utilizadas as amostras processadas em forma de filme (UHMWPE puro e incorporado em todas as composições) e da vitamina C em pó.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Shimadzu, modelo: FTIR-8400S, da série IRAffinity - 1; acoplado a um módulo HATR MIRacle com prisma de ZnSe, da PIKE technologies, na região de 4000 a 600 cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros foram usados o número de scans de 30 e resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento não requer preparação de amostra. As amostras foram colocadas diretamente no equipamento para análise.

4- Resultados e Discussões

4.1- Caracterizações iniciais das matérias primas

As técnicas de caracterizações térmicas iniciais foram de extrema importância para avaliar a fusão e degradação do UHMWPE puro e da vitamina C pura. Esses fatores influenciam diretamente no processamento e consequentemente nas propriedades desses materiais.

4.1.1- Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica possibilitou avaliar a fusão dos materiais e definir padrões para o processamento.

O valor da cristalinidade obtido para o UHMWPE puro é de aproximadamente 48% e corrobora com o citado por Park et al [67] que relatam uma cristalinidade para o UHMWPE de 45%. Os valores da temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade ($\%X_c$) para o primeiro e segundo ciclo estão apresentados na tabela 4. O grau de cristalinidade do UHMWPE no segundo aquecimento aparece 10% maior que no primeiro, isso ocorre porque no segundo ciclo o polímero encontra-se livre de história térmica. Dessa forma, os dados do segundo ciclo foram utilizados para discussão. A figura 14 mostra os picos de fusão do UHMWPE e da vitamina C.

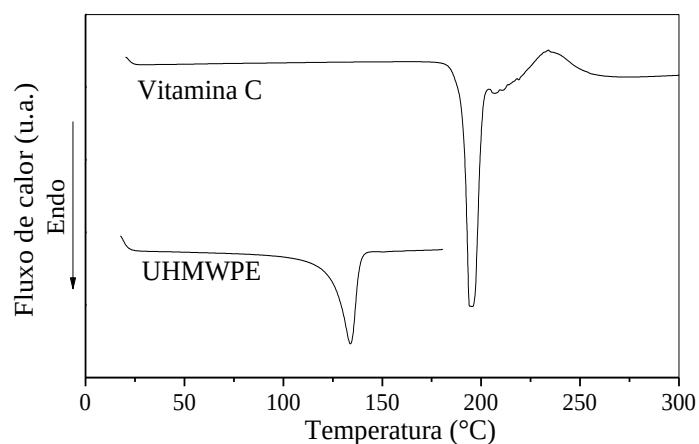


Figura 14: Curvas de DSC do UHMWPE (segundo aquecimento) e Vitamina C.

Tabela 4: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade.

Materiais	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	X_1	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	X_2	$T_m(^{\circ}\text{C})$ Vitamina C
UHMWPE	136,30	37,37%	134,01	47,66%	-
Vitamina C	-				195,76

A vitamina C apresenta temperatura de fusão em torno de 195°C , esse valor está de acordo com o citado por Aranha et al [55], já o UHMWPE apresenta sua temperatura

de fusão em 134°C e está de acordo com Oral et al [44] e Jauffrès et al [68, 69] que observaram uma fusão única para o UHMWPE com um pico de fusão de cerca de 134°C. Dessa forma, para possibilitar o processamento do UHMWPE são necessárias temperaturas maiores que 134°C.

4.1.2- Caracterização térmica por Termogravimetria (TG)

A técnica possibilitou avaliar a degradação do UHMWPE puro e da vitamina C pura. Tendo em vista que a vitamina C é um material sensível a temperatura, então foi necessária a avaliação da degradação desses materiais para que o processamento fosse possível sem a perda de suas propriedades. As figuras 15 e 16 mostram curvas termogravimétricas de perda de massa e derivadas para o UHMWPE e para a vitamina C, ambos em pó. O UHMWPE apresenta sua T_i (temperatura inicial de degradação) de 331,77°C e T_{onset} (temperatura inicial de degradação extrapolada) de 445,87°C, valor próximo ao citado por Alves et al [70]. A vitamina C apresenta sua T_i (temperatura inicial de degradação) de 190,21°C. Dessa forma, para possibilitar o processamento do UHMWPE incorporado com vitamina C, sem degradação, é necessário que ele ocorra a temperaturas menores que 190°C [71, 72].

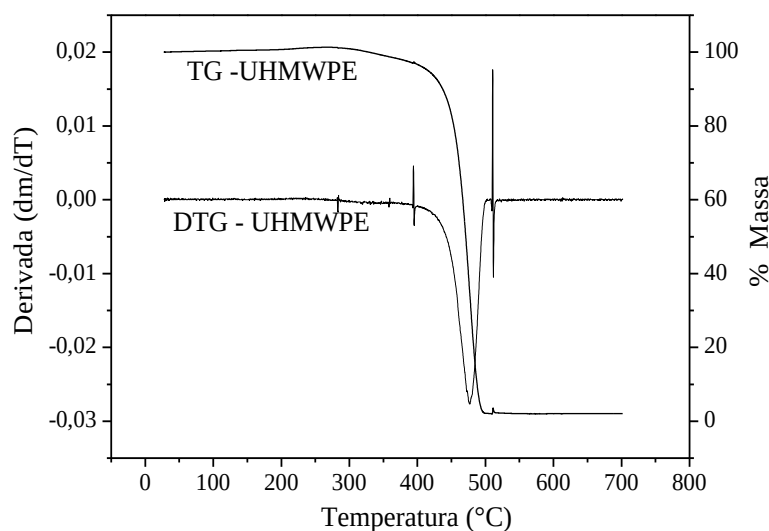


Figura 15: Curvas de TG e DTG para o UHMWPE em pó.

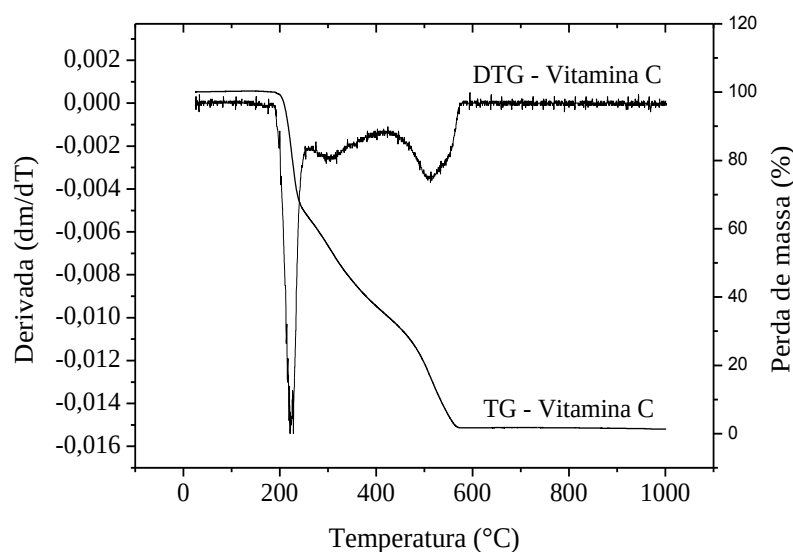


Figura 16: Curvas de TG e DTG para a vitamina C em pó.

4.2- Moldagem por compressão (Processamento)

Tendo em vista que a T_m ($\sim 195^\circ\text{C}$) da vitamina C é bem próxima da sua temperatura inicial de degradação ($\sim 190^\circ\text{C}$), durante o processamento apenas foi possível a fusão do pó de UHMWPE. A degradação da vitamina C pode ser vista na figura 17 b) e c), ao se aumentar a temperatura de processamento, sendo caracterizada pela presença de pontos amarelados no filme do UHMWPE. Portanto, no processamento dos filmes, a vitamina C não foi fundida porque sua fusão acarretaria em sua degradação e conseqüentemente em perdas de suas propriedades.

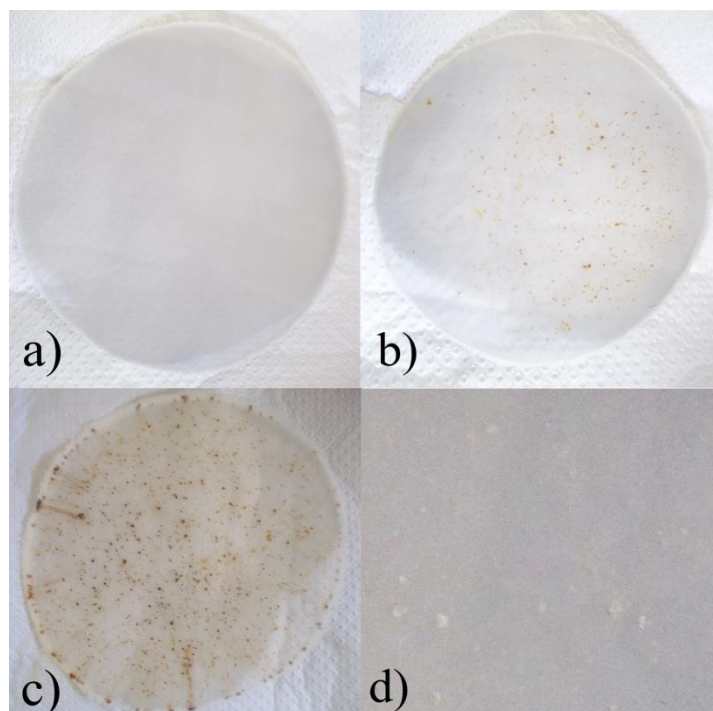


Figura 17: Filmes processados, a) UHMWPE puro processado a 160°C, b) UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C a 190°C, c) UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C a 210°C e d) UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C a 160°C.

O índice de fluidez baixo do UHMWPE dificultou seu processamento, sendo necessárias temperaturas e pressões elevadas [36]. Como havia uma limitação quanto à temperatura (devido à degradação da vitamina C), os filmes puros e incorporados, conforme mostrados na figura 17, foram processados com uma combinação de temperatura e pressão associada ao tempo. Assim, as condições de processamento foram temperatura de 160°C, pressão de 6ton e tempo de 6min, as quais foram escolhidas após algumas moldagens (por tentativa), sendo levada em conta uma margem de segurança para que a vitamina C não degradasse e as condições fossem suficientes para permitir a fusão do polímero.

4.3- Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica permite o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. Dessa forma, torna-se possível analisar a microestrutura do material [62].

A figura 18 mostra a micrografia da vitamina C em pó, tornando possível a visualização da sua microestrutura irregular.

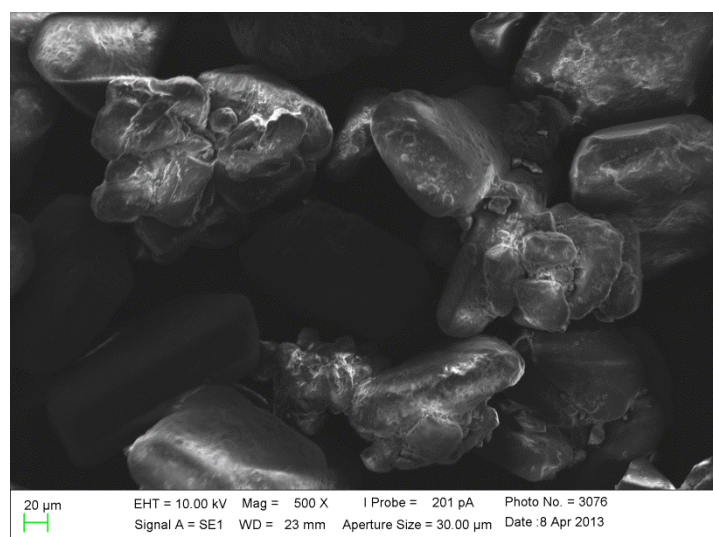


Figura 18: Micrografias de MEV da vitamina C.

Nas figuras 19 à 22 estão mostradas as micrografias do UHMWPE puro e do UHMWPE/vitamina C, com adições de 0,5; 1 e 2% em massa de vitamina C com aumento de 3000X. A figura 23 mostra a micrografia do UHMWPE, superfície de fratura similar também foi observada por Wu et al [38].

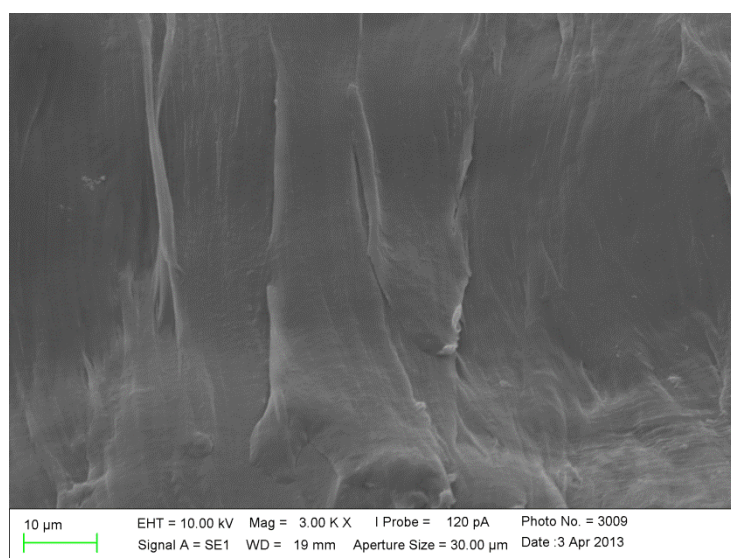


Figura 19: Micrografias de MEV do UHMWPE.

As figuras de 20 à 22 mostram a presença de partículas da vitamina C, indicando a incorporação da mesma no UHMWPE. Nota-se em todas as composições a presença de pequenas partículas mal distribuídas atribuída à incorporação de quantidades muito pequenas da vitamina C, de modo a não haver assim distribuição da mesma por todo o

polímero, bem como a ineficácia da mistura mecânica realizada com os pós do UHMWPE e da vitamina C. A heterogeneidade nas dimensões da vitamina C pode estar relacionada a quebra das suas partículas durante a mistura e processamento. As composições contendo 1 e 2% de vitamina C, mostradas nas figuras 21 e 22 respectivamente, em relação a composição com 0,5% de vitamina C (figura 20) apresentam partículas aglomeradas (má dispersão) e tornam visível a ausência de interação na interfacial entre o UHMWPE e a vitamina C. Pode se observar que a vitamina C não se solubilizou no UHMWPE. A falta de interação interfacial bem como os problemas de distribuição e dispersão podem ser explicados pelo fato da vitamina C apresentar uma polaridade associada a seus grupos químicos (OH), o que não é visto no polímero. Dessa forma, a vitamina C apresenta-se como um material hidrofílico, já o UHMWPE é um material hidrofóbico o que impede a mistura eficaz com interação entre os dois materiais.

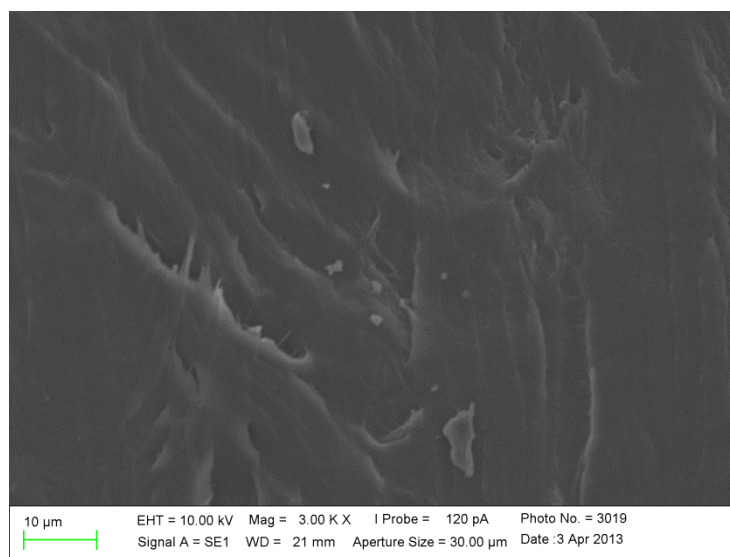


Figura 20: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 0,5 % em massa de Vitamina C.

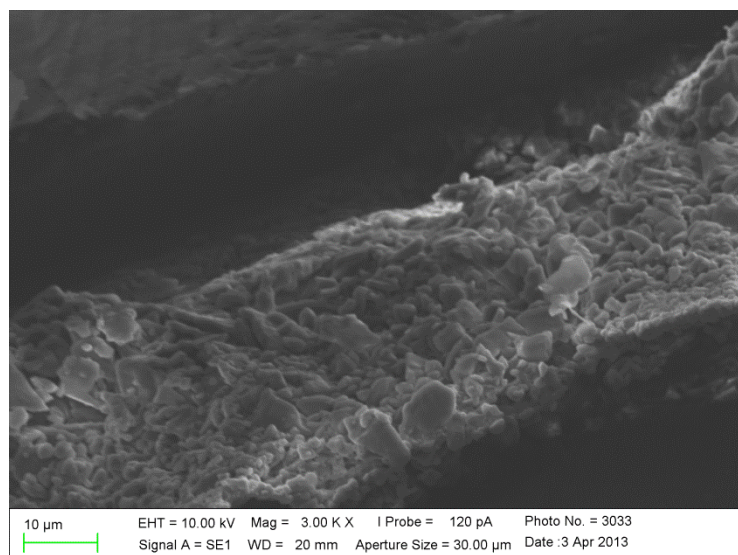


Figura 21: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 1 % em massa de Vitamina C.

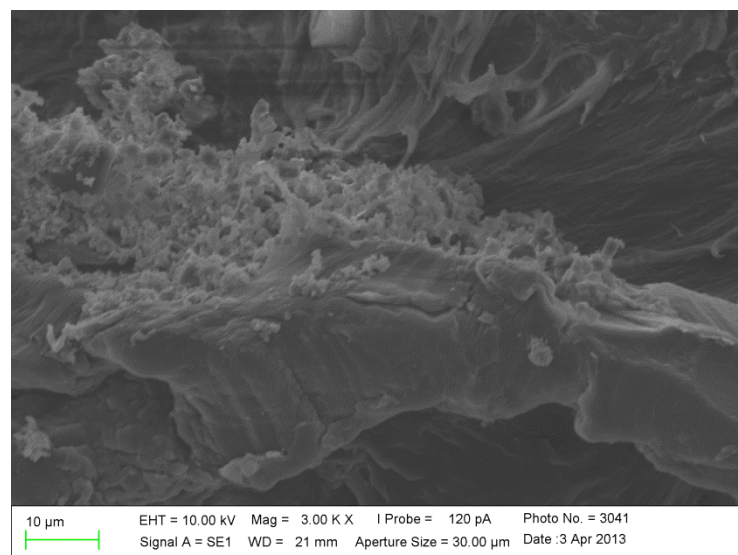


Figura 22: Micrografias de MEV do UHMWPE incorporado com 2 % em massa de Vitamina C.

4.4- Caracterização por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de Transformada de Fourier (FTIR)

O UHMWPE puro, a vitamina C pura e todas as composições de UHMWPE incorporado, foram caracterizados por FTIR (Espectroscopia de Absorção no Infravermelho de Transformada de Fourier). Em virtude dos movimentos de deformações axiais e angulares das moléculas há uma alteração no seu momento

dipolar, o que permite que a molécula absorva radiação no infravermelho. As vibrações ocorrem em frequências quantizadas, dessa forma a vibração de cada ligação química é única, o que faz dessa técnica uma ferramenta na caracterização de materiais [73].

O espectro da vitamina C pode ser visto na figura 23. Nela pode ser observado o registro de quatro bandas no intervalo de 3200 a 3600 cm^{-1} . Essas são referentes a ligação O-H na molécula de vitamina C e são vistos em 3208, 3310, 3406, 3524 cm^{-1} [71, 72].

As bandas referentes ao movimento da ligação CH_2/CH são identificadas em 1496 cm^{-1} originária do movimento tipo tesoura da molécula, em 1365 cm^{-1} caracteriza o movimento da molécula acoplado com o movimento da molécula de COH, em 1219 cm^{-1} reporta o movimento de torção, em 987 cm^{-1} também é característica de movimento desse grupo, em 2915 cm^{-1} refere-se ao movimento de CH/CH_2 , em 1247 e 1272 cm^{-1} referentes a moléculas de CH [72].

As bandas características da ligação COH são encontradas em 1314 cm^{-1} caracterizando o movimento da molécula acoplado com o movimento de outro grupo COH existente na molécula e com o grupo CH, a região de 1448 cm^{-1} refere-se ao movimento de dois grupos COH acoplados e grupos COH acoplados com CH [72].

A ligação $\text{C}=\text{C}$ é caracterizada pelo movimento de alongamento representado na banda de 1752 cm^{-1} [71].

A ligação $\text{C}=\text{O}$ é caracterizada pela banda de 721 e 754 cm^{-1} [72].

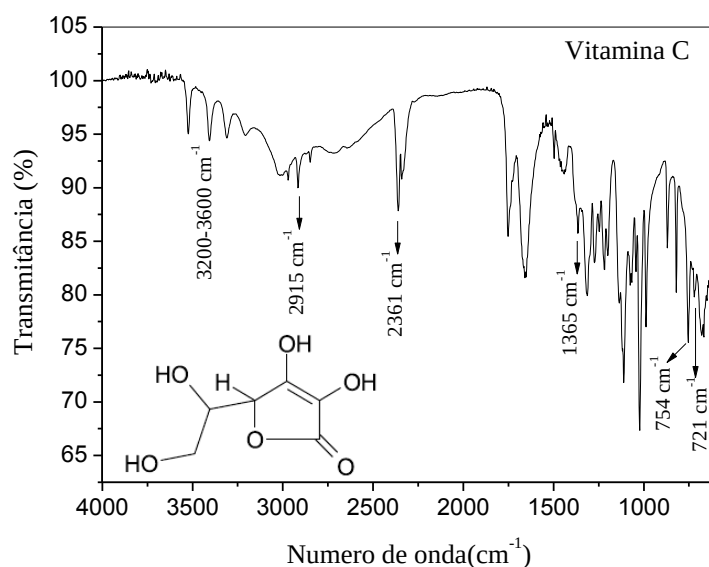


Figura 23: Espectro FTIR da vitamina C.

O espectro do UHMWPE pode ser visto na figura 24. Pode ser observado o registro de uma banda forte em 2915 cm^{-1} referente ao movimento CH/CH₂[67, 74]. A banda em 719 cm^{-1} é referente a deformação angular no plano da molécula CH₂[67, 70, 75]. O movimento de flexão do metileno é caracterizado pela banda em 1365 cm^{-1} [76]. Vibrações características do polietileno, referente ao grupo CH₂ pode ser vista na banda em 1462 cm^{-1} [67, 70].

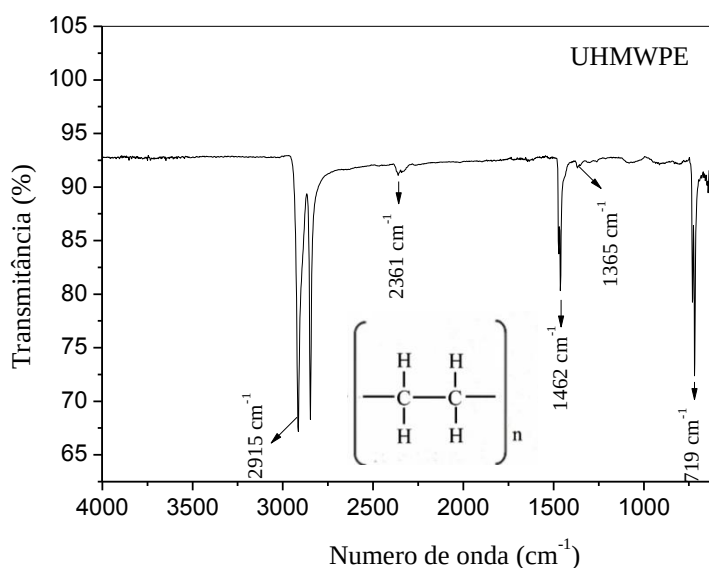


Figura 24: Espectro FTIR do UHMWPE.

Os espectros obtidos a partir da FTIR do UHMWPE incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C pode ser visto nas figuras de 25 a 27. A adição de vitamina C não deslocou as bandas de absorção características do UHMWPE. Nas figuras de 25 a 27 do UHMWPE incorporado com vitamina C podem ser vistas bandas referentes a movimentos da ligação CH/CH₂ que se encontram em 2915 , 1365 e 719 cm^{-1} . Essas bandas tiveram sua intensidade aumentada. O aumento da intensidade cresce com o percentual de vitamina C incorporada. Esse aumento de intensidade pode ser atribuído ao fato da vitamina C também apresentar essas ligações em sua estrutura química. Dessa forma, a mistura de UHMWPE com vitamina C apresenta uma maior concentração dessas ligações acarretando em maior intensidade observada no espectro. Quanto maior a quantidade de vitamina C incorporada maior a intensidade dessas bandas.

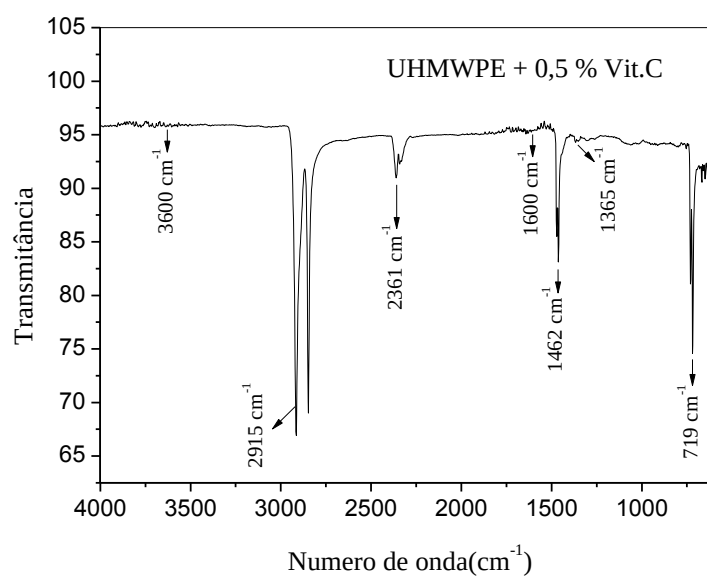


Figura 25: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 0,5% de Vitamina C.

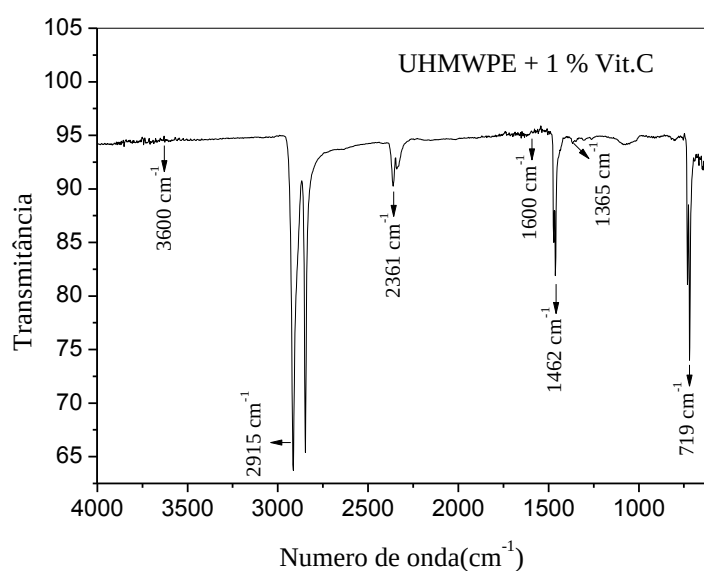


Figura 26: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 1% de Vitamina C.

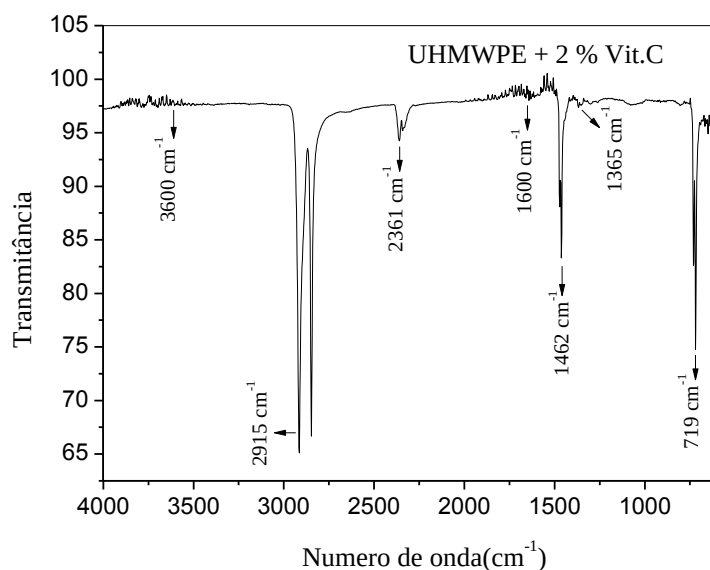


Figura 27: Espectro FTIR do UHMWPE incorporado com 2% de Vitamina C.

Observa-se a aparição de bandas com intensidade muito baixa no UHMWPE incorporado em todas as composições em torno de 3600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . Essas bandas não estavam presentes no espectro do UHMWPE puro, porém são regiões que apresentam bandas características da vitamina C pura. A intensidade dessas bandas também aumenta com o aumento da quantidade de vitamina C incorporada. Esse comportamento é esperado, já que maior concentração acarreta em maior quantidade de ligação fornecendo bandas mais fortes. Nos espectros do UHMWPE incorporado com vitamina C, as bandas características da vitamina C não aparecem bem definidas. Possivelmente pela pequena quantidade de vitamina C presente, as bandas características do UHMWPE sobrepõem às bandas da vitamina C. Estes resultados indicam que não houve interação química entre a vitamina C e o UHMWPE. Isso pode ser concluído pela ausência de deslocamento de bandas característica e ausência de bandas novas do UHMWPE. Esses resultados corroboram com o estudo morfológico com relação a não ter ocorrido interação entre o UHMWPE e a vitamina C.

Na tabela 5 estão apresentadas as principais bandas de absorção características do UHMWPE puro, UHMWPE incorporado com 0,5; 1 e 2 % de vitamina C e da vitamina C pura.

Tabela 5: Bandas de absorção do UHMWPE puro, incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C e da vitamina c pura.

Ligação	UHMWPE	0,5%vit.C	1%vit.C	2%vit.C	Vit. C
OH	-	3200-3600cm ⁻¹	3200-3600cm ⁻¹	3200-3600cm ⁻¹	3208 cm ⁻¹
					3310 cm ⁻¹
					3406 cm ⁻¹
					3524 cm ⁻¹
C=C	-	-	-	-	1752 cm ⁻¹
					Movimento de alongamento
C=O	-	-	-	-	721 cm ⁻¹
	-	-	-	-	754 cm ⁻¹
CH/CH ₂	2915 cm ⁻¹				
	Estiramento assimétrico CH/CH ₂				
CH ₂	719 cm ⁻¹				
	Deformação angular no plano da molécula CH ₂				
	1365 cm ⁻¹				
	Movimento de flexão				
	1462 cm ⁻¹				
	Vibração				

4.5- Atividade Antioxidante (% AA)

A avaliação qualitativa indicou que a vitamina C permaneceu com poder antioxidante após o processamento junto ao UHMWPE. Esse indicativo se dá pelo fato da solução etanólica de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) com concentração de 20µg/mL, em contato com os filmes de UHMWPE com vitamina C passaram da cor violeta para amarelada, conforme pode se observar na figura 28, sugerindo assim, que substância com atividade antioxidante reagiu com o DPPH. A coloração amarelada é

resultante da redução do radical DPPH [58, 60]. Os valores de absorvância máxima foram registrados em 519nm.

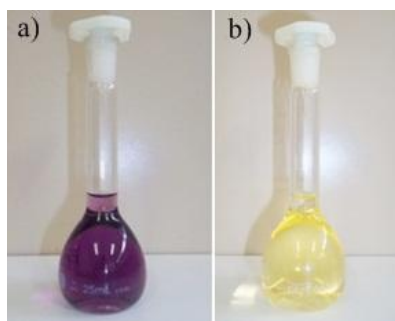


Figura 28: a) Solução etanólica de DPPH, b) Solução etanólica de DPPH na presença de antioxidante.

O figura 29 mostra a absorvância em função da concentração de DPPH ($\mu\text{g/mL}$) para comprimento de onda (λ) de 519nm em concentrações de DPPH de 1, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g/mL}$. A partir da figura 29 obtivemos a equação da reta $y = -0,0257 + 0,05918x$, onde o Y refere-se a absorvância e X a concentração de DPPH. Com a equação tornou-se possível o cálculo da variação da concentração em função do tempo.

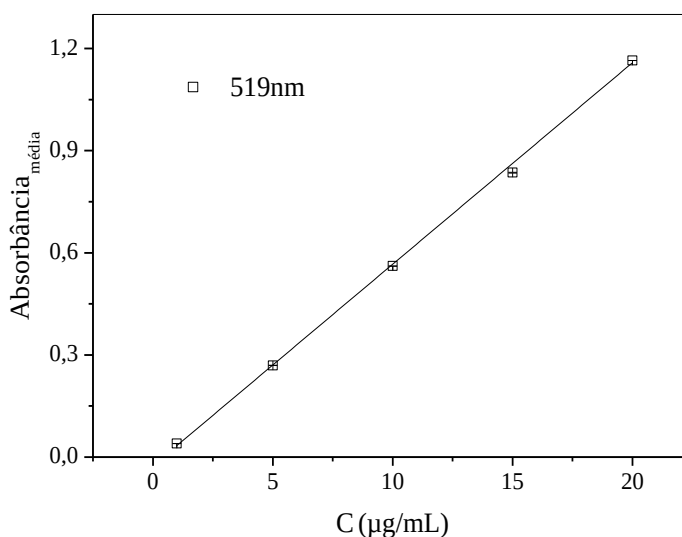


Figura 29: Absorvância ($\lambda=519\text{nm}$) em função das Concentrações de DPPH (1, 5, 10, 15, 20 $\mu\text{g/mL}$), com seus respectivos desvios padrões.

O gráfico 30 refere-se à concentração de DPPH em função do tempo, cuja solução etanólica de $\text{DPPH}_{\text{inicial}}$ é de 20 $\mu\text{g/mL}$. A partir dessa figura observa-se que para

o UHMWPE puro a concentração de DPPH permanece praticamente inalterada, indicando que não houve redução do radical DPPH. Esse comportamento era esperado tendo em vista que o UHMWPE não apresentar atividade antioxidante.

Com adição de Vitamina C ao DPPH, a concentração do DPPH permanece praticamente constante, porém a mesma cai quase que totalmente no primeiro minuto para aproximadamente 1µg/mL, devido a vitamina C ser uma substância com atividade antioxidante [53, 58]. Dessa forma no primeiro contato da vitamina C com DPPH, ocorre a redução do radical DPPH quase que completamente, indicando uma cinética rápida de reação entre ambos.

Para o UHMWPE incorporado com vitamina C também nota-se um decréscimo na concentração do DPPH, porém ocorrem com perfis de curvas diferentes. Para o UHMWPE incorporado com 0,5% de Vitamina C a queda da concentração se dá de forma mais lenta até completar o tempo de ensaio (60min.). Ao chegar o fim do ensaio a concentração de DPPH é de 7,6µg/mL, evidenciando que não se tem toda redução do radical DPPH. Provavelmente sendo necessário um tempo maior que o planejado para o experimento, para que todo o radical DPPH seja consumido.

Para o UHMWPE incorporado com 1% de Vitamina C ocorre o decréscimo da concentração até aproximadamente 30 min de ensaio e a partir desse tempo a concentração permanece constante e quase todo DPPH sofre redução. Esse comportamento era esperado tendo em vista que essa composição apresenta uma maior quantidade de substância com atividade antioxidante (vitamina C) do que a composição de 0,5%, o que acarretou uma maior velocidade de reação com o DPPH.

Já para o UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C, todo o decréscimo na concentração de DPPH ocorre nos 10 minutos iniciais, ou seja, a maior quantidade de vitamina C acelera ainda mais a reação. De forma que após 10 minutos de ensaio ocorreu a redução de praticamente todo DPPH.

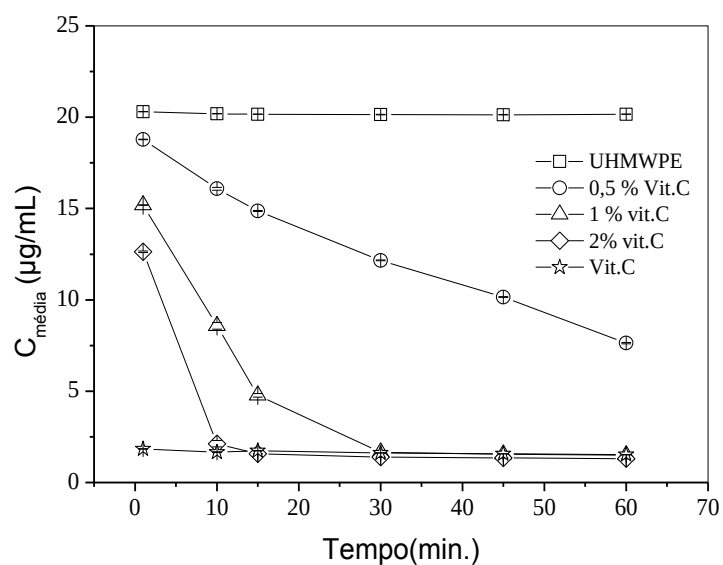


Figura 30: Concentração de DPPH ($\mu\text{g/mL}$) x Tempo (min.), para UHMWPE puro, vitamina C pura, UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.

Os valores de absorbância obtidos no equipamento seguem no anexo 2.

Com os valores de atividade antioxidante (% AA) apresentados na figura 31 torna-se possível uma avaliação quantitativa da atividade antioxidante da vitamina C pura e da incorporada em UHMWPE.

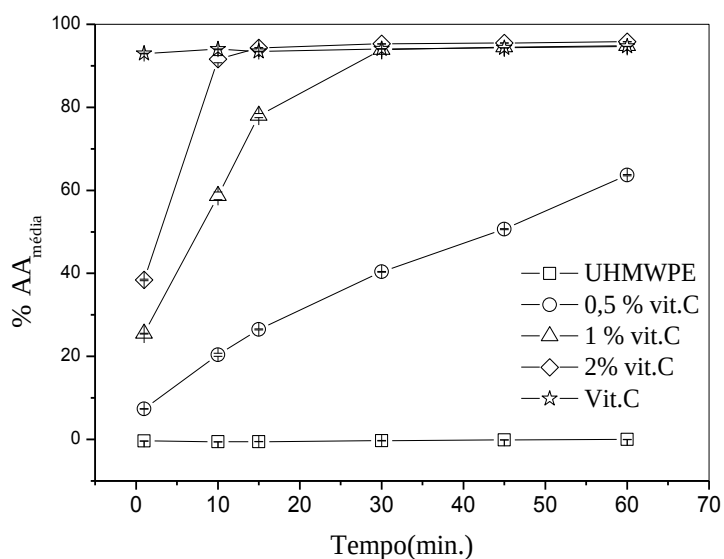


Figura 31: % AA (% atividade antioxidante) x Tempo, para UHMWPE puro, com seus respectivos desvios padrões, para vitamina C pura, UHMWPE incorporado com 0,5%

de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.

O UHMWPE puro apresentou valores de atividade antioxidante em torno de 0% para todo o tempo de ensaio, comprovando assim sua ineficácia como antioxidante. Quando incorporamos 0,5% de vitamina C no UHMWPE o comportamento começa a mudar e a % AA começa a aparecer, aumentando quase linearmente com o tempo. No final do ensaio % AA é de 63,67. Aumentando a quantidade de vitamina C incorporada no UHMWPE para 1% tem-se um aumento de %AA a partir dos 30 min. de ensaio com valor de 93,89% e mantêm-se quase constante durante o tempo restante do ensaio, até completar o ensaio com % AA de 94,84. Com 2% de vitamina C incorporada no UHMWPE ocorreu um aumento brusco de % AA nos primeiros 10min. de ensaio, com valor de % AA de 91,61, chegando ao fim do ensaio com % AA de 95,48. A vitamina C pura mostrou-se bastante eficiente como substância antioxidante com % AA de 92,96 no primeiro minuto de ensaio, permanecendo quase que constante durante todo resto do ensaio.

Os resultados obtidos eram esperados para a avaliação da vitamina C pura, tendo em vista que essa vitamina é bastante conhecida pelo seu poder antioxidante [53, 58]. Já para a incorporação da vitamina C no UHMWPE os resultados mostraram que a vitamina C não perdeu seu efeito antioxidante. A variação de %AA que ocorreu de acordo com o aumento de vitamina C incorporada se mostrou pertinente, visto que o aumento da concentração de vitamina C aumentou a cinética de reação com o DPPH, conforme já discutido anteriormente.

A tabela 6 mostra o % AA obtido em função do tempo para o UHMWPE puro, vitamina C pura, bem como todas as composições de UHMWPE/vitamina C.

Tabela 6: Atividade antioxidante (% AAmédia) com respectivos desvios padrões para UHMWPE, Vitamina C, UHMWPE incorporado com 0,5% de vitamina C, UHMWPE incorporado com 1% de vitamina C e UHMWPE incorporado com 2% de vitamina C.

Tempo (min)	% AA				
	UHMWPE	0,5% Vit.C	1% Vit.C	2% Vit.C	Vit.C
1	-0,38 ±0,039	7,34 ±0,064	25,49±0,076	38,41±0,207	92,96±0,058
10	-0,57±0,017	20,37 ±0,384	58,68±0,928	91,61±0,870	93,98±0,114
15	-0,54 ±0,035	26,50 ±0,138	77,99±0,496	94,33±0,023	93,46±0,046
30	-0,33 ±0,061	40,37 ±0,109	93,89 ±0,013	95,28±0,008	94,07±0,050
45	-0,11 ±0,024	50,65 ±0,125	94,48±0,017	95,48±0,002	94,33±0,010
60	0,00 ±0,033	63,67 ±0,153	94,84±0,017	95,79±0,011	94,67±0,041

4.6- Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

O UHMWPE puro, a vitamina C pura e o UHMWPE incorporado em todas as composições foram analisados termicamente por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Através da técnica foi possível avaliar propriedades tais qual temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).

Os valores de parâmetros termodinâmicos, bem como temperatura de fusão e cristalização e temperaturas onset e endset do evento de fusão e cristalização desses materiais são mostrados na Tabela 7. Os valores do calor de fusão (ΔH) e temperatura de fusão (T_m) que se referem ao segundo ciclo de aquecimento são os utilizados para discussão e análise, visto que os mesmos não apresentam história térmica prévia do UHMWPE.

O cálculo de cristalinidade foi realizado para o UHMWPE puro e contendo diferentes concentrações de vitamina C. Para estes cálculos empregou-se a entalpia de fusão do polímero, obtida através das curvas de DSC mostradas nas figuras 36 e 37 e a entalpia de fusão de um cristal de UHMWPE puro de 291 kJ/mol reportado pela literatura [26, 44]. A cristalinidade obtida para o UHMWPE puro e UHMWPE incorporado manteve-se em torno de 40%, como pode ser visto na tabela 7. Park et al

[67] relatam uma cristalinidade para o UHMWPE em torno de 45%. Nota-se que não houve alterações significativas na cristalinidade do UHWMPE, após a adição de pequenas concentrações de vitamina C na matriz polimérica. Wu et al [38] justificam o baixo grau de cristalinidade em comparação com outros polietilenos lineares, pela restrição na mobilidade molecular gerada pela alta massa molar do mesmo.

Tabela 7: Temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de onset (Tonset), temperatura de endset (Tendset), temperatura de início do evento (T_i), temperatura de fim do evento (T_f), grau de cristalinidade (%Xc), entalpia (ΔH).

Ciclo	Propriedades	UHMWPE	0,5% Vit.C	1% Vit.C	2% Vit.C	Vitamina C
Resfriamento (UHMWPE)	T_i (°C)	127,56	127,27	129,25	128,96	-
	T_f (°C)	89,44	115,25	88,92	83,97	
	Tonset (°C)	121,04	120,58	121,55	120,90	
	Tendset (°C)	106,81	106,46	105,10	106,12	
	T_c (°C)	115,87	115,25	115,56	115,62	
	ΔH_c (J/g)	109,32	97,25	117,10	113,07	
	% X	37,57	39,60	40,24	38,9	
2° Aquecimento (UHMWPE)	T_i (°C)	105,00	102,29	98,70	106,06	
	T_f (°C)	142,80	143,37	143,82	143,31	
	Tonset (°C)	124,58	125,00	124,32	125,03	
	Tendset (°C)	137,84	138,24	138,95	138,03	
	T_{m2} (°C)	133,51	133,80	134,04	133,72	
	ΔH_2 (J/g)	116,22	117,31	123,45	113,52	
	% X ₂	40	40,3	42,4	40	
Aquecimento (Vitamina C)	T_i (°C)	-	186,90	183,46	185,00	183,33
	T_f (°C)		199,06	200,05	199,85	203,67
	Tonset (°C)		189,95	189,49	190,32	191,01
	Tendset (°C)		195,69	195,30	195,62	200,32
	T_m (°C)		193,18	192,95	192,92	195,76
	ΔH (J/g)		2,76	3,80	4,24	210,66

Os valores obtidos a partir do primeiro ciclo de aquecimento não foram utilizados para comparação e discussão, uma vez que o mesmo apresenta a histórica térmica do material. Sendo necessário destruir essa história térmica para obter dados mais aceitáveis.

A figura 32 apresenta a curva de DSC referente ao ciclo de resfriamento após o primeiro aquecimento. A partir dessa curva foi possível obter a temperatura de cristalização do UHMWPE puro e das composições UHMWPE/vitamina C. A

temperatura de cristalização para o UHMWPE puro foi de 115°C. Após a adição da vitamina C a temperatura de cristalização manteve-se constante em torno de 115°C. A incorporação da vitamina C não alterou a temperatura de cristalização do polímero.

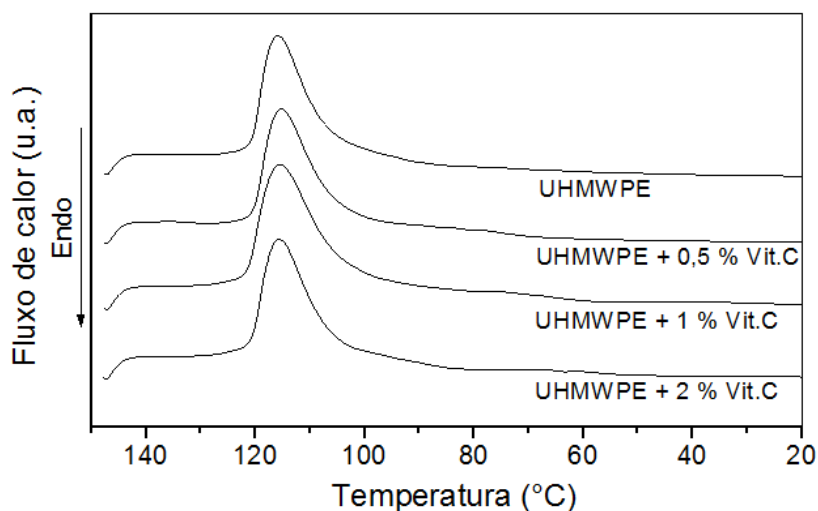


Figura 32: Curvas de DSC do resfriamento.

O resfriamento a taxa constante propicia uma maior homogeneidade de temperatura acarretando uma formação de cristais com tamanhos mais homogêneos no segundo ciclo de fusão. A figura 33 mostra as curvas de segundo aquecimento para o UHMWPE puro, Vitamina C pura e todas as incorporações de UHMWPE/vitamina C.

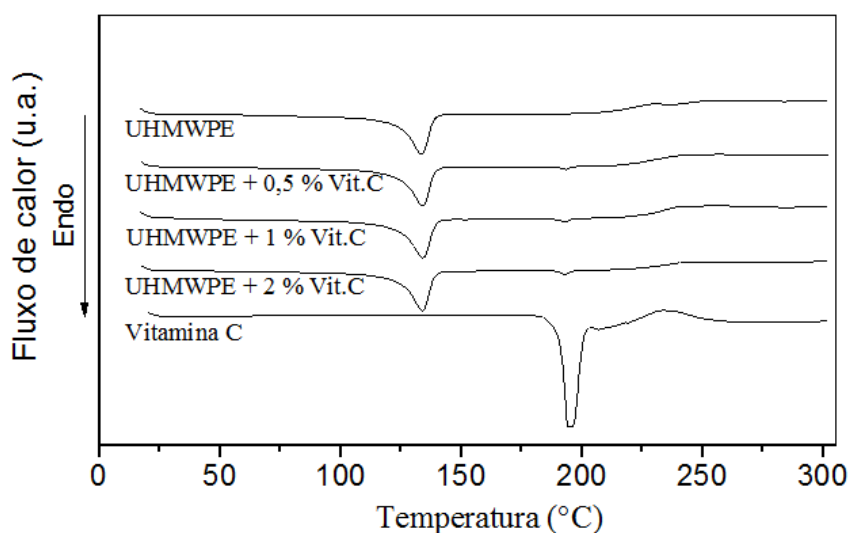


Figura 33: Curvas de DSC do segundo aquecimento

Pela análise das curvas de DSC observa-se que as amostras possuem temperatura de fusão, tanto para o UHMWPE puro quanto para o UHMWPE incorporado, obtida no

segundo aquecimento, em torno de 134 °C. Esse valor está de acordo com Oral et al [44] e Jauffrès et al [68, 69] que observaram uma fusão única para o UHMWPE com um pico de ponto de fusão de cerca de 134⁰C, sem diferença entre o UHMWPE puro ou contendo vitamina E [44].

No UHMWPE incorporado com vitamina C em todas as composições, no segundo aquecimento, apresentou um pequeno pico referente à fusão da Vitamina C em torno de 193⁰C. A vitamina C pura apresentou T_m de 195°C. Os valores da T_m para vitamina C estão de acordo com o citado por Aranha et al [55]. Os valores de entalpia de fusão dos picos referentes à vitamina C apresentam valor de ΔH_m de 2,76 J/g para incorporação de 0,5 % de Vit. C, ΔH_m de 3,8 J/g para a incorporação de 1 % de Vit. C e valor de ΔH_m de 4,24 J/g para incorporação de 2 % de Vit. C, sendo para a vitamina C pura o valor de ΔH_m igual a 210,66J/g. Pode se observar que esses picos referentes à vitamina C apresentaram entalpia de fusão crescente com o aumento da quantidade de vitamina C no UHMWPE, sendo então necessária uma maior energia para que ocorra a fusão.

A presença dos dois picos de fusão definidos nas composições de UHMWPE/vitamina C, um referente ao UHMWPE e o outro a vitamina C, mostra que os dois materiais estão presentes sem que ocorra interação suficiente entre eles que possa alterar a T_m dessas composições.

A partir desses resultados pode se observar que a adição de vitamina C não alterou as propriedades térmicas analisadas do polímero, nem sua cristalinidade. Este fato sugere que as propriedades mecânicas do UHMWPE/vitamina C, as quais dependem da cristalinidade, devem se manter inalteradas. Esses resultados corroboram com as análises de morfologia e dos espectros obtidos por FTIR, nos quais também pode se observar que a vitamina C não teve interação química com o UHMWPE.

4.7- Caracterização Térmica por Termogravimetria (TG)

O UHMWPE puro, a vitamina C pura e todas as composições do UHMWPE/vitamina C foram analisadas termicamente por termogravimetria (TG). Através dessa técnica foi possível avaliar a estabilidade térmica do material. As figuras 34, 36, 38, 40 e 42 ilustram o perfil de degradação térmica do UHMWPE puro, UHMWPE incorporado com 0,5; 1,0 e 2,0% de vitamina C e da vitamina C pura

respectivamente. Observa-se que o aumento da taxa de aquecimento provocou o deslocamento do início da perda de massa para temperaturas maiores. Esse deslocamento era esperado tendo em vista que maiores aquecimentos ocasionam uma menor homogeneidade de temperatura. O perfil da derivada da massa (DTG) em função da temperatura pode ser vista nas figuras 35, 37, 39, 41 e 43 para o UHMWPE puro, UHMWPE incorporado com 0,5; 1,0 e 2,0% de vitamina C e da vitamina C pura, respectivamente.

As figuras 34 e 35 mostram a degradação térmica do UHMWPE puro e pode se observar que ocorreu em uma única etapa de degradação, com valores de temperatura inicial de degradação, com valores de temperatura inicial de degradação extrapolada (Tonset) em torno de 456°C e temperatura final de degradação extrapolada (Tendset) em torno de 496°C [70].

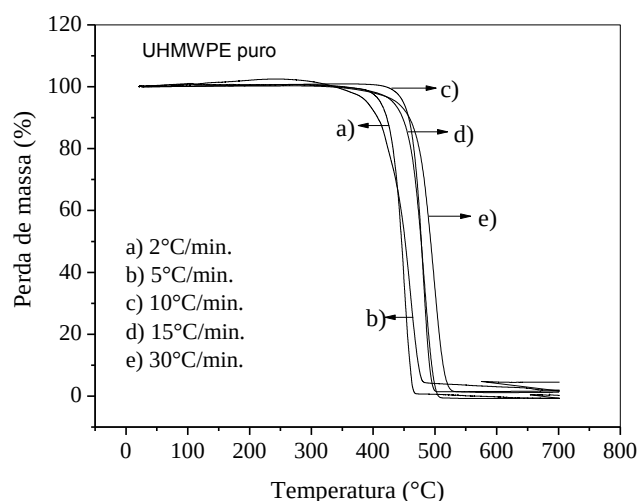


Figura 34: Curvas de TG do filme de UHMWPE puro a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

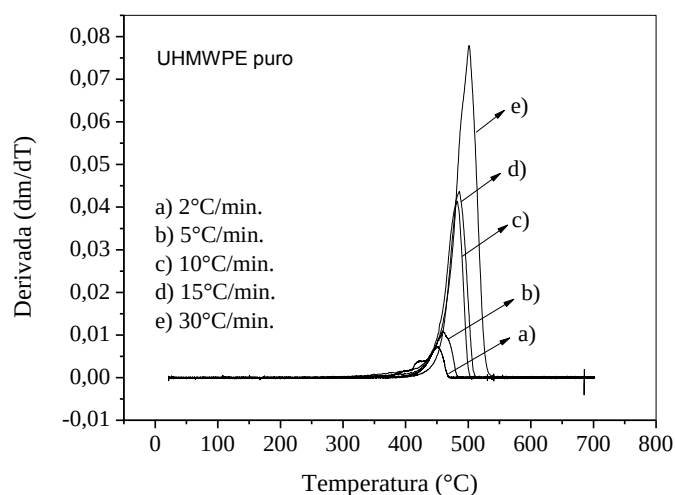


Figura 35: Curvas de DTG do filme de UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

A partir da curva de TG e DTG, nas figuras 36 e 37 pode ser visto que a vitamina C (ácido ascórbico) apresenta estabilidade térmica com T_i (temperatura inicial de degradação) de 190,21°C. Nessas curvas pode se observar três etapas de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa aparece entre 190 e 250°C com 40% de perda equivalente a perda de H₂O molecular e de CO₂ molecular. A segunda entre 274 e 519°C com 33% de perda equivalente a massa molecular aparente e a terceira entre 510 e 900°C caracterizando um processo de carbonização lenta. Os valores obtidos se assemelham aos citados por Jingyan et al [77] que divide a degradação térmica em três fases. A primeira etapa ocorreu em 191-268 ° C com porcentagem de perda de massa de 35,69%. A segunda etapa foi de 268-504 ° C com uma perda de massa de 32.10%. A terceira etapa foi de 504-800 ° C, em que o ácido ascórbico mantido perde massa de forma lenta [77].

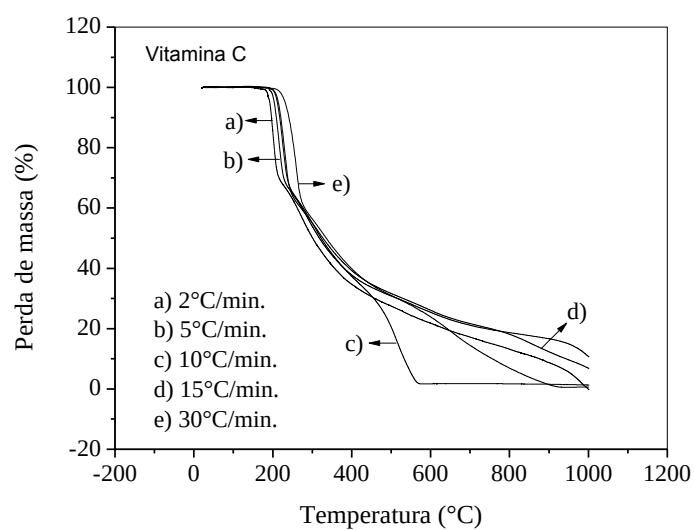


Figura 36: Curvas de TG da vitamina C pura a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

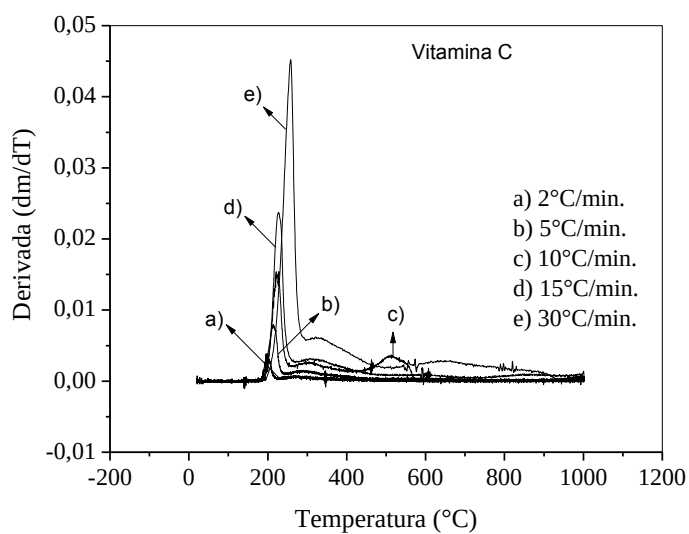


Figura 37: Curvas de DTG da vitamina C pura a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

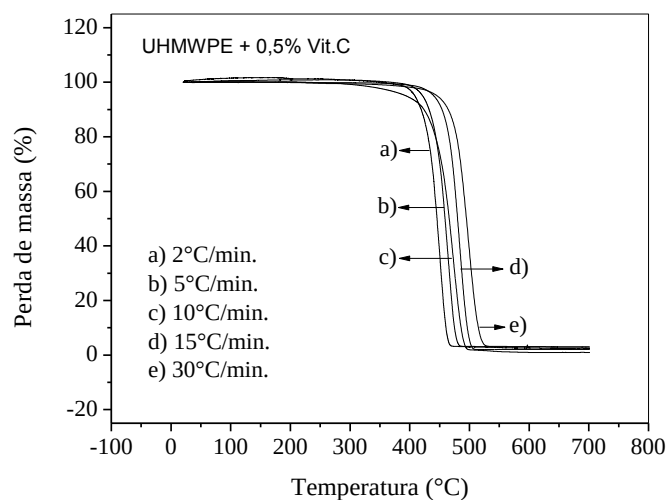


Figura 38: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min

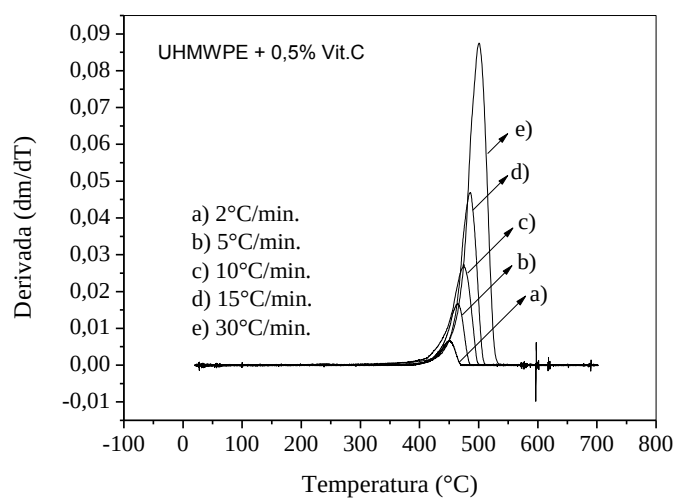


Figura 39: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d)15°C/min e e) 30°C/min.

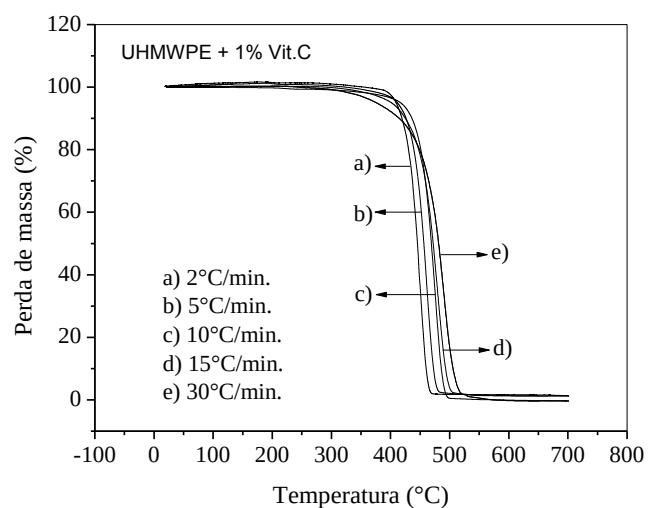


Figura 40: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

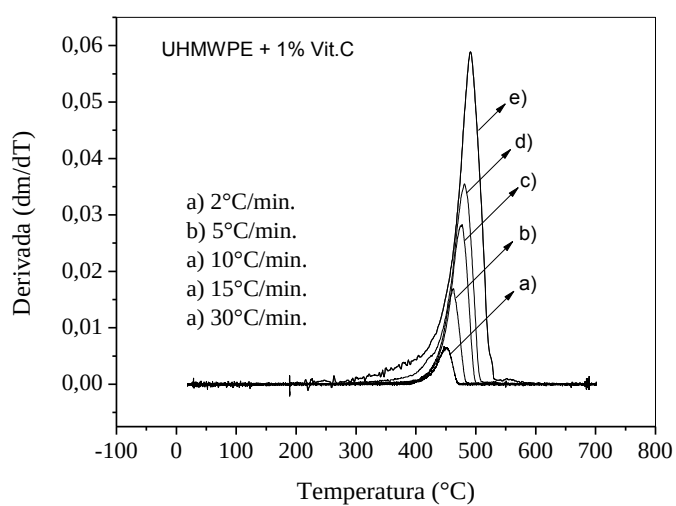


Figura 41: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

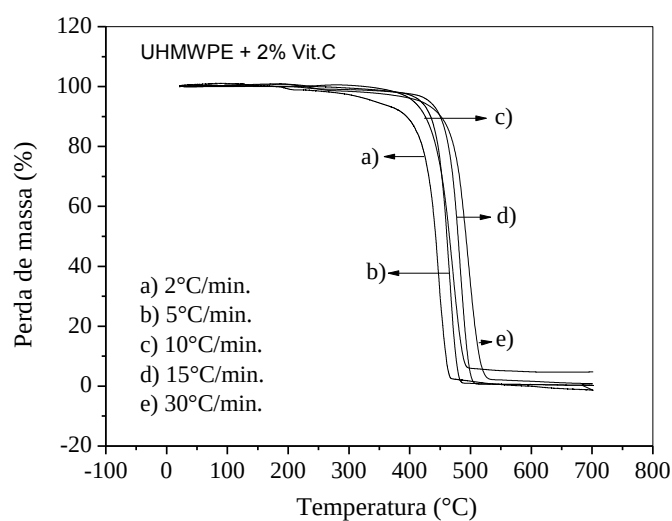


Figura 42: Curvas de TG do filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

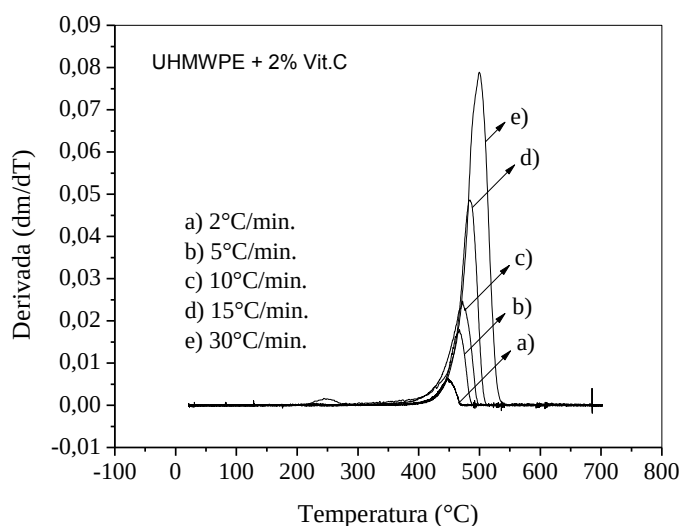


Figura 43: Curvas de DTG do filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

Com a incorporação de vitamina C ao UHMWPE não houve mudança no perfil da curva de degradação do UHMWPE, mesmo a vitamina C pura apresentando três etapas de degradação, conforme pode se observar nas figuras 38, 40 e 42.

4.7.1- Estudo Cinético por Termogravimétrica (TG)

O estudo cinético não-isotérmico é apresentado nesse trabalho e foi baseado no tratamento matemático das curvas cinéticas. Por meio de um tratamento matemático se obteve um coeficiente de correlação linear, obtido a partir da equação de Ozawa. Já o coeficiente de regressão forneceu informação sobre a eficácia do modelo matemático aplicado (modelo descrito por Ozawa).

Os parâmetros cinéticos foram avaliados, para tanto, foi determinada a quantidade de polímero reativo remanescente ($1-\alpha(T)$). Obtida a partir das curvas geradas na análise termogravimétrica (TG), mostradas nas figuras 44 a 47. As figuras 44 a 47 mostram os dados de $1-\alpha(T)$ em função da temperatura para o UHMWPE puro e todas as composições de UHMWPE/vitamina C. A partir dessas curvas foram determinadas uma T_i (temperatura inicial de degradação) e uma T_f (temperatura final de degradação) englobando todas as taxas de aquecimento, para cada composição, estes intervalos de temperatura diferem entre as composições para que assim os dados de cada composição fossem mais representativos. Os valores de T_i e T_f foram determinados possibilitando calcular o ΔT , que foi dividido por 10, para obtenção de 11 temperaturas fixas a serem analisadas nesse estudo cinético.

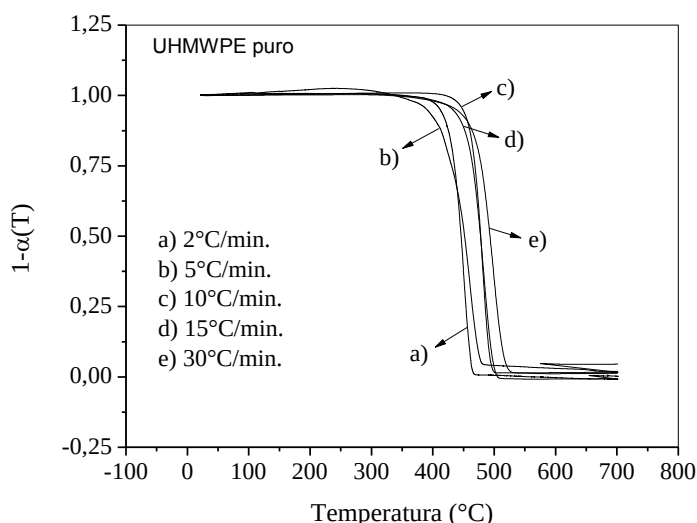


Figura 44: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

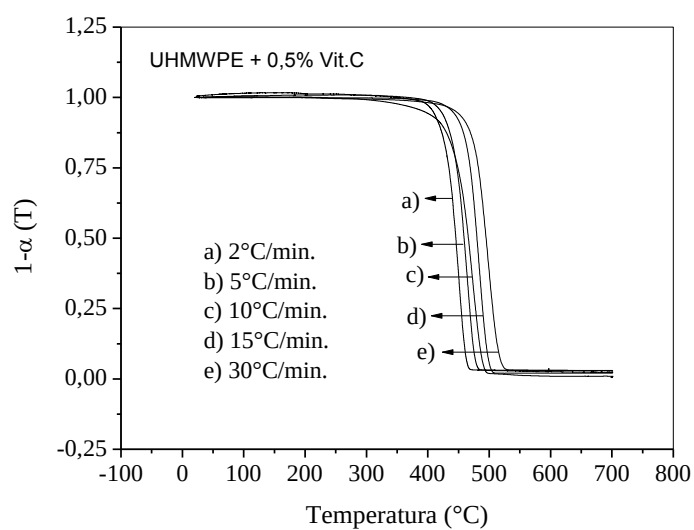


Figura 45: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

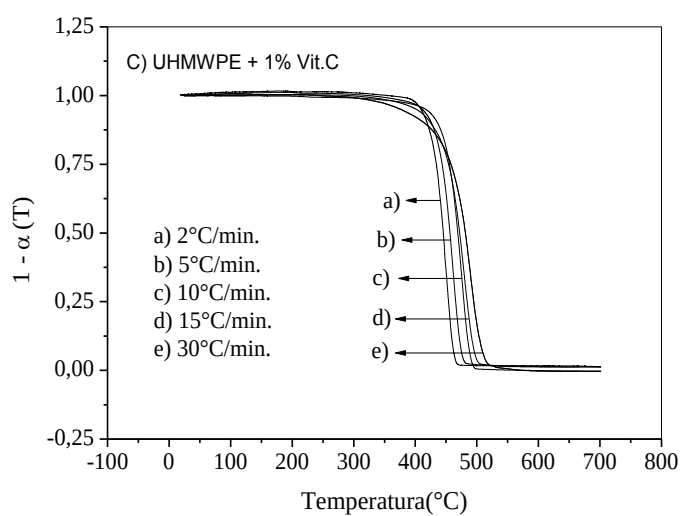


Figura 46: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 1% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

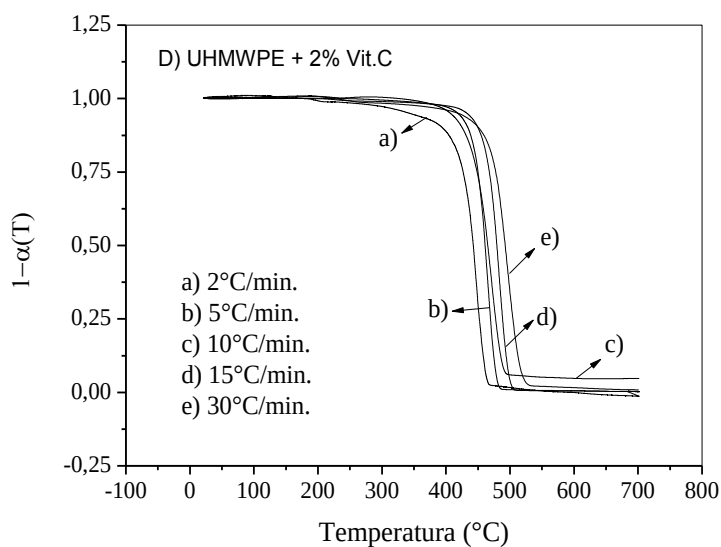


Figura 47: Curvas da quantidade de polímero reativo remanescente em função da temperatura para o filme de UHMWPE com 2% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

A partir dos valores de temperaturas determinados, os valores de $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ foram calculados, com o intuito de conhecer a ordem da reação de degradação estudada. As figuras 48 a 51 mostram para o UHMWPE puro e suas composições a relação entre o $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ e o logaritmo da taxa de aquecimento (β) utilizada, em que $\beta_1 = 2^\circ\text{C/min.}$, $\beta_2 = 5^\circ\text{C/min.}$, $\beta_3 = 10^\circ\text{C/min.}$, $\beta_4 = 15^\circ\text{C/min.}$, $\beta_5 = 30^\circ\text{C/min.}$ Para cada reta mostrada nas figuras 48 a 51 foi calculado o valor da sua inclinação e a correlação linear, cujo valor dessa inclinação é a ordem da reação (n).

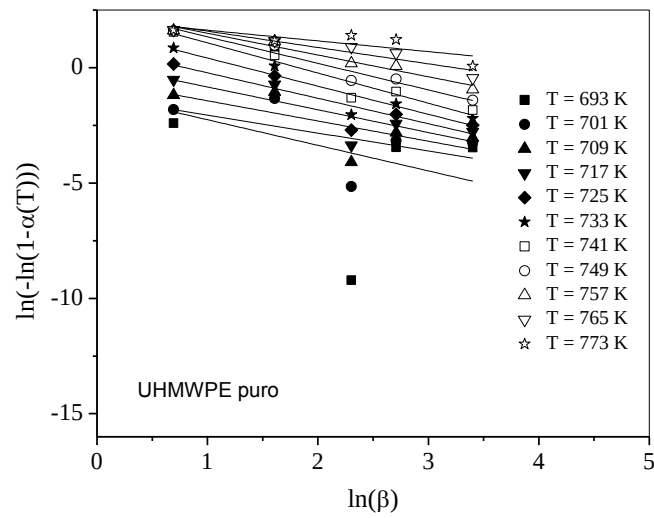


Figura 48: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE puro a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

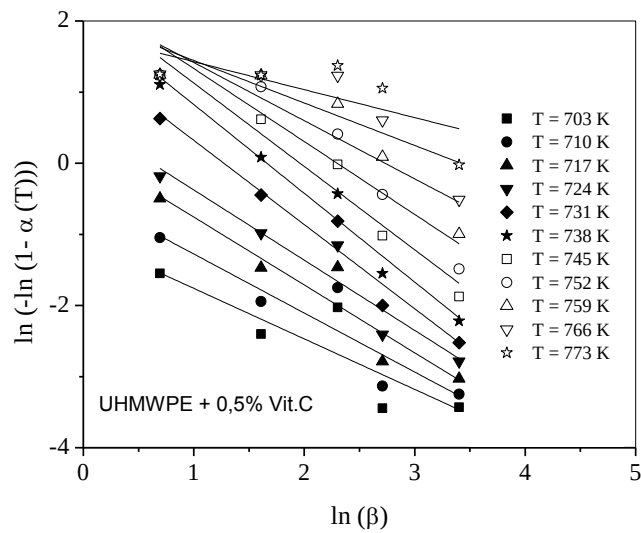


Figura 49: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 0,5% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

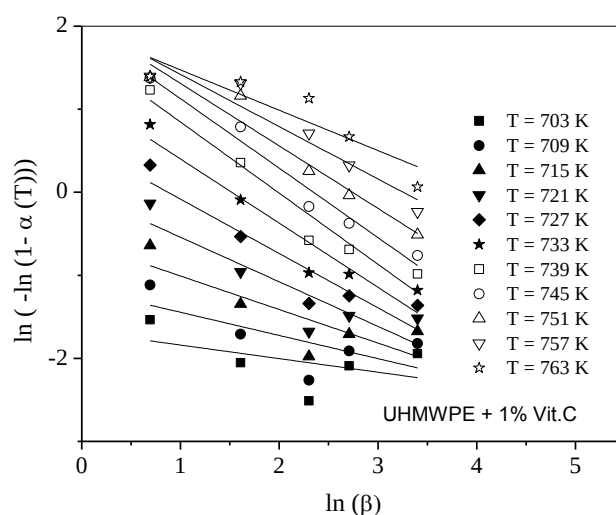


Figura 50: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 1% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

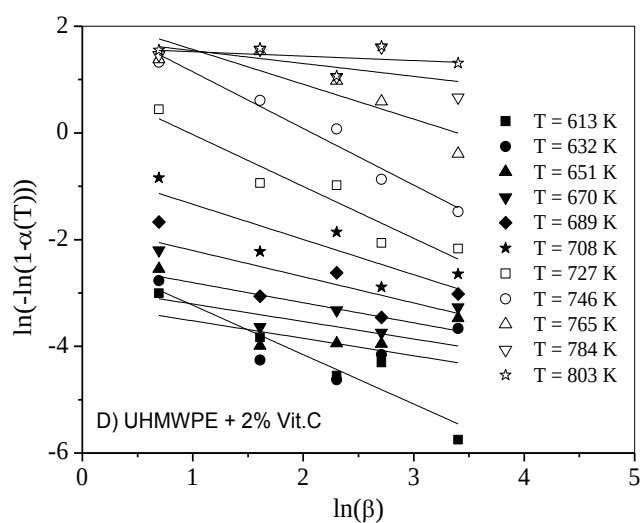


Figura 51: Curvas do $\ln(-\ln(1-\alpha(T)))$ em função da temperatura para o UHMWPE com 2% de vitamina C a várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

A ordem da reação (n) e o coeficiente de regressão podem ser vistos na tabela 8. Os valores de n dependem das temperaturas estudadas. Esses valores variam de aproximadamente zero a um máximo de aproximadamente um.

Tabela 8: Expoente de Ozawa (ordem da reação) em função da faixa de temperatura estudada.

UHMWPE puro			UHMWPE + 0,5 % Vit.C		
Temperatura(K)	n(ordem da reação)	r ²	Temperatura(K)	n(ordem da reação)	r ²
693	1,11	-0,20	703	0,71	0,67
701	0,78	0,06	710	0,83	0,78
709	0,88	0,32	717	0,95	0,86
717	0,99	0,54	724	0,99	0,88
725	1,10	0,70	731	1,18	0,95
733	1,22	0,81	738	1,25	0,96
741	1,31	0,90	745	1,17	0,93
749	1,15	0,93	752	1,02	0,84
757	0,94	0,95	759	0,82	0,73
765	0,71	0,86	766	0,60	0,55
773	0,46	0,51	773	0,39	0,34
UHMWPE + 1% Vit.C			UHMWPE + 2% Vit.C		
Temperatura(K)	n(ordem da reação)	r ²	Temperatura(K)	n(ordem da reação)	r ²
703	0,16	-0,01	613	0,93	0,88
709	0,28	0,31	632	0,33	-0,03
715	0,40	0,55	651	0,33	0,07
721	0,54	0,70	670	0,38	0,21
727	0,65	0,82	689	0,49	0,41
733	0,77	0,88	708	0,66	0,64
739	0,86	0,93	727	0,97	0,88
745	0,84	0,96	746	1,06	0,95
751	0,75	0,93	765	0,65	0,71
757	0,63	0,89	784	0,24	0,18
763	0,49	0,76	803	0,08	-0,16

Os perfis das curvas da ordem da reação em função da temperatura do UHMWPE puro e de suas composições com a vitamina C podem ser vistos na figura 52. A reação apresenta ordem zero ou pseudo-zero no início e no fim da reação, porém, em valores intermediários apresenta ordem um. Os valores de n permanecem variando de 0 a 1, independente do percentual de vitamina C incorporado. Os perfis das curvas para todas as composições permanecem semelhantes ao perfil da curva do UHMWPE puro. Dessa forma, a incorporação de 0,5%; 1% e 2% de vitamina C no UHMWPE praticamente não influenciaram sua ordem da reação de degradação térmica. A ordem

de reação zero indica perda de massa em que a cisão ocorre nas terminações das cadeias poliméricas e/ou moléculas menores de cadeia lateral. A reação de primeira ordem indica cisão na cadeia principal [50].

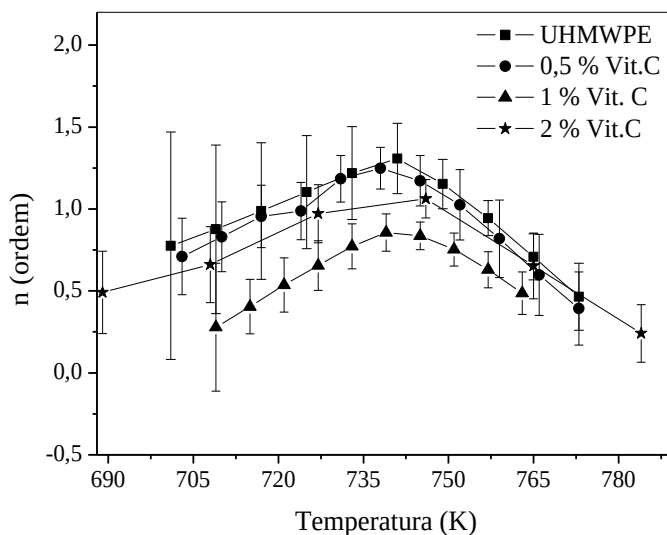


Figura 52: Valores da ordem da reação (n) em função da temperatura para o filme de UHMWPE puro e incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C.

Para o UHMWPE puro e todas as suas composições com a vitamina C valores da fração mássica decomposta, $\alpha(T)$, foram obtidos em função da temperatura para todas as taxas de aquecimento utilizadas. As figuras 57 a 60 as curvas de $\alpha(T)$ em função da temperatura, para o UHMWPE puro, 0,5; 1 e 2% de vitamina C respectivamente. Nesse estudo foram fixados valores da fração decomposta de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%, seguindo o procedimento já estabelecido por outros autores para diversos materiais poliméricos [29, 64]. A partir de cada fração fixada para cada material são determinadas as temperaturas de ocorrência do evento para cada taxa de aquecimento.

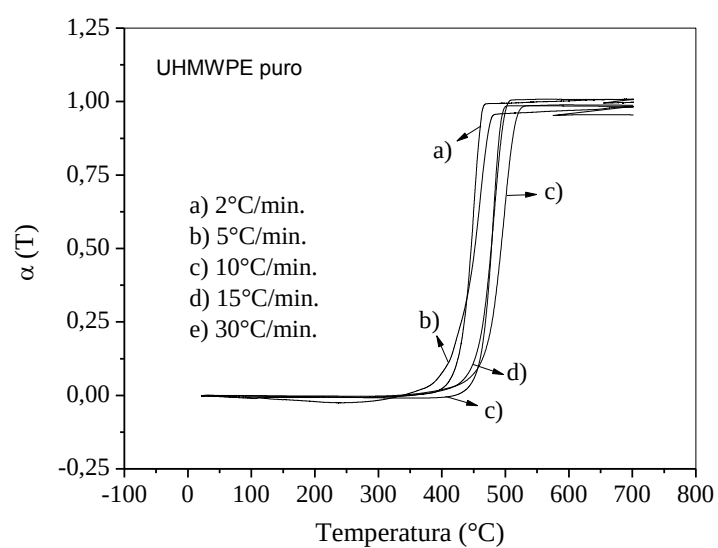


Figura 53: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

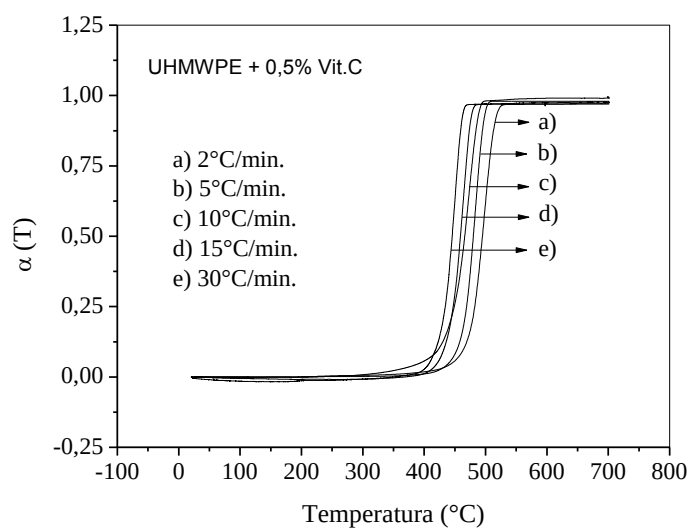


Figura 54: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE com 0,5% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

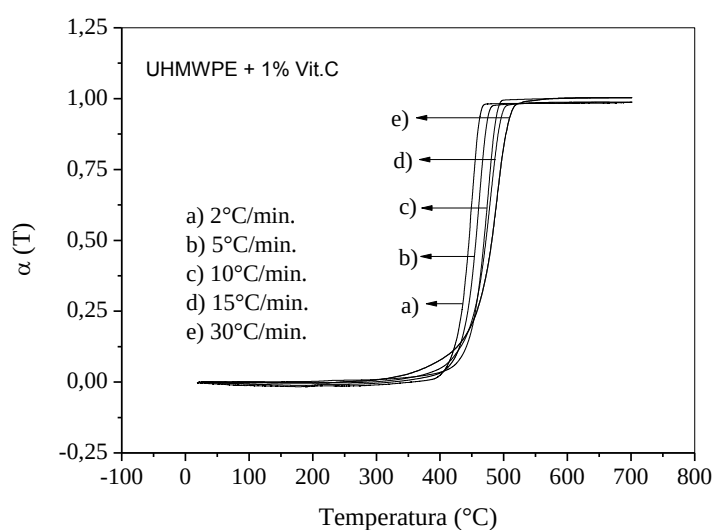


Figura 55: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE com 1% de vitamina C à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

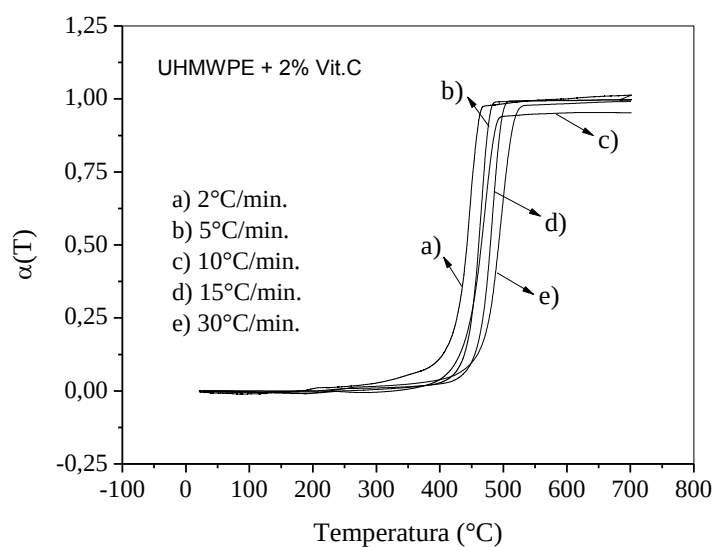


Figura 56: Valores da fração decomposta do material em função da temperatura para o UHMWPE puro à várias taxas: a) 2°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min, d) 15°C/min e e) 30°C/min.

Após a determinação das temperaturas referentes à fração decomposta para cada taxa de aquecimento para o UHMWPE puro e suas composições com 0,5; 1 e 2% de vitamina C, os valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura em graus Kelvin foram plotados nas figuras 57 a 60, respectivamente. A

partir do valor da inclinação de cada reta, obtido pela correlação linear, mostradas nessas figuras, a energia de ativação (E_a) da reação de degradação térmica para cada material foi calculada. O valor do intercepto dessas retas no eixo do logaritmo da taxa de aquecimento, $\ln(\beta)$, fornece o fator pré-exponencial A (constante de Arrhenius dependente da reação), o qual é necessário para obtenção da constante de velocidade da reação. A tabela 9 apresenta os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) que são calculados para fração decomposta em 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%. Os valores iniciais (10%) da fração decomposta, embora suas retas estejam apresentadas nas figuras 57 a 60, não são utilizadas para comparação nos cálculos da energia de ativação por apresentar valores baixos de correlação linear, conforme pode se observar na tabela 9.

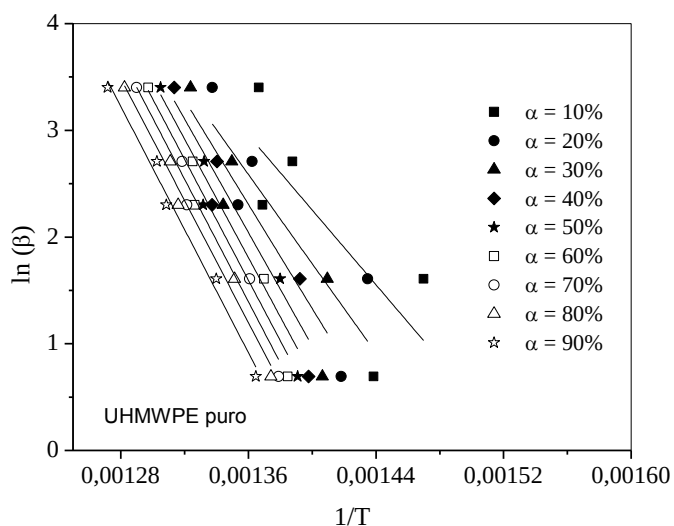


Figura 57: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE puro.

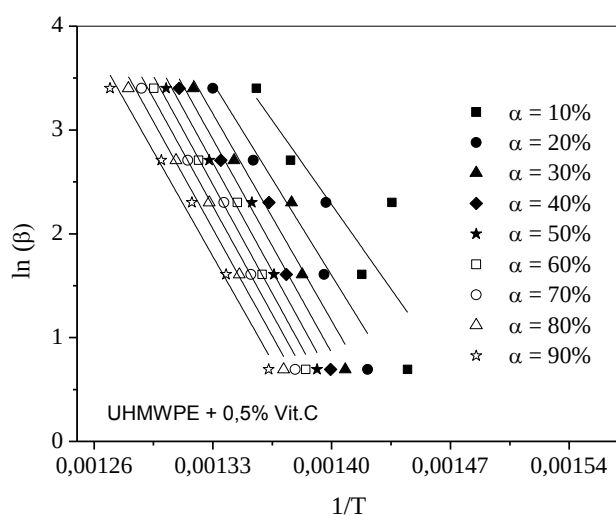


Figura 58: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 0,5% de vitamina C.

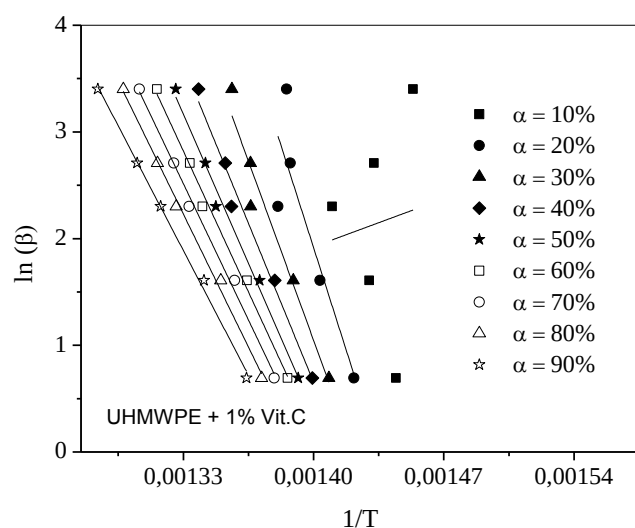


Figura 59: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 1% de vitamina C.

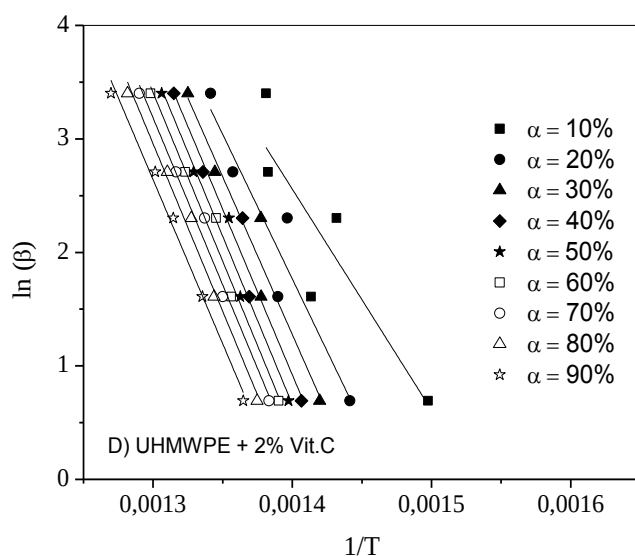


Figura 60: Valores do logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura (K^{-1}) para o filme de UHMWPE com 2% de vitamina C.

Os valores de energia de ativação encontrados no presente trabalho para o UHMWPE e suas composições com a vitamina C corroboram com os valores encontrados por Jiménez et al [29] que apresentaram um valor médio de energia de ativação (E_a) de $234 \pm 8,9$, para o UHMWPE puro. Os valores de E_a para o UHMWPE aumentam com a adição da vitamina C incorporada até a concentração de 1%, já a adição de 2% de vitamina C não foi tão eficiente para a estabilização térmica do UHMWPE. Dessa forma torna-se visível uma estabilização máxima com adição de 1% de vitamina C, conforme pode se observar na tabela 9 e na figura 61. Assim, a estabilização térmica do UHMWPE ocorreu com adição de pequenas quantidades de vitamina C, usada como antioxidante, resultados similares também foram observados por Jiménez et al [29] ao estudarem a estabilização térmica do UHMWPE com adição de pequenas quantidades de antioxidantes (vitamina E).

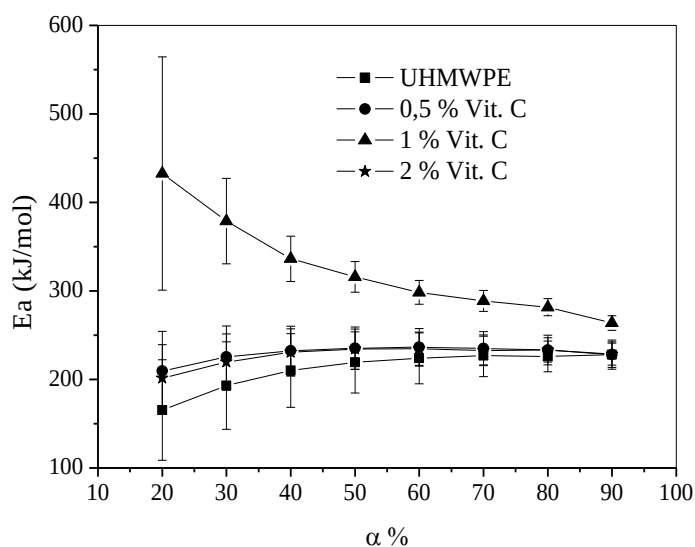


Figura 61: Energia de ativação em função da fração decomposta para o UHMWPE puro e incorporado com 0,5; 1 e 2% de vitamina C.

Tabela 9: Valores de Ea e do fator pré-exponencial (A) em função da fração decomposta.

α %	UHMWPE puro			UHMWPE + 0,5% Vit.C		
	Ea(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	r ²	Ea(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	r ²
10	138,51	6,02E26	0,46	183,46	5,84E34	0,66
20	165,41	1,09E31	0,65	209,48	4,94E38	0,84
30	192,97	3,17E35	0,78	225,35	1,16E41	0,91
40	210,14	1,55E38	0,86	232,37	1,00E42	0,95
50	219,28	3,37E39	0,91	235,29	1,84E42	0,96
60	223,85	1,26E40	0,94	236,29	1,67E42	0,97
70	226,75	2,51E40	0,96	234,85	5,93E41	0,97
80	226,11	1,24E40	0,98	233,19	1,88E41	0,98
90	228,00	1,37E40	0,98	228,09	1,42E40	0,98
α %	UHMWPE + 1% Vit.C			UHMWPE + 2% Vit.C		
	Ea(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	r ²	Ea(kJ/mol)	A(min ⁻¹)	r ²
10	50,94	7,99E-8	-0,32	153,99	6,68E29	0,73
20	432,59	3,29E78	0,71	201,32	2,61E37	0,87
30	378,97	1,43E68	0,94	219,63	1,48E40	0,92
40	336,30	1,61E60	0,98	230,58	5,65E41	0,95
50	315,84	1,99E56	0,99	234,29	1,41E42	0,96
60	298,38	1,04E53	0,99	234,76	1,02E42	0,97
70	288,76	1,23E51	0,99	232,60	2,70E41	0,98
80	281,61	4,01E49	0,99	233,36	2,13E41	0,99
90	263,85	1,88E46	0,99	228,49	1,62E40	0,99

5- Conclusão

A partir dos resultados obtidos com esse trabalho de dissertação podemos chegar às seguintes conclusões:

É possível processar o UHMWPE incorporado com pequenas adições de vitamina C sem que haja degradação nem interferência da capacidade antioxidante da vitamina C.

A análise de FTIR mostrou a ausência de deslocamentos nas bandas, bem como ausência de bandas novas que não pertençam nem ao UHMWPE, nem a vitamina C. Para a mistura UHMWPE/vitamina C, ficou visível apenas um aumento de intensidade nas bandas correspondentes a ligações presentes em ambos. Dessa forma a análise de FTIR indica a ausência de interação química entre o UHMWPE e a vitamina C.

A análise de percentual de atividade antioxidante mostrou que a vitamina C não perdeu sua propriedade de atividade antioxidante com a incorporação no polímero e após o processamento.

A análise térmica por calorimetria exploratória de varredura mostrou que a adição da vitamina C não alterou significativamente as propriedades térmicas de fusão e cristalinidade do UHMWPE, que permaneceram constantes.

A análise termogravimétrica apresenta perfis de perda de massa inalterados (apenas um evento de perda de massa) com adição de vitamina C. Por apresentar característica antioxidante e estabilizante, a adição de vitamina C aumentou a energia de ativação da reação de degradação do UHMWPE sem interferir na ordem da reação (n).

A incorporação de vitamina C em UHMWPE se mostrou como uma alternativa viável para a estabilização térmica de interesse no processamento do UHMWPE.

6- Sugestões para trabalhos futuros

Fazer estudos em cultivos de células de macrófagos para avaliar o efeito da concentração da vitamina C no processo inflamatório.

Realizar um tratamento superficial para controlar a liberação de vitamina C.

Realizar estudos cinéticos utilizando outros métodos para compará-los.

Realizar ensaios mecânicos para avaliar as propriedades mecânicas do UHMWPE incorporado com a vitamina C.

7- Referências

- [1] Wiebeck, J. H. Plásticos de engenharia. Harada. São Paulo: Artibler editora, Cap. 1 e 2, 2005.
- [2] Oral, E., Wannomae, K. K., Rowell S. L., Muratoglu, O. K. Migration stability of α -tocopherol in irradiated UHMWPE. *Biomaterials*, V. 27, p. 2434-2439, 2006.
- [3] Judas, F., Figueiredo, H., Dias, R. Biomateriais em cirurgia ortopédica reconstrutiva. Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra Clínica, Universitária de Ortopedia dos HUC, 2009.
- [4] Rocha, M. F. G. Análises do envelhecimento acelerado e da ação estabilizadora do ácido ascórbico na degradação oxidativa do polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação biomédica. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado, 2009.
- [5] Rodrigues, H. G., Diniz, Y. S., Faine, L. A., Alemeida, J. A., Fernandes, A. A. H., Novelli, E. L. B. Suplementação nutricional com antioxidantes naturais: efeito da rotina na concentração de colesterol-HDL. *Rev. Nutr.*, Campinas, V.16, n.3, p.315-320, jul/set, 2003.
- [6] Júnior, A. A. J., Chiarello, P. G., Bernardes, M. S. M. B. e Vannucchi, H. Peroxidação lipídica e etanol: Papel da glutatona reduzida e da vitamina E. *Medicina, Ribeirão Preto*, V.31, p. 434-449, jul./set. 1998.
- [7] Degáspari, C. H., Waszczynskyj, N. Propriedades antioxidantes de compostos fenólicos. *Visão Acadêmica*, Curitiba, V. 5, n. 1, p. 33-40, Jan- Jun/2004.
- [8] Montera, V. S. P. Benefícios dos Nutrientes Antioxidantes e seus Cofatores no Controle do Estresse Oxidativo e Inflamação na Insuficiência Cardíaca. *Revista da SOCERJ* – V. 20, n 1, jan/fev, 2007.
- [9] Bressan, J., Hermsdorff, H. H. M., Zulet, M. Á., Martínez, J. A. Impacto hormonal e inflamatório de diferentes composições dietéticas: ênfase em padrões alimentares e fatores dietéticos específicos. *Arq Bras Endocrinol Metab*. V. 53, n.5, p.572-581, 2009.
- [10] Cerqueira, F. M., Medeiros, M. H. G. e Augusto, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. *Quim. Nova*, V. 30, n. 2, p.441-449, 2007.
- [11] Ratner, B. D., e Bryant S. J. BIOMATERIALS: Where We Have Been and Where We Are Going. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* V.6, p. 41–75, 2004.

- [12] Fernandes, B. G. Bioativação Superficial PEUAPM com Hidroxiapatita. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- [13] Ferreira, F. C. M. Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) irradiado. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2007.
- [14] Oliveira, L. S. de A. F., Oliveira, C. S., Machado, A. P. L., Rosa, F. P. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – Método de análise e perspectivas futuras. Revista de Ciências Médicas e biológicas, V. 9, p. 37-44, 2010.
- [15] Simões, M. S. Desenvolvimento e estudo in vitro de implante biorreabsorvível em poli (l-lactídeo) (PLLA) para artrodese de coluna lombar. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Dissertação de mestrado, 2007.
- [16] Souza, M. M. Estudo da forma e da rugosidade em próteses ortopédicas de quadril. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2011.
- [17] Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O. e Planell, J.A. Biomaterials in orthopaedics. J. R. Soc. Interface, V. 5, p.1137-1138, 2008.
- [18] Vasconcellos, L. A. Aplicação de filmes finos de titânio em componentes Acetabulares de UHMWPE para proteção contra oxidação devido a exposição à radiação X. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Dissertação de mestrado, 2006.
- [19] Adrião, R. J. B. Biomateriais e reações de hipersensibilidade - Um problema ortopédico? Universidade da Beira Interior. Dissertação de mestrado, 2011.
- [20] Andrade L. R. Biomateriais utilizados em bioengenharia ortopédica. Estud. Biol., v. 28, n.63, p. 17-23, abr/jun 2006.
- [21] Gutierrez M., Lopes M. A., Hussain N. S., Cabral A. T., Almeida L., Santos J. D. Substitutos Ósseos Conceitos Gerais e Estado Atual. Arquivos de Medicina, V.19, n.4, p. 153-162, 2006.
- [22] Soares, G. A. Biomateriais. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação, Fórum de Biotecnologia Biomateriais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, 2005.
- [23] Peacock, A.J., HANDBOOK OF POLYETHYLENE Structure, Properties and Applications, ed. E.C. Company. Baytown, Texas. P.1- 537, 2000.

- [24] Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Maria, L. C. de S. Instituto de Química. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, n.1, p. 1-13, 2003.
- [25] Lia Fook, M. V. Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Tese de doutorado, 2005.
- [26] Silva, R. B. Correlação estrutura/propriedade de polietileno linear de baixa densidade - influencia na temperatura de selagem. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Trabalho de conclusão de curso, Instituto de Química, 2010.
- [27] Bittencourt, M. P. Processo Spherilene: Controle de características de polietilenos de baixa densidade linear e de alta densidade. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Trabalho de diplomação, 2010.
- [28] X.L. Xie, C.Y. Tang, Kathy Y.Y. Chan, X.C. Wu, C.P. Tsui, C.Y. Cheung. Wear performance of ultra high molecular weight polyethylene/quartz composites. *Biomaterials*, V. 24,p.1889–1896, 2003.
- [29] Peltzer, M., Wagner J. R. and Jiménez A. Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 87,n. 2, p.493–497, 2007.
- [30] Goswami T., Alhassan S. Wear rate model for UHMWPE in total hip and knee arthroplasty. *Materials and design*, V. 29,p. 289-296, 2008.
- [31]Shirley M. Daveya, John F. Orr, Fraser J. Buchanan, James R. Nixon, Damien Bennett. The effect of patient gait on the material properties of UHMWPE in hip replacements.*Biomaterials*, V. 26 , p. 4993-5001, 2005.
- [32] Fernando Judas, Rui Dias, Helena Figueiredo. Implantes em cirurgia ortopédica, 2008.
- [33] El-Kouba, G., Santos, R. A., Pilluski, P. C., Severo, A., Lech, O., Síndrome de gorham-STOUT: “Doença do osso fantasma”. *Rev.Bras.Ortop.*,V.45, n.6, p.618-22, 2010.
- [34] Kurtz, S. M., Pruitt, L. A., Crane, D. J., Edidin, A. A. Evolution of morphology in UHMWPE following accelerated aging: The effect of heating rates Received 12 June 1998; accepted 23 December 1998. 1999 John Wiley& Sons, Inc. CCC 0021-9304/99/010112-09.

- [35] Reno, F., Cannas, M. UHMWPE and Vitamin E Bioactivity: An emerging perspective. *Leading Opinion. Biomaterials*, V.27, p. 3039-3043, 2006.
- [36] Gabriel, M. C. Estudo do processamento do polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) e polietileno glicol(PEG) por moldagem de alta energia. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Dissertação, 2010.
- [37] Rosário, S. C. Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o polietileno de ultra alto peso molecular virgem e reciclado industrial. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. Dissertação de mestrado, 2006.
- [38] Wu, J.J., Buckley, C.P., O'Connor, J.J. Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions. *Biomaterials*, V.23, p. 3773–3783, 2002.
- [39] Kurtz, S. M., UHMWPE Biomaterials Handbook. 2^a ed., California: Elsevier, 2009, 533p.
- [40] Calumby, R. B. R. UTEC® – Um Plástico de Engenharia Desenvolvido na Bahia. *Camaçari*, v. 23, n. 1-3, jan/dez 2008.
- [41] Anderson, B. C., Bloom, P. D., Baikerikar, K. G., Sheares, V. V., Mallapragada, S.K. Al–Cu–Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics. *Biomaterials*, V. 23, p. 1761–1768, 2002.
- [42] Oral, E., Christensen, S. D., Malhi, A. S., Wannomae, K. K., BS, and Muratoglu, O. K. Wear resistance and mechanical properties of highly cross-linked, ultrahigh-molecular weight polyethylene doped with vitamin E. *The Journal of arthroplasty*, V.21, n.4, p. 580-591, 2006.
- [43] Rowell, S. L., Oral, E., Muratoglu, O. K. Comparative Oxidative Stability of α -Tocopherol Blended and Diffused UHMWPE sat 3 Years of Real-Time Aging. *Journal of orthopaedic research*, V. 29, p. 773–780, 2011.
- [44] Oral, E., Wannomae, K. K., Rowell, S. L., Muratoglu O. K. Diffusion of vitamin E in ultra-high molecular weight polyethylene. *Biomaterials*, V. 26, p. 5225-5237, 2007.
- [45] Silva, R. R., Oliveira T. T., Nagem T. J. e Leão M. A. Efeito de flavonóides no metabolismo do ácido araquidônico. *Medicina*, Ribeirão Preto, V.35, p. 127-133, abr./jun. 2002.
- [46] Dias, C. A. R., Moura, P. M. S. S., D'Angelis, C. E.M. A complexa interação entre radicais livres, suplementação e doenças. *Multitextos*, Acadêmica do curso de Biomedicina daz FIPMoc.

- [47] Barreiros, A. L. B. S. e David, J. M. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. *Quim. Nova*, V. 29, n. 1, p.113-123, 2006.
- [48] Córdova, A. e Navas F. J. Os radicais livres e o dano muscular produzido pelo exercício: papel dos antioxidantes. *Rev Bras Med Esporte*, V. 6, n. 5, 2000.
- [49] Bianchi M. de L. P., Antunes, L. M. G. A. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. *Rev. Nutr.*, Campinas, V.12, n.2p. 123-130, maio/ago, 1999.
- [50] Sinfrônio, F. S. M. Avaliação termoanalítica da reciclagem do polietileno e polietileno tereftalato usando materiais micro e mesoporosos. Universidade Federal da Paraíba. Tese de doutorado, 2006.
- [51] Scotti, L., Scotti, M. T., Cardoso, C., Pauletti, P., Gamboa, I. C., Bolzani V. da S., Velasco, M. V. R., Menezes C. M. de S., Ferreira E. I. Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de moléculas com atividade antioxidante visando ao uso cosmético. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* vol. 43, n. 2, p. 153-166, abr/jun, 2007.
- [52] Ramalho, V. C. e Jorge, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. *Quim. Nova*, Vol. 29, n. 4, p.755-760, 2006.
- [53] Santos, H. S. e Cruz, W. M. de S. A terapia nutricional com vitaminas antioxidantes e o tratamento quimioterápico oncológico. *Revista Brasileira de Cancerologia*, V.47, n.3, p. 303-08, 2001.
- [54] Vannucchi, H., Moreira, E. AM, Cunha, D. F., Junqueira-Franco, M. V. M., Bernardes, M. M., Jordão-Jr A. A.. Papel dos nutrientes na peroxidação lipídica e no sistema de defesa antioxidante. *Medicina, Ribeirão Preto, Simpósio*, V.31, p. 31-44, jan./mar, 1998.
- [55] Aranha, F. Q., Barros, Z. F. B., Moura L. S. A., Gonçalves, M. da C. R., Barros, J. C., Metri, J. C., Souza, M. S. O papel da vitamina C sobre as alterações orgânicas no idoso. *Rev. Nutr.*, Campinas, V.13, n.2, p. 89-97, maio/ago, 2000.
- [56] Batlouni, M. Hipótese Oxidativa da Aterosclerose e Emprego dos Antioxidantes na Doença Arterial Coronária. *Arq Bras Cardiol* V.68, n.1, p.55-63, 1997.
- [57] Mikirova, N., Casciari, J., Rogers, A. and Taylor, P. Effect of high-dose intravenous vitamin C on inflammation in cancer patients. *Journal of translation medicine*, V.10, p.189, 2012.
- [58] Hazewindus, M., Haenen, G. R. M. M., Weseler, A. R., Bast, A. The anti-inflammatory effect of lycopene complements the antioxidant action of ascorbic acid and a-tocopherol. *Food Chemistry* , V.132, p. 754-958, 2012.

- [59] Oliveira, É. A., Sawaya, A. C. H. F. Atividade antioxidante da pitanga. *Jornal de iniciação científica e tecnológica, UNIBAN*.
- [60] Sousa, C. M. de M., Silva, H. R., Vieira-Jr, G. M., Ayres, M. C. C., Costa, C. L. S., Araújo, D. S., Cavalcante, L. C. D., Barros, E. D. S., Araújo, P. B. de M., Brandão, M. S. e Chaves, M. H. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. *Quim. Nova*, V. 30, n. 2, p.351-355, 2007.
- [61] De Paoli, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 2º versão on-line revisada, 2008.
- [62] Canevarolo, S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber editora, 2007.
- [63] Koga, N. Ozawa's kinetic method for analyzing thermoanalytical curves, History and theoretical Fundamentals. *J Therm Anal Calorim*, V.113, p.1527-1541, 2013.
- [64] Medeiros, E. S., Moreno R. M., Ferreira, F. C., Alves N., Job A. E., Gonsalves, P. S. and Mattoso, L. H. C.. Thermogravimetric studies of the decomposition kinetic of four different hevea rubber clones using Ozawa's Approach. *Progress in rubber, Plastics and Recycling Technology*, V.19, n. 4, 2003.
- [65] Moreno, R. M. B., Medeiros, E. S., Ferreira, F.C., Alves, N., Gonçalves, P. S. and Mattoso, L. H. C. Thermogravimetric studies of decomposition kinetics of six different IAC Hevea rubber clones using Flynn-Wall-Ozawa approach. *Plastics, rubber and composites*, V.35, n. 1, 2006.
- [66] Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier, 1990.
- [67] Park, K.D., Khang, G.S., Lee, H.B. e Park, J.B. Characterization of compression-molded UHMWPE, PMMA and PMMA/MMA treated UHMWPE: density measurement, FTIR-ATR, and DSC. *Bio-Medical Materials and Engineering* V.11, P.311–323, 2011.
- [68] Jauffre's, D., Lame, O., Vigier G., Dore', F. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction. *Polymer* V. 48, p. 6374-6383, 2007.
- [69] Jauffre's, D., Lame, O., Vigier, G., Dore', F., Fridrici, V. Yield, Creep, and Wear Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Processed by High Velocity Compaction. *Journal of Applied Polymer Science*, V. 110, p. 2579–2585, 2008.
- [70] Alves, A. L. S., Nascimento, L. F. C., Suarez, J. C. M. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: Efeito da radiação gama, *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 14, n. 2, p.105-111, 2004.

- [71] Hemmati, K., Hesaraki, S., Nemati, A. Evaluation of ascorbic acid-loaded calcium phosphate bone cements: Physical properties and in vitro release behavior. *Ceramics International* , accepted 8 August 2013.
- [72] Yadav, R.A., Rani, P., Kumar, M., Singh, R., Singh, P., Singh N.P. Experimental IR and Raman spectra and quantum chemical studies of molecular structures, conformers and vibrational characteristics of l-ascorbic acid and its anion and cation. *Spectrochimica Acta Part A*, V. 84, p. 6– 21, 2011.
- [73] Canevarolo, S. V. *Ciências dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber editora, 3º edição, 2010.
- [74] Rocha, M., Mansur, A. and Mansur, H. Characterization and Accelerated Ageing of UHMWPE Used in Orthopedic Prosthesis by Peroxide. *Materials*, V.2, p. 562-576, 2009.
- [75] Ayinli, B., Tinçer, T. Radiation grafting of various water-soluble monomers on ultra-high molecular weight polyethylene powder. Part II: Thermal, FTIR and morphological characterization. *Radiation Physics and Chemistry* V. 62, p. 337–343, 2001.
- [76] Bracco, P., Brunella, V., Luda, M.P., Zanetti, M., Costa, L. Radiation-induced crosslinking of UHMWPE in the presence of co-agents: chemical and mechanical characterisation. *Polymer*, V.46, p. 10648–10657, 2005.
- [77] Jingyan, S., Yuwen L., Zhiyong, W., Cunxin, W. Investigation of thermal decomposition of ascorbic acid by TG-FTIR and thermal kinetics analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V. 77, p. 116– 119, 2013.

Anexos

Anexo 1

Galena ^{24/7/12}
¹⁴⁴⁹²³
^{SK}

Certificado de Análise
Nr.Ctl.: 034139.00G0015/3706

VIT.C REVESTIDA- (GRAU FARMACEUTICO)

C.A.S.: 50-81-7 D.C.B.: 00104 Seq. 11/12 Página: 1/1 **921**

Data de Fabricação: 15/5/2011	Lote de Fabricação: 1105631170	Produto encontra-se nos seguintes volumes
Data de Validade: 14/5/2013	País de Origem: CHINA	1
Lote Galena (CIQ): 1205011102	Nota Fiscal: 0144921	
Ordem Fracionamento (OF): 334237		

Dados do Requirente

Requisitante: GALENA QUIMICA E FARMACEUTICA LTDA.	CNPJ: 57.442.774/0001-90	Fone: 0800 7714 270
Endereço: RUA PEDRO STANCATO, 860 - CAMPO AMARAIS	Cidade: CAMPINAS/SP	CEP: 13.082-050

Fórmula Molecular: C₈H₈O₆
Peso Molecular: 176.12
Classe Terapêutica: Vitaminas

ARMAZENAMENTO: Armaz. Temp. Ambiente, em recipiente fechado protegido da luz e umidade.
Produto Fotossensível

Análises/Componentes	Especificações	Incerteza de Medição (U)	Resultados das análises
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS			
Descrição (0)	Pó cristalino branco ou amarelado.		Pó cristalino branco
Doseamento * (0)	97% a 99%	1,4 %	98,3%
Perda por dessecação (0)	Não mais que 0,5%	0,17 %	0,2%
Metais pesados (0)	Não mais que 20ppm		< 20 ppm
Cinzas sulfatadas (0)	Não mais que 0,1%	0,08 %	0,0%
Arsênio * (0)	Não mais que 3ppm		< 3 ppm

OBSERVAÇÕES

- Os resultados presentes neste Certificado de Análise, tem seus valores restritos a este lote.
- * - Análises em acordo com o certificado de análise do fabricante.
- As demais análises foram realizadas no Laboratório de Controle da Qualidade Galena.
Referências: (0) Conforme metodologia do fornecedor.
- A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão da medição multiplicada pelo fator de abrangência k.
Para o ensaio Água por Karl Fisher K= 2,52; pH K=2,37; Ponto de Fusão K=2,65; Perda por Dessecação K=2,10 para os demais testes do escopo K=2 que para uma distribuição normal corresponde a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%.
A incerteza padrão de medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.

Resultado: (X) Aprovado Dt.Início: 31/10/2011 Dt.Término: 31/10/2011


Lúcia Eli Scareli
Responsável Técnica
CRF-SP: 16148


Renata Timm
Gerente da Qualidade
CRF-SP: 38.000

Anexo 2

Tabela II 1: A triplicata da absorbância medida para UHMWPE/0,5% Vit.C, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	UHMWPE/0,5% Vit.C			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	1,0863943	1,0850935	1,0850935	1,0855271	7,51017230161924E-4
10	0,9308729	0,9255543	0,9220247	0,92615063333333	0,00445414087039616
15	0,8552589	0,8541641	0,8521099	0,8538443	0,00159867266192
30	0,6950397	0,6938429	0,692502	0,693794866666667	0,0012695316944974
45	0,576807	0,5750504	0,5739346	0,575264	0,00144806393505259
60	0,4277153	0,4256563	0,424181	0,425850866666666	0,00177516513691922

Tabela II 2: A triplicata da absorbância medida para UHMWPE/1% Vit.C, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	UHMWPE/1% Vit.C			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	0,8737545	0,8719997	0,8732023	0,8729855	8,9726386308597E-4
10	0,4926252	0,4821215	0,4711227	0,481956466666667	0,0107521999406323
15	0,4926252	0,2551451	0,251935	0,2567323	0,00575739226473233
30	0,072433472	0,072143555	0,072360992	0,072312673	1,50877470296262E-4
45	0,065424919	0,06558609	0,065203667	0,065404892	1,9199647986096E-4
60	0,062614441	0,062750816	0,063004494	0,062789917	1,97944441328865E-4

Tabela II 3: A triplicata da absorbância medida para UHMWPE/2% Vit.C, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	UHMWPE/2% Vit.C			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	0,7240753	0,7220907	0,7192593	0,721808433333333	0,00242037597354895
10	0,1107426	0,098984718	0,7192593	0,100129455666667	0,0100895981528262
15	0,067510605	0,067059517	0,067015648	0,0671952566666667	2,73979106488677E-4
30	0,056077957	0,056242943	0,056089401	0,056136767	9,21289776129069E-5
45	0,053701401	0,05373764	0,053735733	0,0537249246666667	2,03943946302233E-5
60	0,05146122	0,051656723	0,051703453	0,051607132	1,28505474719952E-4

Tabela II 4: A triplicata da absorbância medida para UHMWPE, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	UHMWPE			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	1,17595	1,17606	1,17567	1,17589	2,0108E-4
10	1,16873	1,16888	1,16958	1,16906	4,53689E-4
15	1,16748	1,16713	1,16795	1,16752	4,11461E-4
30	1,16596	1,16631	1,16733	1,16653	7,11782E-4
45	1,16556	1,16598	1,16609	1,16588	2,79702E-4
60	1,1671	1,16718	1,16782	1,16737	3,94631E-4

Tabela II 5: A triplicata da absorbância medida para Vit.C, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	Vitamina C			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	0,0827	0,08405	0,08333	0,08336	6,75499814951864E-4
10	0,07211	0,07412	0,07162	0,0726166666666667	0,00132477671074538
15	0,07703	0,07695	0,07791	0,0772966666666667	5,32666249478346E-4
30	0,07081	0,06968	0,06997	0,0701533333333333	5,86884429281718E-4
45	0,06726	0,06709	0,06704	0,06713	1,15325625946708E-4
60	0,06499	0,06504	0,06418	0,0647366666666667	4,82735262160674E-4

Tabela II 6: A triplicata da absorbância medida para o etanol, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	Etanol P.A. 96%			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	7,1144104E-4	0,0010519028	0,0012655258	0,0027761459	2,79451521560704E-4
10	0,0026054382	0,0029735565	0,0030565262	0,0027761459	2,40095619027427E-4
15	0,0015192032	0,0014076233	0,0014877319	0,0027761459	5,75295642860549E-5
30	9,3173981E-4	0,0013275146	0,0017127991	0,00132401783666667	3,90541385949278E-4
45	0,0010738373	0,0011177063	0,0013017654	0,00116443633333333	3,90541385949278E-4
60	0,0026493073	0,0026512146	0,0027761459	0,0026922226	7,26859660490936E-5

Tabela II 7: A triplicata da absorbância medida para o DPPH, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Tempo (min)	DPPH (20µg/mL)			Absorbância média	Desvio padrão
	Absorbância (519nm)				
1	1,1709394	1,1697502	1,1704493	1,17037963333333	5,97653112878475E-4
10	1,1586285	1,1597395	1,160162	1,15951	7,92091061684118E-4
15	1,1597462	1,1597395	1,1597395	1,15974173333333	3,86824680364968E-6
30	1,1615763	1,1614141	1,1611843	1,16139156666667	1,96969066945462E-4
45	1,1631289	1,1637707	1,1632385	1,16337936666667	3,43306529698015E-4
60	1,1644936	1,1645689	1,1632385	1,16466046666667	2,26954540235095E-4

Tabela II 8: A triplicata da absorbância medida para o DPPH com concentrações de 1, 5, 10, 15, 20µg/mL, bem como a absorbância média e o desvio padrão das medidas.

Concentração (µg/mL)	Absorbância (519nm)			Absorbância Média	Desvio Padrão
1	0,039829254	0,040021896	0,040187836	0,0400129953333333	1,79456621726065E-4
5	0,2693157	0,2694473	0,2693119	0,2693583	7,70996757451078E-5
10	0,5612116	0,5609903	0,560873	0,561024966666667	7,70996757451078E-5
15	0,8368006	0,8352585	0,83424	0,835433033333333	0,00128919141454377
20	1,1644869	1,164957	1,1647921	0,835433033333333	2,38513822101235E-4