



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Matheus Pinheiro Raposo

**Modificação química de polietileno de alto peso molecular através de
radiação gama para aplicação em biomateriais**

Nova Friburgo

2016

Matheus Pinheiro Raposo

**Modificação química de polietileno de alto peso molecular através de radiação gama
para aplicação em biomateriais**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não metálicos - Polímeros / aplicação.

Orientadora: Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Co – Orientadora: Prof. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira

Nova Friburgo

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

R219 Raposo, Matheus Pinheiro.
Modificação química de polietileno de alto peso molecular através de radiação gama para aplicação em biomateriais / Matheus Pinheiro Raposo. - 2016.
171 f.: il.

Orientadores: Marisa Cristina Guimarães Rocha e Ana Cristina Fontes Moreira.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Polietileno – Propriedades mecânicas – Teses. 2. Polímeros – Propriedades mecânicas – Teses. 3. Tribologia – Teses. 4. Radiação – Teses. 5. Resistência dos materiais – Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Moreira, Ana Cristina Fontes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.742.2

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

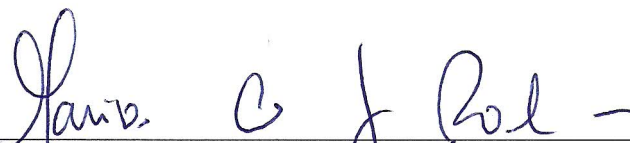
Matheus Pinheiro Raposo

Modificação química de polietileno de alto peso molecular através de radiação gama para aplicação em biomateriais

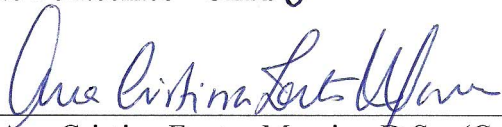
Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos, Linha de Pesquisa: Polímeros, Aplicações.

Aprovada em 11 de março de 2016.

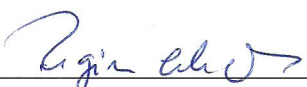
Banca examinadora:



Prof.^a Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc. (Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ



Prof.^a Ana Cristina Fontes Moreira, D.Sc. (Co-Orientadora)
Instituto Politécnico - UERJ



Prof.^a Regina Célia Reis Nunes, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas - UFRJ



Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva, D.Sc.
Universidade Federal Fluminense

Nova Friburgo

2016

DEDICATÓRIA

Aos meus familiares, à minha namorada, e a todos os amigos que possibilitaram que eu conseguisse chegar onde cheguei.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Edmar Merlim Pinheiro e ao meu pai Renato do Couto Raposo, pela dedicação e apoio durante toda minha formação.

À minha namorada Gabriela Oliveira Celestino, pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis.

Aos demais familiares, pelo apoio e incentivo à minha formação acadêmica, incluindo Wanderson Breder, pelo incentivo.

À CAPES, pelo apoio financeiro que permitiu a conclusão dessa pesquisa.

As minhas orientadoras, Prof. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha e Prof. Dra. Ana Cristina Fontes Moreira, pela ajuda e pelos conselhos dados durante a elaboração e a orientação deste trabalho.

Ao Laboratório de Polímeros (Tecpol) e aos seus colaboradores, em especial aos técnicos Jorge De Mattos Futigami, pela paciência e disponibilidade para auxiliar-me nos ensaios e Ana Cristina Nunes no auxílio para encontrar os fornecedores.

Ao Prof. Dr. Ivan Napoleão Bastos por permitir utilizar o Laboratório de Corrosão (LabCor). Ao amigo Mr. Danilo Pedro Silva pelo auxílio na realização dos ensaios tribológicos.

Ao Orlando Porto Velloso, Anderson Neves, Dayana Fernandes, Rômulo dos Santos, Tiago Neves por fornecer a liga de Co-Cr e por auxiliar na confecção do pino para o tribômetro.

A Braskem por fornecer o Polietileno de Alto Peso Molecular.

À Oficina Mecânica da UERJ, em especial ao técnico Umberto Franco, por realizar os corpos de prova para o ensaio no tribômetro.

Ao Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, por permitir realizar as irradiações do polímero no seu laboratório na COOPE na UFRJ.

Ao Renan Andrade pelo auxílio do estabelecimento das condições experimentais da difusão da vitamina E no polímero, além do auxílio nos ensaios.

Ao Emandro Vieira da Costa pelo auxílio na utilização do microscópio óptico e no manuseio do Origin para montagem dos gráficos.

A todos os colaboradores do Instituto Politécnico da UERJ, por estimularem e promoverem a troca de informações entre diferentes núcleos de pesquisa.

Se você encontrar um caminho sem
obstáculos, ele provavelmente
não leva a lugar nenhum.

Frank A. Clark

RESUMO

RAPOSO, Matheus Pinheiro. *Modificações químicas no polietileno de alto peso molecular para aplicações em biomateriais*. 2016. 174 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

O polietileno de alto peso molecular (PEAPM) é um polímero que apresenta características desejáveis como: boas propriedades mecânicas, baixo coeficiente de fricção e superfície auto lubrificante. Esse conjunto de propriedades lhe confere utilizações como próteses ortopédicas, entretanto, quando comparado aos metais suas propriedades ainda são inferiores tornando-se necessário elevar, principalmente, sua resistência à tração. Vários processos podem ser utilizados para esta finalidade, neste trabalho será avaliado a utilização de radiação gama para elevar a resistência à tração do polietileno. Além disso será avaliado o efeito de adição de ácido ascórbico (vitamina C) e de tocoferol (vitamina E) nas propriedades mecânicas e tribológicas deste polietileno. Para alcançar esse objetivo foi utilizado um planejamento de experimentos do tipo fatorial 2^3 , com as seguintes variáveis de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação. As variáveis de resposta analisadas foram obtidas pelas seguintes técnicas: ensaio de teor de gel, análise dinâmico-mecânica (DMA - densidade de reticulação), análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR - índice de oxidação e índice de reticulação), ensaio de tração (módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão de escoamento), análise tribológica (coeficiente de atrito, profundidade máxima). Os planejamentos demonstraram que o PEAPM com adição de 3% de vitamina E e dose de radiação de 100 kGy apresentou melhores propriedades tribológicas, químicas e mecânicas para utilização do polímero como biomaterial.

Palavras-chaves: Polietileno de alto peso molecular. Tribologia. Ácido ascórbico. A-Tocoferol. Radiação gama.

ABSTRACT

RAPOSO, Matheus Pinheiro. *Chemical modifications of the high molecular weight polyethylene for applications in biomaterials* 2016. 174 f. Dissertation (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

The high molecular weight polyethylene (PEAPM) is a polymer having desirable characteristics such as: good mechanical properties, low coefficient of friction and self-lubricating surface. This combination of properties confers use as orthopedic prostheses, however, when compared to metals their properties are still inferior making it necessary to increase mainly its tensile strength. The most processes can be used for this purpose, this study will be evaluated using gamma radiation to increase the tensile strength of polyethylene. Also reported is the effect of addition of ascorbic acid (vitamin C) and tocopherol (vitamin E) in mechanical and tribological properties of the polyethylene. To achieve this goal we used a planning of factorial experiments 2^3 , with the following input variables: concentration of vitamin E, vitamin C concentration and radiation dose. response variables analyzed were obtained by the following techniques: Gel content testing, dynamic mechanical analysis (DMA - crosslink density), analysis of infrared spectroscopy (FTIR - oxidation index and crosslinking index), tensile test (modulus, maximum stress, yield stress) analysis tribological (friction coefficient, maximum depth). Schedules demonstrated that PEAPM with addition of 3% vitamin E and radiation dose of 100 kGy showed better tribological, chemical and mechanical properties for use as a biomaterial polymer.

Keywords: Tribology. High molecular weight polyethylene. Tocoferol, arscobic acid.
Gamma radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mero do polietileno	23
Figura 2 - Comparação com as estruturas do PE	25
Figura 3 - Resistência ao desgaste por abrasão relativa do UTEC utilizando aço SAE1020 como referênci.....	26
Figura 4 - Prótese para substituição femoral	31
Figura 5 - Cadeia polimérica (a) linear, (b) reticulada	33
Figura 6 - Desenho dos principais componentes de um acelerador de elétrons.....	36
Figura 7 - Esquema de decaimento radioativo para o cobalto-60	38
Figura 8 - Estrutura do α -tocoferol	45
Figura 9 - Processo de neutralização do radical com a vitamina E.....	47
Figura 10 - Vitamina C (Ácido Ascórbico).....	48
Figura 11 - Interconversão das várias formas de vitamina C	49
Figura 12 - Oxidação do ácido ascórbico	50
Figura 13 - Esquema de superfícies: a) Superfície porosa b) Superfície lisa.....	51
Figura 14 - Solução analítica criada por Leonhard Euler para o atrito	52
Figura 15 - (a) Superfície de uma amostra a nível macroscópico, (b) Superfície da mesma amostra a nível microscópico	54
Figura 16 - Sistema de desgaste por vibração	55
Figura 17- Sistema de desgaste por deslizamento.....	55
Figura 18 - Sistema de desgaste por rolamento.....	56
Figura 19 - Sistema de desgaste por impacto	56
Figura 20 - Sistema de desgaste por cavitação.....	57
Figura 21 - Efeito da velocidade de contato no desgaste do PEUAPM.....	59
Figura 22 - Gráfico de normalização dos resíduos.....	68
Figura 23 - Gráfico de distribuição de resíduos	69
Figura 24 - Equipamento de irradiação Gama (a) local de depósito do material, (b) recipiente de proteção	74
Figura 25 - Difusão da vitamina E	75
Figura 26 - Prensa Carver.....	77

Figura 27 - Placas de PEAPM aditivadas com vitamina C a e moldadas em diferentes temperaturas	78
Figura 28 - Prensagem PEAPM com Vitamina C a 160° variando o tempo de 10 a 5 minutos	79
Figura 29 - PEAPM prensado a 160° C com 2% Vitamina C em tempos variáveis.....	79
Figura 30 - Tribômetro	80
Figura 31 - Ponteira com contracorpo de Co - Cr	81
Figura 32 - Amostra usada no ensaio de FTIR.....	82
Figura 33 - Espectroscopia de infravermelho das amostras de PEAPM puro e submetido a dose de radiação de 100 kGy	83
Figura 34 – (a) Prensa hidráulica e (b) cunho	85
Figura 35 - Gráfico de resíduos (variável de resposta: Teor de gel)	91
Figura 36 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: teor de gel)	92
Figura 37 - Superfície de resposta do teor de gel para a adição de vitamina E e dose de radiação	93
Figura 38 - Análise dinâmico - mecânica (DMA) do PEAPM aditivado com vitamina E e submetido à radiação gama	95
Figura 39 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: Densidade de reticulação média)	99
Figura 40 - Superfície de resposta da densidade de reticulação em função da adição de vitamina E e vitamina C em relação a dose de radiação gama.....	100
Figura 41 - Espectroscopia de infravermelho das amostras de PEAPM puro e submetido a dose de radiação de 100 kGy	102
Figura 42 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variáveis de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação)	108
Figura 43 - Superfície de resposta do FTIR (a) do índice de oxidação utilizando como fatores de entrada: vitamina E e radiação, (b) do índice de oxidação escolhendo como fatores de entrada: vitamina C e radiação, (c) do índice de reticulação utilizando como fatores de entrada: vitamina E e radiação, (d) do índice de reticulação escolhendo como fatores de entrada: vitamina C e radiação.....	110
Figura 44 - Gráfico de otimização para índice de oxidação e índice de reticulação	111

Figura 45 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variáveis de resposta: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima)	118
Figura 46 - Superfície de resposta (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento para fatores de entrada: concentração de vitamina E e dose de radiação.....	120
Figura 47 - Superfície de resposta da tensão máxima para fatores de entrada: concentração de vitamina C e dose de radiação	121
Figura 48 - Otimização das propriedades mecânicas para PEAPM com concentração de vitamina E, concentração de C e dose de radiação.....	122
Figura 49 - Ensaio Tribológico para PEAPM e sua curva média	123
Figura 50 - Medição do perfil da superfície da trilha do PEAPM	124
Figura 51 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação).....	130
Figura 52 - Superfície de resposta do coeficiente de atrito para variáveis de entrada: (a) vitamina E e radiação (b) vitamina C e radiação.....	131
Figura 53 - Superfície de resposta da profundidade máxima para variáveis de entrada: (a) vitamina E e radiação (b) vitamina C e radiação.....	132
Figura 54 - Gráfico de otimização para coeficiente de atrito e profundidade máxima	133
Figura 55 - Otimização das propriedades químicas, mecânicas e tribológicas	135
Figura 56 - Microscopia Óptica do PEAPM com 1% vitamina C e dose de 50 kGy	137
Figura 57 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM, (b) ilustração de um desgaste por fadiga...	138
Figura 58 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM com dose de 100 kGy, (b) ilustração de um desgaste por abrasão	139
Figura 59 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM aditivado com 3% de vitamina E, (b) ilustração de um desgaste por adesão	140
Figura 60 - Microscopia óptica do PEAPM aditivado com (a) 3% de vitamina E (b) 1,5% de vitamina E e 50 kGy (c) 3% vitamina E e 100 kGy	140
Figura 61 - (a) Microscopia óptica do PEAPM com adição de 2% de vitamina C, (b) ilustrações de desgaste por adesão e abrasão	141
Figura 62 - Microscopia óptica do PEAPM com (a) 2% de vitamina C (b) 1% de vitamina C e 50 kGy (c) 2% vitamina C e 100 kGy	142
Figura 63 - (a) Microscopia óptica do PEAPM com adição de 3% de vitamina E e 2 % de vitamina C, (b) ilustração de um desgaste por adesão	142

Figura 64 - Microscopia óptica do PEAPM com (a) 3% de vitamina E e 2% de vitamina C (b) 1,5% de vitamina E, 1% vitamina C e 50 kGy (c) 3% vitamina E, 2% vitamina C e 100 kGy	143
Figura 65 - (a) Modelo em aço 1020, (b) molde em silicone, (c) Modelo em cera	155
Figura 66 - (a) peça com canais de alimentação, (b) confecção do anel de cerâmica.....	156
Figura 67 - (a) Forno com o anel, (b) Derretimento da liga de Cr- Co na centrifuga	157
Figura 68 - (a) Anel com liga fundida, (b) Anel resfriado	157
Figura 69 - (a) Peça sem e com jato de areia respectivamente, (b) Pino com ponteira de Co-Cr de 4mm de diâmetro	158
Figura 70 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) densidade de reticulação média, (b) índice de oxidação e (c) índice de reticulação	159
Figura 71 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento, (c) tensão máxima e (d) deformação elástica	160
Figura 72 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima .	162
Figura 73 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina C e radiação para (a) teor de gel, (b) densidade de reticulação média, (c) índice de oxidação, (d) índice de reticulação.....	164
Figura 74 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina C e radiação para (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento, (c) tensão máxima, (d) deformação elástica.....	165
Figura 75 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima .	165
Figura 76 - Curva do ensaio DMA do PEAPM (a) para amostras 1,2,3,4,5, (b) para amostras 6,7,8,9,10,11	166
Figura 77 - Espectro de absorvância (a) do PEAPM, (b) da vitamina E, (c) do PEAPM e PEAPM + 100 kGy, (d) PEAPM + 2% vit. C, PEAPM + 1% vit. C + 50 kGy, PEAPM + 2% vit. C + 100 kGy, (e) PEAPM + 1,5% vit. E + 50 kGy, PEAPM + 3% vit. E + 100 kGy	167
Figura 78 - Coeficiente de atrito (a) das amostras 1,2,3,4,5 (b) das amostras 6,7,8,9,10,11 .	169

Figura 79 - Rugosidade (a) das amostras 1,5,6,10 (b) das amostras 1,2,3,4,7,8,9,11 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre UTEC 3040 e Idealis 500.....	20
Tabela 2 - Tipos de biomateriais	29
Tabela 3 - Áreas de aplicação de biomateriais poliméricos	30
Tabela 4 - Efeitos da irradiação gama nas propriedades dos polímeros	38
Tabela 5 - Propriedades do PEUAPM não reticulado e reticulado	41
Tabela 6 - Fatores do planejamento experimental 2x2	64
Tabela 7 - Tabela ANOVA dos fatores A e B.....	67
Tabela 8 - Propriedades do Polietileno de Alto Peso Molecular.....	72
Tabela 9 - Propriedades da Liga de Co-Cr.....	73
Tabela 10 - Proporção do PEAPM utilizado nos ensaios.....	76
Tabela 11 - Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da influência da adição da vitamina E, vitamina C e radiação gama nas formações ligações cruzadas, propriedades mecânicas e tribológicas do PEAPM.....	87
Tabela 12 - Valores do teor de gel obtidos através do planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: dose de radiação gama, concentração de vitamina E e concentração de vitamina C	88
Tabela 13 - Tabela ANOVA (variável de resposta: teor de gel).....	89
Tabela 14 - Efeito principal e interação entre os fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação utilizando como variável de resposta, o teor de gel.....	90
Tabela 15 - Valores da densidade de formação de ligações cruzadas obtidos com base no planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação.....	96
Tabela 16 - Tabela ANOVA (variável de resposta: densidade de ligações cruzadas).....	97
Tabela 17 - Efeito principal e efeito de interação da densidade de reticulação média para concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação.....	98
Tabela 18 - Valores dos índices de oxidação e reticulação do FTIR obtidos com base no planejamento fatorial utilizando a concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação, como fatores de entrada.....	103

Tabela 19 - Tabela ANOVA (variável de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação)	104
Tabela 20 - Efeito principal e interação entre as variáveis de entrada: índice de oxidação e índice de reticulação, utilizando como variáveis de resposta: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação gama	106
Tabela 21 - Valores do módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima, obtidos com base no planejamento fatorial utilizando variáveis de entrada: dose de radiação, concentração de vitamina E e concentração de vitamina C	113
Tabela 22 - Tabela ANOVA (variável de resposta: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão máxima da concentração de vitamina E, concentração de vitamina E e dose de radiação).....	114
Tabela 23 - Efeito principal e de interação entre a concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação, nas variáveis de resposta: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima	117
Tabela 24 - Valores do coeficiente de atrito e de profundidade máxima obtidos com base no planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação.....	125
Tabela 25 - Tabela ANOVA (variável de resposta: (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima).....	126
Tabela 26 - Efeito principal e de interação entre as variáveis de entrada: coeficiente de atrito e da profundidade máxima, utilizando como variáveis de resposta: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação gama.....	128

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1) – Força de atrito	52
Equação (2) – Relação entre coeficiente de atrito estático e dinâmico	53
Equação (3) – Lei de atrito de Coulomb	53
Equação (4) – Concentração de vitamina C no PEAPM.....	64
Equação (5) – Efeito principal do fator A	64
Equação (6) – Efeito principal do fator B	65
Equação (7) – Efeito de interação dos fatores.....	65
Equação (8) – Expressão para variável de resposta no planejamento estatístico.....	65
Equação (9) – Expressão para variável de resposta no planejamento estatístico.....	65
Equação (10) – Modelo linear de segunda ordem polinomial	66
Equação (11) – Coeficiente de regressão	66
Equação (12) – Relação da soma quadrática (SS).....	66
Equação (13) – Relação da média quadrática (MS).....	67
Equação (14) – Relação do valor F	76
Equação (15) – Relação entre força obtida e força aplicada no Tribômetro.....	81
Equação (16) – Índice de oxidação	83
Equação (17) – Índice de reticulação	84
Equação (18) – Teor de gel	84
Equação (19) – Densidade de ligações cruzadas.....	84
Equação (20) – Tamanho médio da cadeia entre pontos de entrecruzamento	85
Equação (21) – Equação não escalonada para o teor de gel.....	92
Equação (22) – Equação não escalonada para densidade de reticulação	100
Equação (23) – Equação não escalonada para o índice de oxidação.....	109
Equação (24) – Equação não escalonada para o índice de reticulação	109
Equação (25) – Equação não escalonada para módulo de elasticidade.....	119
Equação (26) – Equação não escalonada para tensão de escoamento.....	119
Equação (27) – Equação não escalonada para tensão máxima	119
Equação (28) – Equação não escalonada para coeficiente de atrito.....	131
Equação (29) – Equação não escalonada para profundidade máxima	131

LISTA DE SIGLAS

ASTM	Norma Americana de testes e materiais	- American Standards for Testing and Materials
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós- Graduação e Pesquisa de Engenharia	
DMA	Análise dinâmico mecânica	- Dynamic mechanical analysis
DSC	Calorimetria diferencial de varredura	- Differential scanning calorimetry
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	- Fourier transform infrared spectroscopy
Idealis	Nome comercial do PEAPM produzido pela Braskem	
IPRJ	Instituto Politécnico do Rio de Janeiro	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	Scanning eletron microscope
MIF	Índice de fluidez	- Melt flow index
MM	Massa molar	Molar mass
MO	Microscopia Ótica	Optical microscope
PE	Polietileno	- Polyethylene
PEAD	Polietileno de alto densidade	- High density polyethylene
PEAPM	Polietileno de alto peso molecular	- High molecular weight polyethylene
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade	- Linear low density polyethylene
PELMD	Polietileno linear de média densidade	- Linear médium density polyethylene
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular	- Ultra High Molecular Weight Polyethylene
Tg	Temperatura de Transição vítrea	Glass transition temperature
Tm	Temperatura de fusão	Melting temperature
UTEC	Nome comercial do PEUAPM produzido pela Braskem	

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
1.1 Tipos de polietileno	22
1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)	24
1.3 Biomateriais	27
1.3.1 <u>Biomateriais Poliméricos</u>	30
1.3.2 <u>Próteses ortopédicas</u>	30
1.4 Reticulação de polietileno (PE)	32
1.4.1 <u>Reticulação de polietileno promovida por peróxidos</u>	34
1.4.2 <u>Reticulação de polietileno promovido por feixe de elétrons</u>	35
1.4.3 <u>Reticulação de polietileno promovido por irradiação gama</u>	37
1.4.4 <u>Irradiação do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)</u>	40
1.4.5 <u>Tocoferol (Vitamina E)</u>	44
1.4.6 <u>Ácido Ascórbico (Vitamina C)</u>	47
1.5 Tribologia	50
1.5.1 <u>Atrito</u>	51
1.5.2 <u>Desgaste</u>	54
1.5.3 <u>Análise do Desgaste</u>	57
1.5.4 <u>Desgaste do PEAPM com contracorpo</u>	57
2. OBJETIVO	70
3. METODOLOGIA	71
3.1 Materiais	71
3.1.1 <u>Polietileno de alto peso molecular (PEAPM)</u>	71
3.1.2 <u>Tocoferol (Vitamina E)</u>	72

3.1.3	<u>Ácido Ascórbico (Vitamina C)</u>	72
3.1.4	<u>Liga de cobalto-cromo (Co-Cr)</u>	73
3.2	Irradiação do Polietileno de alto peso molecular (PEAPM)	73
3.3	Preparação das misturas	74
3.4	Preparação dos corpos de prova para submissão à irradiação gama e ensaios mecânicos	77
3.5	Ensaio Tribológico e Equipamentos	80
3.5.1	<u>Ensaio Tribológico</u>	80
3.5.2	<u>Determinações do índice de oxidação e de reticulação das amostras através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	81
3.5.3	<u>Teor de Gel</u>	84
3.5.4	<u>Análise Dinâmico-Mecânica</u>	84
3.5.5	<u>Ensaio de Tração</u>	85
3.5.6	<u>Determinação do perfil do contracorpo</u>	86
3.5	Análise Estatística	86
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
4.1	Planejamento Experimental	87
4.2	Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM tendo como variável de resposta o teor de gel	88
4.3	Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM, utilizando como variável de resposta a densidade de ligações cruzadas	94
4.4	Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM, utilizando como variável de resposta o índice de reticulação e índice de oxidação	101
4.5	Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da radiação nas propriedades mecânicas das amostras de PEAPM	112
	CONCLUSÃO	144

PESPECTIVAS FUTURAS	145
REFERÊNCIAS	154
APÊNDICE A – Confecção da ponteira de Cobalto - Cromo.....	155
APÊNDICE B - Gráfico de resíduos dos planejamentos estatísticos.....	159
APÊNDICE C - Teste de Ryan-Joiner dos planejamentos estatísticos	163
APÊNDICE D - Ensaio de DMA e FTIR.....	166
APÊNDICE E - Ensaio tribológicos - Coeficiente de atrito e rugosidade	169

INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos, o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) vem se tornando um material amplamente utilizado na ortopedia como biomaterial. Por apresentar biocompatibilidade, além de resistência química e elevada resistência à abrasão, sua aplicação tem se voltado para a artroplastia, como componentes acetabulares de joelho e quadril (SOUZA, 2013).

As excelentes propriedades atribuídas ao PEUAPM estão relacionadas ao seu peso molecular elevado apresentando vantagens quanto a sua processabilidade. A viscosidade elevada, permite que o PEUAPM (UTEC) apresente um índice de fluidez que se aproxima do zero, tornando inviável seu processamento via injeção, extrusão convencional e sopro.

Recentemente a Braskem¹, vem buscando materiais a base do polietileno de alta densidade (PEAD) afim de apresentar ao mercado uma segunda alternativa aos produtos UTEC (nome comercial do PEUAPM), variações do PEUAPM, que apresentem propriedades mecânicas semelhantes ao UTEC porém com melhor processabilidade. Dentre esses conceitos, um tipo de polietileno, o polietileno de alto peso molecular (PEAPM) reconhecido pela denominação de Idealis 500 foi desenvolvido, sendo o primeiro polímero de alto peso molecular a ser comercializado na forma de pó.

O PEAPM Idealis 500 apresenta um peso molecular mais baixa que a do PEUAPM (Tabela 1). Em consequência sua viscosidade é menor, o que torna esse polímero mais facilmente processável. Sendo assim, se torna bastante interessante estudar o comportamento desse material sob irradiação gama de forma a deslumbrar possibilidades de aplicação desse polímero como biomaterial, além de aplicações envolvendo superfícies deslizantes como rolamentos, eixos, colunas de direção que requerem alta resistência à abrasão.

¹ Indústria Petroquímica Brasileira responsável por produzir resinas termoplásticas.

Tabela 1 - Comparação entre UTEC 3040 e Idealis 500

Propriedades	PEUAPM (UTEC 3040)	PEAPM (Idealis 500)
Viscosidade (dl/g)	14	4,7
Peso molecular (g/mol)	3×10^6	$5,5 \times 10^5$
Densidade (g/cm ³)	0,925	0,951
Tensão na ruptura (MPa)	>30	>20
Índice de Abrasão (ISO 15527)	100	80
Temperatura de fusão (°C)	133	136

Fonte: Adaptado de BRASKEM, 2014.

Embora o PEUAPM apresente resistência ao desgaste superior à apresentada pela maioria dos polímeros e comparável a apresentada por algumas ligas metálicas, há necessidade de adoção de alguns procedimentos para se obter valores mais altos dessa propriedade. Sendo assim, ligações cruzadas são introduzidas no polímero com esse objetivo. Os processos mais utilizados envolvem a irradiação com radiação gama, irradiação com feixe de elétrons ou adição de peróxidos. Dentre os processos utilizados, a irradiação gama é a mais utilizada devido a maior penetração na amostra, além de ser mais efetiva que a irradiação por feixe de elétrons (PARTH; AUST; LEDERER, 2002).

A nova demanda do PEUAPM reticulado que corresponde a uma classe recente de polietileno tem como intuito a diminuição do desgaste através da diminuição da oxidação degradativa e aumento da reticulação (AAOS, 2002). Essas aplicações em geral requerem alta resistência à abrasão. Avaliar a possibilidade de obter melhores propriedades de desgaste através de introdução de ligações cruzadas é um dos objetivos desse trabalho.

Uma vez que o processo de irradiação do PEUAPM envolve a criação de radicais livres, há probabilidade de degradação do material via reações de oxidação, podendo haver geração de resíduos que causem deterioração as propriedades mecânicas. Os antioxidantes como vitamina E têm sido utilizados nos processos de fabricação das próteses ortopédicas, afim de evitar as reações de degradação oxidativa.

A vitamina C é um dos antioxidantes que pode ser utilizado na composição de biomateriais, por ser um produto natural, reconhecido e aprovado no mundo todo pelo combate ao envelhecimento e oxidação. Há estudos na literatura (ROCHA, 2009; SOUZA, 2013) que demonstram que há redução da degradação oxidativa do PEUAPM quando a vitamina C é

usada. Outros apontam que a vitamina C em conjunto com a vitamina E, pode promover a obtenção de propriedades superiores.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físicas, mecânicas e tribológicas do PEAPM aditivado com vitamina C e E e submetido a irradiação com radiação gama.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Tipos de polietileno

Os polímeros² são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas, que em geral apresentam cadeias estruturadas constituídas basicamente de carbono e hidrogênio. Os polímeros podem, entretanto, apresentar diferentes elementos em suas cadeias como cloro, flúor, enxofre, entre outros. Os polímeros apresentam comportamentos diferentes em função de: tamanho de suas cadeias poliméricas, natureza química, existência de cadeias adjacentes e composição.

Fernando Darci (DARCI; BOING; BARROS, 2011) acredita que o surgimento dos polímeros está relacionado ao desenvolvimento social, crítico, científico e cultural da humanidade. Registros mostram que os povos chineses já usavam um verniz extraído da seiva da árvore “*Rhus verniciflua*³” há mais de 3.000 anos. Ao longo do tempo o homem vem utilizando polímeros naturais e desenvolvendo tecnologias melhores afim de satisfazer suas necessidades.

Os polímeros tiveram impacto no mercado e começaram a ser utilizados, em grande escala durante a Segunda Guerra Mundial (1939). Neste período houve a necessidade de criação de um material que pudesse ser utilizado como isolante elétrico. Esse material seria utilizado em radares militares permitindo assim notar a presença do inimigo. Hoje em dia esses isolantes são feitos de polietileno (PE).

Além da necessidade de isolantes elétricos, a guerra demandava uma produção de materiais baratos e produzidos em larga escala. Devido ao fato dos polímeros serem facilmente processados e apresentarem custo reduzido, sua utilização tornou-se fundamental para o desenvolvimento da economia e crescimento do mercado e é fundamental até os dias presentes.

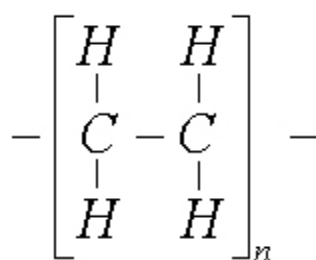
A utilização do PE nos tempos atuais, vem crescendo devido a possibilidade de materiais a base de PE poderem substituir peças cerâmicas e metálicas. É um termoplástico abundante e com elevado custo-benefício, pois apresenta as seguintes propriedades: alta

² Polímero vem do grego *poli* que significa muitos e *mero* que significa partes.

³ Árvore originária da Ásia Oriental, cultivada no Japão desde o século 6 DC, onde é extraído óleo

resistência química e elétrica, fácil processamento e resistência à umidade. O PE apresenta em sua estrutura regiões cristalinas e amorfas, ou seja, regiões ordenadas e desordenadas respectivamente (ISLABÃO, 2005). Os PEs são considerados termoplásticos lineares em sua maioria, ou seja, apresentam cadeias lineares cuja estrutura é composta por dois átomos de carbono ligados por ligação covalente e conectados a quatro átomos de hidrogênio por ligações covalentes simples (meros). Os PEs são classificados como poliolefinas⁴, podendo ser fundidos e moldados novamente (Figura 1).

Figura 1- Mero do polietileno



Fonte: O autor, 2015.

Através do sistema catalítico empregado e das condições reacionais, é possível obter cinco diferentes tipos de polietilenos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; SOUZA, 2013):

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), constituído de ramificações longas o que lhe garante baixa cristalinidade (50%), devido ao baixo empacotamento das cadeias que não possibilita a maximização das forças intermoleculares quando comparado ao PE convencional. Apresenta densidade entre 0,912-0,925 g/cm³ além de temperatura de fusão entre 102-112°C. Sua maior aplicação está no recobrimento de fios e cabos.
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), constituído de baixo teor de ramificações, o que lhe garante alta cristalinidade (70%) quando comparado ao PE. Apresenta peso molecular de aproximadamente 5x10⁶g/mol, além de temperatura de fusão aproximada a 132°C. Sua aplicação está voltada para fabricação de brinquedos, baldes, entre outros.

⁴ São polímeros que tem como monômeros em sua cadeia principal uma ligação ente carbonos simples.

- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), constituído de uma estrutura entre PEBD e PEAD. Apresenta temperatura de fusão entre 120-130°C além de densidade entre 0,92-0,94 g/cm³. Sua aplicação está voltada para fabricação de lonas, absorventes e fraldas descartáveis.
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE), apresenta densidade de 0,865 g/cm³ aproximadamente, além de propriedades mecânicas melhores que as do PELBD.
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE), apresenta densidade entre 0,93-0,94 g/cm³ além de elevadas propriedades mecânicas como boa resistência à abrasão e ao desgaste, elasticidade, dureza. Sua aplicação está voltada para áreas que requeiram alta resistência ao desgaste como implantes ortopédicos.

1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

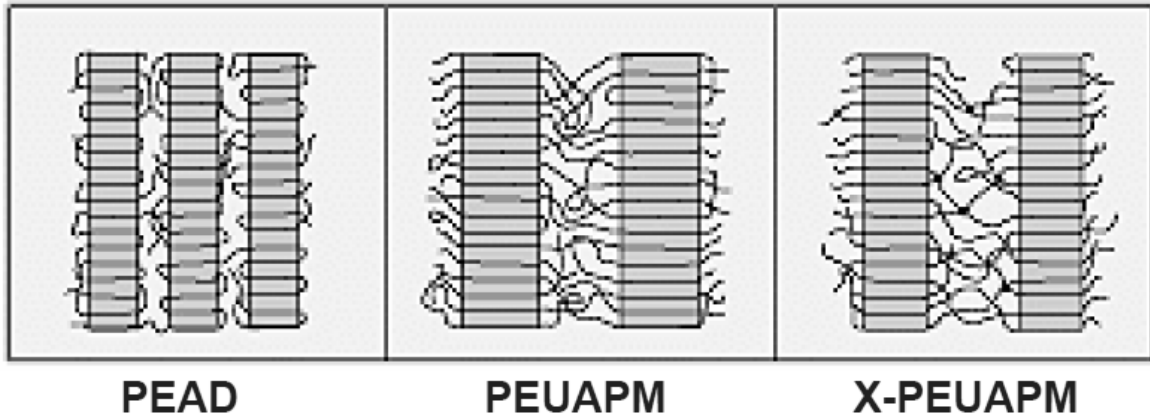
O PEUAPM é produzido através de um processo de polimerização utilizando sistema catalítico Ziegler-Natta. O elevado peso molecular deste polietileno lhe confere propriedades mecânicas diferenciadas em relação às dos demais tipos de polietileno. Apesar do aumento das propriedades mecânicas, sua viscosidade também é aumentada, tornando-se um problema, visto que, torna-se difícil processá-lo em extrusora convencional.

As características físico-químicas do PEUAPM fazem dele um material com ampla faixa de aplicações, incluindo aplicações a temperaturas subambientais, uma vez que a temperatura de transição vítrea, T_g , varia em torno de -100°C e -120°C . O PEUAPM apresenta propriedades químicas semelhantes as apresentadas pelo PEAD como grande resistência a produtos químicos (como ácidos, álcalis, detergentes e oxidantes), permitindo assim que possa ser utilizado em ambientes corrosivos (FERNANDA M. B. COUTINHO, 2003).

As propriedades mecânicas do PEUAPM estão relacionadas a maior quantidade de moléculas de ligação interlamelares (Figura 2), lhe garantindo alto peso molecular e cristalinidade reduzida (45%) quando comparado ao PEAD (70%). Através da Figura 2, é

possível observar que o PEUAPM reticulado (X-PEUAPM) apresenta maior quantidade de ligações interlamelares, permitindo melhora nas propriedades mecânicas. (CALUMBY, 2008)

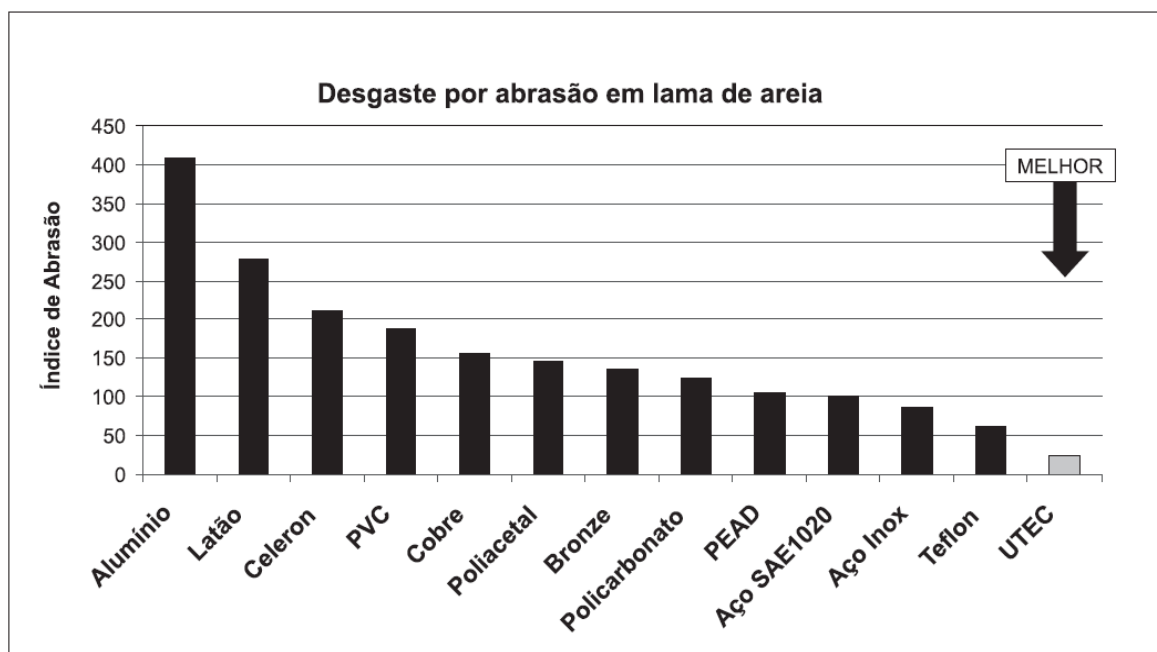
Figura 2 - Comparação com as estruturas do PE



Fonte: CALUMBY, 2008.

O PEUAPM, em especial o UTEC, apresenta uma resistência ao impacto semelhante a do aço, não quebrando quando ensaiado de acordo com a norma ASTM D 256. Outra importante propriedade do PEUAPM é a sua elevada resistência a abrasão, sendo menos abrasivo que os demais materiais, mesmo quando comparado ao aço inoxidável (Figura 3). Assim o PEUAPM se torna muito útil no revestimento de metais, devido a elevada resistência ao desgaste e menor peso. A auto lubrificação do PEUAPM, possibilita sua utilização em peças que necessitam movimentação, dispensando o uso de graxas.

Figura 3 - Resistência ao desgaste por abrasão relativa do UTEC utilizando aço SAE1020 como referência



Fonte: CALUMBY, 2008.

Devido as suas elevadas propriedades mecânicas, o PEUAPM (UTEC) é considerado plástico de engenharia, sendo portanto mais caro que os demais polímeros industriais. Em consequência, sua aplicação ainda é restrita. Dentre suas vantagens, a que mais se destaca é o fato de ser o único polímero de engenharia que consegue ficar mais duro quando é golpeado (ROSÁRIO, 2006).

Segundo Wang *et al.* (1998), as moléculas de PEAUPM são semicristalinas, apresentando regiões amorfas (desordenadas) e cristalinas (ordenadas). Na região amorfa, as cadeias adjacentes são conectadas através de ligações secundárias, embora não ocorra conformação regular da cadeia molecular. Na região cristalina, as cadeias apresentam orientação com a cadeia central, devido a sua direção perpendicular a conformação da cadeia da interface. A forma lamelar ocorre devido a área dobrada da interface da cadeia ser maior que o seu comprimento dobrado. As moléculas de ligação possibilitam a conexão entre regiões amorfas e cristalinas. Tais estruturas embora limitem sua forma de processamento, conferem boas propriedades mecânicas (ROCHA, 2009).

Diferente da maioria dos autores, Barron e Birkinshaw (2008; 2009) acreditam que o PEUAPM apresente três fases: amorfa, cristalina e intermediária. A fase intermediária corresponde a uma fase interfacial, no qual a cisão facilita a criação de cristais.

Turell e Bellare (2004) observaram que a morfologia do PEUPM é fortemente influenciada pelas condições de cristalização, entretanto as propriedades mecânicas não são afetadas.

O tipo de microestrutura e a sua orientação afetam as propriedades do PEUAPM, assim como seu processamento. Segundo a literatura (PRUITT; BAILEY, 1998; GENCUR; RIMMAC; KURTZ, 2003), foi observado que o PEUAPM moldado por compressão apresenta maior resistência à propagação de trincas se comparado ao PEUAPM extrusado. A radiação e o envelhecimento oxidativo também interferem prejudicialmente nas propriedades mecânicas.

Uma aplicação na qual o PEUAPM vem se destacando e por isso vem sendo objeto de estudos, é a utilização em próteses ortopédicas. O PEUAPM apresenta vantagens significativas como: boas propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, biocompatibilidade, além de excelente resistência à abrasão. As grandes desvantagens do polietileno é a baixa resistência mecânica quando comparado aos metais, o que pode levar a deformação permanente da peça ao longo do tempo (PARK, 1979).

O PEAPM foi produzido e catalogado no mercado pela Braskem recentemente, logo não há quase estudos sobre esse material. Torna-se portanto difícil obter informações sobre seu comportamento físico-mecânico. O atual trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físicas do material e o seu comportamento quando aditivado com vitaminas e submetido à irradiação. Embora o PEAPM apresente propriedades bem distintas dos apresentados pelo PEUAPM, devido ao fato de praticamente não haver estudo publicado realizado com esse tipo de polietileno, o comportamento físico-mecânico desse material decorrente da irradiação com radiação gama será avaliado tendo como referência o comportamento do PEUAPM.

1.3 Biomateriais

O termo biomateriais se refere à uma classe de materiais que inclui toda substância ou componente utilizado no corpo humano como implante, para substituir partes danificadas ou

doentes do corpo. Assim um biomaterial deve apresentar compatibilidade com o corpo humano, além de não produzir substâncias tóxicas (RATNER, 1996).

Segundo Souza (2013), as primeiras constatações da utilização de implantes biomédicos ocorreram por volta de dois mil anos antes de Cristo. Embora sua utilização seja antiga, os implantes apresentavam problemas relacionados à infecção. O estudo de biomateriais há de se desenvolver e solucionar tais problemas, relacionando a engenharia química, medicina e ciência dos materiais, permitindo o desenvolvimento de melhores próteses.

Segundo o seu comportamento biológico, os biomateriais são classificados em quatro classes (FERREIRA, 2007; RATNER, 1996):

- Bioinerte: material aceito pelo organismo, que apresenta uma mínima formação de envoltório fibroso. Assim, não libera quase nenhum componente. Alguns exemplos são a alumina, titânio e ligas, zircônia e ligas de carbono.
- Biotolerante: material aceito pelo organismo, que diferente do bioinerte e que apresenta uma camada mais espessa de envoltório fibroso. Tal camada origina-se da liberação do próprio material devido a corrosão. A maioria dos polímeros sintéticos, assim como os metais são exemplos de biotolerantes.
- Bioativo: material que apresenta ligações químicas com o tecido ósseo (osteointegração). Devido a sua compatibilidade, o material é recoberto por células ósseas. Os biovidros, hidroxiapatita, compostos à base de fosfato de cálcio são alguns exemplos.
- Bioabsorvível: material que se degrada, fagocita ou solubiliza após certo tempo de contato com os tecidos. Sua utilização se torna importante em aplicações clínicas, onde não é necessária uma nova cirurgia para retirada do material. Alguns exemplos são o poli (ácido láctico) e fosfato tricálcico.

Os biomateriais podem ser cerâmicas, metais, polímeros ou compósitos. A utilização de cada material está relacionada a suas propriedades mecânicas (RATNER, 1996). A Tabela 2 mostra as vantagens e desvantagens de cada material empregado como biomaterial.

Tabela 2 - Tipos de biomateriais

Materiais	Materiais	Vantagens	Desvantagens	Exemplos
Polímeros	Poliétileno	Elasticidade Fácil fabricação Baixa densidade Resiliência	Baixa resistência mecânica; Pode ser degradável; Deformação com o tempo	Suturas, artérias, veias; maxilofacial ⁵ ; cimento, tendão artificial; oftalmologia
	Poli(tetrafluor-etileno)			
	Poliéster			
	Poliuretano			
	Poli (metacrilato de metila)			
Metais e ligas	Silicone	Resistência mecânica, resistência ao desgaste, tenacidade	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade	Fixação ortopédica (pinos, parafusos, placas, fios, hastes); implantes dentários
	Aço inoxidável			
	Ligas de titânio			
	Ligas de cromo- cobalto			
Cerâmica e Vidros	Alumina	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, resistência a compressão	Fragilidade, baixa tenacidade, baixa resistência mecânica à tração	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, traqueais artificiais
	Zircônia			
	Carbono			
	Fosfatos de cálcio			
	Porcelana			
	Vidros bioativos			
Compósitos	Fibras de carbono-polímeros	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, alta resistência mecânica, feito sob medida	Difícil fabricação	Válvula cardíaca, implantes de articulações, cimento ósseo, resinas dentárias
	Carbono-carbono			
	Fosfato de cálcio-colágeno			

Fonte: Adaptado de PARK, 1979.

⁵ Nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dentes

1.3.1 Biomateriais Poliméricos

Os polímeros tornam-se materiais muito utilizados em próteses, devido as suas propriedades como: baixa densidade, facilidade de fabricação, alta produtividade, baixo consumo energético, resistência à corrosão.

Os polímeros apresentam um vasto campo de aplicações, como apresentado na Tabela 3, onde é possível notar que cada polímero apresenta uma utilização diferente.

Tabela 3 - Áreas de aplicação de biomateriais poliméricos

Área	Polímero	Aplicação
Encapsulamento	Hidrogel	Encapsulamento de células, proteínas, enzimas, organismos bioartificiais
Liberação de drogas	Hidrogel	Facilitação de absorção de drogas
	Membranas poliméricas	
Odontológica	Poli (metacrilato de metila)	Enchimento de materiais, adesão e integração de tecidos
	Poliamida	
Oftalmológica	Celulose	Lágrimas artificiais
Ortopédica	Poli (metacrilato de metila)	Cimento ósseo, Substituição de cartilagens e ossos
	Poli (ácido láctico)	
	Poli (ácido glicólico)	
	Poli (tetrafluor de etileno)	

Fonte: Adaptado de ANGELOVA; HUNKELER; 1999.

1.3.2 Próteses ortopédicas

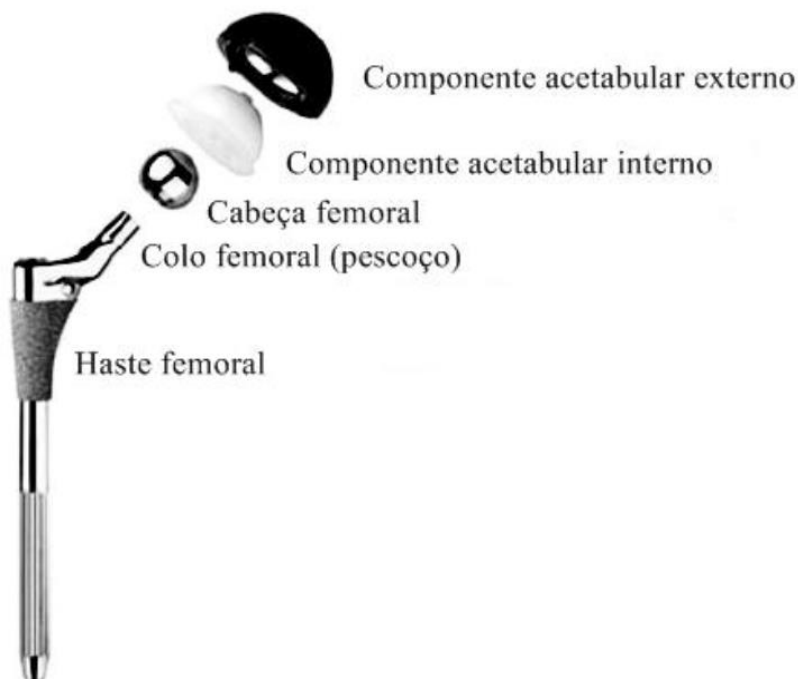
Os problemas ósseos são responsáveis por metade das doenças crônicas ocasionadas em pessoas com idades acima de 50 anos. As principais consequências são: dor lombar, escoliose, osteoporose, fratura óssea e problema musculoesquelético. Os biomateriais têm como objetivo: minimizar ou solucionar os problemas, reparando tecidos e executando funções biológicas.

Os materiais utilizados nas próteses são selecionados de acordo com seu desempenho mecânico, químico e industrial. Por serem utilizados em ambiente corrosivo, entretanto, a variedade de materiais não é extensa (NAVARRO *et al.*, 2008).

Segundo Rimnac e Kuertz (2005), o PEAUPM de massa molar (g/mol) entre 2 e 6 milhões, é utilizado em aplicações ortopédicas e possui grau de polimerização entre 71.000 e 214.000. O PEAUPM apresenta cristalinidade de 58 % a 75 % dependendo da resina e é fabricado por consolidação a elevada temperatura e pressão, acima da temperatura de fusão (135°C).

O PEUAPM e o politetrafluoretileno (PTFE) são estudados visando aplicações em ortopedia, devido as suas propriedades mecânicas (FERREIRA, 2007). Um exemplo é a prótese unida a um acetábulo para substituição femoral. Como apresentado na Figura 4, a prótese era no passado constituída de aço e hoje é substituída por material com maior biocompatibilidade como cobalto e cromo-titânio.

Figura 4 - Prótese para substituição femoral



Fonte: Adaptado de SOUZA, 2011.

O componente acetabular apresenta uma parte externa e uma parte interna. A parte interna é responsável pelo contato com a prótese, enquanto a parte externa é fixada na parte

óssea. O revestimento do componente acetabular era fabricado com PTFE, sendo substituído pelo PEUAPM devido a sua maior resistência ao desgaste.

O componente acetabular fica em contato com a cabeça femoral, onde se possibilita a geração de movimento. As cabeças podem ser constituídas de cromo-cobalto, cerâmica ou liga de aço, onde cada material é indicado para determinado componente acetabular (SOUZA, 2011).

Costa *et al.* (2002) observaram que a fundição inapropriada dos corpos acetábulo proporcionam a criação de zonas de material mal consolidado, acarretando num aumento da degradação via oxidação.

Para se utilizar o PEUAPM em implantes ortopédicos, é necessário que apresente boas propriedades de limite de escoamento, fratura e fadiga afim de ser obter o seu sucesso ao longo prazo (ROCHA, 2009). Analisar as propriedades mecânicas e sua microestrutura, possibilitam um melhor desenho do polímero para utilização em meios que exijam alta resistência à fadiga.

A oxidação de componentes das próteses pode vir a reduzir suas propriedades. Tais alterações, são melhoradas com processos de reticulação (ORAL *et al.*, 2006; RIMNAC; KURTZ, 2005).

Segundo Pruitt (2005), propriedades mecânicas desempenham um papel fundamental no PEUAPM, afim de determinar o sucesso do componente das próteses a longo prazo.

A produção de fragmentos ocasionados pelo desgaste do PEUAPM e pela degradação oxidativa, proporciona além da quebra de cadeias e diminuição da resistência à fadiga, acúmulo na área próxima ao implante, podendo provocar a soltura do implante (LEE; SANTERRE; BOYNTON, 2000) Esse problema pode também acarretar na osteólise⁶. Logo se torna fundamental avaliar e melhorar a resistência ao desgaste do PEUAPM (FERREIRA, 2007).

1.4 Reticulação de polietileno (PE)

A reticulação polimérica consiste em criar ligações covalentes entre cadeias lineares ou ramificadas. A reticulação do material ocorre quando a irradiação gera radicais livres, que abstraem hidrogênios da cadeia polimérica, criando macroradicais poliméricos que se conectam

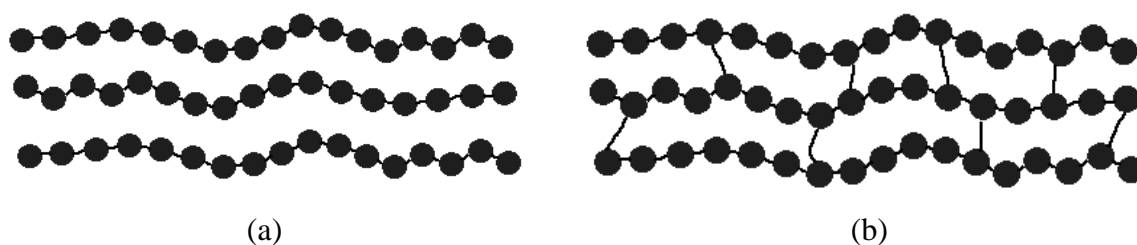
⁶ Perda óssea

através de ligação covalente. Como esse tipo de ligação é primária, é mais forte que as ligações secundárias, como as ligações de hidrogênio.

Os radicais livres podem surgir tanto na região cristalina como na amorfa. Por apresentar maior difusão na região amorfa, os radicais são deslocados da região cristalina para amorfa. Esses radicais desaparecem ao reagirem com demais radicais ou oxigênio (LEWIS; CARROLL, 2001; LU; BUCHANAN; ORR, 2002).

A reticulação é um dos processos que permite que o polímero se torne mais rígido a medida que a densidade de ligações cruzadas aumenta. O material, entretanto, se torna mais frágil, visto que ocorre uma diminuição na solubilidade e no alongamento. A reticulação gera estruturas como a apresentada na Figura 5 (a) uma cadeia linear e na Figura 5 (b) uma cadeia reticulada após processo de irradiação. Cada bolinha representa um mero da cadeia polimérica. Quando ocorre a reticulação a cadeia polimérica diminui a sua mobilidade, em consequência não consegue deslizar sobre a outra. Esse processo torna o material mais viscoso, aumentando as propriedades mecânicas, embora o material perca flexibilidade, podendo se tornar frágil (SOBIERAJ; RIMNAC, 2009).

Figura 5 - Cadeia polimérica (a) linear, (b) reticulada



Fonte: O autor, 2015.

Esse tipo de ligação cruzada pode ocorrer através de processo envolvendo a geração de radicais livres, como irradiação de radiações eletromagnéticas e adição de um iniciador como peróxidos orgânicos. Os tipos de radiação mais utilizados são: a radiação gama e a radiação por feixe de elétrons que promovem reações físicas, biológicas e químicas.

Além dos métodos de geração de radicais livres, o aquecimento próximo a temperatura de fusão, a fonte de radiação, o nível da dose e a pós-irradiação interferem na estrutura química do polímero, alterando suas propriedades mecânicas (FERREIRA, 2007; CLOUGH, 1988).

Segundo Carpentieri *et al.* (2011), os efeitos pós-irradiação são afetados pela cristalinidade e tamanho das lamelas cristalinas. Os PEs de baixa cristalinidade apresentam baixa oxidação quando comparados aos PEs de alta cristalinidade.

Ebru *et al.* (2013), observaram que em altas temperaturas o processo de reticulação pode ser acelerado, devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas, demonstrando que a temperatura apresenta um papel fundamental no processo.

A fim de padronizar a quantidade de energia absorvida, a irradiação gerada pela radiação gama é medida na escala de Gray (*Gy*), onde 1 *Gy* corresponde a 1 *J/Kg* ou $6,24 \times 10^{15} \text{ eV/g}$ e 10 *kGy* corresponde 1 *Mrad*. A unidade destinada a radiação por feixe de elétrons é o elétron-volt (*eV*), onde 1 *eV* corresponde a $1,602 \times 10^{-6} \text{ J}$.

Segundo David (TSAI, 2006), a taxa de irradiação por radiação gama é lenta, porém o poder de penetração é maior quando comparado aos feixes de elétrons.

Devido ao tipo de radiação e a quantidade de energia, Park *et al.* (2004) observaram que materiais reticulados com radiação gama apresentam propriedades mecânicas 52 % melhores que as obtidas com feixe de elétrons e 83% melhores que os processos obtidos para obtenção de reticulação envolvendo a adição de peróxidos.

1.4.1 Reticulação de polietileno promovida por peróxidos

A utilização de peróxidos como agente de reticulação no polietileno teve início por volta dos anos 30, onde o peróxido era misturado com o polímero possibilitando assim a formação de ligações cruzadas (OLIVEIRA, 2008).

Quando adicionado na extrusora, o peróxido se decompõe dando origem a radicais livres. Tais radicais, tem a capacidade de abstrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, criando macroradicais no polietileno que podem se conectar criando ligações cruzadas. O processo é estabilizado quando o material é submetido a uma temperatura abaixo da temperatura de decomposição do peróxido, ou quando é consumido (PESSANHA, 2009).

A grafitação de silanos na cadeia polimérica produzido por peróxidos trouxe uma nova alternativa para a reticulação do polímero, além de possibilitar a sua moldagem por injeção.

Atkinson e Cicek (1984) observaram que o material não apresenta indícios de liberação de qualquer grau de toxicidade.

A utilização dos peróxidos formadores de ligações cruzadas era proibido para o desenvolvimento de próteses de PEUAPM, de acordo com a ASTM F648 - 98. Entretanto com a mudança da ASTM, a utilização se tornou possível desde que aprovada pela Administração Federal de Alimentos e Medicamentos conhecida como *Food and Drug Administration* (FDA) (RENÓ *et al.*, 2004).

Atkinson e Cicek (1984), observaram que a o polietileno de alta densidade reticulado através do processo envolvendo silanos, além de possibilitar moldagem por injeção, apresenta resultados melhores para aplicação em próteses que o PEUAPM (RCH 1000)⁷.

Estudos realizados por Atkinson e Cicek (ATKINSON; CICEK, 1984), demonstraram que o PEUAPM reticulado através de processo envolvendo silanos apresenta propriedades mecânicas similares as do PEUAPM reticulado através de radiação gama e feixe de elétrons. Estes estudos demonstraram também que durante os ensaios não houve degradação do material, mostrando a possibilidade de utilização desse método em próteses.

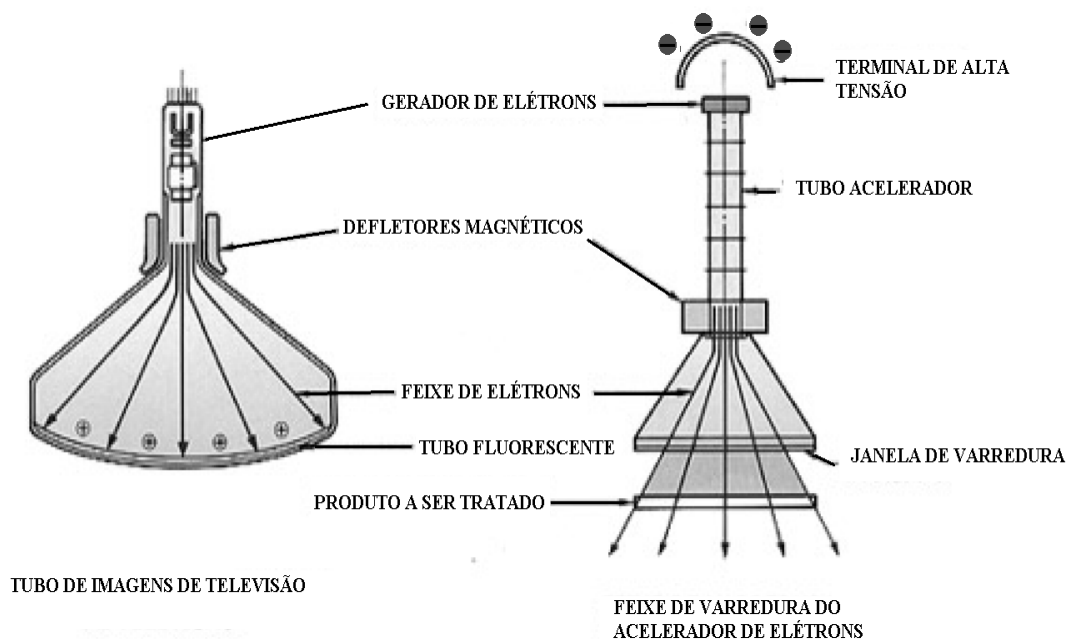
1.4.2 Reticulação de polietileno promovido por feixe de elétrons

A reticulação do PE através da irradiação por feixe de elétrons ocorre através da exposição do PE aos aceleradores de elétrons. Os aceleradores são constituídos de um cátodo e um ânodo, podendo variar sua voltagem de 2×10^5 à 10^7 (TSAI, 2006). Os aceleradores industriais apresentam uma faixa de energia que varia de 0,3 à 10 MeV. A faixa de aplicação utilizada para reticulação é de 0,3 à 0,5 MeV.

O processo ocorre com a geração de uma alta tensão entre o cátodo e o ânodo, similar as televisões com tubo de imagens, gerando energia suficiente para possibilitar que os elétrons sejam emitidos. Para ajustar o espalhamento dos elétrons, o defletor magnético ajusta o seu ângulo (Figura 6).

⁷ Nome comercial de um derivado do PEUAPM

Figura 6 - Desenho dos principais componentes de um acelerador de elétrons



Fonte: Adaptado de TSAI, 2006.

A reticulação por feixes de elétrons teve início nos anos 50, e sua tecnologia vem se aprimorando no decorrer dos anos, devido as vantagens como: elevada capacidade de processamento, flexibilidade da operação, custo favorável e possibilidade de interrupção da fonte. Uma das desvantagens da irradiação por feixe de elétrons é a sua baixa eficiência comparada a irradiação gama.

Segundo Lee *et al.* (2005), a taxa de 250 kGy de irradiação por feixe de elétrons no PEUAPM, demonstrou ser uma excelente dose para induzir níveis de ligações cruzadas na região amorfa. Doses superiores permitem que o feixe penetre no domínio do cristal proporcionando ligações cruzadas na região cristalina. Obtenção de propriedades mecânicas superiores foi observado.

Em um estudo sobre utilização do PEUAPM irradiado com feixe de elétrons em diferentes pacientes, Manning *et al.* (2005) observaram que a taxa de reticulação do polímero não sofria alteração, quando as próteses à base do material eram submetidas aos pacientes com diferenças de sexo ou idade.

1.4.3 Reticulação de polietileno promovido por irradiação gama

A fonte utilizada na emissão de radiação gama é a de cobalto 60 (^{60}Co), obtido nas empresas inglesa Revisss-Puridec Irradiation Technologies e canadenses MDS Nordion Ion Technologies, onde se obtém os tipos RSL-2089 e C-188 respectivamente (TSAI, 2006).

O cobalto 60 é obtido com base no cobalto-59⁸ metálico após ser ativado em reatores nucleares tipo CANDU⁹ durante um período de 18 a 25 meses. Nesse processo o núcleo de cobalto é bombardeado com nêutrons, tornando-se um radioisótopo¹⁰ (EHLERMANN, 1990). Após o bombardeamento, o cobalto-60 é encapsulado em aço inoxidável AISI 316L conforme as Normas ISO 2919 e ISO 9978.

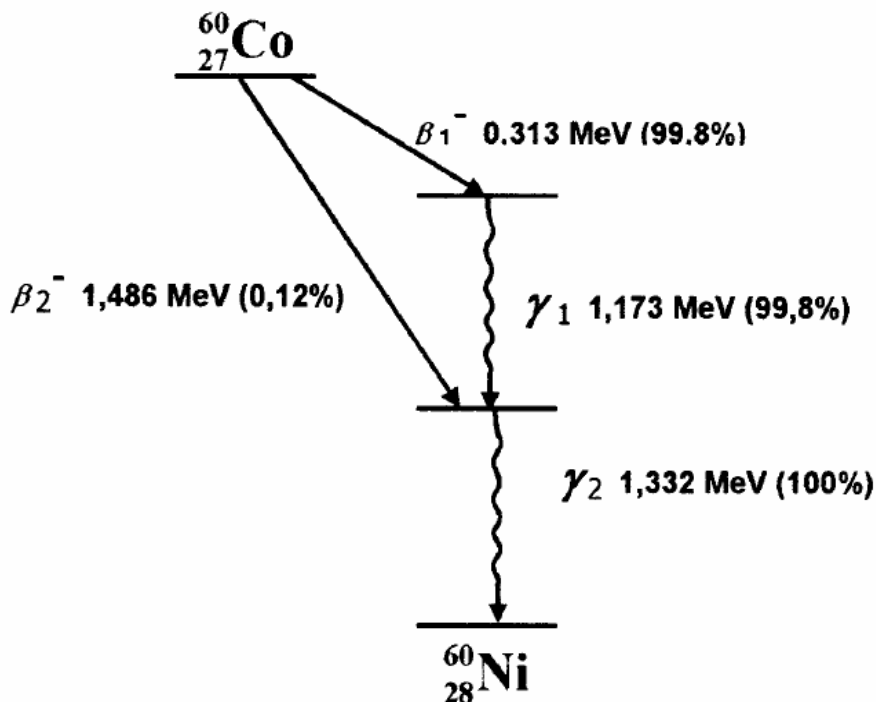
O cobalto-60 apresenta meia-vida de 5,261 anos e emite radiações betas decaindo para níquel (^{60}Ni) com energias de 1,486 e 0,313 *MeV*, emitindo fótons com energia de 1,17 e 1,33 *MeV*, responsáveis pela emissão da irradiação gama como demonstrado na Figura 7 (TSAI, 2006).

⁸ Disponível na costa terrestre (0,001%)

⁹ Reator nuclear canadense que utiliza urânio natural para a produção de energia elétrica

¹⁰ Radioisótopo apresenta um núcleo instável que emite energia até tornar-se estável o núcleo

Figura 7 - Esquema de decaimento radioativo para o cobalto-60



Fonte: Adaptado de TSAI, 2006.

Como relatado anteriormente, a irradiação com radiação gama altera os polímeros, modificando as propriedades, como demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Efeitos da irradiação gama nas propriedades dos polímeros

Propriedade	Reticulação	Cisão
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Solubilidade	Diminui	Aumenta

Fonte: Adaptado de CLOUGH, 1988.

A irradiação em polímeros pode além de causar a reticulação do material, ocasionar cisão na cadeia, ou seja, degradação da cadeia polimérica. A irradiação pode ser absorvida pelos átomos presentes na cadeia principal, acarretando numa diminuição do peso molecular. Ambos os processos ocorrem simultaneamente no polímero, porém a predominância da reticulação ou cisão é influenciada pela estrutura molecular, condições e doses de radiação (FERREIRA, 2007). Amostras esterilizadas recebem baixas doses de radiação, tornando-as suscetíveis à cisão, enquanto que em altas doses, a reticulação prevalece (ROCHA, 2009).

A cisão resulta basicamente da degradação da cadeia polimérica, ocasionando uma diminuição no peso molecular. Em consequência, o polímero se torna menos viscoso.

A reticulação cria ligações cruzadas entre as cadeias do polímero, aumentando seu peso molecular, sua viscosidade e aumentando em consequência a temperatura de fusão e resistência à tração. Entretanto devido à restrição da mobilidade, tanto o alongamento quanto sua solubilidade são diminuídas (FERREIRA, 2007).

A restrição das cadeias poliméricas é observada pelo aumento da viscosidade no polímero líquido e pelo aumento da dureza e fragilidade no polímero sólido. A cristalinidade tende a decrescer conforme a dose de irradiação aumenta, sendo mais evidente em polímeros que apresentam predominância de reticulação. Para os polímeros que apresentam maior cisão, a cristalinidade pode aumentar devido a criação de cadeias curtas e mais suscetíveis a orientação da rede cristalina (CLOUGH, 1988).

Embora a irradiação cause melhoras em certas propriedades do PE, como apresentado por estudos (LEWIS, 2001; JACOBS *et al.* 2000), sua utilização em altas doses pode acarretar em um prejuízo nas propriedades mecânicas, além de produzir alterações na coloração e no peso molecular.

Além de propiciar a reticulação de cadeias poliméricas, a radiação gama é bastante utilizada em radioterapia e na esterilização de alimentos. Logo deve ser manuseada com cautela, pois o indivíduo pode vir a desenvolver câncer, caso fique exposto a longos períodos.

1.4.4 Irradiação do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O PEUAPM apresenta grande aplicações na área de ortopedia. Devido a algumas similaridades, o PEAPM tem potencial de aplicação em próteses que não envolvam grandes esforços físicos. Assim quando irradiado, é possível se obter melhoria das propriedades físicas desse material (WANG *et al.*, 1998).

Segundo Rocha (2009), a irradiação do PEAUPM pode ocasionar a cisão, reticulação, formação de gases com baixo peso molecular e formação de instaurações.

Segundo (LU, BUCHANAN; ORR, 2002; LEWIS, 2001), a cisão das cadeias ocasionada por baixas doses de irradiação que variam de 25 a 40kGy, produz no processo íons positivos, elétrons livres e moléculas. Li (2001) notou que baixas doses de irradiação gama podem prejudicar a resistência à abrasão do PEUAPM, devido a sua instabilidade.

Para Medel (2005), maiores doses de radiação possibilitam uma estabilidade térmica e maiores temperaturas de fusão e cristalização, podendo esse efeito ser confirmado através de análises térmicas.

Embora altas doses de radiação melhorem a resistência à deformação plástica, e em consequência a resistência ao desgaste, a irradiação prejudica o limite de ductilidade, resistência à tração, à tenacidade, ao módulo de elasticidade e resistência à propagação de trincas (PRUITT, 2005; RIMNAC; KURTZ, 2005). Segundo Ries (2005), alta reticulação proporciona a criação de elevadas tensões residuais no polímero, além de proporcionar uma dose elevada de degradação oxidativa tornando o material mais suscetível a fraturas. Assim, se torna mais indicado utilizar doses mais baixas. Calvert *et al.* (2009) acreditam que a alta reticulação reduz o desgaste do PEUAPM a curto prazo, porém se torna desconhecido seu efeito a longo prazo.

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as propriedades mecânicas do PEUAPM reticulado e o PEUAPM não reticulado.

Tabela 5 - Propriedades do PEUAPM não reticulado e reticulado

Propriedades (20°C)	PEUAPM não reticulado	PEAUPM reticulado	Referências
Cristalinidade	45-60 (%)	46-51 (%)	a, b, c
Tensão de escoamento	20-23 (MPa)	19-24 (MPa)	a, b
Tensão final na ruptura	42-44 (MPa)	19-47 (MPa)	a, c
Modulo de elasticidade	0,8-1,6 (GPa)	433-334 (MPa)	a, c, d
Alongamento até a ruptura	330-525 (%)	320-540 (%)	a, d

a) PRUITT, 2005; b) SOBIERAJ, KURTZ e RIMNAC, 2005; c) SIMIS *et al.*, 2006; d) RIMNAC e KURTZ, 2005.

Fonte: ROCHA, 2009.

Al-ma'adeed (2006) observou que ocorre um pequeno aumento no grau de reticulação quando o PEUAPM sofre um envelhecimento após irradiação gama. Esse resultado se deve ao fato do maior percentual de reticulação ocorrer durante e após a irradiação.

Segundo Ferreira (2007), fatores externos influenciam na reticulação do PEUAPM por irradiação gama, como: água, monóxido de carbono (CO), hidroperóxidos, dióxido de carbono (CO₂), grupos alcoóis, grupos carbonilas, ésteres e ácidos carboxílicos (FERREIRA, 2007).

A degradação do PEUAPM irradiado se torna mais enfática quando esse material faz parte do corpo humano, devido a presença de sangue, variações de temperatura, esforços mecânicos, bactérias (FERREIRA, 2007). Uma das formas de evitar a degradação é através da difusão de antioxidantes como vitaminas, que desempenhariam o papel de diminuir a concentração dos radicais livres.

Métodos para reduzir a degradação oxidativa têm sido desenvolvidos ao longo dos anos. A primeira geração de PEUAPM reticulado possibilitava uma redução da degradação oxidativa, entretanto a resistência ao desgaste era afetada negativamente. A segunda geração está sendo desenvolvida afim de preservar as propriedades mecânicas como a resistência ao desgaste, melhorando a estabilidade oxidativa (SOBIERAJ; RIMNAC, 2009).

A difusão do oxigênio nas regiões amorfas, propicia uma diminuição dos radicais livres na região. A difusão cresce como aumento da dose de radiação, logo ensaios de espectroscopia por ressonância eletrônica (ESR) demonstram que as reações oxidativas tendem a aumentar

com o aumento de cisão nas cadeias, devido a permanência dos radicais após irradiação (MIGUEZ SUAREZ *et al.*, 2005).

Segundo (RIMNAC; KURTZ, 2005; LEE; SANTERRE; BOYNTON, 2000; EDIDIN *et al.*, 2000; LEWIS; CARROLL, 2001) a irradiação gama, leva a ruptura da cadeia polimérica através da produção de radicais livres. A combinação dos radicais com o oxigênio, alteram as propriedades mecânicas, tornando o material menos dúctil além de diminuir a resistência à fadiga e ao desgaste. Sendo assim, se torna importante a utilização de antioxidantes.

Para Rimnac e Kuertz (2005), a atmosfera inerte minimiza a degradação oxidativa, proporcionando quebra da ligação $C - H$ (desidrogenação) e formação de ligações químicas $C = C$, resultando em uma rede de alta densidade de carbono (AAOS, 2002). As lamelas por consequência se orientam na região amorfa de forma aleatória. Baker, Hastings e Pruitt (2008) perceberam que a degradação por oxidação diminui a resistência à fadiga independentemente da atmosfera e verificaram que o PEUAPM irradiado em atmosfera com concentração de ar sofre maior degradação que os demais.

Segundo Medel (2005), a microestrutura do PEUAM é altamente influenciada pela dose de irradiação gama, sendo possível distinguir facilmente as fases cristalinas e amorfas utilizando a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através do MET, Medel observou as fases cristalinas como lamelas brancas, enquanto as fases amorfas se apresentaram como lamelas escuras. Ao aumentar a dose de radiação, ocasionando maior envelhecimento, se observou um aumento da irregularidade das lamelas, ocasionada pelo acúmulo de oxigênio.

Al-ma'adeed (2006) observou a presença de lamelas cristalinas no primeiro aquecimento. Quando o polímero foi reaquecido, se observou o desaparecimento dessas lamelas. Este fato pode ser atribuído ao possível aumento de cristalinidade, devido a diminuição de moléculas na região amorfa.

A degradação pode ser monitorada através da espectrometria de infravermelho (FTIR), através de determinação do índice de oxidação. Miguez Suarez (2005) observou através da espectroscopia por ressonância eletrônica (ESR) que em altas doses de radiação há maiores concentrações de radicais livres, ocorrendo um decréscimo ao longo do tempo. A alta concentração desses radicais pode apresentar indícios do surgimento de novas formas cristalinas na região amorfa. Esse comportamento pode ser observado pelo DSC (AL-MA'ADEED *et al.*, 2006; MEDEL *et al.*, 2005).

A análise da degradação através do FTIR é realizada entre os comprimentos de onda em 1720 cm^{-1} e 2017 cm^{-1} , correspondente a absorção característica de ligações $C = O$ e CH_3 respectivamente. Essa relação é utilizada afim de minimizar os efeitos de espessura dessa amostra. Para se avaliar a reticulação, é utilizado a banda de absorção em 965 cm^{-1} correspondente a absorção de ligação $C = C$ (KIM *et al.*, 2005; DAVIDSON *et al.*, 2011).

A degradação oxidativa pós irradiação é considerada um dos principais fatores responsáveis pela diminuição da resistência ao desgaste do PEUAPM, visto que a reação do oxigênio com os radicais pode produzir cisão na cadeia, promovendo diminuição da densidade além de aumento na cristalinidade (AL-MA'ADEED *et al.*, 2006). Logo a degradação se torna um assunto amplamente estudado no decorrer dos últimos anos (LI, 2001; FERREIRA, 2007).

A degradação ocorre através da interação entre o PEUAPM e a radiação. Para Costa e Bracco (2004), a geração de hidroperóxido é ocasionada pela interação do radical livre com oxigênio. Devido a decomposição do hidroperóxido, os radicais são regenerados dando origem a um processo autocatalítico. Esse processo é conhecido como pós-irradiação por envelhecimento. Logo se torna fundamental o recozimento do material após a irradiação, embora estudos mostrem que mesmo recozidos, os materiais apresentavam oxidação. Assim é aconselhado a utilização de antioxidantes em conjunto com o recozimento.

LI (2001) observou que no período entre a esterilização e a implantação da prótese (pós-irradiação), ocorria um processo de envelhecimento (*shelf aging*) e as propriedades físicas do PEUAPM eram deterioradas. Isso se deve ao fato dos radicais livres presentes no material interagirem com oxigênio. Por estar em estado sólido, sua mobilidade é baixa, permitindo que o material apresente radicais mesmo no decorrer de muito tempo.

Segundo Ferreira (2007) foi observado que PEUAPMs submetidos a envelhecimento de 14h e 28h após terem sido irradiados, apresentaram uma diminuição na resistência ao desgaste, com o aumento da dose de radiação gama. Ferreira observou que o PEUAPM envelhecido e não irradiado apresentou menor valor de desgaste volumétrico, demonstrando que o envelhecimento pode prejudicar as propriedades mecânicas a longo prazo.

A alta reticulação ocorre no PEUAPM submetido a doses acima de 40 kGy, seguida de um tratamento térmico pós-irradiação. Segundo (RIMNAC; KUERTZ, 2005), o tratamento auxilia na redução de radicais livres, diminuindo o potencial oxidativo do polímero. O processo independe da temperatura e ocorre a pressão ambiente. O recozimento entretanto ocorre em temperaturas abaixo da fusão, enquanto a refusão ocorre em temperaturas acima da fusão. O

PEUAPM é comercializado em doses que variam de 40 kGy a 100 kGy, podendo ser tratado com recozimento ou refusão.

A refusão promove a recombinação dos radicais livres residuais, diminuindo a degradação, porém reduz a resistência à fadiga. O recozimento embora limite a resistência à fadiga, pode proporcionar oxidação na presença de oxigênio. Em ambos os casos a resistência ao desgaste parece ser melhorada, entretanto, métodos alternativos têm sido buscados afim de melhorar a estabilidade do polímero. A incorporação de antioxidantes tem se mostrado uma excelente alternativa (RIMNAC; KUERTZ, 2005).

O aumento das doses de radiação e o recozimento do PEUAPM aumentam a temperatura de cristalinidade e fusão. Lee, Yoo e Jho (2004) notaram que a melhora da resistência à deformação é mais afetada pela cristalinidade do que pelo grau de reticulação.

Kang e Nho (2004) observaram que o PEUAPM recristalizado após irradiação apresentou grau de reticulação e taxa de desgaste maior que o PEUAPM arrefecido lentamente após irradiação.

As vitaminas têm como função impedir a oxidação do radical livre. Para que isso ocorra, deve existir a combinação da vitamina com o oxigênio permitindo que o radical possa realizar a reticulação em um período maior de tempo e por consequência evitando o envelhecimento (LU; BUCHANAN; ORR, 2002). O tempo para ocorrer a reticulação é demorado, devido ao fato do material se apresentar em estado sólido, dificultando o deslocamento das cadeias poliméricas. O envelhecimento do PEUAPM pode ocorrer também através de fatores externos como esforços mecânicos, variações de temperaturas ou no corpo humano (sangue, bactérias). O armazenamento das peças a base de PEUAPM ao ar possibilita a degradação à temperatura ambiente e esse processo aumenta com o tempo. Tal degradação acarreta em mudanças nas propriedades viscoelásticas do polímero (BRACCO *et al.*, 2003).

1.4.5 Tocoferol (Vitamina E)

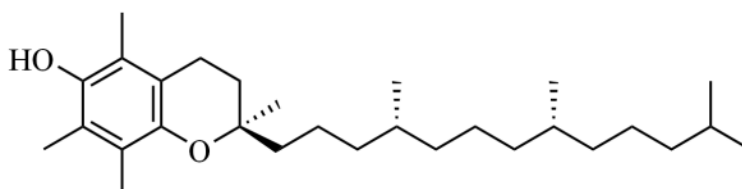
Os antioxidantes têm como objetivo prevenir efeitos danosos ou oxidação excessiva do sistema (FERRONATTO *et al.*, 2006).

Afim de evitar a oxidação do polímero após a irradiação, Wang e Zeng (2006) observaram que o recozimento da peça auxilia na diminuição da concentração de radicais livres, porém é percebido que o processo não é totalmente efetivo.

Alguns pesquisadores (ROCHA, 2009; RENÓ *et al.*, 2004; ORAL *et al.*, 2004) acreditam que a oxidação, se origina no processo de fabricação do PEUAPM e para prolongar a vida útil do implante se torna necessário utilizar estabilizadores. Dentre eles, a vitamina E tem se mostrado a mais eficiente. Não se conhece, entretanto, perfeitamente o mecanismo de estabilização do PEUAPM após irradiação a elevadas doses e envelhecimento.

Afim de evitar a oxidação do PEUAPM, estudos recentes têm utilizado o α -tocoferol. O termo vitamina E corresponde a oito compostos encontrados na natureza, sendo quatro tocoferóis e quatro tocotrienóis, onde cada composto é identificado pelo prefixo α , β , γ e δ . O α -tocoferol é o composto mais comum e ativo biologicamente na natureza. O nome tocoferol vem da junção das palavras do grego: *tocos*, que significa nascimento e *pherein*, que significa transportar (BIANCHI; ANTUNES, 1999). O tocoferol se torna essencial na reprodução de várias espécies. Sua estrutura é demonstrada Figura 8:

Figura 8 - Estrutura do α -tocoferol



Fonte: ORAL *et al.*, 2007.

Dentre as formas de adição da vitamina E, está a consolidação do polímero e a difusão da vitamina após a consolidação; outro método envolve mistura do polímero em pó, a moldagem da blenda e a irradiação subsequente (ROCHA, 2009; ORAL *et al.*, 2007). As propriedades mecânicas são melhoradas, mantendo a resistência ao desgaste. Através de estudos de avaliação da densidade de ligações cruzadas e propriedades mecânicas do PEUAPM em função da vitamina E e doses de irradiação, Oral e colaboradores (2003; 2006; 2007; 2008; 2013) observaram que o PEUAPM virgem não poderia ser reticulado acima da densidade de reticulação obtida com a dose de 65 kGy e que o PEUAPM blendado com 1 % de vitamina E não poderia ser reticulado acima da densidade de reticulação obtida com a dose de 25 kGy.

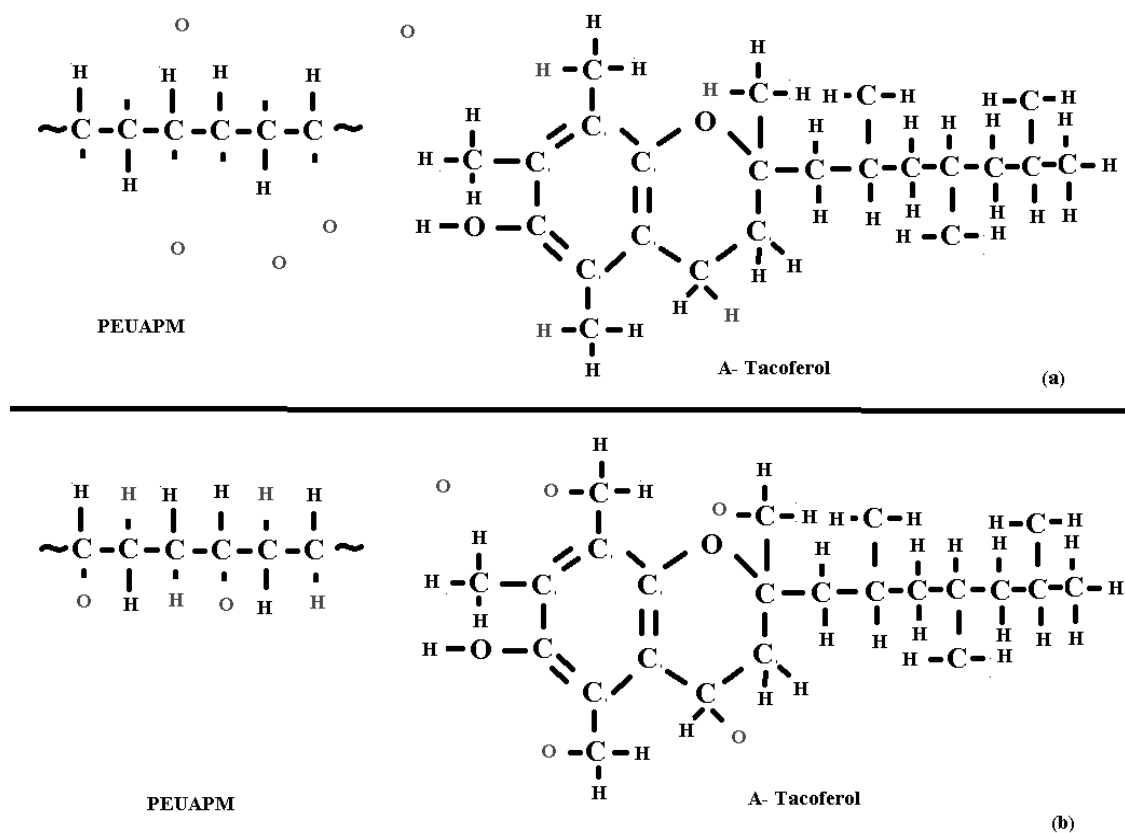
Embora a adição da vitamina possa ocorrer antes ou depois da irradiação, alguns pesquisadores (DAVIDSON *et al.*, 2011; ORAL *et al.*, 2010) observaram que a adição antes da irradiação, interfere na reticulação, visto que a vitamina neutraliza os radicais livres e diminui a probabilidade de formação de ligações cruzadas.

A vitamina E líquida pode ser obtida pronta ou ser obtida através de uma mistura com álcool etílico. Davidson e Romero (DAVIDSON *et al.*, 2011) obtiveram maior eficiência da vitamina E utilizando 0,1 % p/p dissolvido em álcool etílico a temperatura de 77,5 °C.

A fim de manter as propriedades de abrasão, Oral *et al.* (2008) observaram que concentrações acima de 0,3% p/p de vitamina E geraram aumento na cisão das cadeias, não sendo recomendado a utilização dessas concentrações.

A vitamina E atua como antioxidante através da doação de hidrogênio para os radicais alquila primários presentes nas cadeias do PEUAPM e para os radicais livres peróxi gerados pela reação com oxigênio, criando radicais fenoxi, que devido a presença de anéis aromáticos, permitem a estabilização da reação do radical, neutralizando-o (PARTH; AUST; LEDERER, 2002; DAVIDSON *et al.*, 2011). Assim os radicais criados na parte amorfa se tornam menos reativos, como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Processo de neutralização do radical com a vitamina E



Fonte: O autor, 2014.

A utilização da vitamina E tem sido mais estudada do que a das demais vitaminas, devido a sua compatibilidade com o PEUAPM (ORAL *et al.*, 2004; DAVIDSON *et al.*, 2011).

Segundo Sobieraj e Rimnac (SOBIERAJ; RIMNAC, 2009), a adição da vitamina E em pequenas quantidades, permite que a vitamina exerça sua ação como antioxidante, além de manter as propriedades mecânicas do PEAUPM, podendo até aumentar a resistência do polímero à propagação de trincas (ORAL *et al.*, 2008).

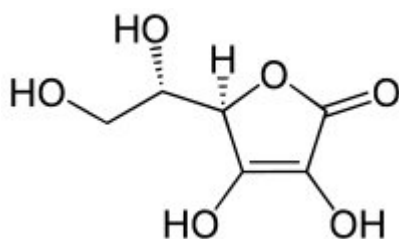
1.4.6 Ácido Ascórbico (Vitamina C)

Alguns estudos (DAVIDSON *et al.*, 2011; PARTH, AUST; LEDERER, 2002) citam que a vitamina E e o ácido ascórbico (Asc) ou vitamina C¹¹, devem ser utilizados como antioxidantes no PEAUPM. Porém, poucos estudos (SOUZA, 2013; ROCHA, 2009) têm sido realizados utilizando a vitamina C como antioxidante no PEUAPM. Dentre os estudos apresentados não há análises detalhadas de seu efeito nas propriedades mecânicas e tribológicas do polímero não são realizadas.

A vitamina C foi isolada em 1928, sendo fundamental para o corpo humano, prevenindo inflamações, deterioração do sistema imunológico, hemorragia entre outros (ARANHA *et al.*, 2000).

A vitamina C é uma substância cristalina, sendo considerada um ácido fraco, monobásico, devido ao pH de 4,0. É solúvel em água, porém insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. A estrutura da vitamina C ($C_6H_8O_6$) é apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Vitamina C (Ácido Ascórbico)



Fonte: ROCHA, 2009.

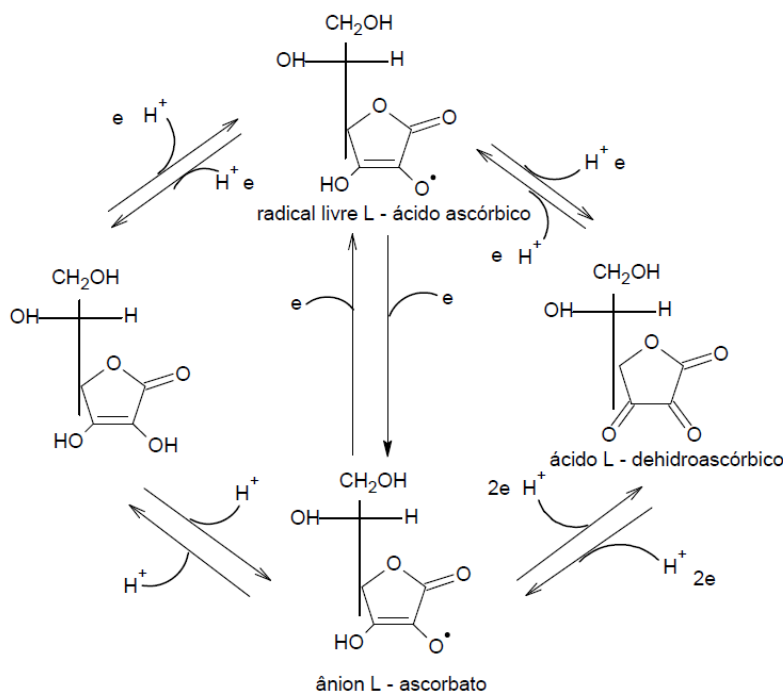
O efeito do antioxidante está relacionado a eficiência em capturar o radical livre e também o espectro de ação do antioxidante. A vitamina C tem a capacidade de capturar radicais hidrofílicos, mas não lipofílicos (FERRONATTO *et al.*, 2006), apresentando grande eficiência em capturar espécies ativas de oxigênio na parte aquosa da célula. Além de atuar como agente antioxidante, regenera a vitamina E além de atuar com sinergismo (ROCHA, 2009).

A vitamina C não promove a oxidação diretamente, visto que é um agente redutor, porém por apresentar várias formas (Figura 11) pode promover tanto oxidação como redução dos componentes da prótese, dependendo do potencial redox (ROCHA, 2009). Embora apresente várias formas, nem todas acontecem *in vivo*. Esse efeito gera então uma grande

¹¹ Tem o nome científico de 3-oxo-L-gulofuranolactona.

frustração relacionada a incapacidade de definir a bioquímica da vitamina C (DAVIES; AUSTIN; PARTRIDGE, 1991).

Figura 11 - Interconversão das várias formas de vitamina C



Fonte: Adaptado de DAVIES; AUSTIN; PARTRIDGE, 1991.

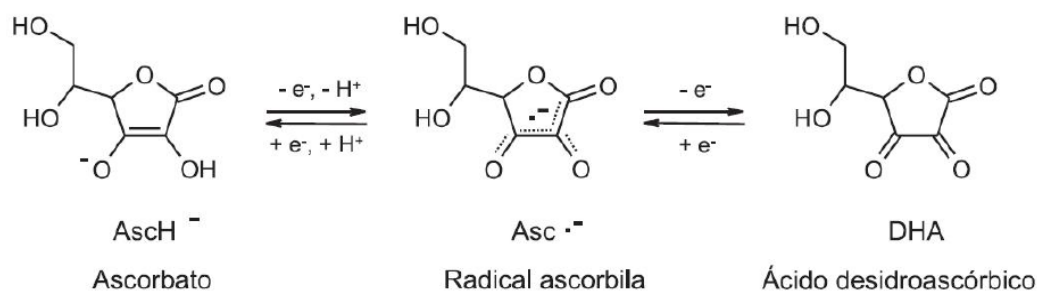
Rocha (2009) observou que a adição de vitamina C em soluções de peróxido de hidrogênio foi capaz de inibir radicais livres presentes no PEUAPM, prevenindo sua oxidação.

A vitamina C é encontrada no corpo humano e funciona como um agente antioxidante natural, além de permitir a regeneração da vitamina E, funcionando como antioxidante removedor de oxigênio. A vitamina C pode quando misturada ao PEAPM melhora a resistência à oxidação do material.

Rocha (2009), observou uma redução na degradação oxidativa do PEUAPM quando aditivado com vitamina C em diferentes concentrações, confirmando seu efeito como agente antioxidante.

A oxidação da vitamina C ocorre através da sua conversão em radical ascorbila devido a uma reação reversível em que há a liberação do hidrogênio, onde o radical pode a vir ser oxidado novamente e acabar gerando ácido desidroascórbico, como demonstrado na Figura 12 (CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007).

Figura 12 - Oxidação do ácido ascórbico



Fonte: CERQUEIRA; MEDEIROS; AUGUSTO, 2007.

Segundo Ferreira e Matsubara (1997), a utilização da vitamina em altas doses ou a exposição a metais pode levar a pró-oxidação gerando a lipoperoxidação¹².

Segundo Souza (2013), não é possível obter uma boa mistura da Vitamina C no PEUAPM, visto que a vitamina é hidrofílica¹³ e o polímero é hidrofóbico¹⁴, não possibilitando a formação de uma boa interface e conseqüentemente há pouca adesão da vitamina no polímero.

1.5 Tribologia

A escolha de um material para utilização em próteses no corpo humano, deve ser realizada cuidadosamente, visto que o material estará em contato contínuo com o corpo criando fricção e atrito. Para Muratoglu (MURATOGLU *et al.*, 2001) a resistência ao desgaste, resistência a oxidação e propriedades mecânicas, são as qualidades determinísticas de um material para sua utilização em próteses, em especial em próteses acetabular. Assim a tribologia torna-se uma das propriedades mais importantes a ser estudada em materiais destinados à artroplastia.

A tribologia consiste na combinação das palavras gregas "tribos" e "lógos". "Tribos" significa atrito e ficção e "lógos" estudo, teoria. Assim a palavra tribologia significa o estudo do atrito e seus devidos efeitos, como o desgaste de uma peça (LANDOLT, 2007).

¹² Incorporação do oxigênio sobre os ácidos graxos da membrana celular, podendo levar a destruição de sua estrutura.

¹³ Molécula que se dissolve em água

¹⁴ Molécula que possui aversão a água

1.5.1 Atrito

Atrito é uma força que se manifesta como componente física horizontal da interação entre dois corpos, quando pelo menos um deles está suscetível ao movimento. Essa força é gerada devido ao desnivelamento das superfícies de contato (MEYER *et al.*, 1998).

Como demonstrado na Figura 13 (a), as superfícies apresentam imperfeições que acarretam em um aumento na dificuldade de movimento das placas, fazendo com que o atrito da superfície porosa seja maior que o da superfície lisa (Figura 13 b).

Figura 13 - Esquema de superfícies: a) Superfície porosa b) Superfície lisa



Fonte: Adaptada pelo autor, 2014.

O estudo do atrito começou a ser formulado com Leonardo da Vinci (1452-1519) no século IV, que determinou experimentalmente o coeficiente universal de atrito com valor de 0,25, que acreditava ser independente do tipo de material, sendo proporcional ao seu peso (NONATO; CESAR; PESSOA, 2005).

Após essas conclusões, Leonardo da Vinci elaborou duas leis:

- O coeficiente de atrito entre duas superfícies independe da área de contato entre elas;
- O atrito de um objeto sobre uma superfície é proporcional ao seu peso;

Guillaume Amontons¹⁵ (1663 -1705), observou através de experimentos que o atrito de um objeto parado era diferente do atrito de um objeto em movimento sobre uma superfície. Amontons também acreditava na existência de um coeficiente universal de atrito, onde independe-se do material ao qual fosse submetido ao movimento de atrito, sendo seu valor igual

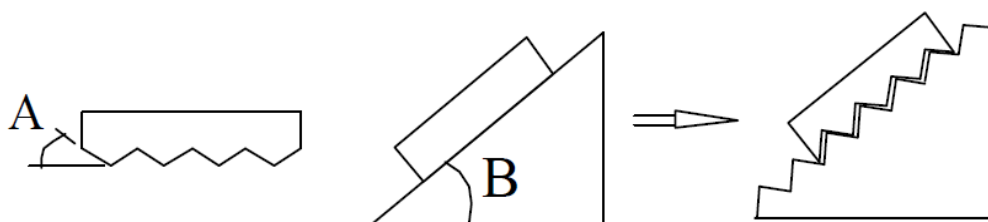
¹⁵ Físico francês do século XVII.

a 0,33. Após as descobertas sobre um coeficiente universal, reformulou as leis de Leonardo da Vinci criando a lei de Amontons:

- O atrito entre duas superfícies independe da área de contato entre elas, mas depende da pressão entre as mesmas;
- O atrito entre duas superfícies é menor se as mesmas forem lubrificadas;

No século XVIII, Leonhard Euler (1707-1783) cientista e matemático suíço, desenvolveu uma solução analítica para o atrito que é demonstrada na Figura 14 de maneira ilustrativa:

Figura 14 - Solução analítica criada por Leonhard Euler para o atrito



Fonte: Adaptada pelo autor, 2014.

Euler, imaginava que se o material apresentasse uma superfície rugosa, os entroncamentos entre as superfícies dificultariam o deslizamento do bloco. Através da análise dos ângulos de inclinação do plano e do entroncamento, Euler conseguiu diferenciar o coeficiente de atrito estático do coeficiente de atrito cinético que estabelece que a força de atrito é proporcional a força normal (MEYER *et al.*, 1998):

$$F_{\text{atrito}} = \mu N \quad (1)$$

onde:

F_{atrito} representa a força de atrito;

μ representa o coeficiente de atrito;

N representa a força Normal.

Analisando o resultado de seus estudos, Guillaume Amontons observou uma diferença entre os coeficientes de atritos estático e cinético. O coeficiente de atrito dinâmico e/ou cinético

(μ_c) esta relacionado ao movimento dos corpos, enquanto o coeficiente de atrito estático (μ_e) está relacionado a ausência de movimento dos corpos. Além dessa observação, Amontons notou que o coeficiente de atrito estático era maior que o coeficiente de atrito dinâmico (Equação 2), devido ao fato de que quando os corpos estavam estáticos, havia maior contato entre os corpos, sendo necessário uma força maior para romper as ligações entre eles. Quando os corpos estavam em movimento, o contato entre eles era menor, devido ao pouco tempo que impossibilita a criação de ligações entre os corpos, permitindo assim que uma força menor possa deslocar os corpos (NONATO *et al.*, 2005).

$$\mu_c < \mu_e \quad (2)$$

Após as descobertas de Euler, o engenheiro Charles Augustin Coulomb (1736-1806) aprofundou esse estudo e percebeu uma relação do atrito estático com o tempo. Com base nos seus estudos publicou a obra "*Essai sur la theorie du frottement*", que posteriormente ficou conhecida como "Leis de atrito de Coulomb". Com base nos estudos sobre atrito, Bowden e Tabor elaboraram um modelo em 1950, onde o atrito apresentava relação com a área de contato, segundo a relação (NONATO *et al.*, 2005):

$$F_{atrito} = \sigma_R A_R \quad (3)$$

onde:

F_{atrito} representa a força de atrito;

A_R área real de contato;

σ_R coeficiente de resistência ao esforço transversal;

O modelo de Bowden e Tabor propõem que o atrito tenha origem eletromagnética, permitindo que ocorra uma deformação plástica da região áspera através da energia perdida. Embora o modelo de Bowden e Tabor seja atual, o modelo de Euler é o mais utilizado devido a sua simplicidade.

O modelo de Bowden e Tabor relaciona o atrito com a área real de contato sendo esta correspondente a área de contato entre os corpos a nível microscópico (Figura 15 a), diferente da área aparente que corresponde a área de contato a nível macroscópico (Figura 15 b). Logo,

mesmo que um corpo apresente uma superfície macroscópica lisa, sua superfície microscópica pode vir a ser rugosa, tornando assim, a área real menor que a aparente (MEYER *et al.*, 1998).

Figura 15 - (a) Superfície de uma amostra a nível macroscópico, (b) Superfície da mesma amostra a nível microscópico



Fonte: O autor, 2015.

1.5.2 Desgaste

O desgaste significa a perda progressiva de um material quando submetido a um movimento em sua superfície. O contato tribológico pode ser dividido em apenas duas características: deslizamento e rolamento entre sólidos e impacto de partículas e/ou sólidos (LANDOLT, 2007).

O sistema onde ocorre o contato entre sólidos envolvidos por deslizamento e rolamento, pode ser representado através de três formas diferentes: vibração, deslizamento e rolamento.

O sistema de vibração utiliza um contracorpo¹⁶ onde tanto o corpo quanto o contracorpo podem se deslocar unidirecionalmente ou deslocar ciclicamente. O sistema apresenta amplitudes de deslizamento muito pequenas (da ordem de centenas de micrômetros) e os detritos ocasionados pelo desgaste são menos propícios a sair da zona de contato (Figura 16).

¹⁶ corpo utilizado quando há contato com outro corpo

Figura 16 - Sistema de desgaste por vibração



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

O sistema de desgaste por vibrações corresponde aos ensaios mais utilizados envolvendo o PEUAPM, visto que esse tipo de sistema simula a movimentação do corpo humano. Os ensaios pino-no-disco, correspondem a ensaios regulamentados pela ASTM F32, que são variações do sistema de desgaste por vibrações. Nesse tipo de ensaio, ocorre o desgaste do pino sobre um disco através de um movimento multidirecional, girando a uma determinada frequência. O corpo de prova compõe tanto o disco como o pino e os dados tribológicos são medidos através do deslocamento exercido pelo pino sobre o disco. Esse tipo de ensaio foi utilizado nesse estudo para analisar o desgaste.

O sistema de deslizamento ocorre de forma similar ao de vibração, entretanto não apresenta amplitude de deslizamento muito pequena, permitindo que os detritos gerados possam ser retirados do sistema ou serem adicionados ao sistema criando contato entre três corpos (Figura 17) (SILVA, 2014).

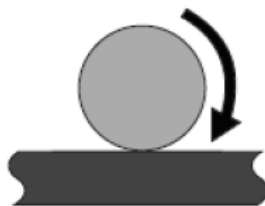
Figura 17- Sistema de desgaste por deslizamento



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

O sistema de rolamento, consiste num contracorpo móvel que se desloca rolando sobre a amostra. Devido a essa característica, exibe baixo atrito e desgaste, sendo comum em sistemas que envolvam esferas e cilindros. A Figura 18 apresenta o esquema desse sistema (LANDOLT, 2007).

Figura 18 - Sistema de desgaste por rolamento



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

Os sistemas de vibração, rolagem e deslizamentos, envolvem desgastes ocorridos por abrasão, por adesão e por fadiga. O desgaste de abrasão está relacionado ao atrito entre dois materiais, sendo um deles mais duro que o outro, fazendo com que o material mais mole perca massa. O desgaste adesivo ocorre entre materiais com propriedades químicas e mecânicas semelhantes, onde, devido ao surgimento de micro uniões há possibilidade do surgimento de trocas de massa entre os materiais desgastados. Por último, o desgaste por fadiga resulta da perda de massa relacionada às variações cíclicas de tensões (SILVA, 2014).

Impacto e cavitação são sistemas relacionados ao desgaste de partículas e/ou sólidos quando submetidos a um impacto. No impacto há o contato de pequenas partículas contra a superfície da amostra. O desgaste por impacto também pode ser conhecido como erosão-corrosão onde o fluxo é perpendicular à superfície; e erosão onde o fluxo é paralelo a superfície. A Figura 19 demonstra visualmente o funcionamento do desgaste (LANDOLT, 2007).

Figura 19 - Sistema de desgaste por impacto

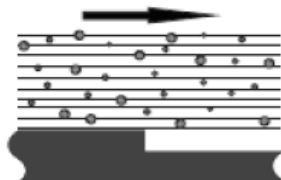


Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

O sistema de desgaste por cavitação acontece quando existe um fluxo turbulento de zonas de baixa pressão hidrodinâmica. Essas zonas criam bolhas de gás através da implosão

provocando desgaste localizado da amostra por fadiga. A Figura 20 demonstra o funcionamento do sistema (LANDOLT, 2007).

Figura 20 - Sistema de desgaste por cavitação



Fonte: Adaptado de LANDOLT, 2007.

Os sistemas de desgaste por cavitação e impacto são desgaste erosivos onde há perda de matéria ocorrida pelo contato de um fluido e/ou partícula em movimento com seu corpo.

Outro tipo de desgaste é o ocorrido por corrosão onde o material é submetido a reações químicas ou eletroquímicas (CARAPETO, 2009). Nesse caso há uma transformação do material ocasionada pela interação da sua superfície com algum reagente químico. Os equipamentos utilizados para analisar as propriedades tribológicas do material, são conhecidos como tribômetros. Para cada tipo de ensaio existe um equipamento adequado.

1.5.3 Análise do Desgaste

A análise do desgaste, incluindo a determinação da variação do desgaste deve ser realizada através da determinação da variação de massa ou de volume da amostra antes e após o ensaio. Dentre os ensaios utilizados para análise da superfície, destacam-se: a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o rugosímetro. Essas análises permitem a obtenção de dados relacionados a área desgastada, enquanto balanças de precisão são usadas para determinação da perda de massa (SILVA, 2014).

1.5.4 Desgaste do PEAPM com contracorpo

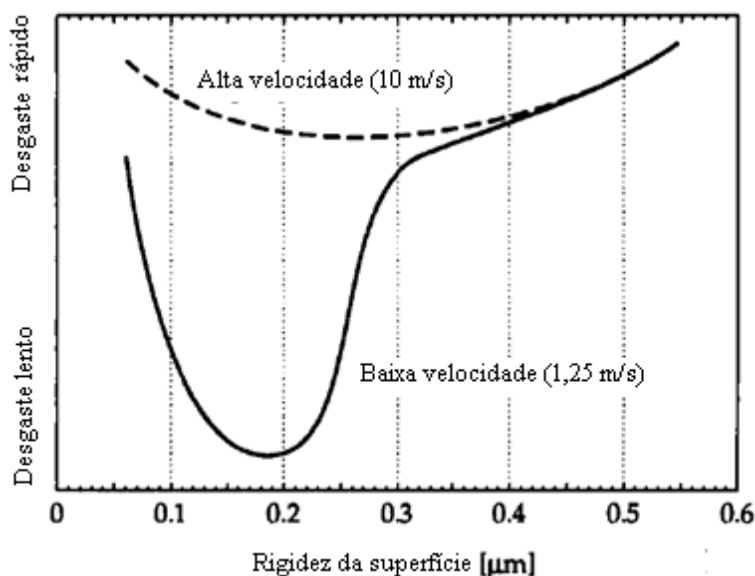
Os polímeros apresentam uma resistência natural ao desgaste devido ao seu comportamento viscoelástico. Pode ser considerado que a deformação apresentada na amostra seja uma deformação totalmente viscosa, uma vez que ocorreu a restituição caracterizada pela deformação elástica no polímero. O desgaste dos polímeros em contato com contracorpo apresenta uma relação com seu coeficiente de atrito e com a velocidade de deslizamento das cadeias poliméricas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993). Em consequência, o mecanismo de desgaste dos polímeros ocorre através da deformação ou da adesão. Em polímeros a deformação está relacionada a dissipação da energia na área de contato, já a adesão do polímero com o contracorpo está relacionada a quebra de ligações fracas entre as cadeias poliméricas (CARKIS; DENIOL; AMILTON, 1999).

Segundo Stachowaik e Batchelor (1993), a microestrutura afeta diretamente a tribologia do material, onde a parte amorfa do polímero pode apresentar altas taxas de desgaste quando submetida a temperaturas abaixo da transição vítrea, enquanto a parte cristalina do polímero apresenta baixa taxa de desgaste a temperatura ambiente.

A tribologia se torna uma área de difícil compreensão, devido as inúmeras variáveis que o sistema pode apresentar, como: ambiente, temperatura, rugosidade entre outros (CARKIS *et al.*, 1999). As propriedades mecânicas podem ser relacionadas a resistência ao desgaste. Na maioria dos polímeros, a tensão de escoamento e energia na ruptura podem ser relacionadas a resistência ao desgaste. A medida que o grau de reticulação aumenta, a resistência à tração e o alongamento a ruptura tendem a diminuir, enquanto a resistência ao desgaste tende a aumentar (WANG *et al.* 1998).

A rugosidade da superfície do contracorpo apresenta uma influência determinante no desgaste do polímero, visto que a baixas velocidades de contato, o material pode apresentar maior desgaste se comparado a ensaios onde a velocidade é maior. Esse fato pode estar relacionado a falta de contato da amostra com ranhuras e superfícies com o contracorpo em maiores velocidades, impedindo a abrasão do polímero através da retirada de fragmentos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993). A Figura 21 apresenta a superfície da amostra desgastada. Pode se observar que a superfície desgastada a baixas velocidades de contato apresenta uma profundidade mais elevada, se comparada a superfície onde o desgaste ocorreu a altas velocidade.

Figura 21 - Efeito da velocidade de contato no desgaste do PEUAPM



Fonte: Adaptado de STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993.

O desgaste de polímeros ocorre através da retirada de detritos do corpo em análise, pelas ranhuras das bordas afiadas do contracorpo. A taxa de desgaste começa a diminuir conforme parte dos detritos poliméricos vão se fixando nas ranhuras do contracorpo, diminuindo a profundidade de penetração das ranhuras do mesmo. Assim superfícies rugosas do contracorpo apresentam maior desgaste se comparadas as superfícies lisas devido existência de ranhuras em elevada concentração (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).

A análise do desgaste do PEUAPM se torna fundamental para o entendimento de próteses de juntas, podendo ocorrer: entre a cabeça femoral e acetábulo linear; entre partículas abrasivas e superfície primária e pela delaminação¹⁷ ocorrida pelo processo de fratura por fadiga. Tais mecanismos podem gerar a propagação de trincas paralelas à superfície articular proporcionando a criação de partículas que são dilaceradas através de movimentos cíclicos (PASCAUD *et al.*, 1997).

Wu *et al* (2013) observaram que superfícies do PEUAPM irradiado apresentam um aumento da fase cristalina, em conjunto com o aumento do gel na fase amorfa permitindo que a superfície seja mais suave quando comparada a do PEUAPM estático. Esse comportamento está relacionado a deformação inerente ocasionada pelas fases cristalinas e amorfas. Wu, Zhang

¹⁷ Processo onde ocorre a separação física do metal e do plástico através de ondas de choque.

et al obtiveram melhora na resistência ao desgaste com o processo de irradiação do PEUAPM quando comparado ao PEUAPM puro.

Estudos (ORAL *et al.*, 2010; LEWIS, 2001) demonstram que a reticulação gera um aumento na resistência ao desgaste. Para Muratoglu *et al.* (1999), entretanto, a reticulação afeta as propriedades mecânicas do PEUAPM, gerando diminuição de sua dureza. Esse conceito se torna contraditório com os dados observados, visto que sendo isso verdadeiro, a resistência ao desgaste deveria diminuir, o que não é observado nos estudos. Muratoglu *et al.* observaram que a reticulação inibe o mecanismo responsável pelo desgaste do PEUAPM, impedindo que as cadeias poliméricas possam se orientar e reorientar. Logo o peso molecular entre as ligações cruzadas apresenta grande influência no comportamento de desgaste do PEUAPM.

A própria moldagem pode interferir na resistência ao desgaste do PEUAPM, visto que durante o processo de moldagem há inicialmente o resfriamento da superfície do polímero, devido ao contato direto do polímero com a placa metálica. Por ser um péssimo condutor, o núcleo permanece aquecido, possibilitando que a sua cristalinidade após resfriamento seja maior do que na superfície. Devido a cristalinidade estar relacionada a fixação da molécula, quanto maior o seu valor, maior será a resistência ao desgaste, pois o material apresentará maior resistência a ser arrancado (ZHU *et al.*, 2004).

Outro fator determinante da abrasão do polímero é a temperatura, já que o seu aumento possibilita um maior desgaste do material. Esse efeito ocorre pelo fato do polímero se tornar amolecido na superfície, alterando a cinética de desgaste, uma vez que o acréscimo de temperatura, possibilita maior deslocamento das cadeias poliméricas e por consequência diminuição das propriedades mecânicas, tornando mais fácil arrancar o material através da ação do contracorpo (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).

O tipo de contracorpo e o meio no qual o PEUAPM pode ser inserido, podem influenciar os dados obtidos nos ensaios. Zhu e Jacobs (2004) observaram que o PEUAPM apresentou melhor resistência ao desgaste em contato com um contracorpo de Al_2O_3 quando submetido a condições secas e do que o PEUAPM submetido a irradiação gama. O PEUAPM irradiado, entretanto, apresentou melhor resistência ao desgaste quando submetido a presença de água e utilização de contracorpo de CoCrMo.

Segundo Wang *et al.* (1998), o PEUAPM apresenta diferenças na resistência ao desgaste quando submetido a vários tipos de ensaios, apresentando maior taxa de desgaste em ensaios com movimentos multidirecionais.

O desgaste por abrasão e por adesão podem ocasionar elevadas taxas de desgaste do PEUAPM. Porém quando a superfície do polímero é lubrificada se torna improvável a ocorrência de adesão, visto que esta ocorre quando a tensão de cisalhamento ultrapassa a resistência ao cisalhamento na superfície, transferindo o material do corpo para o contracorpo (WANG *et al.*, 1998).

Analisando os efeitos do desgaste, Wang *et al.* (1997) observaram uma linearidade da taxa de desgaste com o aumento da área de contato do contracorpo com o corpo de PEUAPM. Assim quando a superfície do contracorpo apresentava menor contato com o corpo, se observava um desgaste sem ruptura. Porém quando a superfície de contato do contracorpo com o corpo era maior, se observava uma elevada ruptura na amostra, ocasionada pelo desgaste por abrasão. Os resultados mostram que o desgaste do PEUAPM do corpo depende da área de contato do corpo com o contracorpo. Assim quanto maior a área de contato do contracorpo com o corpo, mais desgaste a amostra apresentaria.

Por apresentar uma elevada resistência ao desgaste do PEUAM com o contracorpo, se torna necessário realizar ensaios tribológicos em um longo período de tempo, permitindo obtenção de dados necessários para analisar a abrasão no polímero. Devido ao aumento do tempo o material pode apresentar também desgaste por fadiga, aumentando por consequência a taxa de desgaste, visto que, a fadiga consiste em um ensaio em que suas características propiciam o surgimento de rachaduras na superfície da amostra. Para que ocorra o desgaste por fadiga a amostra tem que ser submetida a uma tensão alta de contato (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993).

Através do desgaste, o polímero pode apresentar as ondas de Schllamach, ou ondas de 'ripple', que consistem em uma grande área de contato entre corpo e contracorpo em que uma das superfícies pode ser deslizada apenas por força tangencial. Assim a onda de 'ripple' move-se na direção da força tangencial. Devido à alta velocidade de deslocamento da onda, é provável que ocorra o aquecimento por fricção, ocorrendo um amolecimento na área, gerando maior desgaste.

De uma forma geral, o aumento da resistência ao desgaste acarreta em um decréscimo das propriedades mecânicas como: tenacidade, resistência à fadiga, ductilidade e resistência à tração. Tal decréscimo pode prejudicar próteses onde ocorram altas concentrações de tensões. Simis *et al.* (2006) observaram aumento da cristalinidade, quando o PEUAPM foi submetido a

altas pressões e radiação gama. O aumento da cristalinidade melhorou a resistência a propagação de trincas por fadiga.

Wang *et al.* (2006) observaram a presença de delaminação em amostras de PEUAPM irradiadas, quando submetidas a ensaios de fadiga. A delaminação está associada ao estresse constante sofrido pelo material e pode ser prejudicial se o material for utilizado em contato com a superfície do contracorpo, visto que pode gerar falhas, acarretando em um decréscimo de sua qualidade.

Segundo Oral (2003), a irradiação proporciona aumento na resistência ao desgaste do polímero em contato com o contracorpo, sendo aconselhado a realização de um recozimento da amostra (pós-irradiação), afim de eliminar radicais residuais que poderiam ocasionar oxidação do polímero. Através de estudos, (MURATOGLU *et al.*, 2003) observaram que amostras irradiadas apresentavam aumento na taxa de desgaste, quando submetidas a envelhecimento, devido à grande presença de radicais livres que geraram degradação oxidativa no polímero. Muratoglu, Merrill *et al.* notaram uma diminuição na taxa de desgaste do PEUAPM dopado com antioxidantes. Assim se acredita que tanto a reticulação quanto a oxidação influenciam a resistência ao desgaste do PEUAPM (FERREIRA, 2007).

Afim de melhorar a resistência ao desgaste Muratoglu *et al.* (2001) propuseram um novo método, no qual PEUAPM é irradiado na presença de ar em temperaturas elevadas com altas doses de feixe de elétrons, seguido de recozimento. Tal método melhora as propriedades mecânicas e elimina os radicais livres residuais. Mohamed, Mourad e Barton (2008) em outro estudo, observaram que PEUAPM processado por compactação em alta velocidade apresenta melhor módulo de Young além de maior cristalinidade, possibilitando melhor resistência ao desgaste, quando comparado ao PEUAPM convencional.

Segundo Oral (2008), a elevada concentração de vitamina E (>0,3%p/p) adicionado ao PEUAPM irradiado proporciona efeitos negativos ao material, prejudicando a resistência ao desgaste do polímero em contato com o contracorpo. Isso se deve ao fato da vitamina poder doar um próton para pelo menos um dos macroradicaís poliméricos, resultando numa cisão da cadeia, diminuindo as propriedades mecânicas e por consequência diminuindo a resistência ao desgaste. Assim amostras submetidas a altas doses de irradiação e baixas doses de vitamina E, tendem a apresentar melhores resultados.

Segundo Jones *et al.* (2008) o polietileno altamente reticulado apresenta uma taxa de desgaste 40% menor se comparado ao PEUAPM convencional, sugerindo uma duração maior do material a longo prazo.

1.7 Análise Estatística

A metodologia estatística de planejamento de experimentos tem por objetivo permitir a obtenção de um conjunto sólido de informações a partir dos dados obtidos por pesquisadores de grandes centros de pesquisa, pois permite obter resultados com maior exatidão a partir de um número menor de experimentos (SILVA, 2009).

Para se obterem resultados, o pesquisador deve primeiramente definir as variáveis de entrada, ou seja, os fatores que serão controlados. Em seguida, deve definir as variáveis de resposta, ou seja, as variáveis de interesse e que são dependentes dos fatores de entrada (MOREIRA, 2010).

O projeto de experimentos pode ser baseado num planejamento fatorial, que requer a execução de experimentos envolvendo todas as combinações das variáveis em seus respectivos níveis. Existem, entretanto, planejamentos fatoriais mais simplificados, como o 2^2 . Esse planejamento permite analisar o efeito de dois fatores de entrada, onde cada um deles apresenta 2 níveis: superior (+1) e inferior (-1) nos resultados obtidos. A combinação dos diferentes níveis das variáveis gera 4 experimentos. Sendo assim, o planejamento fatorial possibilita estimar o comportamento das variáveis de resposta em consequência da variação dos níveis dos fatores de entrada (SILVA, 2009). Entretanto, essa análise considera uma distribuição homogeneia de resíduos¹⁸ em relação aos valores preditos pelo modelo matemático. Em alguns casos a variável de resposta pode apresentar uma distribuição não homogeneia com relação aos níveis estipulados. Para solucionar esse problema, o planejamento é realizado com a adição de mais um nível do fator de entrada, ou a adição de um ponto central (C, C), correspondente ao valor intermediário de ambos os níveis. Nesse caso, o ponto central permite ao pesquisador analisar os resultados e verificar se as variáveis de resposta apresentam uma distribuição homogeneia ou não (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

¹⁸ Resíduo corresponde a diferença entre um valor observado e seu valor ajustado correspondente considerando um dado modelo matemático

Um exemplo de demonstração de um planejamento fatorial 2^2 é apresentado a título de ilustração na Tabela 6, onde os fatores A e B apresentam níveis superior e inferior iguais a 100 e 0, respectivamente.

Tabela 6 - Fatores do planejamento experimental 2x2

Fatores		-	+
1: Fator A		0	100
2: Fator B		0	100

Ensaio	1	2	Resultado
1	-	-	y_1
2	+	-	y_2
3	-	+	y_3
4	+	+	y_4
5	C	C	y_5

Fonte: O autor, 2015.

A análise dos fatores em um planejamento experimental possibilita verificar a influência de determinado fator na resposta esperada. O efeito isolado de uma variável em relação a uma resposta esperada é denominado efeito principal (EP). Esse efeito é calculado utilizando a seguinte relação (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007):

$$EP \text{ do Fator A} = \frac{(\bar{y}_2 - \bar{y}_1) + (\bar{y}_4 - \bar{y}_3)}{2n} \quad (4)$$

$$EP \text{ do Fator B} = \frac{(\bar{y}_3 - \bar{y}_1) + (\bar{y}_4 - \bar{y}_2)}{2n} \quad (5)$$

onde, \bar{y} corresponde a média dos resultados y obtidos para um mesmo ensaio e n é o número de replicatas.

Algumas respostas, entretanto, são dependentes da interação entre as variáveis. Sendo assim, os efeitos desses fatores na variável de resposta devem ser analisados de forma conjunta. Esse efeito é denominado ao efeito de interação (EI) entre os fatores analisados e é calculado seguindo a relação (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007):

$$EI = \frac{(\bar{y}_4 - \bar{y}_3) - (\bar{y}_2 - \bar{y}_1)}{2} \quad (6)$$

Há no mercado softwares que auxiliam o manuseio e tratamento dos dados estatísticos, como o Minitab, o Statistica, dentre outros. Tais softwares analisam os dados com base na análise de variância (tabela ANOVA), com intuito de comparar grupos (i), com indivíduos (j). O teste é paramétrico, ou seja, a variável de interesse deve ter distribuição normal e as amostras devem ser aleatórias e independentes (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Em geral, em problemas de engenharia há uma relação entre a variável de interesse (Y) e o conjunto de variáveis independentes do processo $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_k\}$. A natureza dessa relação pode ser expressa pelo seguinte modelo:

$$Y = \phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (7)$$

sendo ε , o erro observado na resposta Y . A resposta esperada pode em geral ser representada por:

$$E(Y) = \phi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) = \hat{Y} \quad (8)$$

onde \hat{Y} é a superfície de resposta.

De forma a se obter uma correlação aceitável entre o modelo (\hat{Y}) e o conjunto de variáveis independentes na região experimental é utilizado um modelo linear de segunda ordem polinomial apresentado na Equação 16.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (9)$$

sendo Y a superfície de resposta que contém termos das variáveis x_i lineares, quadráticos e produtos cruzados. Os coeficientes β correspondem a termos de regressão, assim β_0 é um termo livre, β_i um termo linear, β_{ii} um termo quadrático e β_{ij} um termo de interação. Os coeficientes de regressão são obtidos através da relação:

$$\beta = (x^T x)^{-1} x^T Y \quad (10)$$

onde β corresponde a matriz de estimativas do parâmetro, enquanto x é a matriz de cálculo que inclui os termos lineares, quadráticos e interação; x^T é a matriz transposta de x e Y é a matriz de resposta desejada (RAJU; KUMARAPPA; GAITONDE, 2005).

A metodologia para construção da tabela ANOVA envolve o cálculo da média amostral de cada tratamento (Equação 18) e posterior estimativa da média quadrática (Equação 19). Assim, a tabela ANOVA, fornece os valores da soma quadrática “*Square Sum*” (SS), da média quadrática “*Mean Square*” (MS) e dos graus de liberdade “*degrees of freedom*” (D_f) das variáveis independentes e das suas interações e resíduos (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

As relações para SS, MD e D_f , são apresentadas pela equação:

$$SS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(X_{ij} - \frac{1}{nk} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij} \right)^2 \quad (11)$$

$$MS = SS/D_f \quad (12)$$

onde i corresponde as variáveis de entrada e j corresponde as variáveis de saída, k a quantidade de fatores e X o valor obtido com os experimentos.

A tabela ANOVA fornece o valor F, definido como a razão entre o quadrado médio dos efeitos pelo quadrado médio dos resíduos, determinando quais fatores de entrada apresentam efeitos significativos na variável de resposta. A tabela ainda apresenta hipóteses para cada um dos fatores estudados, onde: H_0 corresponde a hipótese nula, não tendo efeito do fator ou interação; e H_1 corresponde a hipótese alternativa, demonstrando que há efeito significativo devido à interação de fatores ou variação de apenas um fator (BARROS; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Caso o valor F calculado seja maior que F_0 tabelado (relacionado ao nível de significância $\alpha=0,05$), a hipótese nula é rejeitada, concluindo que há pelo menos uma média que se diferencia da outra. Nesse caso, o fator é considerado relevante do ponto de vista estatístico.

$$F = MS/MS_{erro} \quad (13)$$

De forma similar a análise de significância dos fatores se utilizando o fator F, o valor da estatística p também pode ser utilizado. Quanto mais significativo for o efeito do fator sobre a variável de resposta, maior será o valor de MS e menor será o valor da distribuição. Nesse caso, os fatores são considerados significativos para um nível de significância de $\alpha = 0,05$, se os efeitos apresentarem valores de p menores ou iguais a 0,05. O nível de significância, α , é o valor admissível a partir do qual a hipótese nula é rejeitada.

A Tabela 7 corresponde a uma tabela ANOVA, apresentada a título de ilustração. Além dos valores de D_f , SS, MS, valor F, valor p, a tabela apresenta o valor de R-sqr e R-Adj.

Tabela 7 - Tabela ANOVA dos fatores A e B

Fonte	Efeitos Estimados				
	Variável: Resposta				
	R-sqr= --; R-Adj= --				
	D_f	SS	MS	Valor-F	Valor-P
Modelo	-	-	-	-	-
Linear	-	-	-	-	-
Fator A	-	-	-	-	-
Fator B	-	-	-	-	-
Fator A e Fator B	-	-	-	-	-
Curvatura	-	-	-	-	-
Erro	-	-	-	-	-
Total	-	-	-	-	-

Fonte: O autor, 2015.

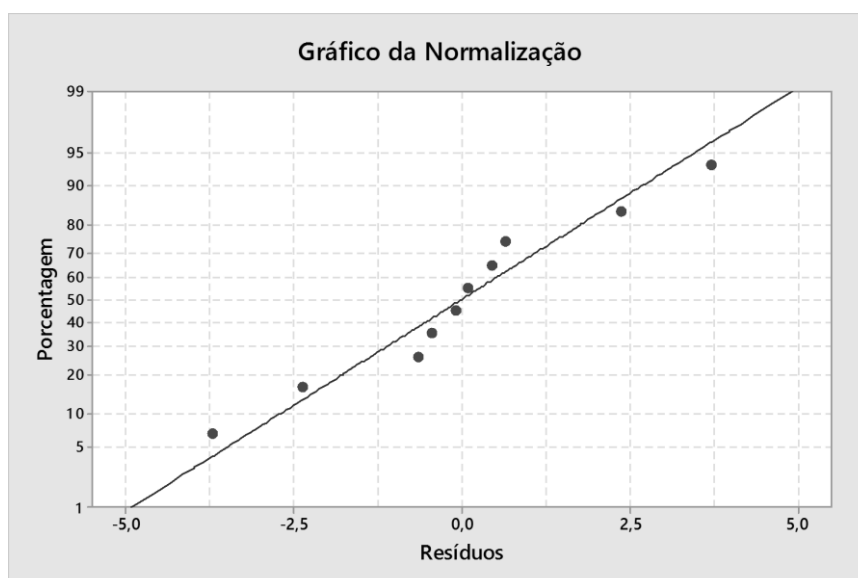
O coeficiente de determinação R^2 (R-sqr) pode ser definido como a porcentagem de variância que é explicada pelo modelo linear, sendo utilizado para avaliar a rejeição do ajuste do modelo. A adição de uma variável ao modelo sempre interfere para o aumento de R^2 independente se a variável é significativa do ponto de vista estatístico ou não. O R^2 ajustado (Adj) é uma versão modificada de R^2 utilizado para comparar modelos com número diferente

de variáveis independentes. Se não há uma diferença grande entre R^2 e R^2 ajustado, há uma boa relação, indicando que somente termos significativos foram incluídos no modelo.

Além de analisar os coeficientes de determinação, se torna necessário analisar a distribuição de resíduos dos dados trabalhados, para isso se utilizam métodos como a normalidade dos resíduos e a homoscedasticidade¹⁹ (MOREIRA, 2010).

A normalidade resulta na análise da distribuição de resíduos da variável de resposta desejada. Essa análise é feita com base no gráfico de normalidade de resíduos (Figura 22), onde quanto mais próximos estiverem os pontos da curva normal, mais ajustado os dados estão ao modelo escolhido, logo, mais próximo de uma distribuição normal de probabilidade (SILVA, 2009).

Figura 22 - Gráfico de normalização dos resíduos



Fonte: O autor, 2015.

Além da análise subjetiva dos dados com a curva de normalidade, é possível analisar o histograma dos resíduos. O histograma apresenta a análise paramétrica com a distribuição da variável de resposta, além dos testes de normalidade de Lilliefors e Shapiro-Wilks para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ (MOREIRA, 2010).

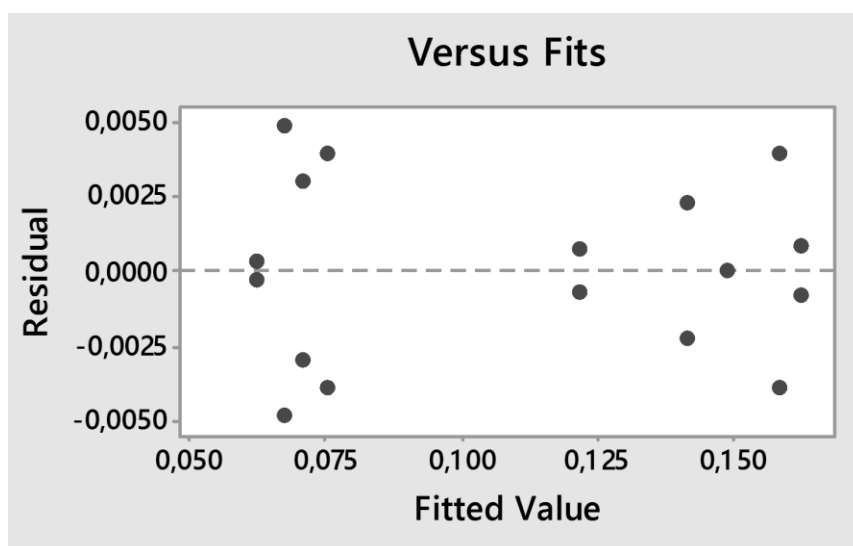
O teste de Lilliefors consiste numa adaptação do teste de Kolmogorov-Smirnov, onde se utiliza a normalidade do conjunto de dados para verificação. A diferente entre os testes,

¹⁹ Homogeneidade de variâncias

consiste em que no teste Smirnov se analisa a normalidade a partir dos valores da média e do desvio-padrão fornecido, não sendo aconselhado para números de amostras menores que 30, enquanto o teste de Lilliefors se utiliza da média e do desvio-padrão calculado com base no próprio conjunto de dados. Dentre os testes mais utilizados, por possibilitar melhor precisão e utilização com números de amostras distintos é o Shapiro-Wilks (CALADO, 2009).

A homoscedasticidade consiste na análise da igualdade das variâncias, onde é analisado a distribuição de resíduos em torno dos valores da variável dependente (*valores preditos*). Para que os dados sejam considerados aceitáveis, é esperado que os resíduos estejam de forma dispersa no gráfico (Figura 23), sem a presença de tendências notáveis ao longo do eixo (SILVA, 2009; MOREIRA, 2010).

Figura 23 - Gráfico de distribuição de resíduos



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 23 apresenta um exemplo de distribuição de resíduos, sendo possível observar que os resíduos apresentam comportamento semelhante em termo da amplitude. Assim, similar ao teste de Lilliefors, é possível inferir uma verificação subjetiva de distribuição de dados, entretanto, pode-se realizar teste de Cochran e Bartlett, caso se queira uma análise numérica. O teste toma como $\alpha = 0,05$, tomando como hipótese nula H_0 para $p > 0,05$, não havendo diferenças estatísticas entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de 95 % (SILVA, 2009; MOREIRA, 2010).

2. OBJETIVO

De acordo com o nosso conhecimento, há uma lacuna na literatura com relação a estudos do comportamento físico-mecânico do tipo de polietileno PEAPM Idealis 500 quando submetido a irradiação com radiação gama. Sendo recente a inserção desse material no mercado, há necessidade de estudos que possibilitem avaliar as propriedades de desempenho e em especial, a resistência ao desgaste, que podem ser obtidas através de processo de modificação química desse material. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo principal analisar o comportamento físico-mecânico do PEAPM quando submetido à irradiação gama. É válido ressaltar que, de um modo geral, há poucos estudos avaliando o efeito de adição de vitamina C no polietileno de ultra alto peso molecular. Portanto, os objetivos específicos desse trabalho são:

- Avaliar o efeito da adição de vitamina C ao PEAPM e comparar com os efeitos da adição de vitamina E;
- Avaliar o efeito da interação da vitamina E e vitamina C no PEAPM;
- Avaliar o efeito da irradiação do polímero com radiação gama na resistência à abrasão dos materiais obtidos;
- Avaliar o efeito da adição da vitamina C nas propriedades mecânicas, tribológicas;

3. METODOLOGIA

Os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos experimentos, serão descritos a seguir.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: PEAPM, vitamina E e vitamina C.

3.1.1 Polietileno de alto peso molecular (PEAPM)

O polietileno utilizado, denominado Idealis 500, utilizado nesse trabalho, foi doado pela Braskem em forma de pó. Suas propriedades são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do Polietileno de Alto Peso Molecular

Método	Propriedades	Valores Típicos	Unidade
Físicas			
ASTM D 4020	Viscosidade Intrínseca	4,7	dl/g
Interno	Peso Molecular Médio	$5,5 \times 10^5$	g/mol
ASTM D 1238	Índice de Fluidiez (190°C/21,6kg)	0,70	g/10min
ASTM D 792	Densidade	0,952	g/cm ³
ASTM D 1895	Densidade Aparente	0,45	g/cm ³
ASTM D 1921	Tamanho Médio de Partícula Dp50	195	μm
Mecânicas			
ASTM D 638 ISO 527	Resistência à Tração no Escoamento	>20	MPa
ASTM D 638 ISO 527	Resistência à Tração na Ruptura	>30	MPa
ASTM D 638 ISO 527	Alongamento Final	>500	%
ASTM D 790	Módulo de Flexão	930	MPa
ISO 11542-2	Resistência ao Impacto Charpy	>50	kJ/m ²
ASTM D 2240	Dureza Shore D (15s)	63	-
Lama de areia - Interno	Índice de Abrasão (referência PE500 = 100)	80	-
Térmicas			
ASTM D 3418	Temperatura de Fusão	136	°C
ASTM D 1525	Temp. de Amolecimento Vicat (50N)	80	°C

Fonte: BRASKEM, 2014.

3.1.2 Tocoferol (Vitamina E)

O tocoferol utilizado foi cedido pelo Laboratório Dose Única, em forma de pó.

3.1.3 Ácido Ascórbico (Vitamina C)

O ácido ascórbico utilizado foi cedido pelo Laboratório Dose Única, em forma de pó.

3.1.4 Liga de cobalto-cromo (Co-Cr)

Para a realização do ensaio tribológico, o contracorpo utilizado foi desenhado com a liga de cobalto-cromo (Co-Cr) da empresa DeguDent tendo as propriedades (Tabela 9). O processo de fabricação da ponteira é apresentado no APÊNDICE A:

Tabela 9 - Propriedades da Liga de Co-Cr

Propriedades	Valores
Intervalo de Fusão	1320 - 1380 °C
Dureza Vickers	400 HV10
Módulo de Elasticidade	220 GPa
0,2% Limite Elástico	650 MPa
Resistência à Tração	850 MPa
Alongamento de Ruptura	5%
Densidade	8,4 g/cm ³
Composição	63% Cobalto; 28% Cromo; 5% Molibdênio

Fonte: DEGUDENT, 2015.

3.2 **Irradiação do Polietileno de alto peso molecular (PEAPM)**

O equipamento utilizado para a irradiação do polímero foi o pertencente ao Laboratório de Energia Nuclear, da COPPE, UFRJ. O equipamento, modelo GC 220 E foi adquirida em março de 1999 e fabricada no Canadá pela empresa Mds Nordion. A máquina é constituída de dois componentes: o primeiro é o compartimento cilíndrico responsável por levar a amostra para contato com o cobalto 60 enterrado no chão (Figura 24 a); o segundo, corresponde a um cilindro responsável por manter a aparelhagem e permitir a proteção dos usuários dos efeitos da radiação (Figura 24 b).

Figura 24 - Equipamento de irradiação Gama (a) local de depósito do material, (b) recipiente de proteção



(a)



(b)

Fonte: O autor, 2014.

Por estar em uso desde o ano de 1999, houve um decréscimo da taxa de irradiação do cobalto, que atualmente é de 25kGy por dia. Essa dose é pequena pois o Cobalto 60 têm meia vida de 5,3 anos. Sendo assim, a taxa de irradiação do elemento já decaiu pela metade duas vezes desde que foi adquirida pela COPPE.

O aparelho contém um medidor de irradiação, possibilitando maior segurança caso ocorra algum rompimento no equipamento, além de um cronômetro que possibilita calcular a dose de radiação a qual a amostra deve ser submetida.

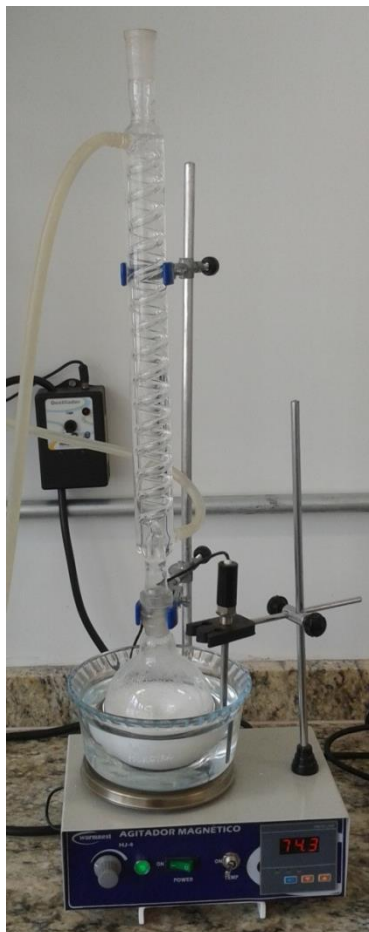
As placas e filmes irradiados na COOPE não sofreram recozimentos, sendo irradiados a temperatura e atmosfera ambientes, logo, tendo contato com oxigênio.

3.3 Preparação das misturas

A difusão da vitamina E no polímero foi efetuada submetendo-se o polímero, misturado a vitamina E em um balão com agitador magnético, a uma temperatura de 80°C a um tempo de agitação de 6 horas (Figura 25). Para se controlar a temperatura, a amostra foi inserida dentro de um bulbo em conjunto com 165 ml de álcool 95% com 63 ml de água, para cada 48 gramas

de PEAPM²⁰. O bulbo foi submetido a um recipiente com vaselina, onde o PEAPM foi aquecido em um banho-maria. Após a mistura, o PEAPM foi filtrado utilizando uma bomba a vácuo e mantido em estufa por 48h, afim de se remover todo álcool presente na mistura.

Figura 25 - Difusão da vitamina E



Fonte: O autor, 2015.

A vitamina C foi adicionada ao PEAPM através de mistura manual, antes de consolidação na amostra. A vitamina C foi adicionada em concentrações variáveis de 0, 1 e 2% p/p, enquanto as doses de radiação gama foram variadas de 0, 50 e 100 kGy.

A vitamina E foi difundida no polímero em concentrações de 0, 1,5 e 3% p/p, enquanto a dose de radiação gama foi variada de 0, 50 e 100 kGy. As concentrações foram escolhidas de acordo com o planejamento de experimentos realizado no MINITAB. As concentrações de vitaminas utilizadas foram selecionadas a partir de dados de estudos obtidos através da literatura

²⁰ Quantidade máxima suportada pelo balão, que corresponde a massa de 2 placas prensadas.

(SOUZA, 2013; FERREIRA, 2007), onde os autores relataram melhoria nas propriedades mecânicas em função das concentrações de vitamina adotadas em seus experimentos. A Tabela 10 apresenta as formulações do PEAPM utilizadas nesse trabalho.

Tabela 10 - Proporção do PEAPM utilizado nos ensaios

Ensaio	% Vitamina E	% Vitamina C	Radiação (kGy)
1	0	0	0
2	3	0	0
3	0	2	0
4	3	2	0
5	0	0	100
6	3	0	100
7	0	2	100
8	3	2	100
9	1,5	1	50

Fonte: O autor, 2014.

Para calcular a concentração de vitamina C a ser misturada no PEAPM foi utilizada a seguinte relação foi utilizada:

$$m_{vit} = \frac{(M) * (\%Vit C)}{100 - (\%Vit C)} \quad (14)$$

Onde:

m_{vit} : Massa de vitamina C (g)

M : Massa do PEAPM (g)

$\%Vit C$: Porcentagem de vitamina C

Assim para se obter uma concentração de 1% de vitamina C no polímero empregado, se adicionou ao polímero 0,242 g de vitamina C. Para se obter 2% de vitamina C, se adicionou ao polímero 0,489 g de vitamina C, para uma massa de 48 g de PEAPM.

3.4 Preparação dos corpos de prova para submissão à irradiação gama e ensaios mecânicos

Para a irradiação do material e realização dos ensaios mecânicos, as amostras foram prensadas em forma de placa em uma prensa Carver modelo 3851-0C, mostrada na Figura 26. A escolha da conformação do material em placas se deve a melhor forma apresentada para realização dos ensaios, onde devido ao alto peso molecular do PEAPM, sua única forma de processamento seria através da prensagem ou utilização de uma extrusora RAM.

Figura 26 - Prensa Carver



Fonte: O autor, 2013.

A prensagem ocorreu a uma temperatura de aquecimento de 160°C, durante 4 minutos, sob pressão de 7 toneladas, sendo as placas resfriadas por 4 minutos, onde os parâmetros foram escolhidos com base na literatura (SOUZA, 2013) e observações experimentais. Tanto as placas quanto os filmes foram produzidos utilizando os mesmos procedimentos, sendo a única diferença entre os dois seria que na confecção das placas, foi utilizado um espaçador com 3mm de espessura e para obtenção do filme não há necessidade de se utilizar espaçador.

Para se realizar as prensagens do PEAPM com a vitamina C se tomou como ponto de partida as condições de prensagem adotadas para o PEUAPM. Nessas condições, entretanto, se observou uma degradação da vitamina C. Assim para tentar encontrar uma temperatura e tempo ideal para a consolidação do polímero aditivado com vitamina C, foram realizadas prensagens do material nas condições mostradas na Figura 27.

Figura 27 - Placas de PEAPM aditivadas com vitamina C e moldadas em diferentes temperaturas



a) 190°C por 10 min



b) 170°C por 10 min



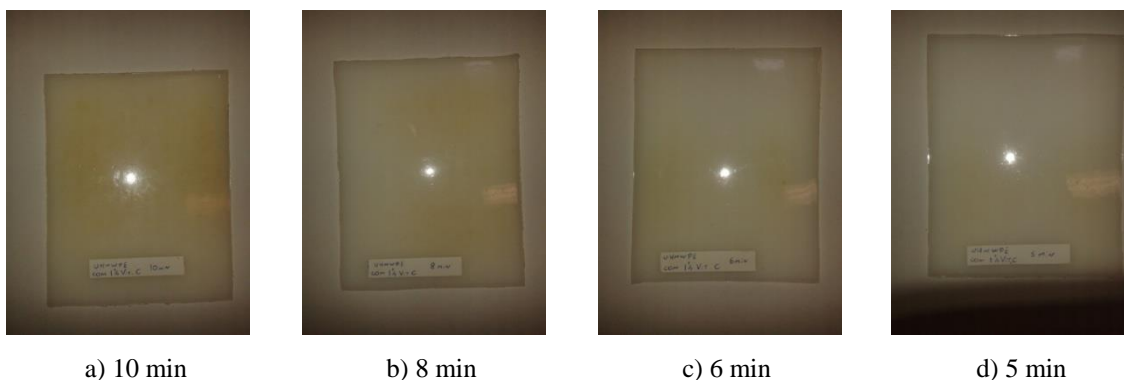
a) 160°C por 10 min

Fonte: O autor, 2013.

Após identificado que a vitamina C apresentava menor degradação a temperatura de 160°C, foram realizadas 5 prensagens, onde o tempo de prensagem foi variado, se utilizando: 20, 10, 8, 6 e 5 minutos. Todos os ensaios foram realizados com uma pressão constante de 6 toneladas.

Como demonstrado na Figura 28, quando exposta a um tempo longo, a vitamina C se degrada no material, mudando a coloração da peça. A amostra que apresentou menor degradação é a que sofreu aquecimento por 5 min.

Figura 28 - Prensagem PEAPM com Vitamina C a 160° variando o tempo de 10 a 5 minutos



Fonte: O autor, 2013.

Quando 2% de vitamina C foi adicionado ao polímero, se observou através da oxidação do polímero que as condições previamente adotadas haviam provocado uma degradação da vitamina C. Sendo assim, se reduziu o tempo de prensagem de 5 minutos para 4 minutos. Como demonstrado na Figura 29, a placa apresentou menor degradação do material.

Figura 29 - PEAPM prensado a 160° C com 2% Vitamina C em tempos variáveis



Fonte: O autor, 2013.

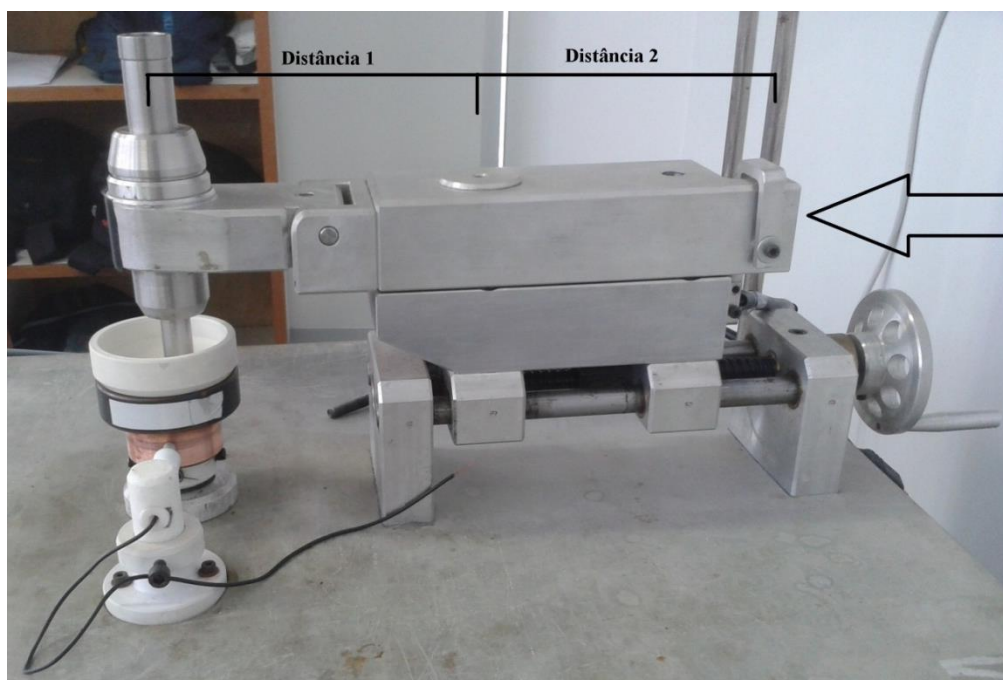
Assim, todas as placas confeccionadas para o presente trabalho foram submetidas a condições de prensagem de 160°C por 4 minutos, onde tais parâmetros condizem com dados apresentados na literatura (SOUZA, 2013), ao qual sugerem que a 160°C a vitamina C não apresentou degradação.

3.5 Ensaio Tribológico e Equipamentos

3.5.1 Ensaio Tribológico

O ensaio tribológico tem como objetivo analisar o desgaste do corpo de prova (PEAPM) através da análise da força de atrito exercida pelo contracorpo de Co-Cr, através do ensaio conhecido como pino-no-disco. O equipamento que realiza ensaios do tipo pino-no-disco, foi desenvolvido no Laboratório de corrosão (Labcor) do Instituto Politécnico da UERJ. Na Figura 30 é apresentado o equipamento que possibilita a medição da força de atrito.

Figura 30 - Tribômetro



Fonte: O autor, 2014.

O equipamento realiza a determinação da força de atrito (F_{atrito}), através de um sensor indicado na Figura 30. A força de atrito é calculada através da conservação de momento, onde a força de atrito gera um momento a uma distância de 16,5 cm (distância 1). Essa força gera por consequência um momento resultante, aplicando uma força no sensor a uma distância de 14,5 cm (distância 2).

A relação entre as forças é demonstrada pela relação da Equação 15:

$$F_{atrito} = \frac{F_{obtida}}{distância\ 1} \times distância\ 2 \quad (15)$$

Onde:

F_{atrito} : Força de atrito (kgf)

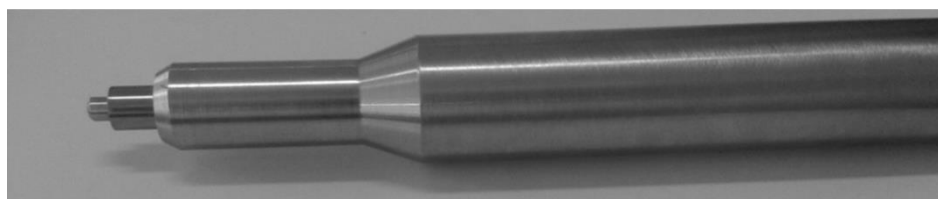
F_{obtida} : Força determinada pelo equipamento (kgf)

$distância\ 1$: distância entre o eixo de rotação e o pino (16,5 cm)

$distância\ 2$: distância entre o eixo de rotação e o sensor elétrico (14,5 cm)

O ensaio foi efetuado com base na Norma da ASTM F732. Uma carga de 35N foi aplicada ao contracorpo durante 2h, a uma frequência de 1 Hz, o que corresponde a um deslocamento de 170 metros do pino (contracorpo) sobre o corpo de prova. O pino foi composto de Co-Cr com diâmetro esférico na ponta de 4 mm (Figura 31).

Figura 31 - Ponteira com contracorpo de Co - Cr



Fonte: O autor, 2014.

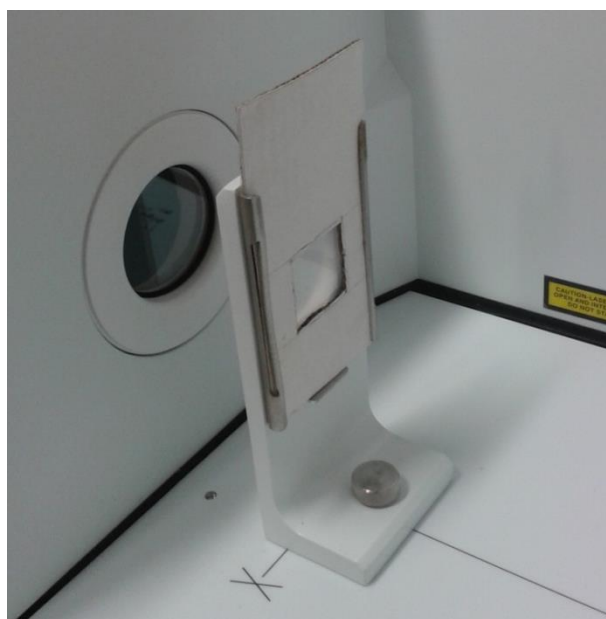
Devido ao curto tempo de ensaio, não foi possível medir o nível de desgaste através da variação de massa.

3.5.2 Determinações do índice de oxidação e de reticulação das amostras através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar se houve absorção de vitamina C e vitamina E na amostra, para isso foi realizado o ensaio com o material puro e com a vitamina C e a vitamina E (Apêndice C).

A análise foi realizada no modelo Frontier da empresa PerkinElmer. O ensaio ocorre através da transmitância da amostra, para isso a amostra é posicionada a uma determinada distância da fonte, atrás da amostra apresenta um receptor (Figura 32). Os filmes produzidos através da moldagem por compressão foram utilizados para o ensaio.

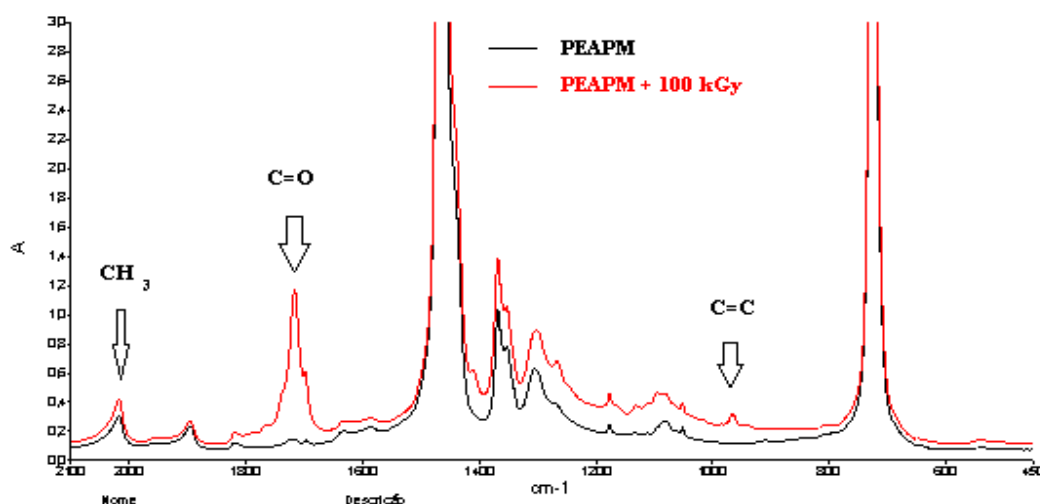
Figura 32 - Amostra usada no ensaio de FTIR



Fonte: O autor, 2014

As análises das amostras foram baseadas nos espectros de absorbância tomando como base três bandas (DAVIDSON *et al.*, 2011). As bandas de absorbância são obtidas através de um espectro de absorção, como apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Espectroscopia de infravermelho das amostras de PEAPM puro e submetido a dose de radiação de 100 kGy



Fonte: O autor, 2015.

A banda de 2017 cm^{-1} corresponde a relação ocasionada pelas ligações de CH_3 .

A segunda banda, está na faixa de 1720 cm^{-1} e corresponde à ligação $\text{C} = \text{O}$, ocasionada pelo polímero. Essa banda permite a identificação da oxidação do material, para se obter o índice de oxidação é realizado a razão entre os picos de 1720 cm^{-1} e 2017 cm^{-1} (Equação 16), essa relação permite diminuir a influência da espessura da amostra.

$$\text{Índice de oxidação} = \frac{\text{Absorbância em } 1720\text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbância em } 2017\text{ cm}^{-1}} \quad (16)$$

A terceira banda analisada está na faixa de 965 cm^{-1} e corresponde a ligação de $\text{C} = \text{C}$, esse tipo de ligação serve de parâmetro para indicar a reticulação do material, demonstrando que o carbono presente na cadeia polimérica se ligou com outro carbono invés de se ligar com o oxigênio. Logo, embora esse tipo de ligação não seja a ligação ideal para se analisar a reticulação, se torna um parâmetro para determinar que o polímero não oxidou. Esse parâmetro é determinado através do índice de reticulação determinado pela razão dos picos 965 cm^{-1} e 2017 cm^{-1} (Equação 7), permitindo que se possam eliminar efeitos de espessura das amostras. Esse pico é utilizado como parâmetro, visto que, a reticulação provoca ligações $\text{C} - \text{C}$, devido a composição do polímero, seria impossível identificar qual ligação corresponde a uma reticulação e qual corresponde a uma ligação da cadeia principal.

$$\text{Índice de reticulação} = \frac{\text{Absorbância em } 965 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbância em } 2017 \text{ cm}^{-1}} \quad (17)$$

3.5.3 Teor de Gel

O teor de gel das amostras foi obtido utilizando a técnica de extração com solvente de acordo com a Norma ASTM-D2765, onde a amostra foi submetida a um aquecimento a 130°C por 24h em uma solução de xileno. Esse método possibilita a extração do material não reticulado devido a não solubilização com xileno. O valor percentual de insolúveis (teor de gel) é determinado através da relação de massa antes e após o ensaio (Equação 8).

$$\text{Teor de gel} = \frac{\text{Peso da amostra depois do ensaio}}{\text{Peso da amostra antes do ensaio}} \times 100 \% \quad (18)$$

3.5.4 Análise Dinâmico-Mecânica

O ensaio dinâmico-mecânico foi realizada no analisador DMAQ 800 da TA instruments, no modo de tração. Os corpos de prova foram obtidos através das placas prensadas apresentando as dimensões de 16 mm de comprimento, 4 mm de largura e 2,2 mm de espessura. As amostras foram testadas com taxa de aquecimento de 30°C/min., na faixa de temperatura de 30°C a 190°C, sofrendo uma amplitude de deformação de 0,2% e frequência de 1Hz. Os valores de E' foram obtidos à temperatura de 180°C na região do patamar borrachoso. Através da análise, foi possível obter valores de densidade de ligações cruzadas (ν), e o tamanho médio da cadeia entre pontos de entrecruzamento (M_C), de acordo com a relação abaixo:

$$\nu = \frac{\rho}{M_C} \quad (19)$$

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'} \quad (20)$$

Onde R é a constante dos gases ideais ($8,314 J/K mol$), T é temperatura ($453,15 K$), ρ é a massa específica assumida como constante e igual a $0,862 g/cm^3$ e E' é o módulo de armazenamento, praticamente constante obtido após a temperatura de fusão do polímero (CARLSON; REINITZ; VAN CITTERS, 2014).

3.5.5 Ensaio de Tração

Para a realização do ensaio de tração, foi necessário a obtenção do corpo de prova desenhado de acordo com a norma ASTM D638-10 Tipo IV. Assim, as placas prensadas da amostra foram cortadas utilizando-se uma prensa hidráulica Bovenau, da empresa Metal Técnica Bovenau. Como demonstrado na Figura 34 (a), para realizar o corte do material, foi utilizado um cunho de aço temperado Figura 34 (b).

Figura 34 – (a) Prensa hidráulica e (b) cunho



(a)



(b)

Fonte: O autor, 2015.

O ensaio de tração foi efetuado em um equipamento Shimadzu, modelo AG-X plus 100kN, utilizando célula de carga de 5kN e velocidade de 5 milímetros por minuto.

3.5.6 Determinação do perfil do contracorpo

O perfil do contracorpo obtida pelo desgaste causado no ensaio tribológico foi medida com auxílio do rugosímetro modelo SJ 210 fabricado pela Mitutoyo. O equipamento mede o perfil da superfície da amostra através de uma ponteira deslizante. Os perfis foram mensurados de acordo com a norma técnica ABNT ISO 4287. O ensaio utilizou filtro espacial para eliminação de ondulação (λc) com 0,8 mm, filtro frequência espacial para eliminar ruídos de alta frequência (λs) de 2,5 μm e filtro de Gauss. A velocidade de medição foi de 0,50 mm/s.

As trilhas criadas nas amostras ensaiadas no tribômetro foram analisadas através da microscopia óptica, utilizando o SC30 da Olympus com ampliação de 10 vezes.

3.6 **Análise Estatística**

A análise estatística utilizada na dissertação foi baseada no planejamento fatorial 2^3 , tendo como variáveis de entrada: concentração da vitamina C, concentração da vitamina E, aumento da dose de radiação. O planejamento foi realizado no software Minitab versão 17.1.0, onde os efeitos das variáveis de entrada foram analisados através do valor p com um nível de significância $\alpha=0,05$.

A normalidade dos resíduos foi analisada através do teste Ryan-Joiner, similar ao Shapiro-Wilks. Para o teste de Cochran, o MINITAB não disponibiliza a ferramenta para o teste, entretanto, foi realizada uma análise qualitativa da distribuição de resíduos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos foi empregado no presente trabalho a fim de permitir a análise do efeito da concentração de vitamina C e da vitamina E no processo de reticulação do PEAPM com irradiação gama. Como uma das concentrações escolhidas foi zero, o efeito da adição das vitaminas no processo de reticulação do polímero também está sendo avaliado. Os efeitos dessas variáveis de entrada nas variáveis de resposta foram avaliados através da densidade de ligações cruzadas obtido através de ensaio dinâmico (DMA), teor de gel e através dos índices de oxidação e reticulação obtidos através da análise de infravermelho (FTIR). Outro objetivo foi analisar os efeitos de interação entre a vitamina E, vitamina C e radiação, quando o PEAPM foi submetido a ensaios de tração, tendo como variáveis de resposta: módulo de elasticidade, tensão de escoamento, tensão máxima, além da realização de ensaios tribológicos, com variáveis de coeficiente de atrito e profundidade máxima como resposta.

O planejamento escolhido foi o fatorial 2^3 com adição de um ponto central, tendo como fatores de entrada a concentração da vitamina C, concentração da vitamina E e dose de radiação gama. Os níveis utilizados nos fatoriais, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Níveis das variáveis independentes utilizadas para análise da influência da adição da vitamina E, vitamina C e radiação gama nas formações ligações cruzadas, propriedades mecânicas e tribológicas do PEAPM

Variável de entrada	Nível	
	Baixo (-)	Alto (+)
1: Vitamina E (%)	0	3
2: Vitamina C (%)	0	2
3: Radiação (kGy)	0	100

Fonte: O autor, 2015.

4.2 Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM tendo como variável de resposta o teor de gel

A determinação do teor de gel consiste em uma análise que permite obter a porcentagem de material reticulado, através da extração do material não reticulado com xileno na temperatura de ebulição do polímero. A fração insolúvel corresponde ao teor de gel. O efeito dos fatores de entrada foi determinado com base no planejamento estatístico, mostrado na Tabela 12, que apresenta também os valores de teor de gel obtidos.

Tabela 12 - Valores do teor de gel obtidos através do planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: dose de radiação gama, concentração de vitamina E e concentração de vitamina C

Fatores		-	+	
1: Vitamina E (%)		0	3	
2: Vitamina C (%)		0	2	
3: Radiação (kGy)		0	100	

Ensaio	1	2	3	Teor de gel (%)
1	-	-	-	1,9 ± 0,62
2	+	-	-	2,39 ± 0,91
3	-	+	-	1,26 ± 0,05
4	-	-	+	78,01 ± 1,84
5	+	+	-	5,38 ± 0,58
6	+	-	+	89,23 ± 3,33
7	-	+	+	79,24 ± 0,10
8	+	+	+	91,98 ± 5,65
9	C	C	C	96,09 ± 3,54

Fonte: O autor, 2015.

Através dos dados da Tabela 12, é possível obter a tabela ANOVA, é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Tabela ANOVA (variável de resposta: teor de gel)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Teor de gel R-sqr= 0,998; R-adj= 0,996			
	SS	DF	MS	Valor-p
Modelo	31863,6	8	3982,9	0,000
Linear	26830,7	3	8943,6	0,000
Vitamina E	224,3	1	224,3	0,000
Vitamina C	14,9	1	14,9	0,160
Radiação	26591,5	1	26591,5	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	113,3	3	37,8	0,016
Vitamina E e Vitamina C	3,5	1	3,5	0,475
Vitamina E e Radiação	107,5	1	107,5	0,003
Vitamina C e Radiação	2,3	1	2,3	0,565
Efeito de interação dos 3 fatores	3,1	1	3,1	0,505
Curvatura	4916,5	1	4916,5	0,000
Erro	57,4	9	6,4	
Total	31921,0	17		

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 13 apresenta entre outros dados, o coeficiente de determinação R-sqr, cujo valor de 0,998 se mostra próximo de 1, significando que o modelo de segunda ordem (polinomial) escolhido expressa de forma satisfatória a relação entre os fatores de entrada e o teor de gel (MOREIRA, 2010).

O valor p determina qual dos fatores apresenta influência significativa do ponto de vista estatístico. Essa condição implica que a hipótese nula (H_0) foi rejeitada, devido ao valor do fator ser inferior ao nível de significância ($\alpha = 0,05$). Apenas os fatores: adição de vitamina E, dose de radiação, interação entre a vitamina E e a radiação apresentam valor p menor que 0,05. Esse resultado sugere que a adição de vitamina E apresenta maior relevância do ponto de vista estatístico para o aumento do teor de gel do que a adição da vitamina C.

Por não apresentar significância, a tabela ANOVA, propõe que a adição da vitamina C não é relevante para o aumento da formação de ligações cruzadas.

O efeito principal de cada fator, além do efeito de interação, entre essas variáveis são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Efeito principal e interação entre os fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação utilizando como variável de resposta, o teor de gel

Efeito principal	Valores (%)
1: Vitamina E	7,48±0,02
2: Vitamina C	1,93±0,02
3: Radiação	81,53±0,02
Efeito de Interação	
Vitamina E e Vitamina C	0,94±0,02
Vitamina E e Radiação	5,18±0,02
Vitamina C e Radiação	0,75±0,02
Vitamina E, Vitamina C e Radiação	-0,87±0,02

Fonte: O autor, 2015

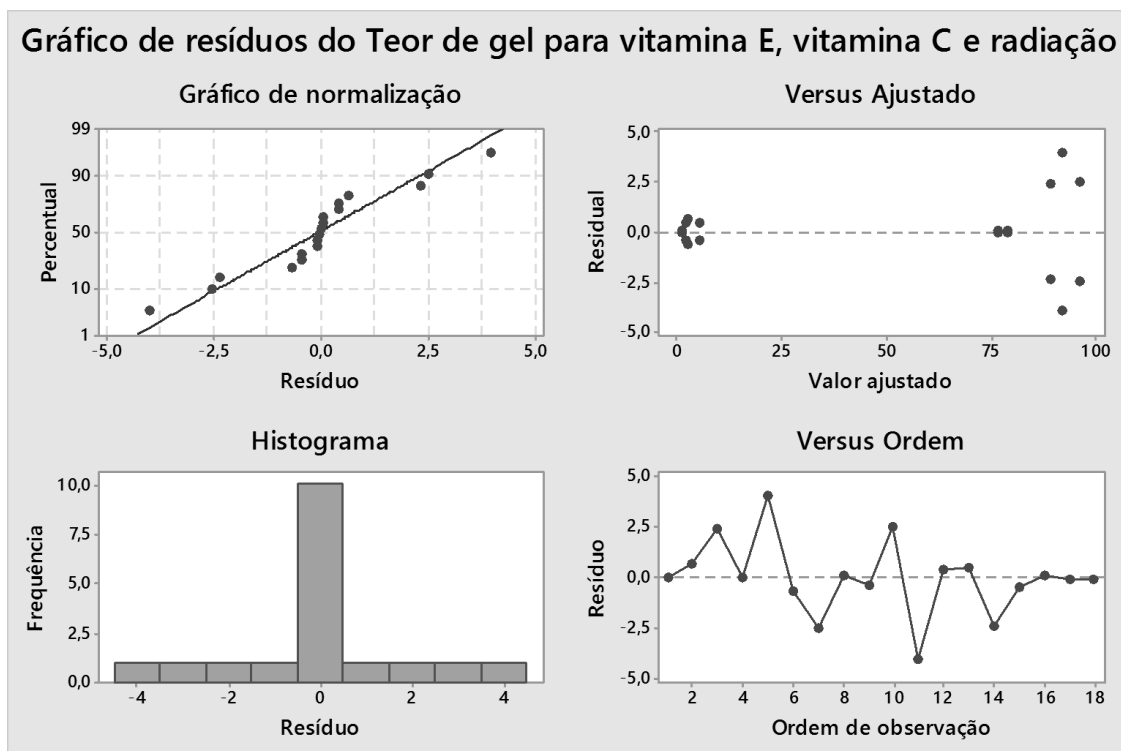
A Tabela 14 aponta a radiação como o fator com maior influência sobre a formação de ligações cruzadas, demonstrando que o aumento da dose de radiação gama proporciona um aumento considerável do teor de gel, quando comparado a influência dos demais fatores. Esse resultado condiz com aqueles trabalhos apresentados na literatura (WU *et al.*, 2013), que demonstram que a radiação possibilita a geração de radicais livres, tornando possível a formação de ligações cruzadas e promovendo a reticulação do polímero.

A adição da vitamina E, se apresenta como uma influência maior que a adição da vitamina C sobre o teor de gel, visto que a adição da vitamina C não se apresenta relevante para a variável de resposta, demonstrando que a adição da vitamina E possibilita uma maior formação de ligações cruzadas.

O efeito de interação entre a vitamina E e a radiação é bastante alto, quando comparado com os outros efeitos de interação, demonstrando que a combinação dos fatores se mostram mais favoráveis para a variável de resposta e que ambos os fatores devem ser analisados conjuntamente. Tal efeito se deve a presença dos anéis aromáticos da vitamina E, que possibilita que os macroradicais poliméricos possam participar na formação de ligações cruzadas, invés de participar da reação de degradação oxidativa (PARTH; AUST; LEDERER, 2002; DAVIDSON *et al.*, 2011).

A análise de resíduos (Figura 35) se torna importante num planejamento estatístico, afim de proporcionar maior confiabilidade ao modelo escolhido.

Figura 35 - Gráfico de resíduos (variável de resposta: Teor de gel)



Fonte: O autor, 2015.

O gráfico de resíduos apresenta quatro gráficos: normalização, histograma, resíduos *versus* valor ajustados e resíduo *versus* ordem dos dados.

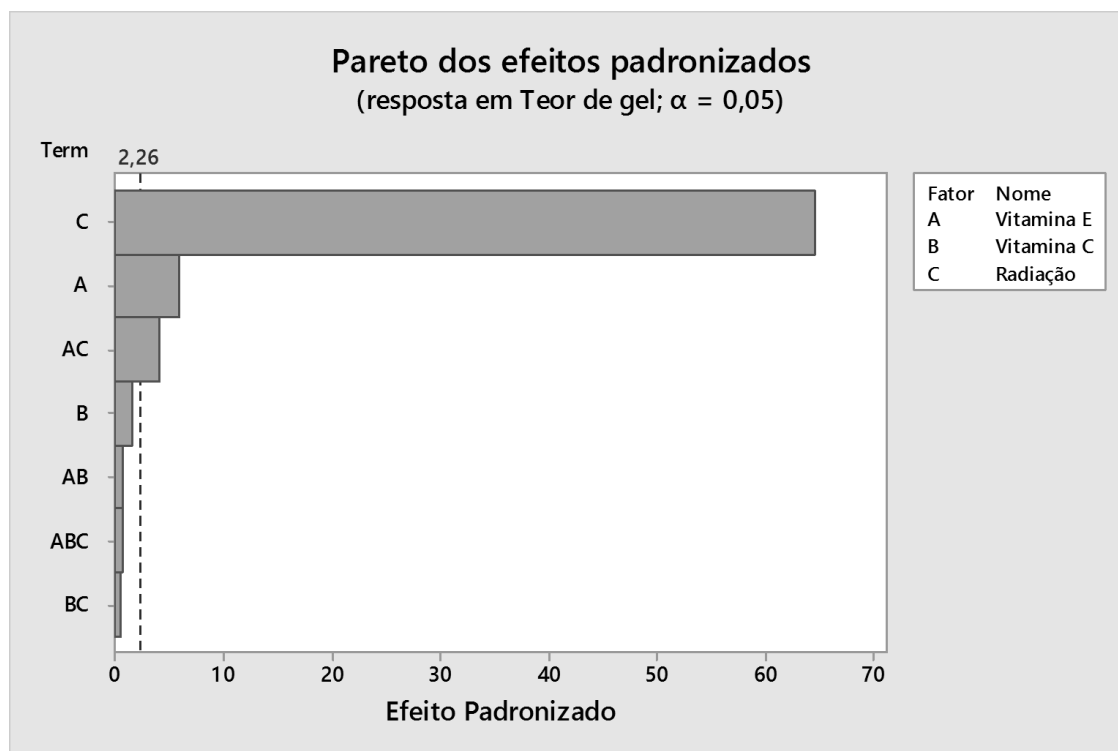
O gráfico de normalização, aponta de forma qualitativa se os resíduos apresentam distribuição normal. Uma forma de analisar quantitativamente a normalidade dos resíduos, seria a utilização do teste Ryan-Joiner, que é um teste similar ao Shapiro-Wilks (Apêndice C). Esse teste permite analisar através do valor de p , se a hipótese nula é não é rejeitada para valores superiores a 0,05. Para o teor de gel, o teste apresentou valor de p igual a 0,078, demonstrando que a hipótese nula pode não ser rejeitada.

O gráfico versus ajustado sugere uma ausência de homoscedasticidade dos resíduos, ou seja, para uma melhor conclusão deveria ser utilizado o teste de Cochran Bartlett, enquanto o histograma aponta uma simetria dos dados. Caso fosse possível gerar uma curva com as barras, a curva apresentaria uma característica *bell-shaped*²¹, sendo considerada ideal para uma curva de resíduos. O gráfico versus ordem demonstra que não há uma relação entre os resíduos.

²¹ Curva em formato de sino

O Gráfico de Pareto (Figura 36) apresenta uma comparação entre o efeito dos fatores, onde o fator que apresentar relevância significativa apresentará valor superior à distribuição *t-Student*, com valor de referência $p = 2,26$, apontando que a hipótese nula, nesse caso, foi rejeitada.

Figura 36 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: teor de gel)



Fonte: O autor, 2015.

O Gráfico de Pareto sugere que o teor de gel é afetado significativamente pela concentração de vitamina E e pela dose de radiação gama, não sendo afetado de forma significativa pela adição da vitamina C. Assim, a equação não escalonada que relaciona as variáveis de entrada como teor de gel, pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\begin{aligned}
 \text{Teor de Gel (\%)} &= 1,91 + 0,162X_1 - 0,32X_2 + 0,7472X_3 + 0,606X_1X_2 \\
 &+ 0,0404X_1X_3 + 0,0163X_2X_3 - 0,00585X_1X_2X_3 + 52,59X_4
 \end{aligned} \tag{21}$$

onde X_1 = Concentração de vitamina E (%)

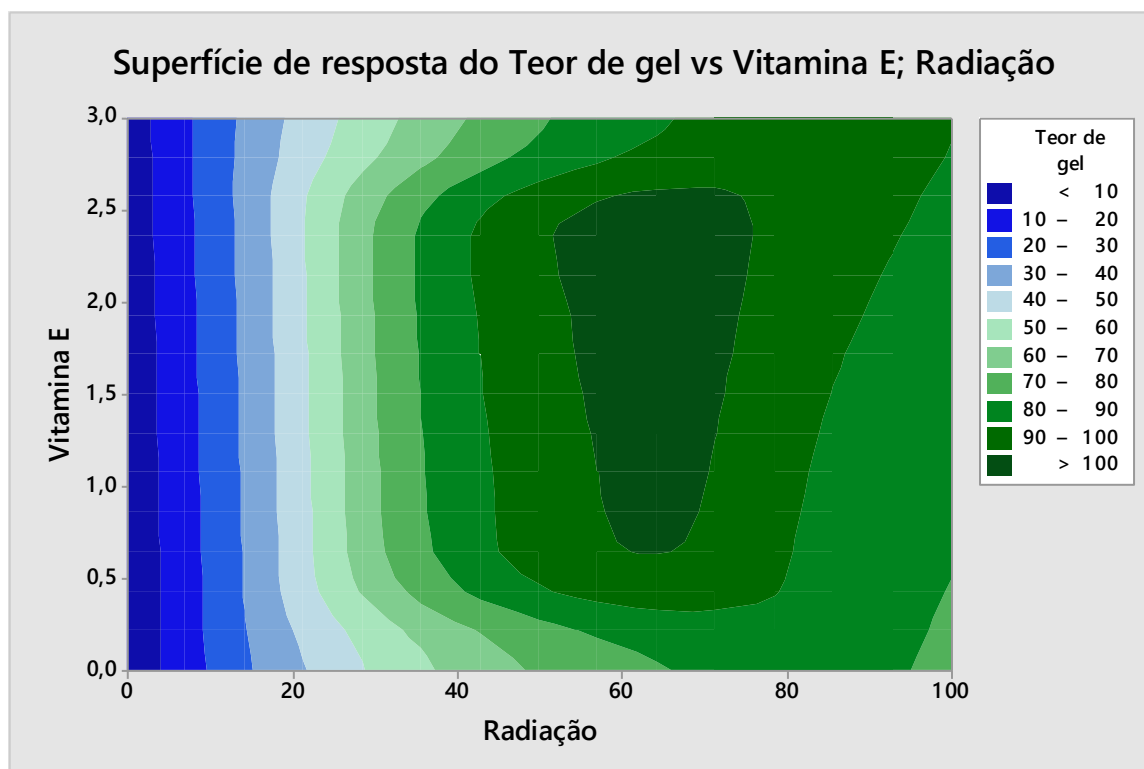
X_2 = Concentração de vitamina C (%)

X_3 = Dose de radiação gama (kGy)

X_4 = Ponto Central

Através dos dados obtidos no planejamento e da equação que relaciona o teor de gel com a vitamina E, vitamina C e radiação, é possível estimar a superfície de resposta. A superfície consiste numa curva estatística, que possibilita visualizar o efeito dos fatores no teor de gel. A Figura 37 apresenta o efeito combinado da concentração de vitamina E e da dose de radiação no teor de gel.

Figura 37 - Superfície de resposta do teor de gel para a adição de vitamina E e dose de radiação



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 37, mostra um aumento no teor de gel, conforme a dose de radiação gama é aumentada. É possível observar, que o teor de gel não apresenta grandes alterações quando a dose de radiação atinge um valor de 50 kGy, demonstrando uma possível saturação na formação de ligações cruzadas. Esse efeito pode estar relacionado a baixa mobilidade das cadeias,

sugerindo que a partir de doses de 50 kGy, há obtenção de maior densidade de ligações cruzadas, devido a maior concentração dos radicais livres presentes nas regiões adjacentes.

Um resultado importante destacado pela Figura 37, é a influência positiva da adição da vitamina E, na formação do gel, demonstrando que a vitamina E atua como antioxidante, minimizando as reações de degradação oxidativa. A Figura 37, entretanto, demonstra que há condições otimizadas para formação do gel, causada por valores intermediários de dose de radiação e de concentração de vitamina E (KIM *et al.*, 2005).

Devido ao efeito da adição de vitamina C não apresentar significância do ponto de vista estatístico, não se torna interessante analisar a superfície de resposta produzida utilizando vitamina C e radiação como variáveis.

As amostras irradiadas de PEAPM com adição de vitamina E apresentaram valores de teor de gel mais elevados quando comparados com os das amostras irradiadas com adição de vitamina C, demonstrando que a vitamina E é mais efetiva na formação de ligações cruzadas. Além do efeito de estabilizar os radicais, esse resultado pode ser atribuído a forma de incorporação da vitamina E no PEAPM, que resultou em uma difusão melhor da vitamina no polímero (ORAL *et al.*, 2010). A literatura demonstra que valores altos de vitamina E (>3%p/p) podem vir a prejudicar o processo de reticulação do polímero (PARTH *et al.*, 2002).

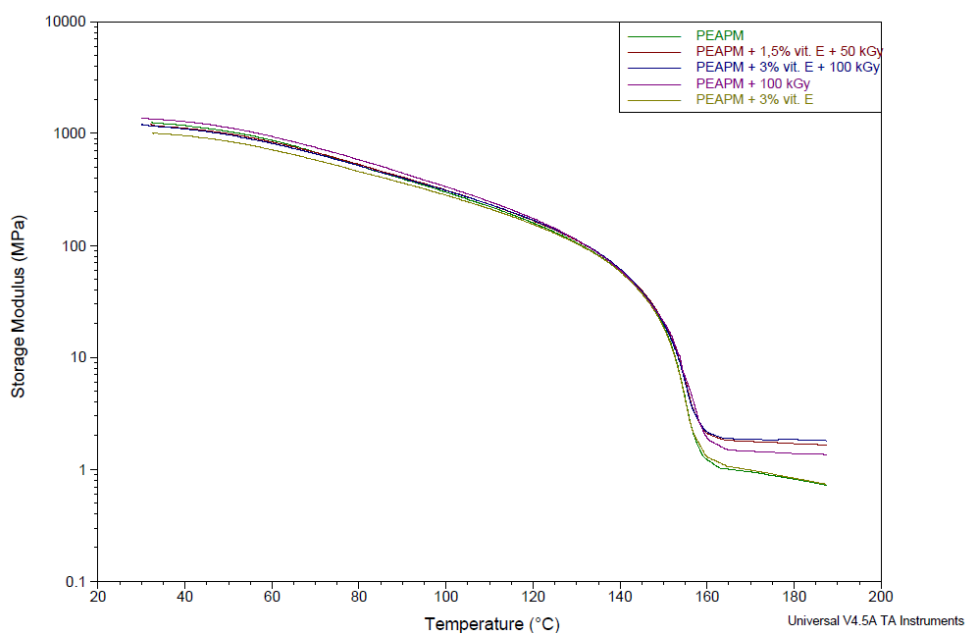
Através dos dados obtidos no planejamento estatístico, se infere que a adição da vitamina C não se mostrou favorável à formação de um maior número de ligações cruzadas. Esse resultado sugere que: a forma de adição da vitamina C ao polímero não se mostrou eficiente ou a faixa de concentração de vitamina C adicionada não foi adequada.

4.3 Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM, utilizando como variável de resposta a densidade de ligações cruzadas

A análise dinâmica mecânica possibilita a obtenção da densidade de reticulação média através de um ensaio de tração, onde se submete o material a uma tensão de deformação oscilatória e a uma variação de temperatura. O módulo de elasticidade é obtido a partir do gráfico (módulo de armazenamento *versus* temperatura) à temperatura de 180°C. Nessa temperatura, o PEAPM se encontra na região do platô borrachoso. Nesse ponto, o PEAPM

apesar de totalmente fundido, apresenta módulo de elasticidade devido a formação de ligações cruzadas. Logo, o módulo de elasticidade obtido pode ser relacionado ao valor de densidade de ligações cruzadas (CARLSON *et al.*, 2014). A Figura 38 apresenta um dos gráfico obtidos em um ensaio de DMA.

Figura 38 - Análise dinâmico - mecânica (DMA) do PEAPM aditivado com vitamina E e submetido à radiação gama



Fonte: O autor, 2015.

Com a obtenção dos dados do módulo de armazenamento e com auxílio das Equações 19 e 20, se pode obter uma estimativa dos efeitos para valores de densidade de formação de ligações cruzadas ν_e (mol/m³), apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores da densidade de formação de ligações cruzadas obtidos com base no planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação

Fatores		-	+		
1: Vitamina E (%)		0	3		
2: Vitamina C (%)		0	2		
3: Radiação (kGy)		0	100		

Ensaio	1	2	3	Módulo de Armazenamento (Mpa)	Densidade de ligações cruzadas v_e (mol/l)
1	-	-	-	$0,762 \pm 0,078$	$0,067 \pm 0,006$
2	+	-	-	$0,800 \pm 0,048$	$0,070 \pm 0,004$
3	-	+	-	$0,701 \pm 0,004$	$0,062 \pm 0,000$
4	-	-	+	$1,382 \pm 0,011$	$0,122 \pm 0,001$
5	+	+	-	$0,844 \pm 0,091$	$0,075 \pm 0,005$
6	+	-	+	$1,796 \pm 0,062$	$0,158 \pm 0,005$
7	-	+	+	$1,688 \pm 0,052$	$0,149 \pm 0,002$
8	+	+	+	$1,845 \pm 0,012$	$0,163 \pm 0,001$
9	C	C	C	$1,595 \pm 0,056$	$0,141 \pm 0,003$

Fonte: O autor, 2015.

A partir dos dados fornecidos na Tabela 15, é possível obter a análise de variância, sendo apresentada na Tabela 16 a seguir.

Tabela 16 - Tabela ANOVA (variável de resposta: densidade de ligações cruzadas)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Densidade de Reticulação Média			
	R-sqr= 0,99; R-adj= 0,98			
	SS	DF	MS	Valor-p
Modelo	0,028013	8	0,003502	0,000
Linear	0,024858	3	0,008286	0,000
Vitamina E	0,000996	1	0,000996	0,000
Vitamina C	0,000204	1	0,000204	0,010
Radiação	0,022497	1	0,022497	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	0,000594	3	0,000198	0,003
Vitamina E e Vitamina C	0,000038	1	0,000038	0,182
Vitamina E e Radiação	0,000259	1	0,000259	0,005
Vitamina C e Radiação	0,000234	1	0,000234	0,007
Efeito de interação dos 3 fatores	0,000234	1	0,000234	0,007
Curvatura	0,001917	1	0,001917	0,000
Erro	0,000142	8	0,000018	
Total	0,028156	16		

Fonte: O autor, 2015.

O coeficiente de determinação R-sqr da densidade de reticulação, apresenta valor satisfatório, próximo de 1, sugerindo que os dados obtidos se ajustam bem ao modelo adotado.

A Tabela 16, aponta que o efeito de interação entre as vitaminas, não apresentam relevância para a densidade de reticulação, devido ao valor P ser superior a 0,05, demonstrando que a hipótese nula (H_0) foi rejeitada. Esse resultado se mostram diferente dos planejamentos obtidos utilizando como variável de resposta, teor de gel, onde a adição da vitamina C e seus efeitos de interação, apresentaram influência significativa do ponto de vista estatístico.

O efeito principal e o efeito de interação entre os fatores, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Efeito principal e efeito de interação da densidade de reticulação média para concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação

Efeito principal	Valores (mol/l)
1: Vitamina E	0,0167±0,0011
2: Vitamina C	0,0075±0,0011
3: Radiação	0,0795±0,0011
Efeito de Interação	
Vitamina E e Vitamina C	-0,0032±0,0011
Vitamina E e Radiação	0,0085±0,0011
Vitamina C e Radiação	0,0081±0,0011
Vitamina E, Vitamina C e Radiação	-0,0081±0,0011

Fonte: O autor, 2015.

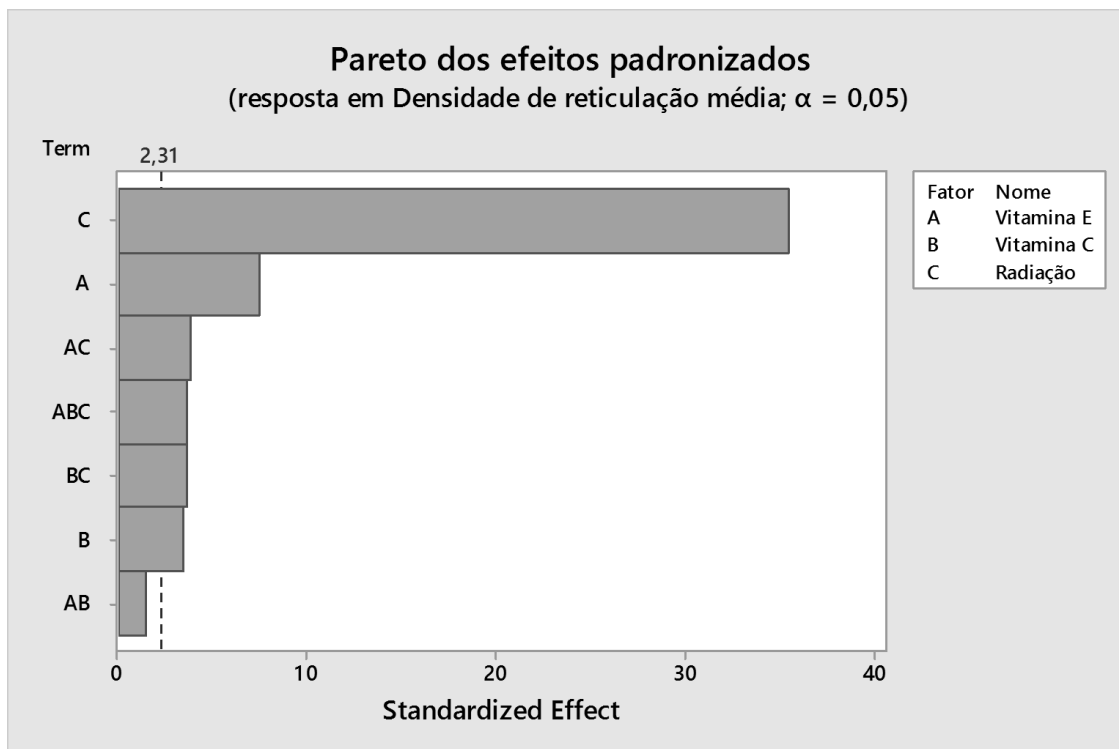
É possível observar que a radiação apresenta uma maior contribuição para o aumento da densidade de reticulação. Esse resultado está de acordo com os resultados previamente analisados do efeito da radiação no teor de gel e com aqueles discutidos na literatura (WU *et al.*, 2013).

A concentração de vitamina E apresenta um efeito principal maior do que o da concentração de vitamina C, sugerindo que a adição da vitamina E, proporciona maior formação de ligações cruzadas do que a adição de vitamina C. Esse resultado pode estar relacionado a estrutura hidrofílica e a forma de adição da vitamina C no polímero (ROCHA, 2009).

A interação entre a vitamina E e a radiação apresentam maior influência para a formação de gel, quando comparada as demais interações, sugerindo que ambas variáveis de entrada devem ser estudadas em conjunto.

O Gráfico de Pareto apresenta de forma ilustrativa o efeito padronizado de cada variável, através de uma distribuição *t-Student* com valor de referência $p = 2,31$ (Figura 39).

Figura 39 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: Densidade de reticulação média)



Através do Gráfico de Pareto, se torna mais nítido observar que a radiação apresenta maior contribuição para aumento da densidade de reticulação média. Os demais efeitos e interações apresentam efeito de significância similar.

O gráfico de resíduos da variável de resposta (Apêndice B) sugere que os resíduos não apresentam correlação, além de possuírem variância constante e distribuição normal. O gráfico aponta uma simetria entre os dados.

Além do Gráfico de resíduos e Pareto, foi realizado o teste de Ryan-Joiner (Apêndice C), que é um teste necessário para avaliar a normalidade dos resíduos. Esse teste apresentou o valor de p igual a 0,082, o que demonstra que a hipótese nula pode não ser rejeitada, devido ao seu valor ser superior a 0,05. Com base nesses dados, é possível obter a equação não escalonada para a densidade de reticulação em função das variáveis de entrada:

$$\begin{aligned}
 v_e \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) = & 0,06744 + 0,00112X_1 - 0,00269X_2 + 0,000548X_3 + 0,001613X_1X_2 \\
 & + 0,000111X_1X_3 + 0,000162X_2X_3 - 0,000054X_1X_2X_3 \\
 & + 0,03306X_4
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

onde X_1 = Vitamina E (%)

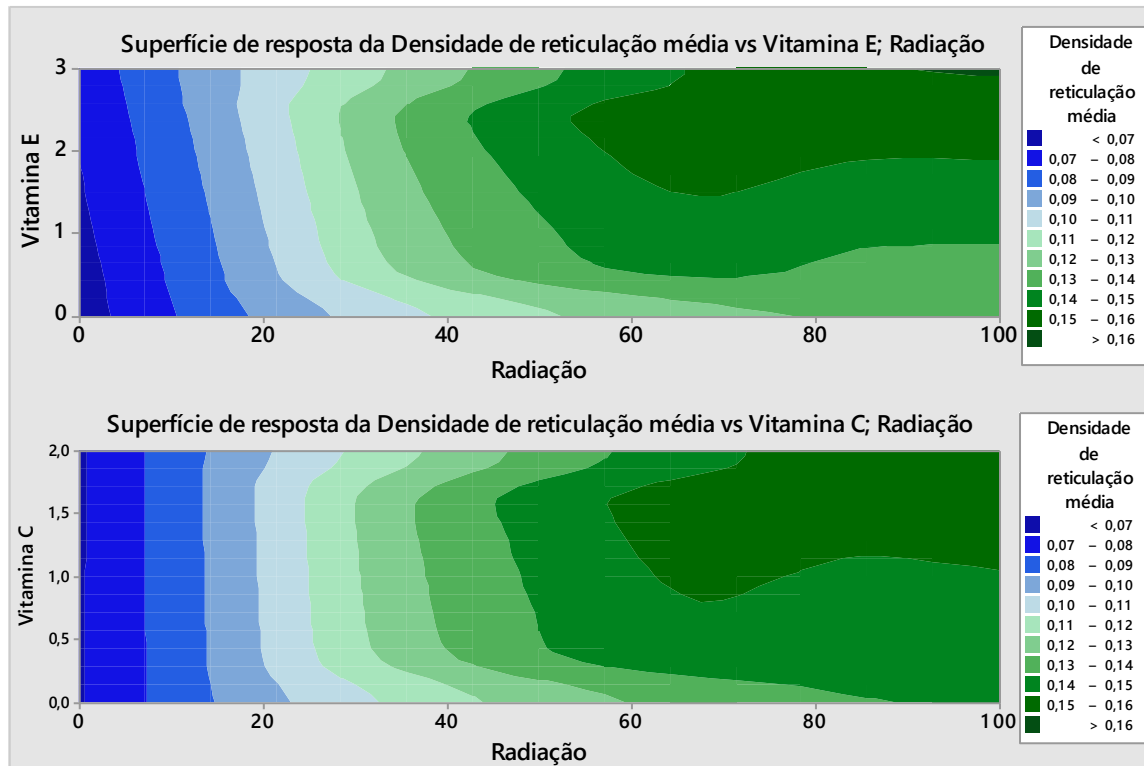
X_2 = Vitamina C (%)

X_3 = Radiação (kGy)

X_4 = Ponto Central

Através dos dados obtidos no planejamento e da equação que relaciona a densidade de reticulação com a radiação, se observa que a concentração de vitamina E e a concentração de vitamina C são fatores significativos para o modelo, se tornando interessante analisar o comportamento de ambas as vitaminas em função da variável de resposta (Figura 40).

Figura 40 - Superfície de resposta da densidade de reticulação em função da adição de vitamina E e vitamina C em relação a dose de radiação gama



Fonte: O autor, 2015.

A superfície de resposta apresentada na Figura 40, aponta uma similaridade no comportamento da variável de resposta, com a adição da vitamina E e com a adição da vitamina C em relação à radiação. Esse resultado sugere que a adição tanto da vitamina C ou a vitamina E, contribui para o aumento da formação de ligações cruzadas.

A superfície de resposta do teor de gel (Figura 37) apresentou uma possível saturação na formação de gel para uma dada concentração de vitamina E e dose de radiação, diferente da superfície de resposta da densidade de reticulação, apresentada na Figura 40.

Por se tratar de ensaios diferentes, onde a determinação do teor de gel envolve pesagem, enquanto o DMA, consiste em um ensaio mecânico, talvez pudesse ser esperado que ambos não apresentassem o mesmo resultado. Os resultados obtidos através do DMA não demonstraram uma possível saturação da formação de ligações cruzadas. Este resultado pode ser uma indicação que a utilização do DMA como método de análise de formação de ligações cruzadas seja mais precisa do que o de determinação do teor de gel.

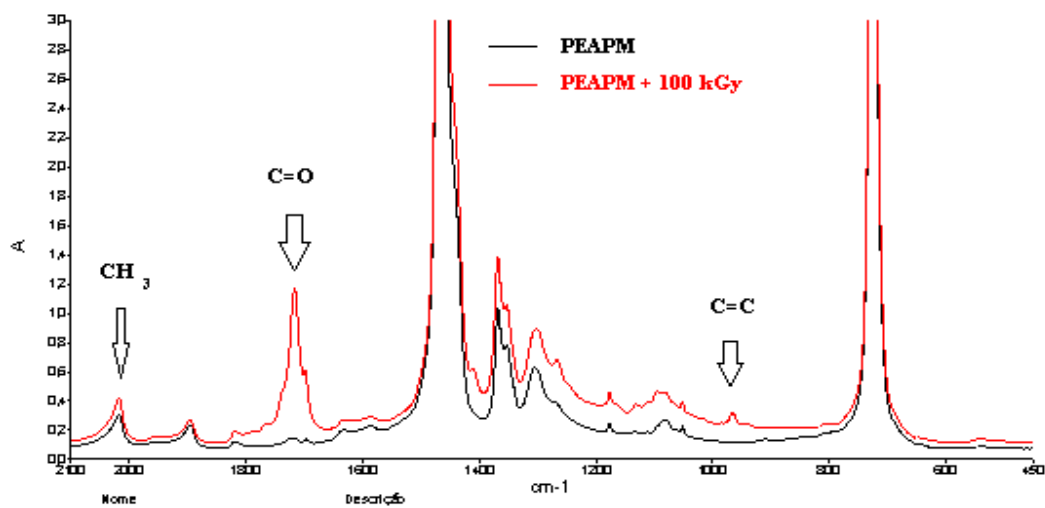
Através da análise do teor de gel e da densidade de formação de ligações cruzadas, é possível notar que a adição de ambas as vitaminas influencia de maneira positiva na formação de gel, entretanto, suas concentrações devem ser baixas, de modo a viabilizar a obtenção de uma alta densidade de ligações cruzadas.

4.4 Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da dose de radiação no PEAPM, utilizando como variável de resposta o índice de reticulação e índice de oxidação

A espectroscopia de refração do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite obter informações sobre a estrutura química da amostra através da análise das bandas de absorção de radiação que ocorrem em comprimentos de onda específicos de acordo com uma ligação química.

O índice de oxidação é obtido através da razão entre os valores do pico de absorbância do grupo $C = O$ com a absorbância utilizada como referência do pico CH_3 , através da Equação 16. O índice de reticulação é obtido de forma análoga, através da razão entre os picos de absorbância do grupo $C = C$ com a absorbância do mesmo grupo em CH_3 , através da Equação 17 (KIM *et al.*, 2005; DAVIDSON *et al.*, 2011). O espectro obtido é apresentado na Figura 41.

Figura 41 - Espectroscopia de infravermelho das amostras de PEAPM puro e submetido a dose de radiação de 100 kGy



Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 18 apresenta os dados do índice de oxidação e índice de reticulação. As curvas de FTIR utilizadas para cada amostra estão alocadas no Apêndice C.

Tabela 18 - Valores dos índices de oxidação e reticulação do FTIR obtidos com base no planejamento fatorial utilizando a concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação, como fatores de entrada

Fatores		-	+		
1: Vitamina E (%)		0	3		
2: Vitamina C (%)		0	2		
3: Radiação (kGy)		0	100		

Ensaio	1	2	3	Índice de Oxidação	Índice de Reticulação
1	-	-	-	0	0
2	+	-	-	0	0
3	-	+	-	0	0
4	-	-	+	2,21	0,14
5	+	+	-	0	0
6	+	-	+	0,46	0,2
7	-	+	+	1,34	0,08
8	+	+	+	0,27	0,24
9	C	C	C	0,40	0,11

Fonte: O autor, 2015.

Através dos valores obtidos para as variáveis de resposta apresentados na Tabela 18, é possível obter a Tabela 19 apresenta dos dados ANOVA para o índice de oxidação e índice de reticulação.

Tabela 19 - Tabela ANOVA (variável de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Índice de Oxidação R-sqr= 1,00; R-adj= 1,00			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	9,38120	8	1,14265	0,000
Linear	6,84860	3	2,28287	0,000
Vitamina E	1,98810	1	1,98810	0,000
Vitamina C	0,28090	1	0,28090	0,000
Radiação	4,57960	1	4,57960	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	2,38460	3	0,79487	0,000
Vitamina E e Vitamina C	0,11560	1	0,11560	0,000
Vitamina E e Radiação	1,98810	1	1,98810	0,000
Vitamina C e Radiação	0,28090	1	0,28090	0,000
Efeito de interação dos 3 fatores	0,11560	1	0,11560	0,000
Curvatura	0,03240	1	0,03240	0,000
Erro	0,00000	8	0,00000	
Total	9,38120	16		

(a)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Índice de Reticulação R-sqr= 1,00; R-adj= 0,99			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	0,139644	8	0,017456	0,000
Linear	0,121100	3	0,040367	0,000
Vitamina E	0,012100	1	0,012100	0,000
Vitamina C	0,000100	1	0,000100	0,000
Radiação	0,108900	1	0,108900	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	0,14700	3	0,004900	0,000
Vitamina E e Vitamina C	0,002500	1	0,002500	0,000
Vitamina E e Radiação	0,012100	1	0,012100	0,000
Vitamina C e Radiação	0,000100	1	0,000100	0,000
Efeito de interação dos 3 fatores	0,002500	1	0,002500	0,000
Curvatura	0,001344	1	0,001344	0,000
Erro	0,000004	8	0,000000	0,000
Total	0,139649	16		

(b)

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 19 (a) e (b) demonstram que há um bom ajuste dos dados dos índices de oxidação e reticulação com os modelos escolhidos, devido aos valores de R-sqr serem iguais a 1.

A análise do valor p sugere que todos os fatores, incluindo as interações, apresentam significância estatística, devido a rejeição da hipótese nula (H_0).

O efeito principal de cada fator, além do efeito de interação entre as variáveis de entrada nas variáveis de resposta, são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Efeito principal e interação entre as variáveis de entrada: índice de oxidação e índice de reticulação, utilizando como variáveis de resposta: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação gama

Efeito principal	Índice de Oxidação	Índice de Reticulação
1: Vitamina E	-0,70±0,0006	0,055±0,0006
2: Vitamina C	-0,26±0,0006	-0,005±0,0006
3: Radiação	1,07±0,0006	0,165±0,0006
Efeito de Interação		
Vitamina E e Vitamina C	0,17±0,0006	0,025±0,0006
Vitamina E e Radiação	-0,70±0,0006	0,055±0,0006
Vitamina C e Radiação	-0,26±0,0006	-0,005±0,0006
Vitamina E, Vitamina C e Radiação	0,17±0,0006	0,025±0,0006

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 20 demonstra o efeito antioxidante da vitamina E e da vitamina C, através dos valores negativos no índice de oxidação, que mostram que a adição da vitamina E ou da vitamina C previne o aumento da degradação oxidativa do PEAPM (ROCHA, 2009).

Os resultados mostram que a concentração de vitamina E, apresenta maior efeito antioxidante que a concentração de vitamina C. Esse resultado está relacionado a uma maior compatibilidade da vitamina E ao PEAPM e a maior homogeneização da vitamina E no polímero. Esse dado se mostra coerente com resultados da literatura, que mostram o maior efeito da vitamina E como antioxidante (ORAL *et al.*, 2004)

O efeito de interação sugere que a adição da vitamina E ou a adição da vitamina C interagem bem com a dose de radiação, prevenindo a oxidação do polímero. A interação entre as vitaminas, por outro lado, sugere que quando adicionadas juntas, o efeito pode ser adverso propagando a oxidação do polímero. Esse mesmo efeito ocorre quando ambas as vitaminas são adicionadas ao polímero submetido à radiação. Esse dado é diferente a resultados discutidos pela literatura, onde a vitamina C apresenta a capacidade de potencializar os efeitos da vitamina E, devido a sua regeneração (SOUZA, 2013).

A Tabela 20 também apresenta os valores dos efeitos utilizando como resposta o índice de reticulação. Os resultados sugerem que apenas a vitamina C exerce efeito adverso a formação de ligações cruzadas (efeito principal negativo). Esse resultado não foi obtido utilizando dados de teor de gel e nem da densidade de reticulação media como variáveis de resposta, onde se referem que a concentração de vitamina C promove a formação de gel de forma fraca.

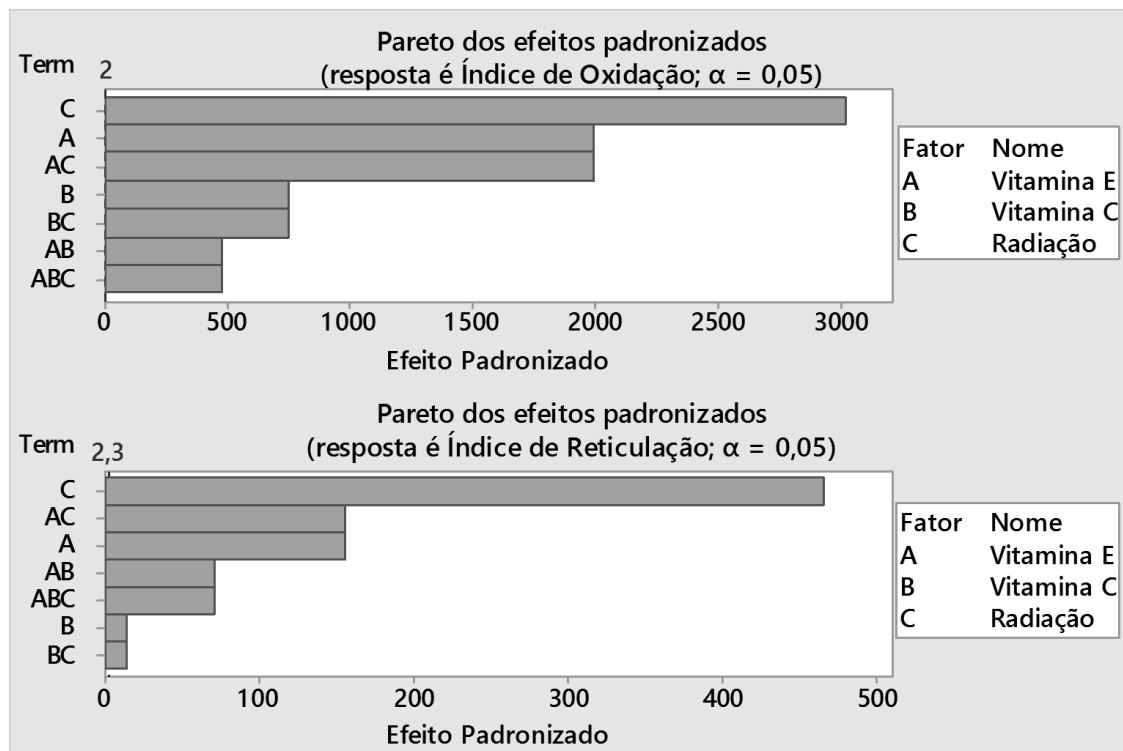
O aumento da dose de radiação é apontado pela tabela como sendo o fator com maior influência tanto para o aumento da oxidação como para a reticulação do polímero. Esse resultado se mostra coerente com a literatura que mostra que a radiação proporciona a formação de radicais livres, que são responsáveis tanto pela oxidação como pela reticulação do polímero (ORAL *et al.*, 2008).

A tabela demonstra uma influência maior da radiação para a oxidação do polímero, do que para reticulação. Esse resultado pode estar relacionado ao não recozimento das amostras, permitindo a combinação dos radicais livres presente na cadeia polimérica com o oxigênio (KIM *et al.*, 2005).

Quando os efeitos de interação são analisados se observa que apenas o efeito entre a vitamina C e a radiação prejudicam a formação de ligações cruzadas. Esse resultado pode ser atribuído pela forma de adição da vitamina C ao PEAPM que não possibilita a dispersão completa da vitamina no polímero. Entretanto, um ponto interessante a ser notado, é que a interação entre ambas as vitaminas auxilia a geração de ligações cruzadas, esse dado se mostra coerente com os dados obtidos na densidade de reticulação e contraditório aos dados do teor de gel (ROCHA, 2009).

O Gráfico de Pareto é apresentado na Figura 42, mostrando a comparação entre a significância dos fatores para uma distribuição *t-Student*, com valor de referência $p = 2$ e $p = 2,3$, para o índice de oxidação e índice de reticulação, respectivamente.

Figura 42 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variáveis de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação)



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 42 apresenta o gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para ambos índices de oxidação e índice de reticulação. Pode ser verificado que a radiação é o efeito que mais influência na oxidação do polímero. Esse resultado sugere que o aumento da dose de radiação no PEAPM, proporciona maior aumento na oxidação, quando comparado aos demais fatores, demonstrando a importância da utilização de antioxidantes (ORAL *et al.*, 2005).

O gráfico de Pareto aponta que a vitamina E desempenha um papel mais eficiente que a vitamina C na atuação para prevenir a oxidação e aumentar a reticulação. Esse resultado se mostra coerente com os resultados obtidos utilizando teor de gel e densidade de reticulação como variável de resposta.

Além do gráfico de Pareto, se torna importante analisar quantitativamente a distribuição dos resíduos, para isso, foi realizado o teste de Ryan-Joiner (Apêndice B). O teste apresenta uma similaridade com o teste Shapiro-Wilk, permitindo analisar a rejeição ou não rejeição da hipótese nula. Para o ensaio, foi possível obter um valor de p superior a 0,1 para o índice de oxidação e igual a 0,082 para o índice de reticulação, demonstrando que para ambos planejamentos, a hipótese nula não é rejeitada.

Os gráficos de resíduos apresentados no Apêndice A, sugerem que o comportamento dos resíduos para o índice de oxidação e reticulação, apresentam distribuição normal, variâncias constantes e não apontam correlação. Os gráficos ainda demonstram uma assimetria dos dados, fugindo da característica ideal da curva *bell-shaped*, que consiste numa curva em forma de sino.

Através dos efeitos de interação e principal, e da análise do gráfico de Pareto, é possível obter as equações não escalonadas que relacionam o índice de oxidação e o índice de reticulação em função dos fatores de entrada.

Índice de Oxidação

$$= 0,000500 + 0,022100 X_3 - 0,005833 X_1 * X_3 - 0,004350 X_2 * X_3 + 0,001133 X_1 * X_2 * X_3 - 0,135000 X_4 \quad (23)$$

Índice de Reticulação

$$= 0,000500 + 0,001400 X_3 + 0,000200 X_1 * X_3 - 0,000300 X_2 * \text{Radiação} + 0,000167 X_1 * X_2 * X_3 + 0,027500 X_4 \quad (24)$$

onde X_1 = Concentração de vitamina E (%)

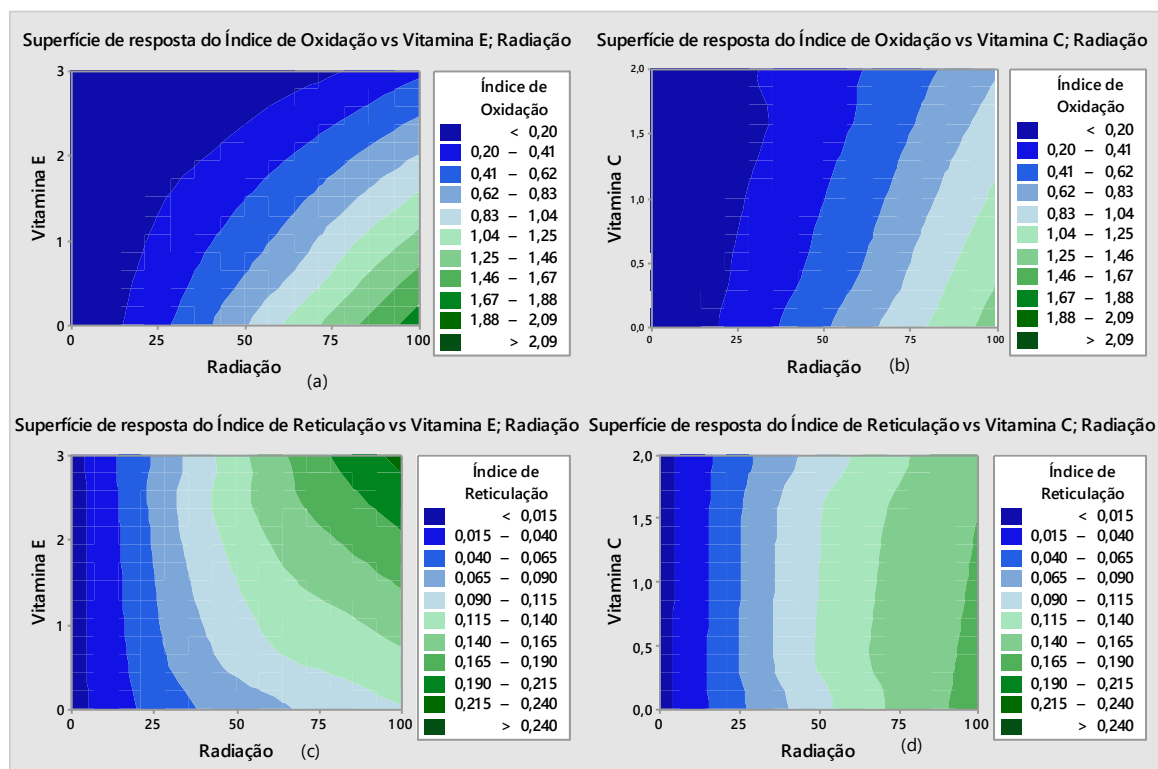
X_2 = Concentração de vitamina C (%)

X_3 = Dose de radiação gama (kGy)

X_4 = Ponto Central

A tabela ANOVA (Tabela 19), demonstrou através do valor p, que todos os fatores, incluindo interações, apresentam significância estatística, logo, se torna interessante analisar as superfícies de resposta para o índice de reticulação e para o índice de oxidação (Figura 43).

Figura 43 - Superfície de resposta do FTIR (a) do índice de oxidação utilizando como fatores de entrada: vitamina E e radiação, (b) do índice de oxidação escolhendo como fatores de entrada: vitamina C e radiação, (c) do índice de reticulação utilizando como fatores de entrada: vitamina E e radiação, (d) do índice de reticulação escolhendo como fatores de entrada: vitamina C e radiação



Fonte: O autor, 2015.

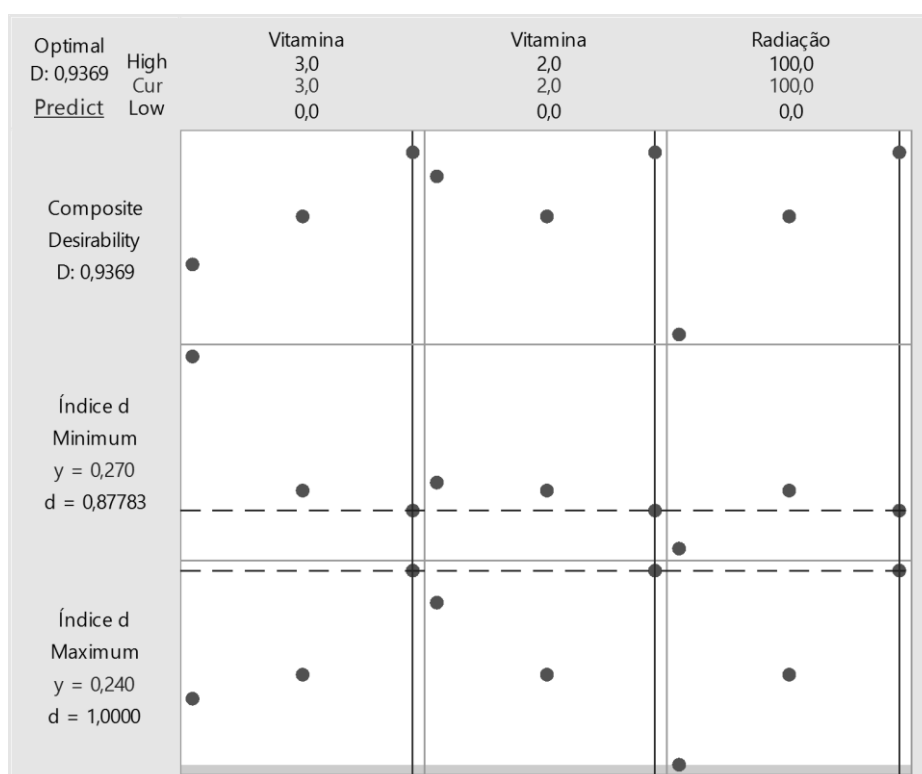
A Figura 43 (a) e a Figura 43 (b) apresentam as superfícies de resposta do FTIR para os índices de oxidação, onde se observa em ambas superfícies, que a maior oxidação ocorre para o PEAPM irradiado com 100 kGy. Esse resultado demonstra que tanto a vitamina E, como a vitamina C, atuam como antioxidante, embora seja possível observar uma melhor atuação da vitamina E (ORAL *et al.*, 2007).

A superfície de resposta do índice de reticulação (Figura 43 c), sugere que a maior formação de ligações cruzadas corresponde ao PEAPM irradiado com 100 kGy e aditivado com 3% de vitamina E. Esse resultado difere dos dados obtidos utilizando o teor de gel como variável de resposta, entretanto se mostra coerente com os resultados utilizando como resposta a densidade de reticulação, demonstrando que não há saturação de formação de ligações cruzadas com adição de vitamina E.

A superfície de resposta do índice de reticulação (Figura 43 d), demonstra que a adição de vitamina C, dificulta a formação de ligações cruzadas. Esse resultado se mostra diferente dos obtidos utilizando o teor de gel como variável de resposta, sugerindo pouca influência da vitamina C para formação de gel e da densidade de reticulação que mostra que a adição de vitamina C propicia o aumento da formação de ligações cruzadas no PEAPM.

Dentre as amostras submetidas a radiação, se observou que o PEAPM com adição de 3% de vitamina E, 2 % de vitamina C e 100 kGy apresentou maior índice de reticulação e menor índice de oxidação quando comparado a amostras irradiadas, confirmando a otimização apresentada na Figura 44.

Figura 44 - Gráfico de otimização para índice de oxidação e índice de reticulação



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 44 corresponde ao gráfico de otimização, que é um recurso disponibilizado pelo software, que possibilita estimar qual das concentrações utilizadas no planejamento fatorial apresentam uma otimização da variável de resposta satisfatória. No caso, a otimização foi realizada afim de se obter as concentrações de vitamina E, vitamina C e a dose de radiação que apresentassem menor índice de oxidação e maior índice de reticulação. O resultado demonstra

que o PEAPM com adição de 3% de vitamina E, 2 % de vitamina C e submetido a 100 kGy fornece o resultado mais satisfatório em termos de ligações cruzadas.

O resultado estabelecido pela Figura 44, demonstra que a combinação das concentrações de vitamina C e vitamina E se torna eficiente, devido aos baixos índices de oxidação e altos índices de reticulação, sugerindo que embora as concentrações de vitamina C e vitamina E auxiliem a prevenir a oxidação, tais concentrações auxiliam também na geração de ligações cruzadas. Este resultado pode ser explicado pela literatura onde há relatos que a vitamina C pode regenerar os efeitos da vitamina E, aumentando sua eficiência (SOUZA, 2013).

O resultado se difere do obtido quando foi utilizado como variável de resposta o teor de gel, demonstrando que a adição excessiva da vitamina E, pode vir a aprisionar os radicais livres. Sendo assim, a sua adição deve ser mínima o suficiente para prevenir a oxidação do material (ORAL *et al.*, 2008). Os dados obtidos utilizando a densidade de ligações cruzadas como variável de resposta apresentaram a mesma tendência dos dados obtidos pelos índices de oxidação e reticulação.

4.5 Análise do efeito da concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e da radiação nas propriedades mecânicas das amostras de PEAPM

Nesta dissertação as propriedades escolhidas para análise foram: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores do módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima, obtidos com base no planejamento fatorial utilizando variáveis de entrada: dose de radiação, concentração de vitamina E e concentração de vitamina C

Fatores				-	+	
1: Vitamina E (%)				0	3	
2: Vitamina C (%)				0	2	
3: Radiação (kGy)				0	100	
Ensaio	1	2	3	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
1	-	-	-	8,35 ± 1,08	5,54 ± 0,34	24,03 ± 0,28
2	+	-	-	12,42 ± 0,32	5,53 ± 0,27	24,80 ± 0,77
3	-	+	-	9,63 ± 1,75	5,72 ± 0,09	23,01 ± 0,17
4	-	-	+	11,33 ± 0,64	5,09 ± 0,16	24,46 ± 0,16
5	+	+	-	11,97 ± 0,34	5,44 ± 0,17	22,98 ± 0,35
6	+	-	+	12,91 ± 0,62	6,13 ± 0,20	25,02 ± 0,35
7	-	+	+	11,13 ± 0,52	5,23 ± 0,12	23,52 ± 0,47
8	+	+	+	14,29 ± 1,02	5,74 ± 0,37	23,71 ± 0,29
9	C	C	C	13,14 ± 0,14	5,37 ± 0,39	24,28 ± 0,35

Fonte: O autor, 2015.

Através dos dados apresentados na Tabela 21, é possível obter a Tabela ANOVA do módulo de elasticidade, tensão de escoamento, tensão máxima e deformação elástica são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Tabela ANOVA (variável de resposta: (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento e (c) tensão máxima da concentração de vitamina E, concentração de vitamina E e dose de radiação)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Módulo de Elasticidade			
	R-sqr= 0,84; R-adj= 0,78			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	74,8224	8	9,3528	0,000
Linear	60,3954	3	20,1318	0,000
Vitamina E	41,6258	1	41,6258	0,000
Vitamina C	0,1154	1	0,1154	0,697
Radiação	18,6542	1	18,6542	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	4,5384	3	1,5128	0,143
Vitamina E e Vitamina C	0,0798	1	0,0798	0,746
Vitamina E e Radiação	3,8401	1	3,8401	0,035
Vitamina C e Radiação	0,6186	1	0,6186	0,372
Efeito de interação dos 3 fatores	1,2671	1	1,2671	0,207
Curvatura	8,6215	1	8,6215	0,003
Erro	13,3032	18	0,7391	
Total	88,1256	26		

(a)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Tensão de Escoamento			
	R-sqr= 0,70; R-adj= 0,57			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	2,93927	8	0,36741	0,001
Linear	0,66006	3	0,22002	0,046
Vitamina E	0,60815	1	0,60815	0,008
Vitamina C	0,03706	1	0,03706	0,470
Radiação	0,01484	1	0,01484	0,646
Efeito de interação de 2 fatores	2,2237	3	0,74123	0,000
Vitamina E e Vitamina C	0,10294	1	0,10294	0,234
Vitamina E e Radiação	2,11989	1	2,11989	0,000
Vitamina C e Radiação	0,00087	1	0,00087	0,911
Efeito de interação dos 3 fatores	0,04479	1	0,04479	0,427
Curvatura	0,01072	1	0,01072	0,696
Erro	1,22201	18	0,06789	
Total	4,16127	26		

(b)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Tensão máxima R-sqr= 0,80; R-adj= 0,71			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	11,7358	8	1,46698	0,000
Linear	11,1904	3	3,73014	0,000
Vitamina E	0,5146	1	0,51457	0,088
Vitamina C	8,2354	1	8,23537	0,000
Radiação	2,4405	1	2,44048	0,001
Efeito de interação de 2 fatores	0,3262	3	0,10873	0,572
Vitamina E e Vitamina C	0,2142	1	0,2142	0,260
Vitamina E e Radiação	0,0593	1	0,05928	0,548
Vitamina C e Radiação	0,0527	1	0,05271	0,571
Efeito de interação dos 3 fatores	0,0061	1	0,00607	0,847
Curvatura	0,2132	1	0,21315	0,261
Erro	2,8488	18	0,15827	
Total	14,5847	26		

(c)

Fonte: O autor 2015

Os valores de R-sqr apresentados na Tabela ANOVA (Tabela 22), sugerem a necessidade da utilização de modelos não lineares ou a transformação de variáveis, afim de viabilizar maior ajuste dos dados ao modelo. Entretanto, embora os valores não se mostrem próximos de 1, as equações de todos os planejamentos ainda podem ser utilizadas como ponto de partida.

O valor p sugere que os fatores de entrada: vitamina E e radiação; e a interação entre a vitamina E e influenciam significativamente no módulo de elasticidade devido a rejeição da hipótese nula (H_0). A tensão de escoamento se mostra suscetível a vitamina E e a interação entre a vitamina E e a radiação, enquanto a tensão máxima se mostra influenciada pela vitamina C e radiação.

O efeito principal de cada variável, além do efeito de interação entre elas, são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Efeito principal e de interação entre a concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação, nas variáveis de resposta: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima

Efeito principal	Valores		
	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
1: Vitamina E	2,634±	0,318±0,053	0,292±0,081
2: Vitamina C	0,139±	-0,078±0,053	-1,171±0,081
3: Radiação	1,763±	0,049±0,053	0,637±0,081
Efeito de Interação			
Vitamina E e Vitamina C	0,115±	-0,131±0,053	-0,188±0,081
Vitamina E e Radiação	-0,800±	0,594±0,053	0,099±0,081
Vitamina C e Radiação	0,321±	-0,012±0,053	0,093±0,081
Vitamina E, Vitamina C e Radiação	0,460±	-0,086±0,053	0,031±0,081

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 23 sugere que ao se adicionar vitamina E ao PEAPM, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento do polímero, irão sofrer maiores aumentos, do que se o PEAPM fosse aditivado com vitamina C ou sofresse irradiação gama. Ambos os efeitos são desejáveis para a aplicação do polímero em biomateriais. Esse resultado pode estar relacionado a prevenção da degradação oxidativa que a adição da vitamina E oferece ao polímero, minimizando a degradação causada pelo próprio processamento (ORAL *et al.*, 2008).

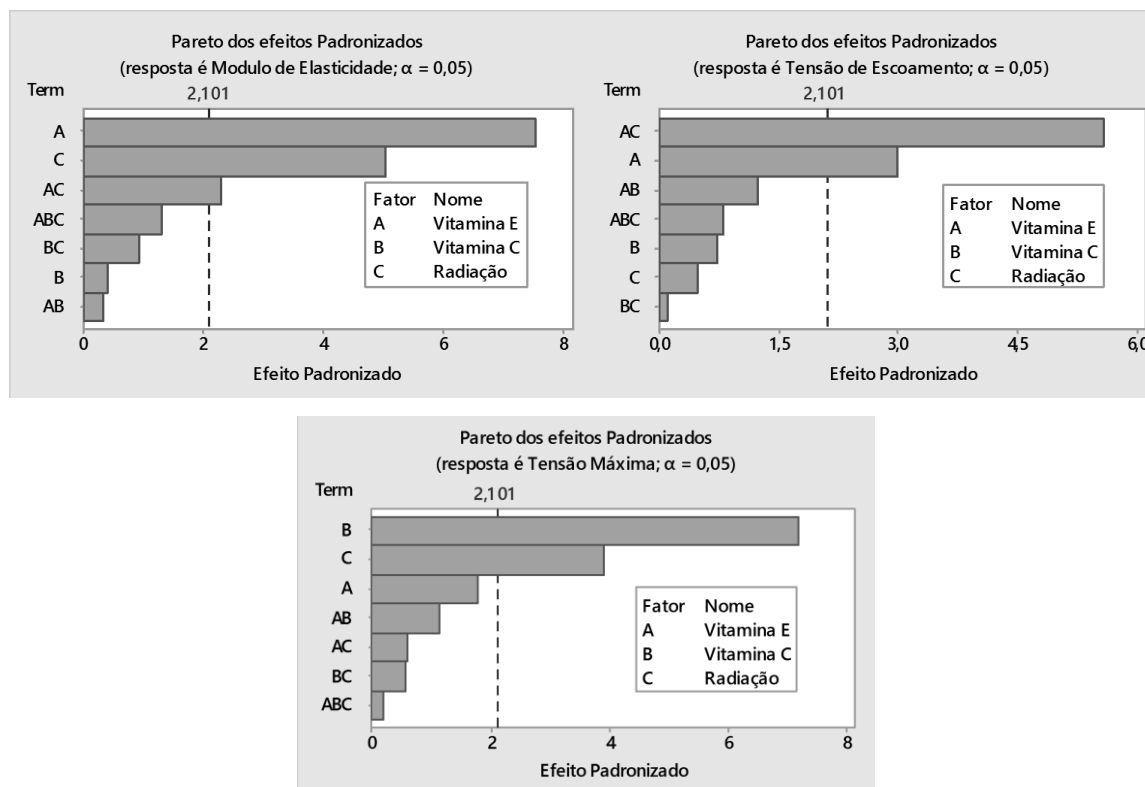
A utilização da vitamina C não se mostra uma opção favorável para biomateriais. Embora cause um aumento do módulo de elasticidade, sua influência prejudica as demais propriedades mecânicas, diminuindo a tensão de escoamento e a tensão máxima. Esse resultado se mostra indesejável para um biomaterial, visto que, o material suportaria menores cargas e apresentaria maiores deformações. Essas relações tornariam menor a vida útil do PEAPM.

O aumento da dose de radiação propicie o aumento das variáveis de resposta, devido à reticulação gerada, limitando a mobilidade das cadeias poliméricas (PRUITT, 2005; RIMNAC; KURTZ, 2005).

Analisando o efeito de interação, se observa que as três variáveis de entrada devem ser analisadas em conjunto.

O gráfico de Pareto (Figura 45), demonstra de forma ilustrativa as variáveis significativas e suas respectivas importâncias.

Figura 45 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variáveis de resposta: módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão máxima)



Fonte: O autor, 2015.

O gráfico de resíduos apresentado no Apêndice B, sugere que para ambas variáveis de resposta, os resíduos apresentam uma distribuição normal, não correlacionada, com variância constante. Apenas os dados da tensão máxima apresentam simetria, enquanto os demais dados apresentam um comportamento assimétrico, fugindo da característica de uma curva ideal *bell-shaped*.

O teste Ryan-Joiner (Apêndice C), similar ao Shapiro-Wilk, foi realizado para o planejamento estatístico apresentando valor de p superior a 0,1 para ambas variáveis de resposta, significando que a hipótese nula não é rejeitada para todos, visto que, o valor de p é superior a 0,05.

Através dos valores da tabela ANOVA é possível obter as equações não escalonadas que relacionam a concentração de vitamina E e dose de radiação gama ao módulo de elasticidade (Equação 25), tensão de escoamento (Equação 26), tensão máxima (Equação 27).

É importante ressaltar que devido aos valores indesejados de R-sqr, as relações devem ser utilizadas como ponto de partida.

$$\begin{aligned} & \text{Modulo de Elasticidade (GPa)} \\ & = 8,751 + 1,259X_1 + 0,081X_2 + 0,02702X_3 - 0,115X_1X_2 - 0,00840X_1X_3 \\ & - 0,00138X_2X_3 + 0,00306X_1X_2X_3 + 1,798X_4 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tensão de Escoamento (MPa)} \\ & = 5,721 - 0,0771X_1 - 0,011X_2 - 0,00619X_3 - 0,0149X_1X_2 + 0,00454X_1X_3 \\ & + 0,00074X_2X_3 - 0,000576X_1X_2X_3 - 0,063X_4 \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} & \text{Tensão Máxima (MPa)} \\ & = 24,043 + 0,138X_1 - 0,522X_2 + 0,00476X_3 - 0,0736X_1X_2 + 0,00045X_1X_3 \\ & + 0,00062X_2X_3 + 0,00021X_1X_2X_3 + 0,283X_4 \end{aligned} \quad (27)$$

onde X_1 = Concentração de vitamina E (%)

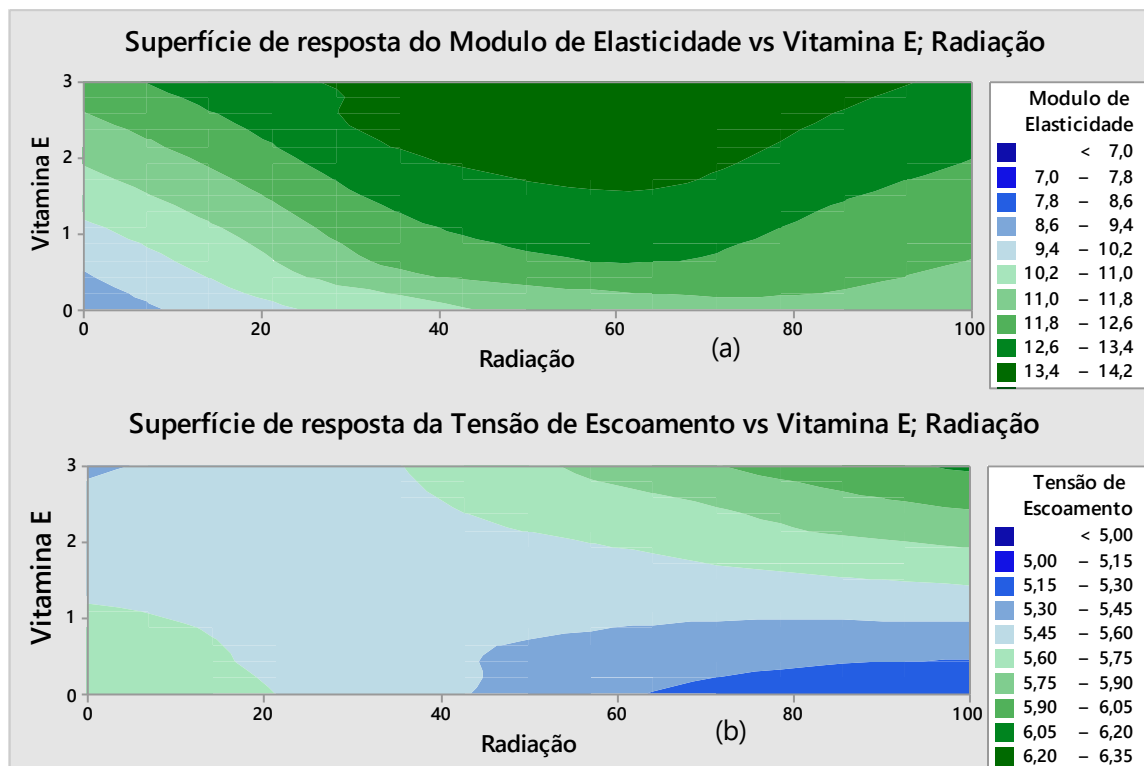
X_2 = Concentração de vitamina C (%)

X_3 = Dose de radiação (kGy)

X_4 = Ponto Central

A Figura 46 apresenta as superfícies de resposta do módulo de elasticidade, tensão de escoamento com respeito a adição de vitamina E e dose de radiação gama. A Figura 47 corresponde a superfície de resposta da tensão máxima para os fatores de entrada: vitamina E e dose de radiação. É válido ressaltar que as superfícies correspondem a estimativas devido a seus valores de R-sqr.

Figura 46 - Superfície de resposta (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento para fatores de entrada: concentração de vitamina E e dose de radiação



Fonte: O autor, 2015.

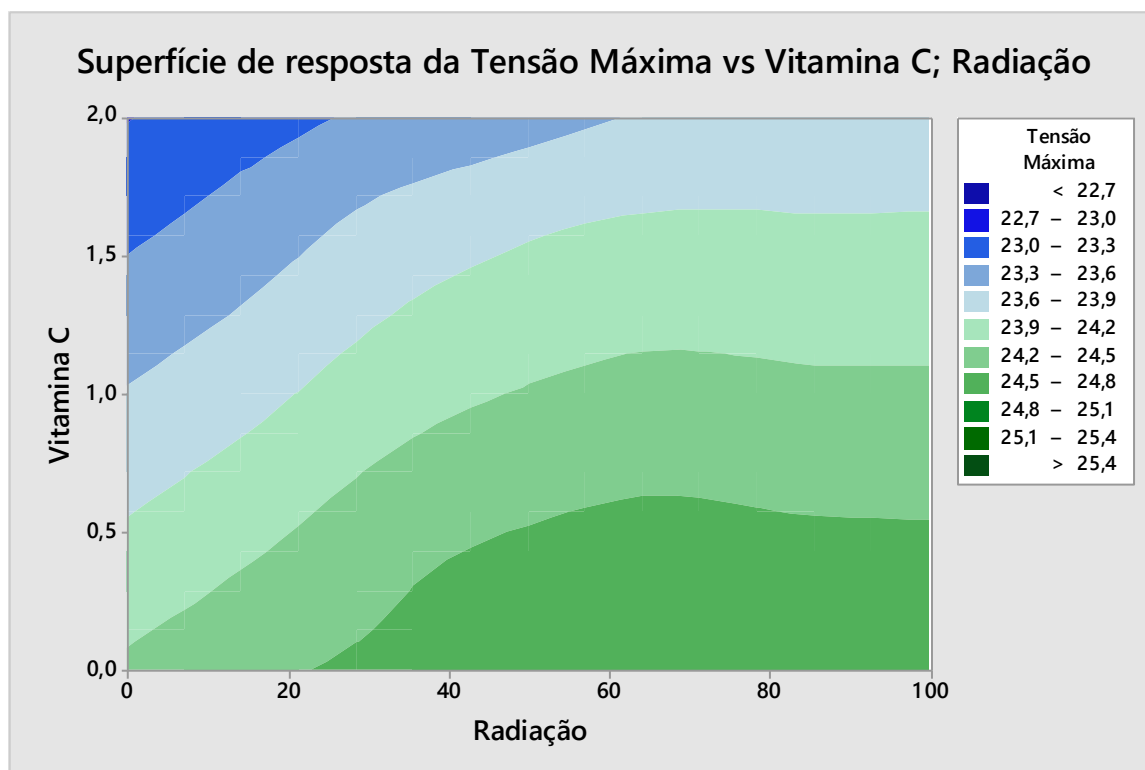
A Figura 46 (a) sugere que o módulo de elasticidade sofre influência tanto por parte da adição da vitamina E, quanto por parte do aumento da dose de radiação. A figura aponta que altas concentrações de vitamina E e doses intermediárias de radiação gama, possibilitam que o PEAPM adquira alto módulo de elasticidade. Esse resultado sugere que altas doses de radiação podem vir a ser prejudiciais para a obtenção de altos modelos do polímero, como demonstrando pela literatura (PRUITT, 2005; RIMNAC; KURTZ, 2005).

Valores altos de módulo de elasticidade, são qualidades almejadas para aplicação do polímero em biomateriais, possibilitando que a prótese suporte a cargas mais elevadas mantendo a mesma deformação.

A superfície de resposta da tensão de escoamento, sugere que a adição separada de vitamina E ou dose de radiação pode vir a ser prejudicial a essa propriedade, entretanto, a adição de ambos fatores se mostra favorável a obtenção de altos valores de tensão de escoamento.

A aplicação de um biomaterial com alta tensão de escoamento, possibilita que o material suporte maiores cargas dentro do regime elástico.

Figura 47 - Superfície de resposta da tensão máxima para fatores de entrada: concentração de vitamina C e dose de radiação



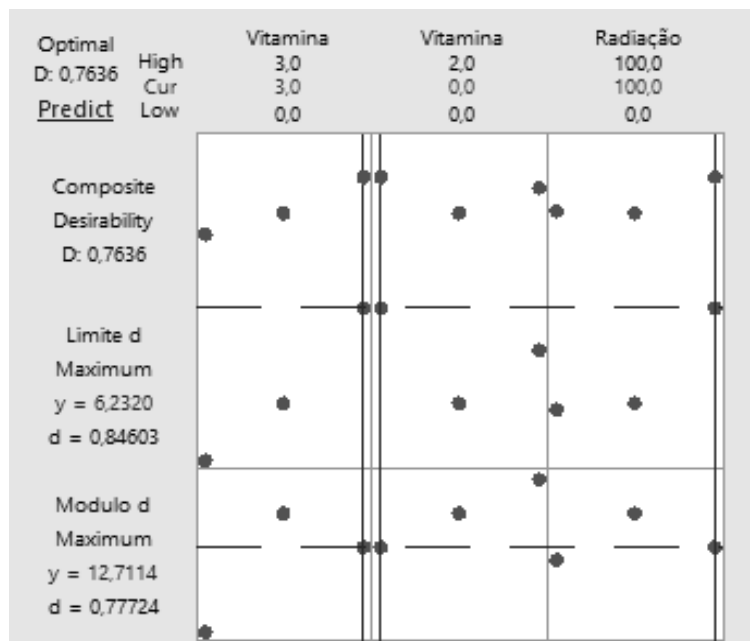
Fonte: O autor, 2015.

A adição da vitamina C e a dose de radiação gama, se mostram como fatores que influenciam o comportamento da tensão máxima. A superfície de resposta aponta a vitamina C como sendo prejudicial para a obtenção de valores mais altos dessa propriedade, enquanto o aumento da dose de radiação se apresenta favorável.

Assim, para se apresentar alta tensão máxima, seria necessário que o PEAPM fosse submetido a altas doses de radiação. A tensão máxima, entretanto, não se apresenta como uma propriedade determinística para utilização como biomaterial, visto que, é esperado que o material atue no regime elástico.

As propriedades mecânicas se tornam fundamentais para a utilização do PEAPM como implante, sendo desejável que a prótese suporte cargas elevadas com baixa deformação. Assim, através da otimização das variáveis de resposta, é possível estimar qual combinação de fatores proporciona alto módulo de elasticidade e alta tensão de escoamento. O PEAPM com adição de 3% de vitamina E e dose de radiação de 100 kGy, apresenta essas qualidades (Figura 48).

Figura 48 - Otimização das propriedades mecânicas para PEAPM com concentração de vitamina E, concentração de C e dose de radiação



Fonte: O autor, 2015.

Através da Figura 48, se observa que a vitamina C não é apresentada na composição. Esse fato é explicado pela análise dos efeitos principais, que demonstram que a vitamina C apresentou o pior desempenho quando comparada aos demais variáveis.

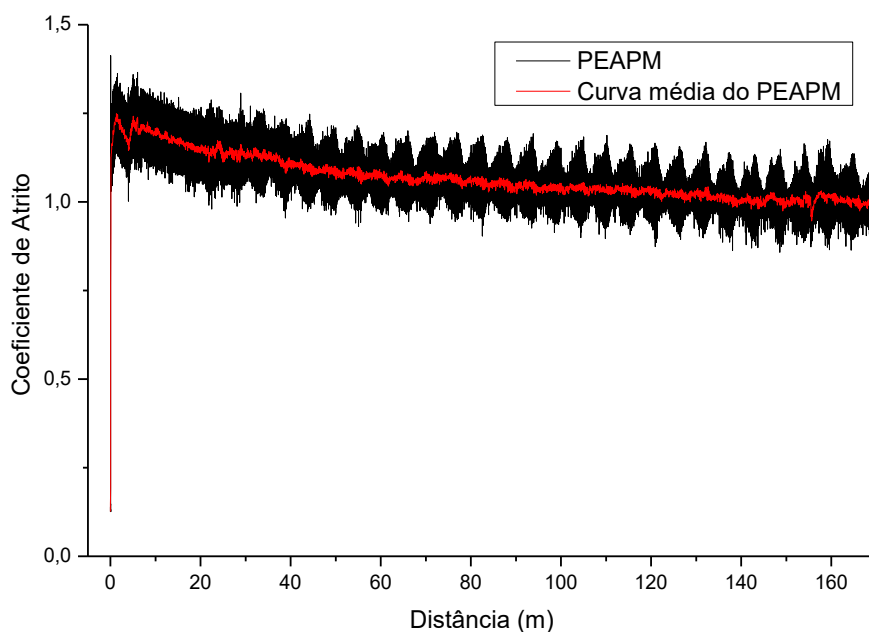
4.6 Análise do efeito das concentrações de vitamina E, de vitamina C e da dose de radiação nas propriedades tribológicas das amostras de PEAPM

Tribologia pode ser definida como a ciência e tecnologia da interação de superfícies em movimento relativo, incorporando o estudo da fricção, lubrificação e desgaste. A operação satisfatória de articulações, por exemplo, demanda uma baixa força de fricção (JOST, 2006).

Um ensaio tribológico tradicional consiste em uma análise de experimentos na qual o corpo de prova é submetido a um desgaste constante provocado pelos experimentos. No caso desse trabalho, o contracorpo consiste no pino construído a partir de uma liga de cobalto-cromo.

O equipamento utilizado é denominado tribômetro e permite obter como resposta o coeficiente de atrito em relação ao deslocamento do pino sobre o corpo de prova (Figura 49). Essa análise permite compreender o comportamento da superfície do material quando submetido, por exemplo, à uma abrasão.

Figura 49 - Ensaio Tribológico para PEAPM e sua curva média

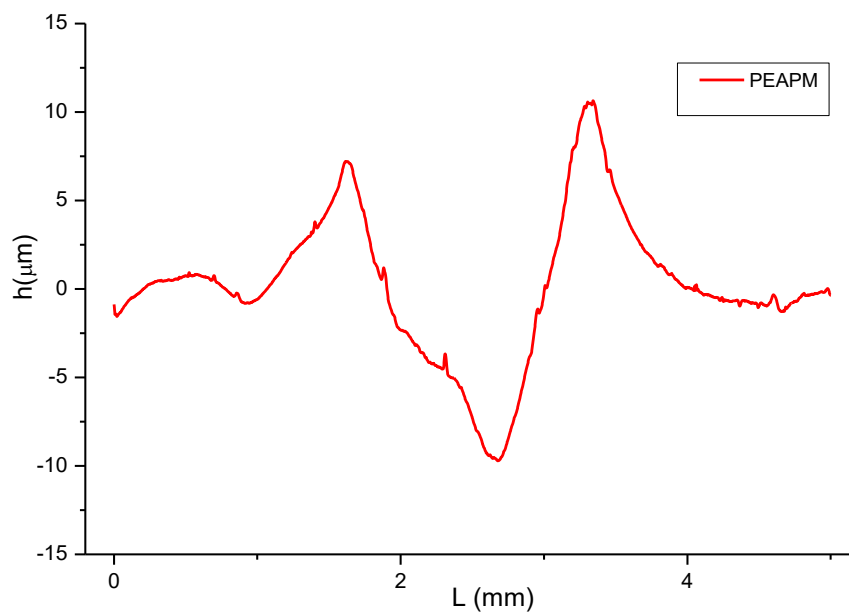


Fonte: O autor, 2015.

A Figura 49 demonstra que o material apresenta coeficiente de atrito inicial elevado seguido de uma queda. Esse comportamento está relacionado ao fato do coeficiente de atrito estático ser maior que o coeficiente de atrito dinâmico (NONATO; CESAR; PESSOA, 2005). Devido a sensibilidade do tribômetro, as curvas obtidas pelo equipamento foram ajustadas de forma a se obter uma melhor análise dos dados.

Além da análise do coeficiente de atrito, é possível obter com auxílio de um rugosímetro, a superfície da trilha da amostra desgastada após o ensaio de abrasão. A Figura 50 exemplifica, através da análise da superfície da trilha do desgaste causado pela ponteira do tribômetro uma curva do comprimento da superfície (L) *versus* profundidade (h).

Figura 50 - Medição do perfil da superfície da trilha do PEAPM



Fonte: O autor, 2015

Com base nos gráficos obtidos através do tribômetro e a partir da medição do perfil, foi possível obter valores para as variáveis de resposta: coeficiente de atrito e profundidade máxima em função dos fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação, apresentados no planejamento da Tabela 24.

Tabela 24 - Valores do coeficiente de atrito e de profundidade máxima obtidos com base no planejamento fatorial utilizando como fatores de entrada: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação

Fatores		-	+		
1: Vitamina E (%)		0	3		
2: Vitamina C (%)		0	2		
3: Radiação (kGy)		0	100		
Ensaio	1	2	3	Coeficiente de atrito	Profundidade máxima (μm)
1	-	-	-	$0,87 \pm 0,07$	$8,49 \pm 0,85$
2	+	-	-	$1,75 \pm 0,30$	$25,27 \pm 2,83$
3	-	+	-	$1,76 \pm 0,02$	$32,24 \pm 0,62$
4	-	-	+	$1,76 \pm 0,14$	$28,70 \pm 1,55$
5	+	+	-	$2,11 \pm 0,18$	$16,26 \pm 0,44$
6	+	-	+	$1,26 \pm 0,12$	$19,86 \pm 2,05$
7	-	+	+	$2,04 \pm 0,03$	$32,72 \pm 0,98$
8	+	+	+	$1,95 \pm 0,02$	$33,57 \pm 1,01$
9	C	C	C	$1,44 \pm 0,29$	$30,60 \pm 2,40$

Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 25 apresenta os dados ANOVA para o coeficiente de atrito e profundidade máxima.

Tabela 25 - Tabela ANOVA (variável de resposta: (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Coeficiente de atrito			
	R-sqr= 0,89; R-adj= 0,84			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	3,88236	8	0,48530	0,000
Linear	1,99412	3	0,66471	0,000
Vitamina E	0,23149	1	0,23149	0,008
Vitamina C	1,65262	1	1,65262	0,000
Radiação	0,11000	1	0,11000	0,056
Efeito de interação de 2 fatores	1,35382	3	0,45127	0,000
Vitamina E e Vitamina C	0,03167	1	0,03167	0,286
Vitamina E e Radiação	1,28889	1	1,28889	0,000
Vitamina C e Radiação	0,03326	1	0,03326	0,275
Efeito de interação dos 3 fatores	0,36365	1	0,36365	0,002
Curvatura	0,17077	1	0,17077	0,020
Erro	0,47243	8	0,02625	
Total	4,35479	16		

(a)

Fonte	Efeitos Estimados			
	Variável: Profundidade máxima R-sqr= 0,97; R-adj= 0,96			
	SS	DF	MS	Valor-P
Modelo	1816,69	8	227,086	0,000
Linear	778,32	3	259,441	0,000
Vitamina E	14,03	1	14,029	0,024
Vitamina C	406,17	1	406,173	0,000
Radiação	358,12	1	358,121	0,000
Efeito de interação de 2 fatores	221,69	3	73,897	0,000
Vitamina E e Vitamina C	185,64	1	185,643	0,000
Vitamina E e Radiação	28,13	1	28,134	0,003
Vitamina C e Radiação	7,91	1	7,914	0,082
Efeito de interação dos 3 fatores	711,74	1	711,743	0,000
Curvatura	104,93	1	104,931	0,000
Erro	41,87	8	2,326	
Total	1858,56	16		

(b)

Fonte: O autor, 2015.

Através dos dados apresentados na Tabela 25 (a), se verifica que o valor de R-sqr é igual a 0,89, sugerindo que ajustes nos valores do modelo possivelmente possibilitariam melhores aproximações dos dados a equação. Para a profundidade máxima (Tabela 25 b), o valor do coeficiente de determinação é igual a 0,96, demonstrando bom ajuste dos dados ao modelo proposto.

Os valores p apresentados na Tabela 25 (a), demonstram que o aumento da dose de radiação não apresenta influência considerável no coeficiente de atrito, devido a rejeição da hipótese nula (H_0). Além do efeito da radiação, a interação entre as vitaminas e a interação entre a vitamina E e a radiação, não são significativos do ponto de vista estatístico em relação ao coeficiente de atrito.

A Tabela 25 (b) sugere que apenas a interação entre a vitamina C e a radiação pode ser desprezada em relação a profundidade máxima.

A Tabela 26 apresenta os valores dos efeitos principais e dos efeitos de interação dos fatores de entrada em relação ao coeficiente de atrito e a profundidade máxima.

Tabela 26 - Efeito principal e de interação entre as variáveis de entrada: coeficiente de atrito e da profundidade máxima, utilizando como variáveis de resposta: concentração de vitamina E, concentração de vitamina C e dose de radiação gama

Efeito principal	Coeficiente de atrito	Profundidade máxima (μm)
1: Vitamina E	0,19 \pm 0,03	-1,52 \pm 0,31
2: Vitamina C	0,52 \pm 0,03	8,22 \pm 0,31
3: Radiação	0,13 \pm 0,03	7,72 \pm 0,31
Efeito de Interação		
Vitamina E e Vitamina C	-0,07 \pm 0,03	-5,56 \pm 0,31
Vitamina E e Radiação	-0,46 \pm 0,03	-2,16 \pm 0,31
Vitamina C e Radiação	-0,07 \pm 0,03	1,14 \pm 0,31
Vitamina E, Vitamina C e Radiação	0,24 \pm 0,03	10,89 \pm 0,31

Fonte: O autor, 2015.

É possível notar pela análise da Tabela 26 que os efeitos de todas as variáveis de entrada apresentam valores positivos, em relação ao coeficiente de atrito sugerindo que o incremento de qualquer fator proporciona maior liberação de detritos da matriz polimérica (BELLO *et al.*, 2007).

A vitamina C é o fator que exerce maior influência para o aumento tanto do coeficiente de atrito como da profundidade máxima. O aumento da profundidade máxima indica que a adição da vitamina C proporciona maior dissipação da energia na área de contato (CARKIS *et al.*, 1999). Esse efeito pode estar associado ao fato da vitamina C ser hidrofílica, não aderindo à matriz hidrofóbica polimérica (ROCHA, 2009).

A liberação de detritos, além de diminuir o tempo de vida útil do biomaterial, permite que ocorra a liberação de dejetos na corrente sanguínea, podendo agravar a saúde do paciente. Esse resultado, combinado com o aumento da profundidade máxima gerado, sugerem que a utilização da vitamina C em biomateriais nas condições utilizadas nesse estudo é inviável.

A vitamina E se apresenta como o único fator, que contribui para a redução da profundidade desgastada pela ponteira do tribômetro. Este é um efeito desejável para a

aplicação do PEAPM em próteses, entretanto, sua adição ao polímero acarreta em um aumento no coeficiente de atrito.

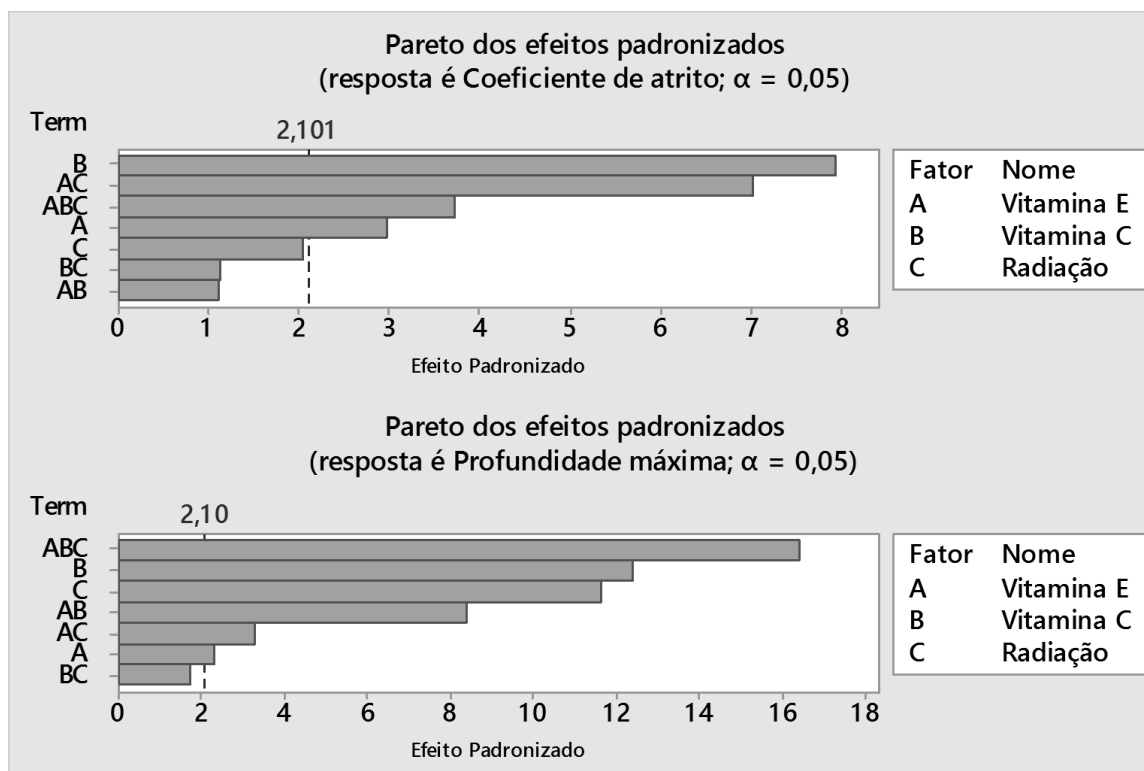
Segundo Oral *et al.* (2008), os efeitos ocasionados pela vitamina E, podem estar relacionados a um possível aumento na cisão das cadeias, acarretando em mudanças nas propriedades abrasivas do polímero. Outro efeito segundo Ferreira e Matsubara (1997) pode estar relacionado a afinidade que a vitamina E usada em altas concentrações apresenta em relação aos metais, explicando assim, o aumento no coeficiente de atrito, acarretando num desgaste por adesão.

Segundo Rosário (2006), o baixo coeficiente de atrito do PEAPM está relacionado a sua superfície auto lubrificante, a qual permite que partes móveis como bandas e cadeias poliméricas possam se mover com facilidade afim de prevenir o desgaste prematuro ou agregar as tensões excessivas. A adição de vitamina E e da vitamina C, assim como a dose de radiação, podem estar influenciando de forma negativa a mobilidade das cadeias, impossibilitando que o PEAPM se auto lubrifique.

Os efeitos de interação dos fatores se mostram relevantes, demonstrando a necessidade de que as variáveis de entrada sejam analisadas em conjunto.

O Gráfico de Pareto (Figura 51) utiliza uma distribuição *t-Student* com referência de $p = 2,101$ para o coeficiente de atrito e de $p = 2,10$ para a profundidade máxima.

Figura 51 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (variável de resposta: índice de oxidação e índice de reticulação)



Fonte: O autor, 2015.

Os gráficos de resíduos do coeficiente de atrito e da profundidade máxima, apresentados no Apêndice A, sugerem uma distribuição normal para os resíduos com variância constante, além de não existir uma correlação entre eles. Os histogramas do gráfico de resíduo apontam uma distribuição simétrica para o coeficiente de atrito, significando que os dados apresentam uma distribuição uniforme. Entretanto, o histograma de resíduos da variável de resposta profundidade máxima demonstra uma assimetria, não sendo uma distribuição desejada.

De forma que a análise da distribuição de resíduos não se baseie somente na verificação subjetiva, se utilizou o teste Ryan-Joiner, onde se obteve um valor de p superior a 0,1 tanto para o coeficiente de atrito como para a profundidade máxima. Essa análise demonstra que a hipótese nula não é rejeitada para ambos os fatores, visto que, apresentam valor de p superior a 0,05. Com base nessas análises, é possível obter as equações não escalonadas que relacionam as variáveis de resposta com as variáveis de entrada:

$$\begin{aligned} & \text{Coeficiente de atrito} \\ & = 0,8492 + 0,3262X_1 + 0,4591X_2 + 0,00920X_3 - 0,1063X_1X_2 \\ & - 0,004731X_1X_3 - 0,003206X_2X_3 + 0,001641X_1X_2X_3 - 0,2531X_4 \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} & \text{Profundidade máxima } (\mu\text{m}) \\ & = 8,755 + 5,697X_1 + 11,767X_2 + 0,1963X_3 - 5,485X_1X_2 \\ & - 0,087051X_1X_3 - 0,09743X_2X_3 + 0,07261X_1X_2X_3 + 6,273X_4 \end{aligned} \quad (29)$$

onde X_1 = Concentração de vitamina E (%)

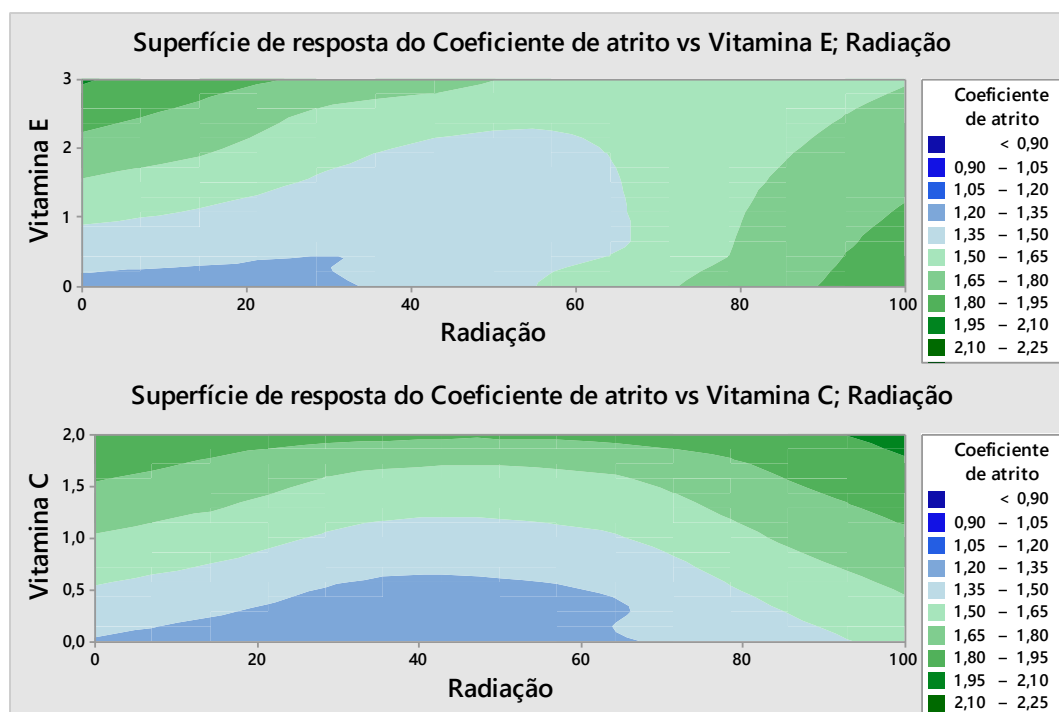
X_2 = Concentração de vitamina C (%)

X_3 = Dose de radiação gama (kGy)

X_4 = Ponto Central

Através das equações não escalonadas e com base nos dados de significância estatística, se torna interessante analisar a superfície de resposta do coeficiente de atrito (Figura 52) e a superfície de resposta da profundidade máxima (Figura 53) em função das variáveis de entrada.

Figura 52 - Superfície de resposta do coeficiente de atrito para variáveis de entrada: (a) vitamina E e radiação (b) vitamina C e radiação



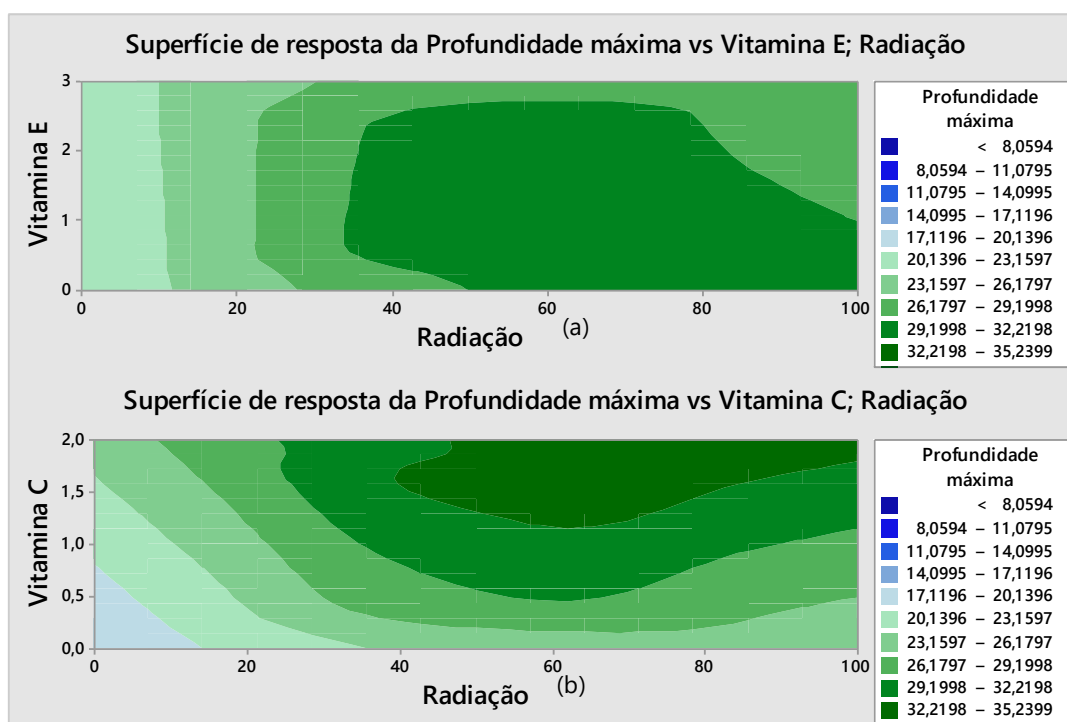
Fonte: O autor, 2015.

As superfícies de resposta do coeficiente de atrito (Figura 52), sugerem que a adição tanto de vitamina E, vitamina C ou o aumento da dose de radiação, contribuem para o aumento dos valores do coeficiente de atrito. A figura ainda mostra, o baixo efeito de interação, devido as curvas se mostrarem paralelas aos eixos.

O aumento do coeficiente de atrito se mostra como um efeito indesejado, visto que, uma das possíveis aplicações do PEAPM é na área de próteses ortopédicas. O aumento da liberação de detritos pode se tornar um risco para o paciente, devido a liberação do material na corrente sanguínea.

Uma possível explicação para que a dose de radiação cause um aumento do coeficiente de atrito, é o não recozimento das amostras após irradiação, que pode gerar degradação oxidativa das amostras, ocasionando cisão na cadeia e por consequência diminuição da densidade de ligações cruzadas e aumento da cristalinidade (AL-MA'ADEED *et al.*, 2006; MURATOGLU *et al.*, 2003)

Figura 53 - Superfície de resposta da profundidade máxima para variáveis de entrada: (a) vitamina E e radiação (b) vitamina C e radiação



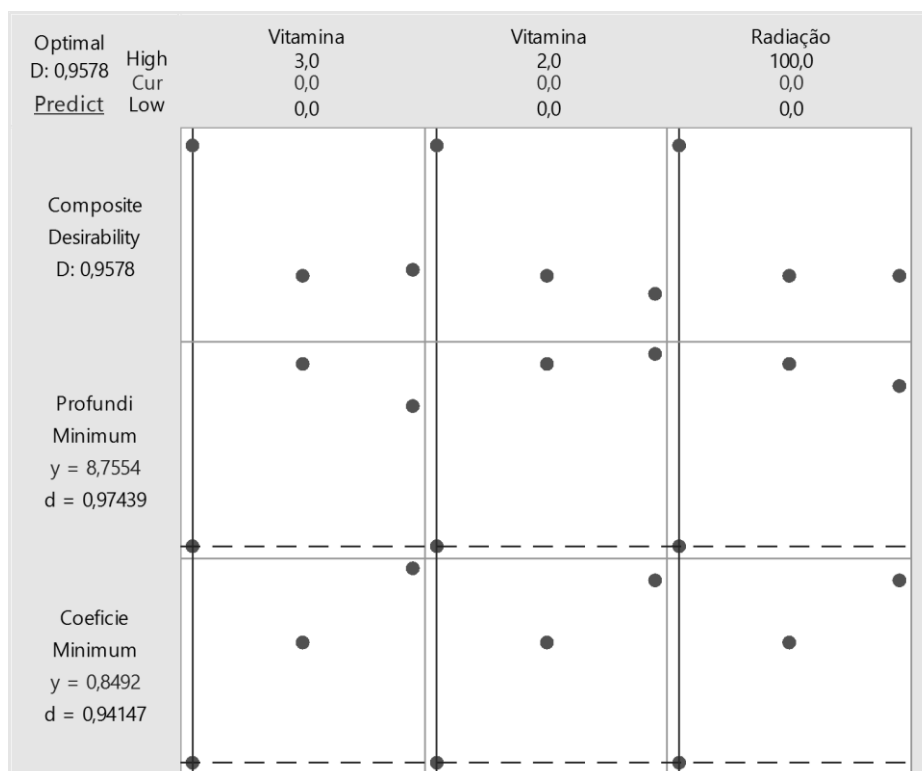
Fonte: O autor, 2015.

A superfície de resposta da profundidade máxima (Figura 53 a) sugere que o aumento da dose de radiação proporciona um aumento maior da variável de resposta, se comparado com o efeito da adição da vitamina E. Entretanto, quando confrontado com a adição da vitamina C, a dose de radiação não se apresenta tão significativa (Figura 53 b). Esse resultado sugere que dentre os fatores de entrada, de forma decrescente, a adição da vitamina C causa maior profundidade no desgaste, seguida do aumento da dose de radiação e da adição da vitamina E.

A Figura 53 sugere que para o PEAPM apresentar qualidades ideais para sua aplicação em biomateriais, o PEAPM puro seria a melhor opção, devido aos fatores de resposta apresentarem baixos valores. Esse resultado mostra que a etapa de recozimento é indispensável para a obtenção de biomateriais a partir do PEAPM

Essa opção é apresentada pela tabela de otimização na Figura 54.

Figura 54 - Gráfico de otimização para coeficiente de atrito e profundidade máxima



Fonte: O autor, 2015.

Embora a adição de vitamina E, vitamina C ou dose de radiação proporcionem aumento do coeficiente de atrito e da profundidade desgastada da amostra de PEAPM, não é possível

inferir se houve uma diminuição ou aumento na resistência ao desgaste. Esse resultado se deve o fato da resistência ao desgaste corresponder a uma análise que depende de diversos fatores como: energia livre superficial, maleabilidade, rugosidade, dentre outros. Assim, seria necessário a realização de outros tipos de ensaios, afim de se verificar se houve aumento ou decréscimo da resistência ao desgaste.

O estudo tribológico das próteses se torna fundamental para a utilização dos materiais como biomaterial, visto que, ao ser aplicado no corpo humano, a prótese é submetida a um processo de esterilização. Esse processo promove a reticulação do polímero, aumentando o seu desgaste, assim se torna necessário estudar o seu comportamento, afim de minimizar os seus efeitos.

4.6 Análise do efeito das concentrações de vitamina E, de vitamina C e da dose de radiação gama no PEAPM para aplicação em biomateriais

Através das análises apresentadas nos planejamentos anteriormente apresentados sobre o efeito dos fatores de entrada das propriedades mecânicas, tribológicas e químicas (determinação do grau de formação de ligações cruzadas do polímero e teor de gel), é possível estimar qual seria a concentração de vitamina E, vitamina C e dose de radiação, que permitiria obter uma otimização das propriedades do PEAPM. Para isso, os planejamentos experimentais foram incluídos em único arquivo no MINITAB, permitindo assim, realizar uma otimização dos fatores de resposta.

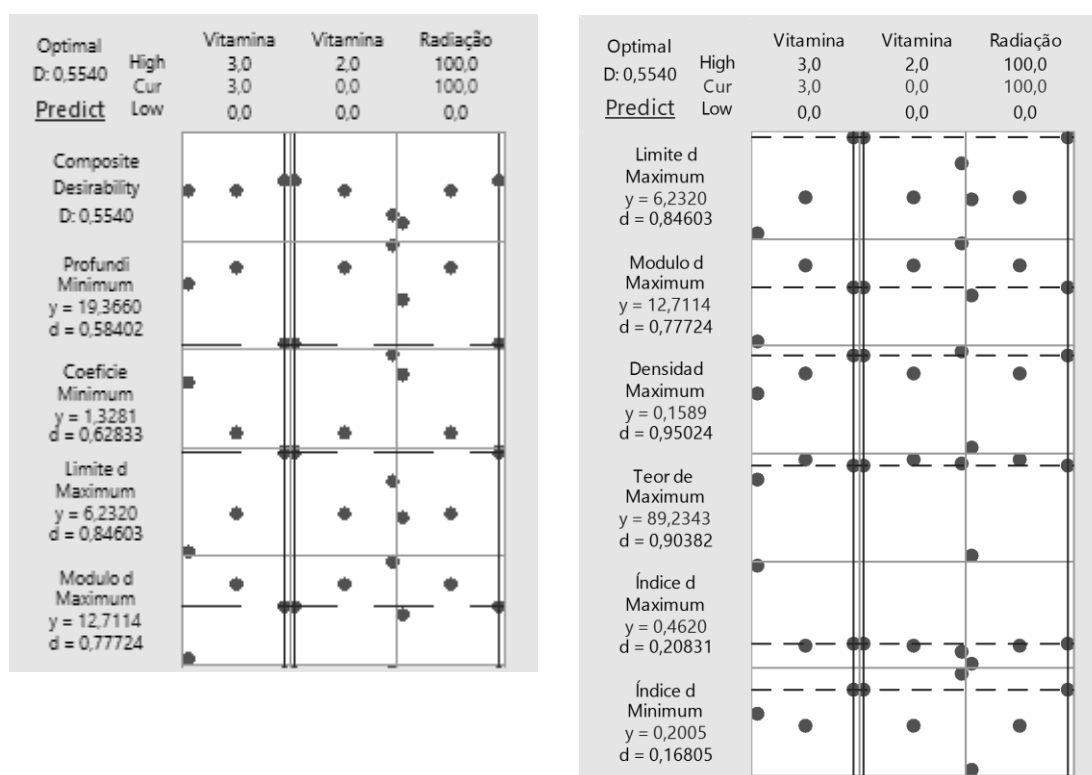
Os planejamentos realizados anteriormente, do ponto de vista da aplicação em biomateriais, demonstraram que para o PEAPM proporcionar propriedades satisfatórias, deve apresentar as seguintes características:

- Alto teor de gel;
- Alta densidade de reticulação média;
- Baixo índice de oxidação;
- Alto índice de reticulação;
- Alto módulo de elasticidade;

- Alta tensão de escoamento;
- Baixo coeficiente de atrito;
- Baixa profundidade máxima;

Entre as propriedades escolhidas, a tensão máxima não foi incluída, devido ao fato dos biomateriais serem utilizados dentro do regime elástico. A Figura 55 apresenta a otimização das propriedades.

Figura 55 - Otimização das propriedades químicas, mecânicas e tribológicas



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 55 demonstra que o PEAPM com adição de 3% de vitamina E e dose de 100 kGy de radiação gama apresenta as melhores propriedades mecânicas, tribológicas e químicas, necessárias para sua aplicação em biomateriais.

A otimização do PEAPM para biomaterial, sugere que a adição de vitamina C não é recomendada. Embora a vitamina C se apresente como antioxidante e quando combinado com a vitamina E proporcione aumento na formação de ligações cruzadas, sua adição prejudica as propriedades mecânicas e tribológicas. Assim, quando levado em consideração todos os efeitos

ocasionados pela adição da vitamina C, se observa não ser válido sua adição no polímero. O fato da vitamina E se apresentar como um antioxidante mais eficiente, torna dispensável a adição da vitamina C no PEAPM.

É válido ressaltar que nesse trabalho não houve a etapa de recozimento das amostras. Essa etapa é extremamente necessária para impedir que os radicais livres não sejam integralmente aniquilados durante o envelhecimento do material. Esse efeito será avaliado em um trabalho futuro.

4.7 Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite analisar a superfície de uma amostra através do aumento da lente. Para o presente trabalho, a microscopia ótica foi utilizada para visualizar a superfície do PEAPM após ser submetido aos ensaios tribológicos, gerando imagens com aumento de 40x.

Além da microscópica ótica, da análise do coeficiente de atrito e da profundidade máxima, outras técnicas importantes podem ser utilizadas para analisar o comportamento tribológico do material. Um exemplo, é a pesagem das amostras antes e após o ensaio, que gera comprovações sobre o desgaste por abrasão. A aplicação dessa técnica, entretanto, não apresentou resultados aceitáveis porque a pesagem não acusava perda de massa, visto que, foi observado em alguns corpos de prova, detritos deixados pelo contracorpo (ponteira de Co-Cr do tribômetro) apresentado na Figura 56.

Figura 56 - Microscopia Óptica do PEAPM com 1% vitamina C e dose de 50 kGy



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 56 apresenta uma característica de desgaste por adesão, resultado do surgimento de micro uniões entre o polímero e a ponteira de Co-Cr, possibilitando trocas de massa (SILVA, 2014).

A microscopia realizada no PEAPM puro aponta um desgaste característico de um polímero, apresentando ondas de Schllamach (demarcadas em amarelo na Figura 57 (a)). Essas ondas são geradas por forças tangenciais devido à grande área de contato do corpo de prova (PEAPM) com o contracorpo (ponteira de Co-Cr). Essas ondas são características de um desgaste por fadiga onde a velocidade do desgaste proporciona o aquecimento do material (STACHOWIAK; BATCHELOR, 1993). Esse resultado está relacionado às variações cíclicas de tensões, ocasionando maior perda de massa (SILVA, 2014). A Figura 57 (a) ainda mostra áreas irregulares, as quais podem ter sido geradas no processo de prensagem da amostra.

Figura 57 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM, (b) ilustração de um desgaste por fadiga



(a)

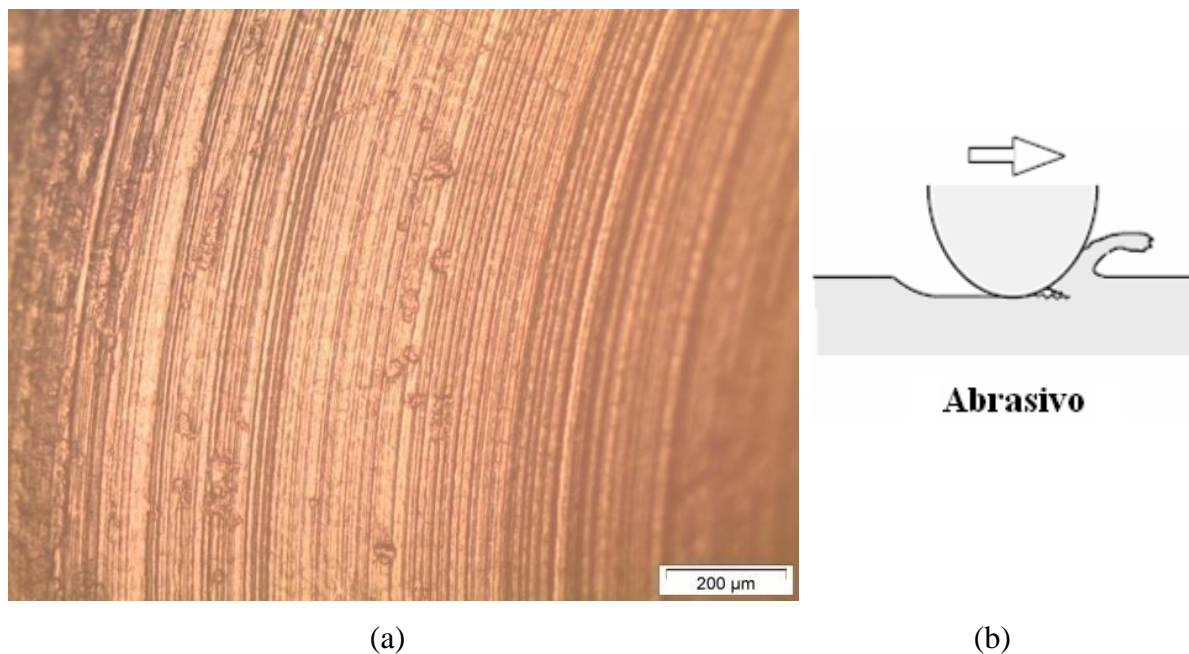


(b)

Fonte: (a) O autor, 2015. (b) BHUSHAN, 2000.

Analisando a superfície do PEAPM irradiado (Figura 58 a), se observa uma mudança drástica em comparação à superfície do PEAPM puro, visto que, não é mais possível se observar as ondas de Schllamach. A microscopia, entretanto, demonstra a presença de trilhas ocasionadas pela ponteira de Co-Cr do tribômetro. Tal resultado, pode estar relacionado a reticulação promovida pela radiação, dificultando a mobilidade das cadeias e gerando por consequência um desgaste abrasivo. Esse desgaste talvez possa ser atribuído ao não recozimento da peça, que não impede a deposição oxidativa, gerando por consequência maior desgaste (CARKIS; DENIOL; AMILTON, 1999).

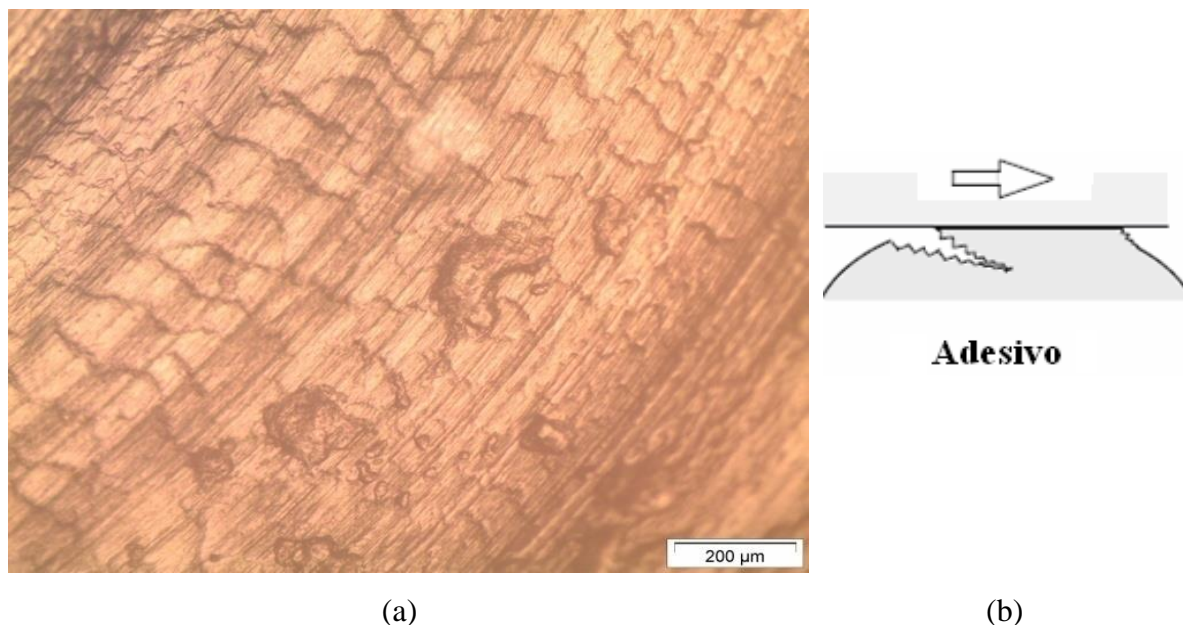
Figura 58 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM com dose de 100 kGy, (b) ilustração de um desgaste por abrasão



Fonte: (a) O autor, 2015. (b) BHUSHAN, 2000.

A amostra de PEAPM aditivada com 3% de vitamina E apresenta uma superfície similar à do PEAPM puro (Figura 59 a), onde as ondas de Schllamach se apresentam com maior intensidade. Além disso, o rugosímetro sugere a irregularidade da superfície e a liberação de detritos. Esse comportamento está relacionado a afinidade que a vitamina E apresenta com metais, criando um desgaste por adesão entre o polímero e a ponteira do tribômetro, ou seja, indicando que parte do polímero se fixa ao Co-Cr presente na ponteira como demonstrando na Figura 59 (b) (FERREIRA; MATSUBARA, 1997).

Figura 59 - (a) Microscopia Óptica do PEAPM aditivado com 3% de vitamina E, (b) ilustração de um desgaste por adesão

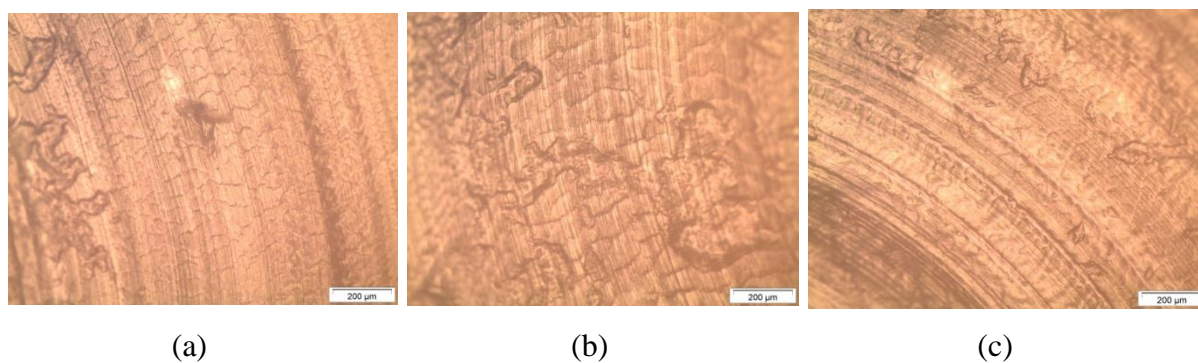


Fonte: (a) O autor, 2015. (b) BHUSHAN, 2000.

O desgaste adesivo da Figura 59 (a) sugere que a vitamina E proporciona a quebra de ligações fracas na cadeia polimérica (CARKIS; DENIOL; AMILTON, 1999).

A irradiação do polímero com radiação gama altera a superfície do PEAPM aditivado com vitamina E. Entretanto ainda é possível observar o desgaste adesivo ocasionado pela vitamina E, em conjunto com o desgaste abrasivo ocasionado pela radiação (Figura 60).

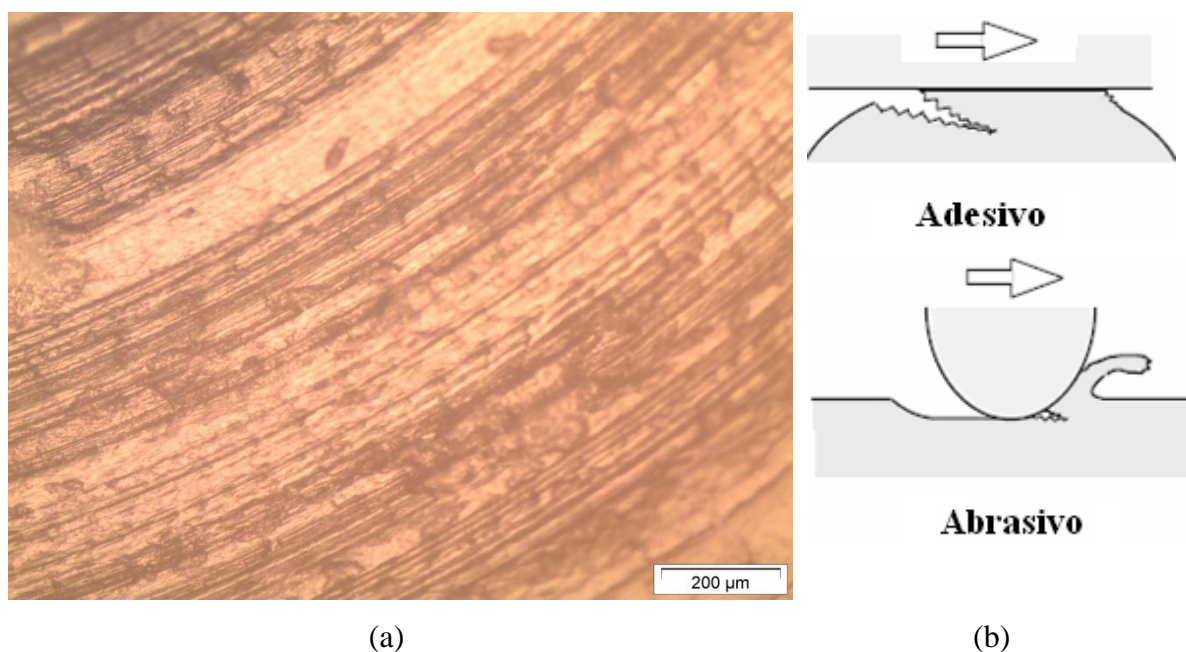
Figura 60 - Microscopia óptica do PEAPM aditivado com (a) 3% de vitamina E (b) 1,5% de vitamina E e 50 kGy (c) 3% vitamina E e 100 kGy



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 61 apresenta a superfície do PEAPM aditivado com 2% de vitamina C, demonstrando a ocorrência de trilhas no contracorpo, além da presença de pequenas ondas de Schllamach. A microscopia óptica da amostra sugere um comportamento abrasivo similar ao apresentado pelo PEAPM irradiado e um comportamento adesivo similar ao PEAPM aditivado com vitamina E. Através da figura é possível notar que a vitamina C também apresenta uma afinidade com metais, entretanto, esse efeito é mais ameno quando comparado com o efeito ocasionado pela vitamina E (Figura 61).

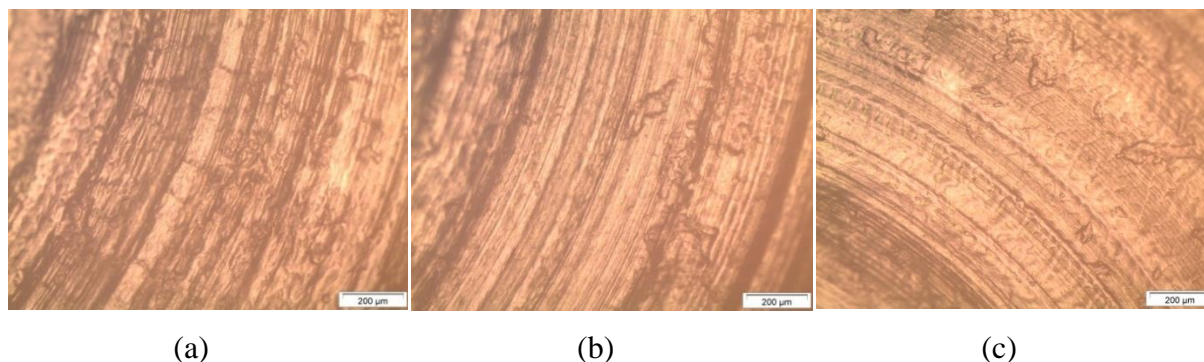
Figura 61 - (a) Microscopia óptica do PEAPM com adição de 2% de vitamina C, (b) ilustrações de desgaste por adesão e abrasão



Fonte: (a) O autor, 2015. (b) BHUSHAN, 2000.

O aumento da dose de radiação gama no PEAPM aditivado com vitamina C demonstra um aumento das trilhas ocasionada pela reticulação do polímero, sugerindo um aumento no desgaste por abrasão.

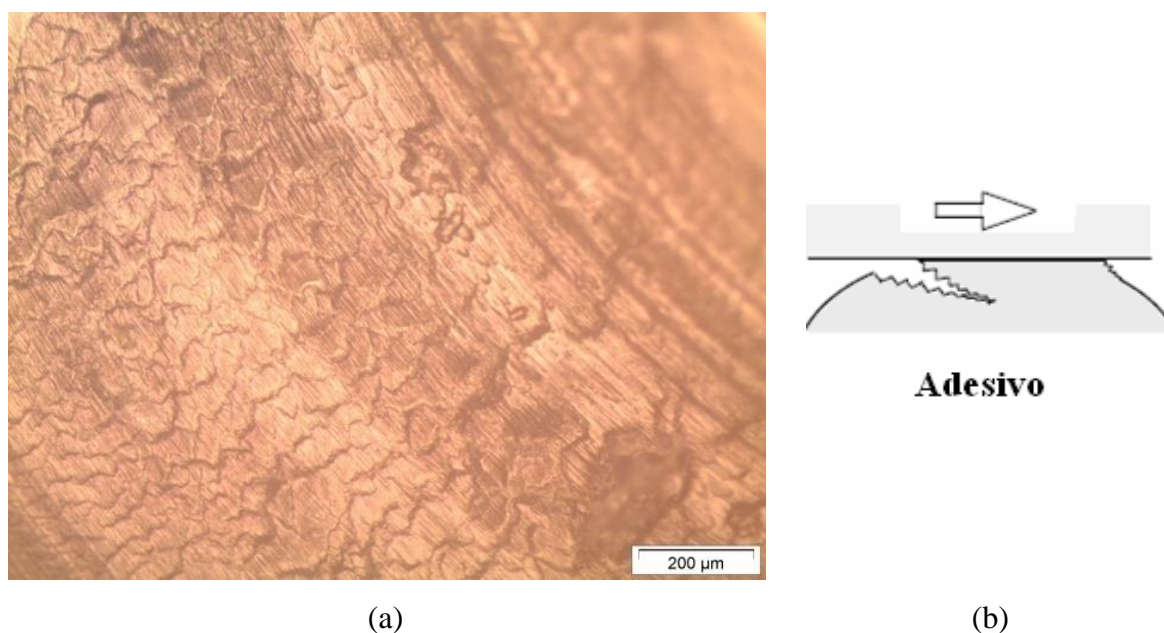
Figura 62 - Microscopia óptica do PEAPM com (a) 2% de vitamina C (b) 1% de vitamina C e 50 kGy (c) 2% vitamina C e 100 kGy



Fonte: O autor, 2015.

Analisando a superfície do PEAPM quando submetido a adições de vitamina E e vitamina C (Figura 63), é possível notar através da microscopia óptica, um aumento considerável das ondas de Schllamach. Esse efeito é devido a maior presença de vitaminas no polímero, ocasionando maior afinidade do material com metais, gerando assim, um desgaste adesivo (FERREIRA; MATSUBARA, 1997). Esse resultado sugere que a combinação das vitaminas proporciona maior quebra de ligações fracas entre as cadeias poliméricas do PEAPM (CARKIS; DENIOL; AMILTON, 1999).

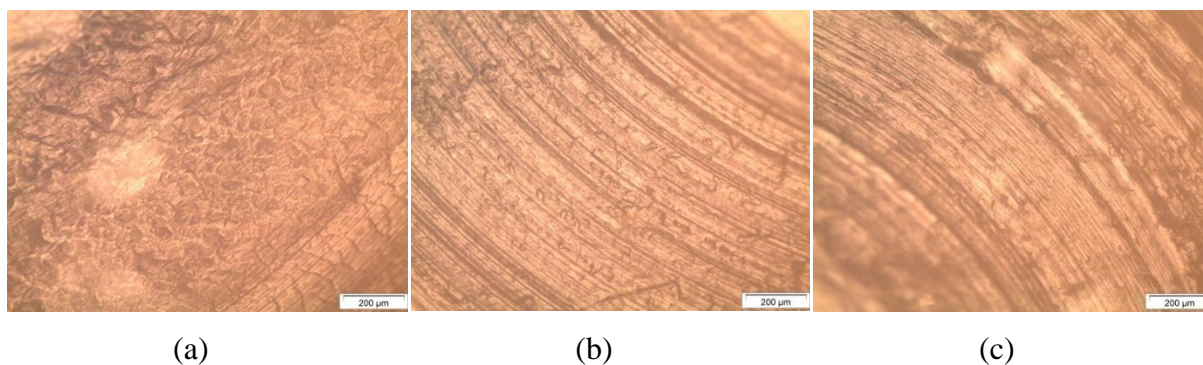
Figura 63 - (a) Microscopia óptica do PEAPM com adição de 3% de vitamina E e 2 % de vitamina C, (b) ilustração de um desgaste por adesão



Fonte: (a) O autor, 2015. (b) BHUSHAN, 2000.

Quando analisado o comportamento da superfície do PEAPM aditivado com ambas vitaminas, submetido a um aumento da radiação, é possível de observar, o aumento das trilhas ocasionadas pelos desgastes, demonstrando, um aumento na reticulação do polímero.

Figura 64 - Microscopia óptica do PEAPM com (a) 3% de vitamina E e 2% de vitamina C (b) 1,5% de vitamina E, 1% vitamina C e 50 kGy (c) 3% vitamina E, 2% vitamina C e 100 kGy



Fonte: O autor, 2015.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e o planejamento fatorial durante a inserção desse trabalho, é possível elencar as seguintes conclusões:

1. A irradiação com radiação gama é o fator que exerce maior influência para a formação de ligações cruzadas no polímero quando comparado com a adição de vitamina E e vitamina C;
2. A adição da vitamina E como antioxidante, se mostrou mais efetiva que a adição da vitamina C nas condições utilizadas nesse estudo;
3. A utilização conjunta da vitamina E e da vitamina C se mostrou eficiente como antioxidante, proporcionando maior formação de ligações cruzadas;
4. A análise de densidade de reticulação se apresentou como uma técnica mais sensível a variações na concentração de ligações cruzadas do que o teor de gel. A análise efetuada usando o índice de oxidação e reticulação como variáveis de resposta apresentaram o mesmo comportamento;
5. A adição de vitamina C no PEAPM, não apresenta propriedades mecânicas e tribológicas satisfatórias, não sendo aconselhado a sua utilização para biomateriais;
6. A vitamina E afeta as propriedades tribológicas, diminuindo o coeficiente de atrito e a profundidade máxima desgastada, apresentado resultados melhores que o aumento da dose de radiação;
7. A melhor combinação de variáveis de entrada para se obter melhores propriedades mecânicas, tribológicas e químicas, necessárias para sua aplicação em biomateriais é a adição de 3% de vitamina E e dose de radiação de 100 kGy ao PEAPM.

PESPETIVAS FUTURAS

Em função dos resultados obtidos, as seguintes sugestões são dadas como temas de trabalhos futuros:

1. Recozimento das amostras após irradiado, afim de comparação com os dados encontrados;
2. Realização de ensaios tribológicos com prazos de tempo maiores, permitindo a determinação precisa da variação de massa.
3. Irradiação do PEAPM por feixe de elétrons para comparação com as amostras irradiadas com radiação gama.
4. Realização do teste de Cochran ou algum teste similar, para analisar de forma quantitativa a homogeneidade de variância dos dados.

REFERÊNCIAS

- AL-MA'ADEED, M. A. et al. The effect of gamma Irradiation and shelf aging in air on the oxidation of ultra high molecular weight polyethylene. Applied Surface Science, v. 252, p. 3316-3322, 2006.
- AMERICAN ACADEMY OF ORTHOPAEDIC SURGEON (AAOS). New polys of old: contribution or carveat. Dallas, 2002. v. 69, p. 5.
- ANGELOVA, N.; HUNKELER, D. Rationalizing the design of polymeric biomaterials. Trend Biotechnol, v. 17, p. 409-421, 1991.
- ARANHA, F. Q. et al. O papel da vitamina C sobre as alterações orgânicas no idoso. Nutr., v. 13, n. 2, p. 89-97, maio/ago 2000.
- ASTM F732. Standard Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials Used in Total Joint Prostheses. West Conshohocken. 2014.
- ATKINSON, J. R.; CICEK, R. Z. Silane crosslinked polyethylene for prosthetic applications. Biomaterials, v. 5, Nov. 1984.
- BAKER, D. A.; HASTINGS, R. S.; PRUITT, L. Compression and tension fatigue resistance of medical grade ultra high molecular weight polyethylene: the effect of morphology, sterilization, aging and temperature. Polymer, v. 41, p. 795-808, 2008.
- BARRON, D.; BIRKINSHAW, C. Ultra-high molecular weight polyethylene - Evidence for a three-phase morphology. Polymer, v. 49, p. 3111-3115, 2008.
- _____; _____. On the morphology of some irradiated ultra high molecular weight polyethylenes. Polymer Degradation and Stability, v. 94, p. 1621-1631, 2009.
- BARROS N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: UNICAMP, 2001.
- _____; _____. Como fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3. ed. Campinas, SP: Unicamp, 2007.
- BELLO, J. O.; WOOD, R. J. K.; WHARTON, J. A. Synergistic effects of micro-abrasion-corrosion of UNS S30403, S34603 and S32760 stainless steels. Wear, v. 263, p. 149-159, 2007.
- BESNEA, M. A. C. et al. Estimation of wear behavior of polyphenylene sulphide composites reinforced with glass/carbon fibers, graphite and polytetrafluoroethylene, by pin-on-disc test. tribology in industry, Romania, v. 37, n. 1, p. 88-96, 2005.
- BHUSHAN, B. Tribology: Friction, Wear, and Lubrification. Drof RC The Engineering Handbook. RCR Press LLC, 2000.

BIANCHI, M. L. P.; ANTUNES, L. M. G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. Revista de nutrição, v. 12, n. 2, p. 123-130, maio/ago 1999.

BRACCO, P. et al. Oxidation behavior in prosthetic UHMWPE components sterilized with high energy radiation in a low-oxygen environment. Polym Degrad Stab, v. 91, p. 2030-2038, 2003.

BRASKEM. Polietileno de Alto Peso Molecular IDEALIS 500. Braskem produtos e inovações. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos?codProduto=60&grd=true&Familia=15&nmFam=UTEC&CtgFam=&Aplicacao=&Processo=&CurrentPage=0>>. Acesso em: 05 de jul. 2014.

BRETAS, R. E. S.; BRETAS, M. A. D. A. Reologia de Polímeros Fundidos. São Carlos: UFSCar, 2000. ISBN 85-85173-42-4.

CALADO, V. Treinamento em Estatística Básica. 4°. ed. [S.l.]: StatSoft South America, 2009.

CALUMBY, R. B. R. UTEC - um Plástico de Engenharia Desenvolvido na Bahia. TECBahia, v. 23, n. 1-3, p. 1-16, jan/dez 2008.

CALVERT, G. T. et al. A Double-Blind, Prospective, Randomized Controlled Trial Comparing Highly Cross-Linked and Conventional Polyethylene in Primary Total Hip Arthroplasty. The Journal of Arthroplasty, v. 24, p. 505-511, 2009.

CARAPETO, A. P. M. Estudo de dois novos DLC's para revestimento de proteses articulares. Efeito da Albumina no seu comportamento tribologico. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Universidade técnica de Lisboa – Faculdade de medicina de Lisboa, Lisboa, 2009.

CARKIS, H. D. S.; DENIOL, K. T.; AMILTON, S. The effect of load and relative humidity on friction coefficient between high density polyethylene on galvanized steel - preliminary results. Wear, v. 225-229, p. 339-342. abr.1999.

CARLOS, H. D. S.; AMILTON, S. Development of severity parameter for wear study of thermoplastics. Wear, v. 263, p. 957-964. set. 2007

CARLSON, E. M.; REINITZ, S. D.; VAN CITTERS, D. W. Dynamic Mechanical Analysis as an Alternative Assay of Crosslink Density in UHMWPE. ORS 2014 Annual Meeting, EUA, 2014.

CARPENTIERI, I. et al. Post-irradiation oxidation of different polyethylenes. Polymer Degradation and Stability, v. 96, p. 624-629, 2011.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Análise dinâmico-mecânica aplicada a polímeros e blendas poliméricas. [S.l.], Química Nova, v. 28, n. 2, mar/abr. 2005.

CERQUEIRA, F. M.; MEDEIROS, M. H. G.; AUGUSTO, O. Antioxidantes dietéticos: controvérsias e perspectivas. Química Nova, v. 30, n. 2, p. 441-449, 2007.

CLARO N. S. DMA - O que é preciso saber antes de sua utilização, São Paulo, v. 2, n. 1, 2012.

CLOUGH, R. L. Radiation resistant polymers. In: SONS, J. W. &. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Nova York: [s.n.], 1988. p. 667-708.

COSTA, L. et al. Oxidation of orthopaedic UHMWPE. Biomaterials, v. 23, p. 1613-1624, abr. 2002.

_____; BRACCO, P. Mechanisms of crosslinkg and oxidative degradation of UHMWPE. Wear, Boston, 2004.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DARCI, F. P.; BOING, D.; BARROS, A. A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis, Revista da Unifebe. n. 9, out. 2011.

DAVIDSON, E. et al. Estudio y caracterizacion del PEUAPM - Gur- 1050, irradiado con rayos gamma en argón, almacenado en vitamina e y tratado térmicamente. Interciencia, v. 36, n. 7, jul. 2011.

DAVIES, M. B.; AUSTIN, J.; PARTRIDGE, D. A. Vitamin C: its chemistry and biochemistry. Discovery and Structure of Vitamin C. 1.ed. EUA. Cambridge, 1991. p. 26-47.

DO 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 Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

EDIDIN, A. A. et al. Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging. Biomaterials, v. 21, p. 1451-1460, 2000.

EHLERMANN, D. A. E. Engineering and food: Preservation processes and related tecniques, London, 1990. v. 2, n. 760-773.

FERNANDA M. B. COUTINHO, I. L. M. L. C. D. S. M. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

FERNANDES, B. G. Bioativação superficial do PEUAPM com hidroxiapatita. 2009. Monografia (Graduação em engenharia de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio grande do sul, 2009.

FERREIRA, A. L. A.; MATSUBARA, L. S. Radicais livres: conceitos, doenças relacionadas, sistema de defesa e estresse oxidativo. Ass. Med Brasil, v. 43, n. 1, p. 61-69, 1997.

FERREIRA, F. C. M. Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado. 2007. Dissertação (Mestre em ciências e ciências dos materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

FERRONATTO, R. et al. Atividade antioxidante dos óleos essenciais produzidos por *baccharis dracunculifolia* D.C. e *baccharis uncinella* D.C. (Asteraceae). Revista Unipar, v. 10, n. 2, p. 67-70, mai./ago. 2006.

GENCUR, S. J.; RIMMAC, C. M.; KURTZ, S. M. Failure micromechanisms during uniaxial tensile fracture of conventional and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes used in total joint replacements. Biomaterials, v. 24, p. 3947-3954, 2003.

ISLABÃO, G. I. D. Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem. 2005. Dissertação (Mestre em engenharia química) – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

JACOBS, M. et al. A novel, efficient route for the crosslinking and creep improvement of high modulus and high strength polyethylene fibres. Macromolecular material and Engineering, v. 283, p. 120-125, nov. 2000.

JONES, S. G. et al. Does Highly Cross- Linked Polyethylene Wear Lesse Than Conventional Polyethylene in Total Hip Arthroplasty. A journal of Arthroplasty, v. 23, p. 337-344, 2008.

JOST, H. P. Tribology: How a word was coined 40 years ago. Tribology and lubrication technology, v. 3, n. 62, p. 24-29, 2006. Disponível em: <<http://servidor.demec.ufpr.br/disciplinas/TM314/Apostila%20Tribologia.pdf>>. Acesso em: 13 de fev. 2016.

KAISER, F. PPR no Laboratório. 1. Ed. Curitiba: Maio. 2002.

KANG, P. H.; NHO, Y. C. The effect of γ -irradiation on ultra-high molecular weight polyethylene recrystallized under different cooling conditions. Radiation Physics and Chemistry, v. 60, p. 79-87, 2001.

KIM, S. et al. Effect of electron beam irradiation on physical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene. InterScience, v. 97, p. 103-116, nov. 2005.

KURTZ, S. M. et al. Can Pin-on-Disk Testing Be Used to Assess the Wear Performance of Retrieved UHMWPE Components for Total Joint Arthroplasty. BioMed Research international, v. 2014, p. 6, 2014.

LAGE, S. B. M. et al. Simulator Design and Alternative Methodology for Wear Evaluation of the UHMWPE of Orthopedic Implants, Porto de Galinhas, n. XIV, 2014.

LANDOLT, D. Corrosion and surface chemistry of metals. [S.l.]: Lausanne, 2007.

LEE, A. W.; SANTERRE, P. J.; BOYNTON, E. Analysis of released products from oxidized ultra-high molecular weight polyethylene incubated with hydrogen peroxide and salt solution. Biomaterials, v. 21, p. 851-861, 2000.

LEE, C. S.; YOO, H.; JHO, J. Y. Mechanical Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Irradiated with Gamma Rays. Macromolecular, v. 12, p. 112-118, 2004.

LEE, S. M. et al. Modification of Microstructures and Physical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Electron Beam Irradiation. Journal of Polymer Science, v. 43, p. 3019-3029, 2005.

LEWIS, G. Properties of cross linked ultra-high-molecular polyethylene. Biomaterials, v. 22, p. 371-401, 2001.

_____ ; CARROLL, M. Effect of crosslinking UHMWPE on its tensile and compressive creep performance. Bio-Medical Materials and Engineering, n. 11, p. 167-183, 2001.

_____ ; _____. Effect of crosslinking UHMWPE on its tensile and compressive creep performance. Bio-Medical Materials and Engineering, v. 11, p. 167-183, 2001.

LI, S. Ultra high molecular weight polyethylene: from Charnley to cross-linked. Oper Tech Orthop, v. 11, p. 288-295, 2001.

LU, S.; BUCHANAN, F. J.; ORR, J. F. Analysis of variables influencing the accelerated ageing behaviour of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Polymer Testing, v. 21, p. 623-631, 2002.

MANNING, D. W. et al. In Vivo Comparative Wear Study of Traditional and Highly Cross-linked Polyethylene in Total Hip Arthroplasty. The journal of Arthroplasty, v. 20, p. 880-887, 2005.

MEDEL, F. J. et al. Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging. Polym Degrad Stab, v. 88, p. 435-443, 2005.

MEYER, E. et al. Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer. [S.l.]: Worldscientific, v. 1, 1998. Cap. 1, p. 1-13.

MIGUEZ SUAREZ, J. C. et al. Correlation of mechanical and chemical changes in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene. J Polym Engng, v. 25, p. 277-304, 2005.

MISHRA, S.; VIANOB, A. Influence of lamella features of UHMWPE on its physical and uniaxial tensile properties. I Effect of sterilization method in uncrosslinked and unaged materials. Bio-Medical Materials and Engineering, n. 13, p. 135-146, 2003.

MOHAMED, H. F.; MOURAD, A. H. I.; BARTON, D. C. UV irradiation and aging effects on nanoscale mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene of biomedical implants. Plastics, Rubber and Composites, v. 37, p. 346-353, 2008.

MOREIRA, G. D. F. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono de cálcio nas propriedades físico-mecânicas do polipropileno. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo - RJ, 2010.

MURATOGLU, O. K. et al. Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE). Biomaterials, 1999. 1463-1470.

_____; et al. A novel Method of Cross-linking Ultra-High-Molecular- Weight Polyethylene to Improve Wear, Reduce Oxidation, and Retain Mechanical Properties. The Journal of Arthroplasty, v. 16, n. 2, p. 149-160, Fev. 2001.

_____; et al. Effect of radiation, heat, and aging on vitro wear resistance of polyethylene. Clin Orthop, p. 417, Dez. 2003.

NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics, n. J. R. Soc. Interface, v. 5, p. 1137-1138, 2008.

NONATO, R. D. S. J.; CESAR, J. G. T.; PESSOA, G. Q. A dependência da área real de contato no atrito entre superfícies sólidas. XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física, n. 1, p. 402, 2005.

OLIVEIRA, G. L. Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano. 2008. Dissertação (mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós, Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ORAL, E. et al. a - Tocopherol - doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear. Biomaterials, v. 25, p. 5515-5522, 2004.

_____; et al. Characterization of irradiated blends of alfa-Tocoferol and UHWPE. Biomaterials, v. 26, p. 6657-6663, 2005.

_____; et al. Wear Resistance and Mechanical Properties of Highly Cross-linked, Ultrahigh-Molecular Weight Polyethylene Doped With Vitamin E. The Journal of Arthroplasty, v. 21, p. 580-590, 2006.

_____; et al. Diffusion of vitamin E in ultra-high molecular weight polyethylene, Biomaterials, v.28, p. 5225-5237. set. 2007.

_____; et al. The effects of high dose irradiation on the cross- linking of vitamin E-blended ultrahigh molecular weight polyethylene. Biomaterials, v. 29, p. 3557-3560, jun. 2008.

_____; et al. A surface crosslinked UHMWPE stabilized by vitamin E with low wear and high fatigue strength. Biomaterials, v. 31, p. 7051-7060, 2010.

_____ ; et al. Increasing irradiation temperature maximizes vitamin E grafting and wear resistance of ultrahigh molecular weight polyethylene. J Biomed Mater Res Part B, v. B, n. 101, p. 436-441, out. 2013.

PARK, K. et al. Quasi-static and dynamic nanoindentation studies on highly crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. Biomaterials, p. 2427-2437, 2004.

PARTH, M.; AUST, N.; LEDERER, K. Studies on the effect of electron beam radiation on the molecular structure of ultra-high molecular weight polyethylene under the influence of a - tocopherol with respect to its application in medical implants. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, n. 13, p. 917-921, 2002.

PASCAUD, R. S. et al. Influence of gamma-irradiation sterilization and temperature on the fracture toughness of ultra-high-molecular-weight polyethylene. Biomaterials, v. 18, p. 727-735, 1997.

OLIVEIRA, G. L. Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano. 2008. Dissertação (mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós, Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PESSANHA, A. B. Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas fixas. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, UERJ, Nova Friburgo, 2009.

_____. Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico do Rio de Janeiro, UERJ, Nova Friburgo, 2009.

PRODUTOS UTEC. Braskem- Família de produtos UTEC. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos>>. Acesso em: 9 out. 2014.

PRUITT, L. A. Deformation, yielding, fracture and fatigue behavior of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials, v. 26, p. 905-915, 2005.

PRUITT, L.; BAILEY, L. Factors affecting near-threshold fatigue crack propagation behavior of orthopedic grade ultra high molecular weight polyethylene. Polymer, v. 39, p. 1545-1553, 1998.

RAJKUMAR, K.; ARAVINDAN, S. Tribological studies on microwave sintered copper-carbon nanotube composites. Wear, n. 270, p. 613-621, mai. 2011.

RAJU, G. U.; KUMARAPPA, S.; GAITONDE, V. N. Study on Effect of Process Parameters on Tensile Properties of Groundnut Shell- Vinyl Ester Composites: Analysis Using Design of Experiments. International Journal of Materials Science and Engineering, v. 3, p. 1-15, set. 2005.

RATNER, B. D. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. New York: Academic Press, 1996.

RENÓ, F. et al. The induction of MMP-9 release from granulocytes by Vitamin E in UHMWPE. Biomaterials, v. 25, p. 995-1001, 2004.

RIES, M. D. Highly cross-linked polyethylene the debate is over - in opposition. The Journal of Arthroplasty, v. 20, p. 59-62, 2005.

RIMNAC, C. M.; KUERTZ, S. M. Ionizing radiation and orthopaedic prostheses. Beam Interactions with Materials & Atoms, n. B236, p. 30-37, mai. 2005.

RIMNAC, C. M.; KURTZ, S. M. Ionizing radiation and orthopaedic prostheses. Beam Interactions with Materials & Atoms, v. B236, p. 30-37, 2005.

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. 2009. Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2009.

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. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, 2006.

RUBIN, I. I. Handbook of Plastics Materials and Technology, New York, 1990.

SILVA, A. H. M. D. F. T. Critério de falha para juntas coladas submetidas a carregamentos complexos. 2009. Tese (doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, D. P. Comportamento tribocorrosivo do aço inoxidável e de ligas de titânio em meio salino. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia dos materiais) – Instituto politécnico do rio de janeiro, UERJ, Nova Friburgo, 2014.

SIMIS, K. S. et al. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene. Biomaterials, v. 27, p. 1688-1694, 2006.

SOBIERAJ, M. C.; KURTZ, S. M.; RIMNAC, C. M. Large deformation compression induced crystallinity degradation of conventional and highly crosslinked UHMWPEs. Biomaterials, v. 26, p. 6430-6439, 2005.

_____; _____. Ultra high molecular weight polyethylene : Mechanics, morphology, and clinical behavior. Science Direct, v. 2, p. 433-443, 2009.

SOUZA, M. M. Estudo da forma e da rugosidade em próteses ortopédicas de quadril. Tese (Doutorado em engenharia mecânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SOUZA, V. C. D. Avaliação do Efeito do Ácido Ascórbico (Vitamina C) como antioxidante no Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (UHMWPE). Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. Engineering Tribology. 1. ed. Amsterdam, London, New York, Tokyo: Elsevier, v. 16, 1993.

SYNTEX. Revestimento de fios e cabos. Syntex. Disponível em: <http://syntex.com.br/?page_id=229>. Acesso em: 20 de fev. 2015.

TSAI, D. Aplicação da radiação por feixe de elétrons como agente esterilizante de microrganismos em substrato turfoso. São Paulo - SP: [s.n.], 2006.

TURELL, M. B.; BELLARE, A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene. Biomaterials, v. 25, p. 3389-3398, 2004.

WANG, A. et al. Orientation softening in the deformation and wear of ultra - high molecular weight polyethylene. Wear, p. 203-204, 230-241, 1997.

_____ ; et al. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements. Tribology International, v. 31, n. 1-3, 1998.

_____ ; et al. Wear, oxidation and mechanical properties of a sequentially irradiated and annealed UHMWPE in total joint replacement. Institute of physics, n. 39, p. 3213-3219, Julho 2006.

WU, X. et al. Study on tribological properties of UHMWPE irradiated by electron beam with TMPTMA and TPGDA as crosslinking agents. Wear, n. 297, p. 742-751, 2013.

XIE, M.; LI, H. Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: Effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol). European Polymer Journal, n. 43, 2007. ISSN 3480-3487.

YOUNG, R. J. A dislocation model for yield in polyethylene. Philosophical Magazine, n. 30, p. 85-94, 1974.

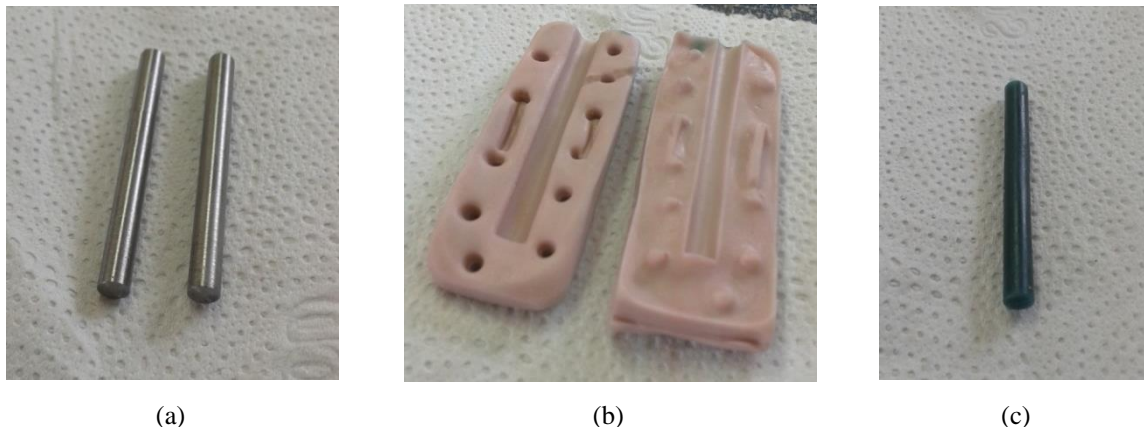
ZHU, C. et al. Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non - crosslinked ultra high molecular weight polyethylene. Polymer Testing, n. 23, p. 665-673, jan. 2004.

APÊNDICE A – Confeção da ponteira de Cobalto - Cromo

A confecção da peça foi realizada utilizando o método de fundição com maçarico na empresa Orlando, responsável por criação de próteses dentárias de Co-Cr. Para se obter a ponteira da liga, foi necessário confeccionar dois tarugos de diâmetro de 6 mm e comprimento de 5 cm. Os tarugos foram posteriormente usinados para obtenção das medidas desejadas para a ponteira. O processo de fundição com maçarico é constituído de três etapas. A primeira etapa consiste em criar uma réplica do tarugo em cera. Para isso é necessário que se tenha um modelo. O modelo escolhido foi construído utilizando o aço 1020 como modelo (Figura 65 a).

Através do modelo de aço, foi possível criar um molde de silicone para a peça (Figura 65 b), que torna possível a obtenção do modelo do tarugo em cera. O molde de silicone separado em duas partes, foi submetido a um resfriamento a temperatura ambiente. Após esse processo, esse molde foi preenchido com cera derretida. A separação do molde permitiu a retirada do tarugo de cera sem comprometer suas dimensões (Figura 65 c).

Figura 65 - (a) Modelo em aço 1020, (b) molde em silicone, (c) Modelo em cera



Fonte: O autor, 2015

Após a criação da peça em cera, um anel de cerâmica, se iniciou a segunda etapa da fundição por maçarico. Nessa etapa foi criado um outro molde, a partir de uma mistura de cerâmica com: gesso, sílica, água, álcool, entre outros componentes utilizando a cera como modelo. Para facilitar o deslocamento da liga de Co-Cr, o molde foi preparado com canais de alimentação (Figura 66 a). O molde foi preparado em anel usando como contorno um cano de PVC. Na Figura 66 (b) é possível observar a confecção do anel de cerâmica.

Figura 66 - (a) peça com canais de alimentação, (b) confecção do anel de cerâmica



(a)



(b)

Fonte: O autor, 2014.

Todo processo de criação do anel foi realizado com a peça numa superfície vibratória de baixa potência, evitando a danificação dos sprues²² facilitando a locomoção da cerâmica.

Após a criação do molde em gesso, foi iniciada a terceira etapa do processo de fundição por maçarico, onde após 20 minutos, o anel enrijeceu permitindo que fosse inserido dentro do forno caseiro até atingir a temperatura de 100°C. Após essa etapa, a temperatura foi elevada a 250°C numa taxa de 7°C por minuto e estabilizada, por 30 minutos. Esse aquecimento permite que toda cera seja eliminada através de vapor pelos canais de alimentação, permitindo assim que o metal possa ocupar o lugar da cera tomando a sua forma (KAISER, 2002).

Após a eliminação da cera, o anel foi submetido a um forno industrial EPG 3000, onde foi aquecido a uma taxa de 7°C por minuto até atingir a temperatura de 900° C, sendo estabilizado por 30 minutos (Figura 67 a). Durante o aquecimento, ocorre o processo de expansão do revestimento, onde a cerâmica expande cerca de 70% até atingir a temperatura de 300°C e 30% até atingir 600°C. Esse aquecimento permite que o material fundido possa fluir com mais facilidade dentro do molde.

Após o aquecimento do molde e evaporação da cera, foi iniciado a quarta e última etapa do processo. Nessa etapa o anel foi posicionado dentro da centrífuga e a liga de Co-Cr foi derretida com maçarico dentro do cadinho (Figura 67 b). O maçarico utilizado apresenta uma

²² Canal de entrada para fundição de molde e moldagem

mistura de gás natural com oxigênio a 2,5 bares, atingindo a temperatura máxima de 3200°C. A centrífuga foi acionada na potência máxima quando se observou que a liga havia derretido.

Figura 67 - (a) Forno com o anel, (b) Derretimento da liga de Cr- Co na centrífuga



(a)



(b)

Fonte: O autor, 2014.

Para manter as propriedades mecânicas, o anel com a liga fundida (Figura 68 a), foi resfriado ao ar livre durante 1 dia. A remoção da peça foi realizada com ela submergida em água, facilitando a sua remoção devido a fragilidade do gesso (Figura 68 b).

Figura 68 - (a) Anel com liga fundida, (b) Anel resfriado



(a)



(b)

Fonte: O autor, 2014.

A peça removida foi submetida a um lixamento para a remoção das impurezas com jato de areia. A Figura 69 (a) apresenta a peça sem e com jateamento de areia respectivamente. Após a preparação, a liga foi adaptada no torno do IPRJ para a ponteira do pino utilizado no tribômetro (Figura 69 b), apresentando um diâmetro de 4mm e uma superfície esférica na ponta.

Figura 69 - (a) Peça sem e com jato de areia respectivamente, (b) Pino com ponteira de Co-Cr de 4mm de diâmetro



(a)

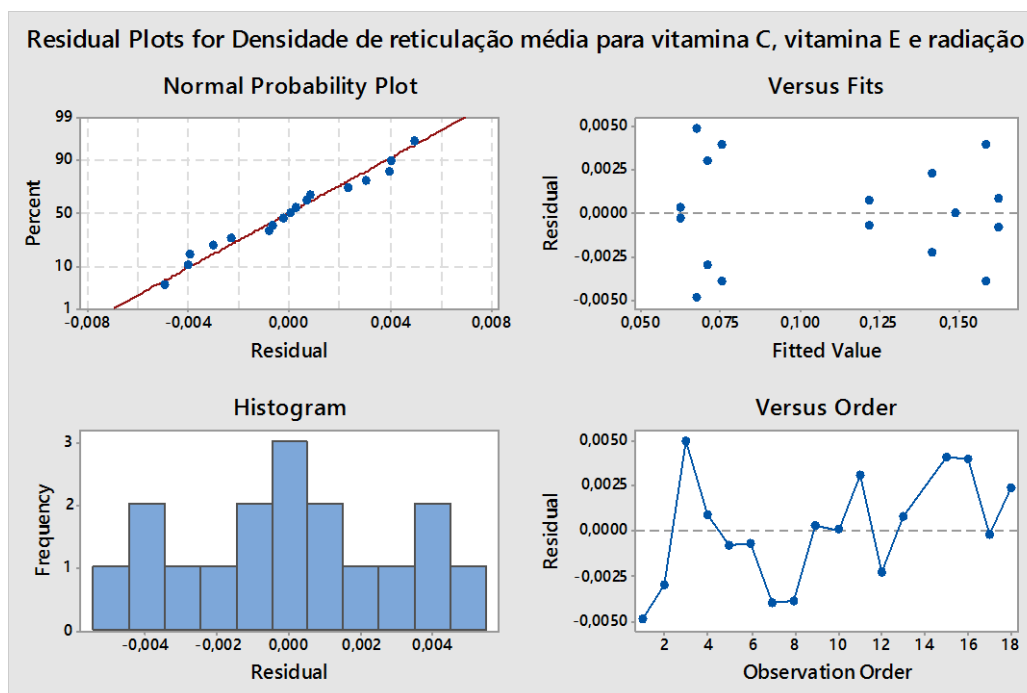


(b)

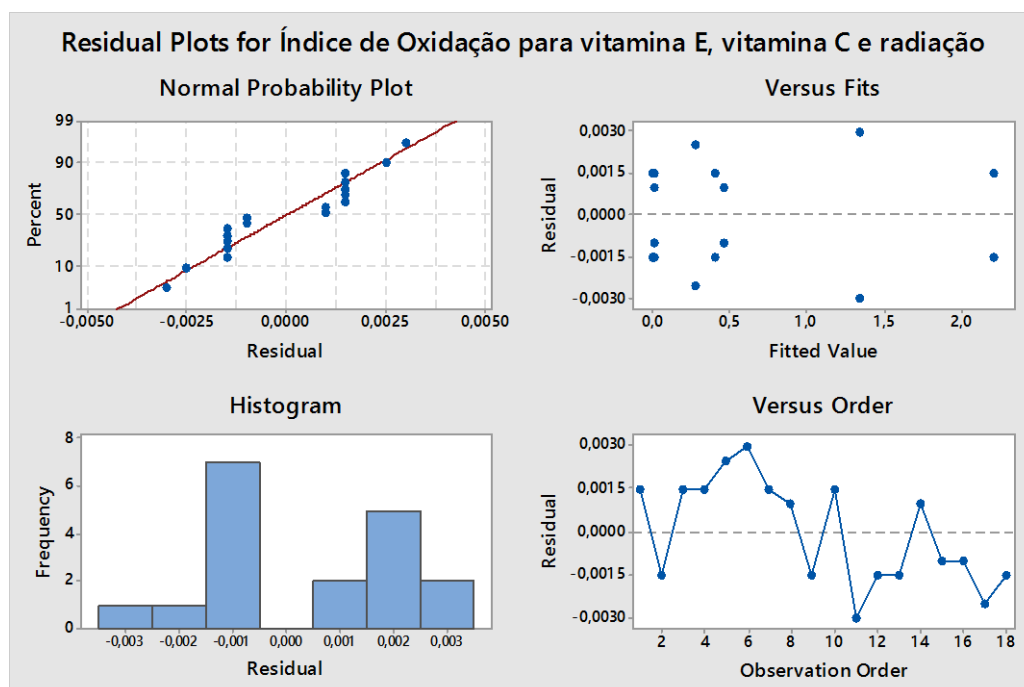
Fonte: O autor, 2014.

APÊNDICE B - Gráfico de resíduos dos planejamentos estatísticos

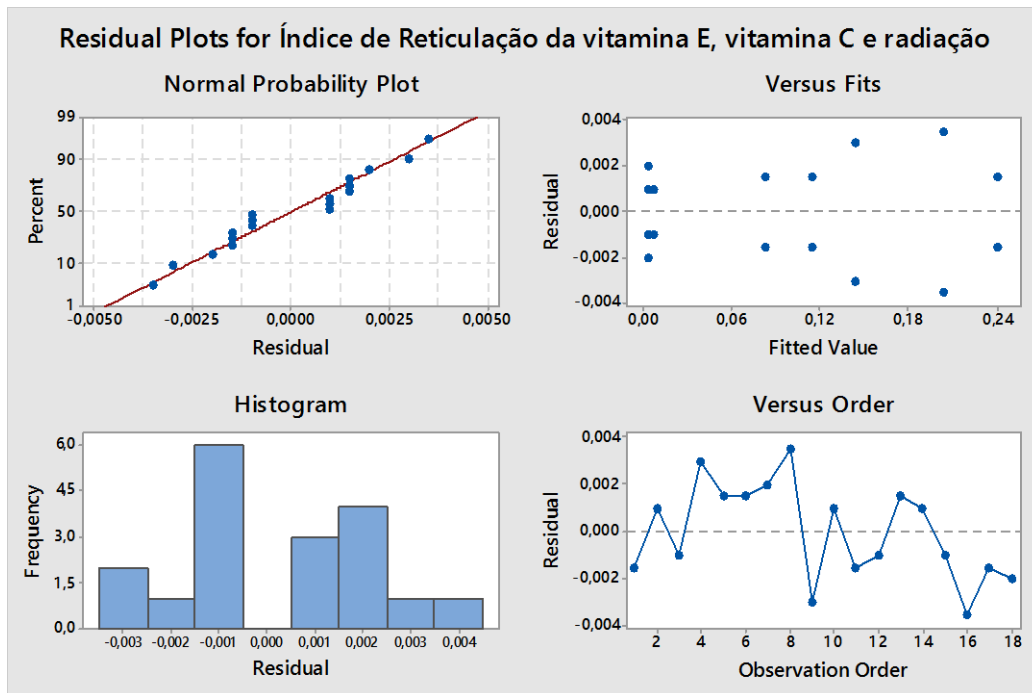
Figura 70 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) densidade de reticulação média, (b) índice de oxidação e (c) índice de reticulação



(a)



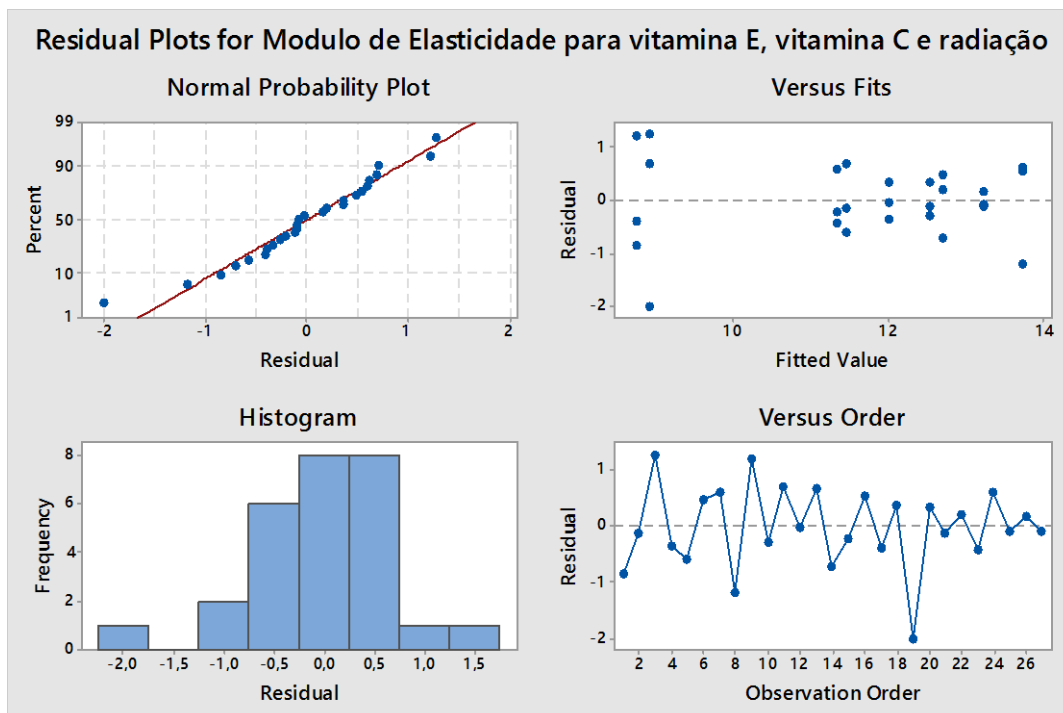
(b)



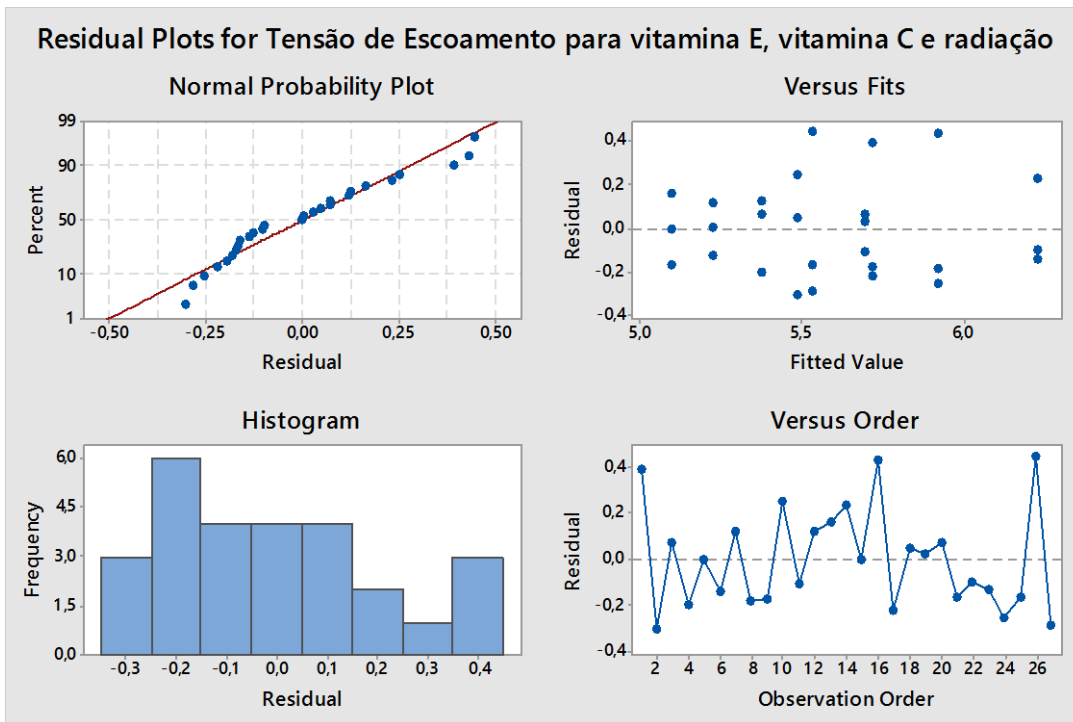
(c)

Fonte: O autor, 2015.

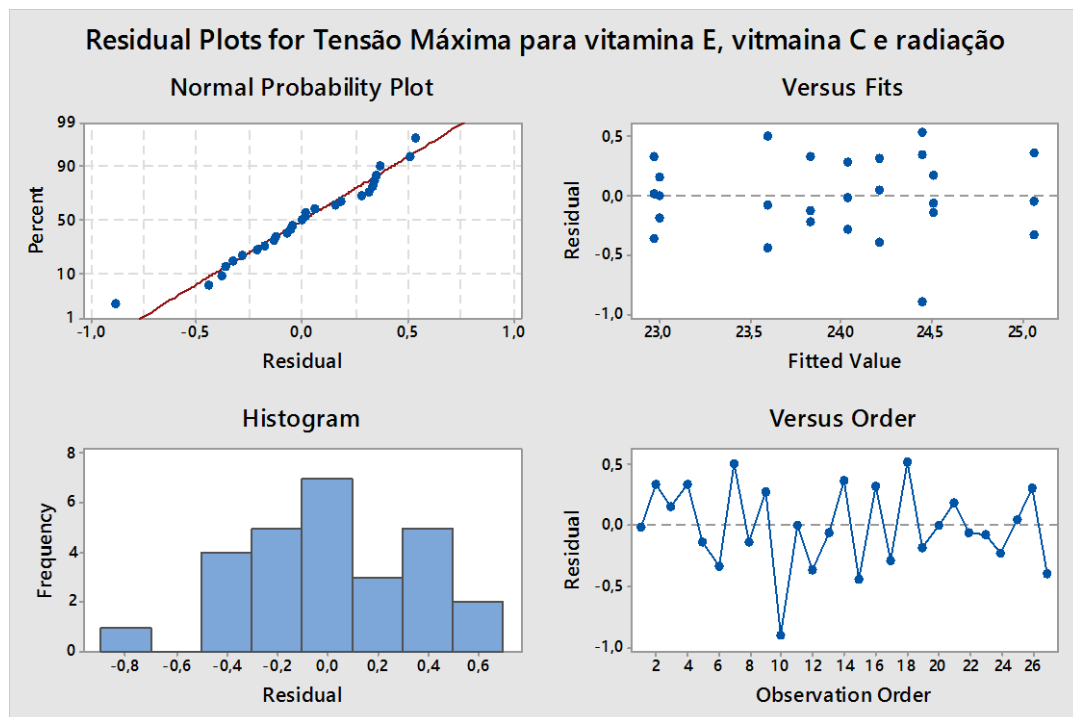
Figura 71 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento, (c) tensão máxima e (d) deformação elástica



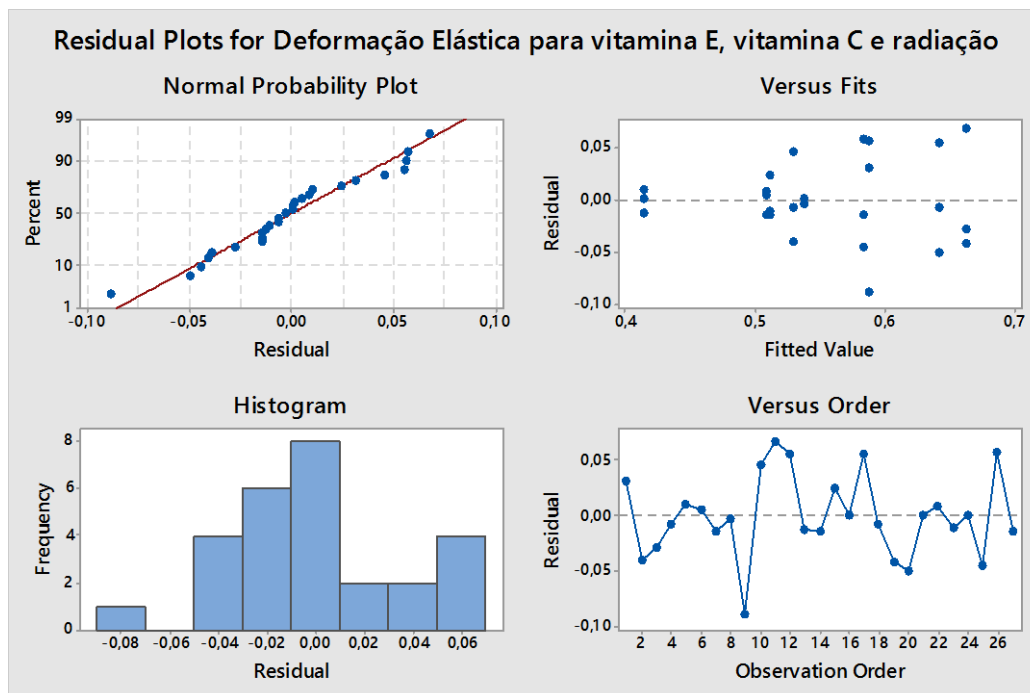
(a)



(b)



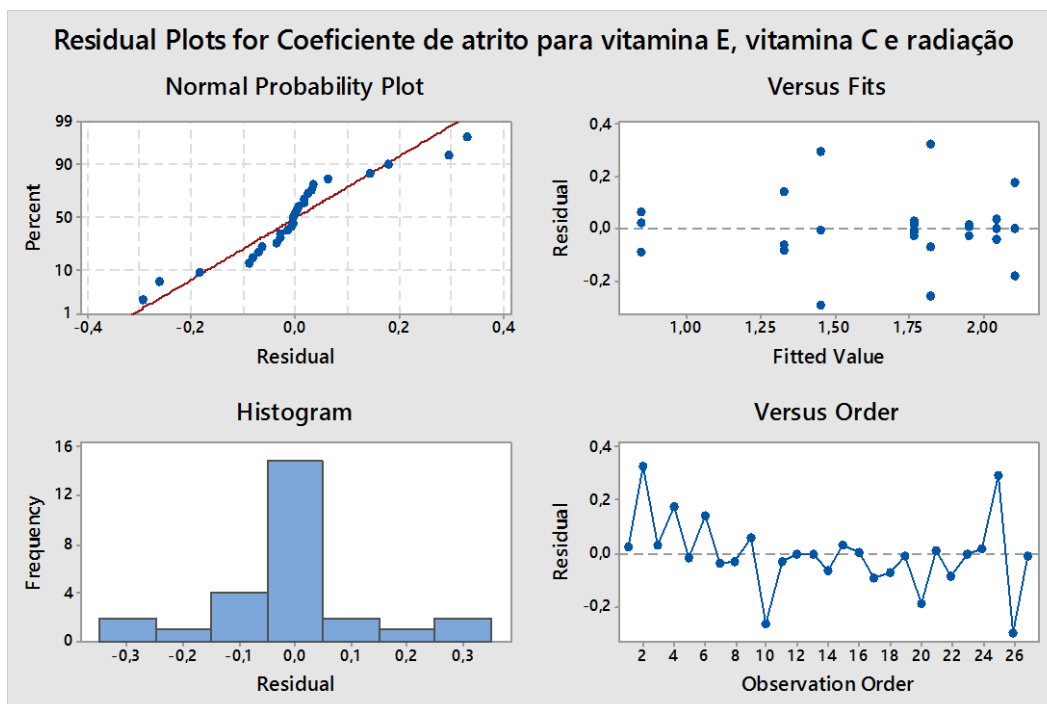
(c)



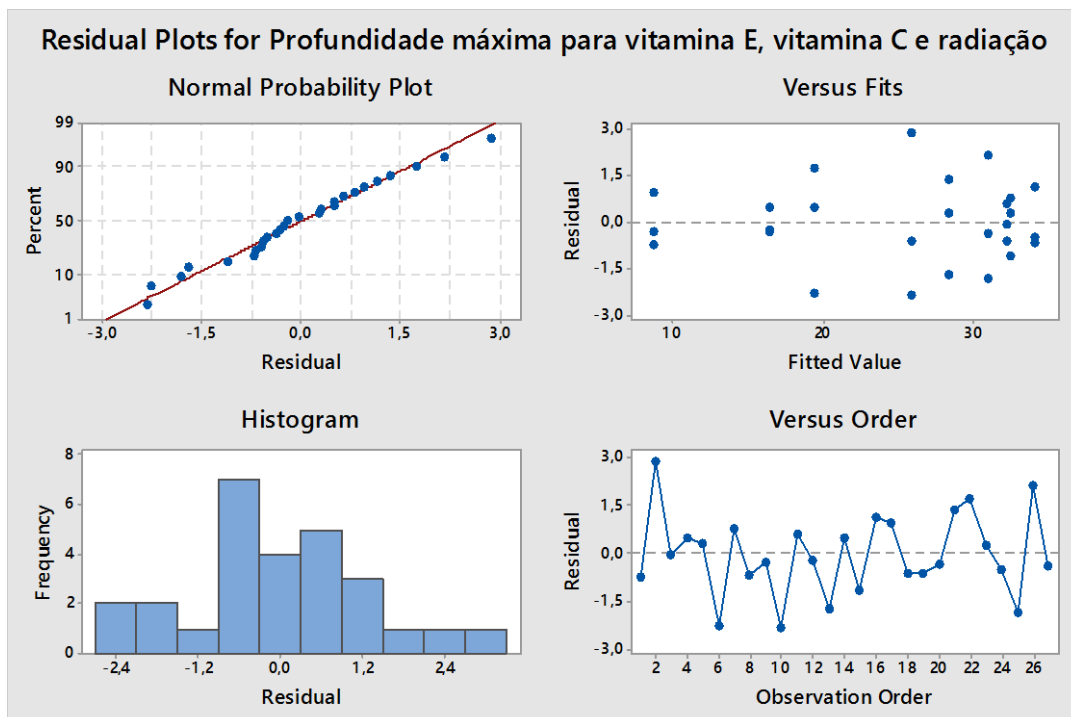
(d)

Fonte: O autor, 2015.

Figura 72 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima



(a)

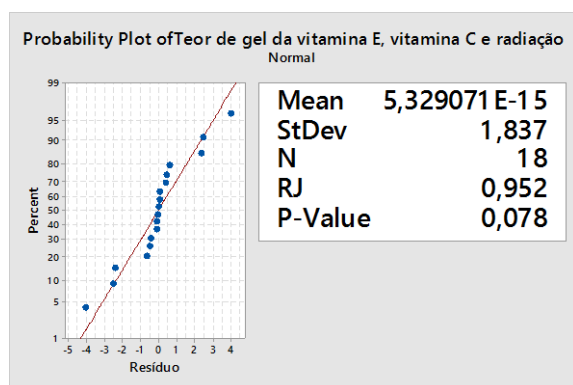


(b)

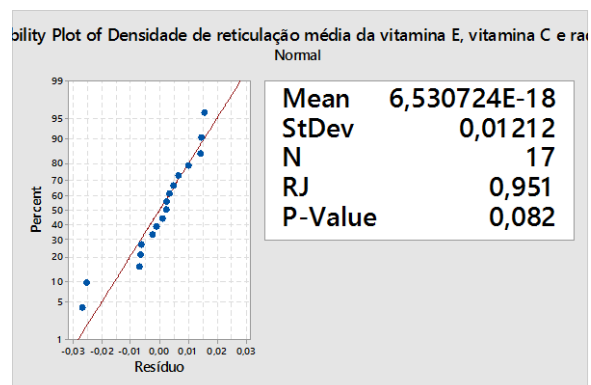
Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE C - Teste de Ryan-Joiner dos planejamentos estatísticos

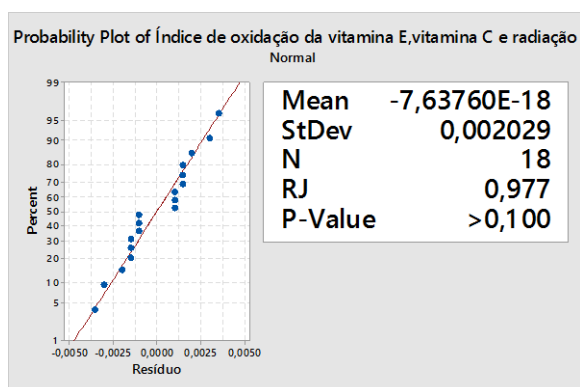
Figura 73 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina C e radiação para (a) teor de gel, (b) densidade de reticulação média, (c) índice de oxidação, (d) índice de reticulação



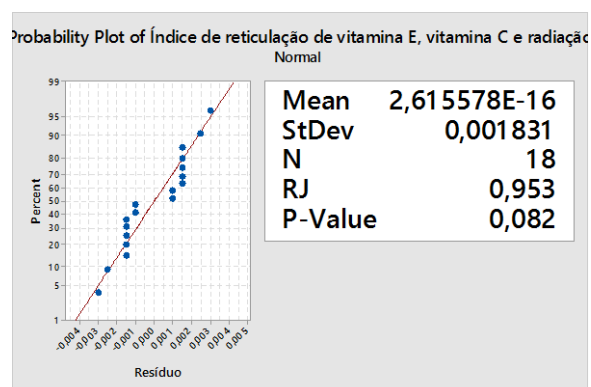
(a)



(c)



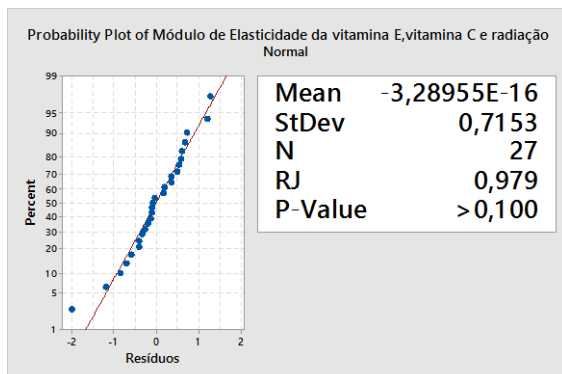
(b)



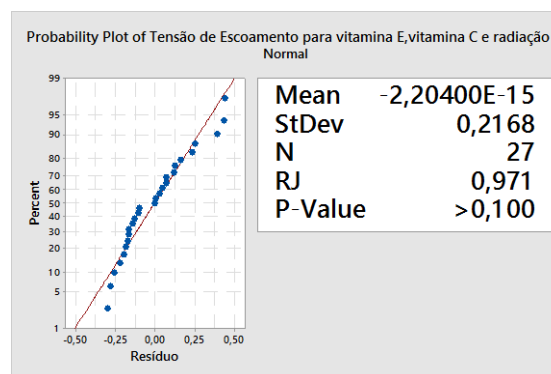
(d)

Fonte: O autor, 2015.

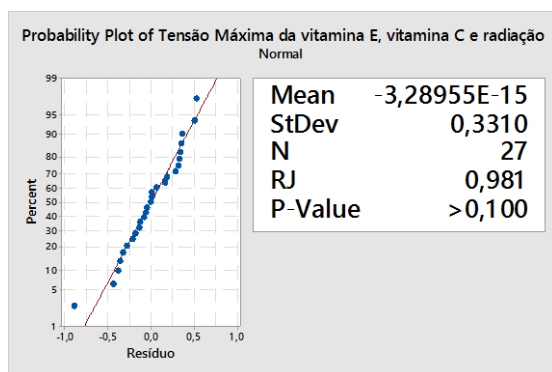
Figura 74 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina C e radiação para (a) módulo de elasticidade, (b) tensão de escoamento, (c) tensão máxima, (d) deformação elástica



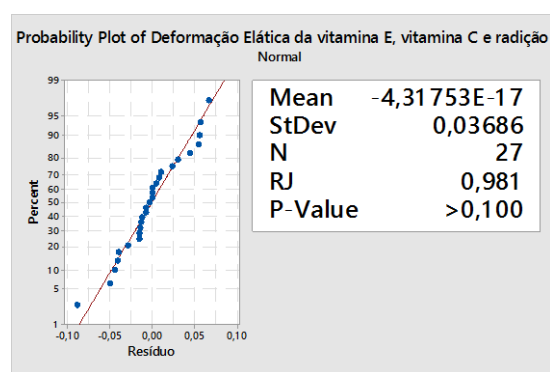
(a)



(c)



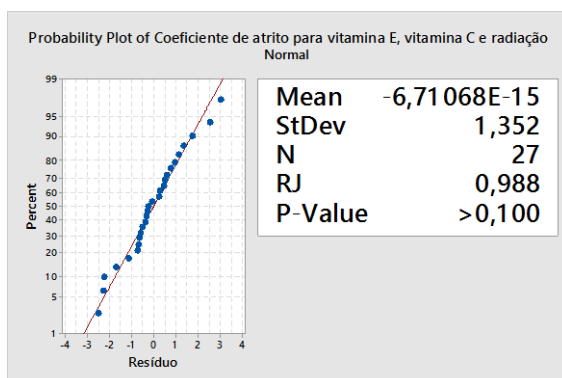
(b)



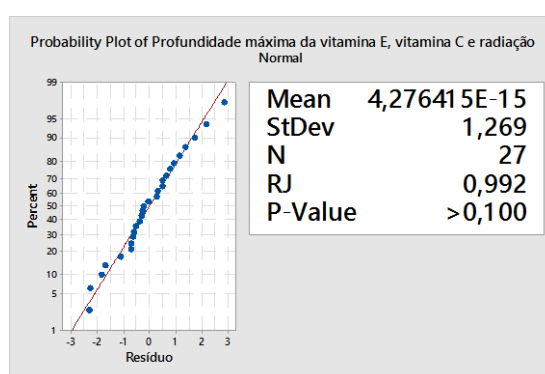
(d)

Fonte: O autor, 2015.

Figura 75 - Gráfico de resíduos para planejamento do PEAPM com adição de vitamina E, vitamina C e radiação para (a) coeficiente de atrito, (b) profundidade máxima



(a)

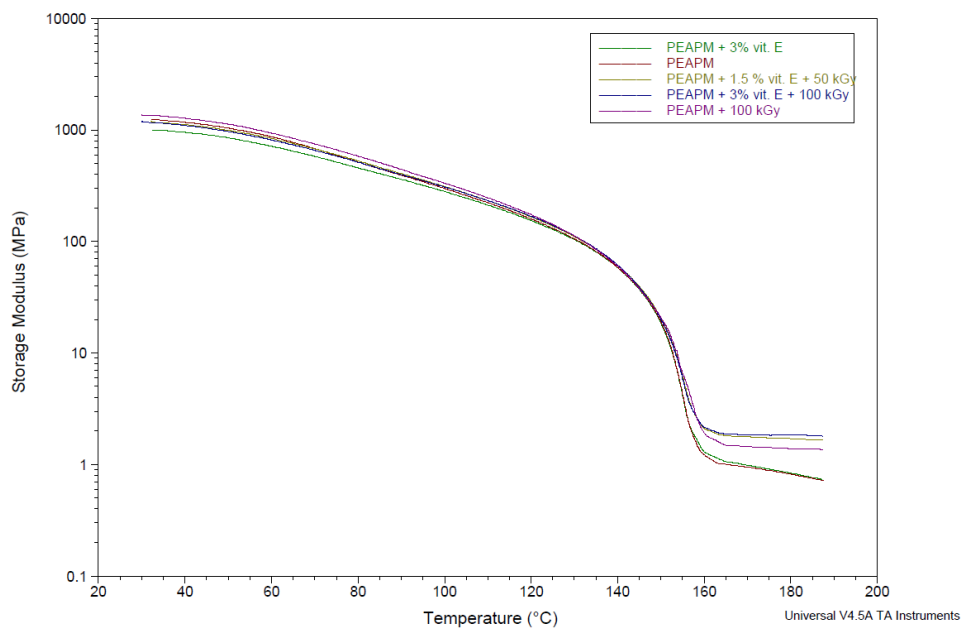


(b)

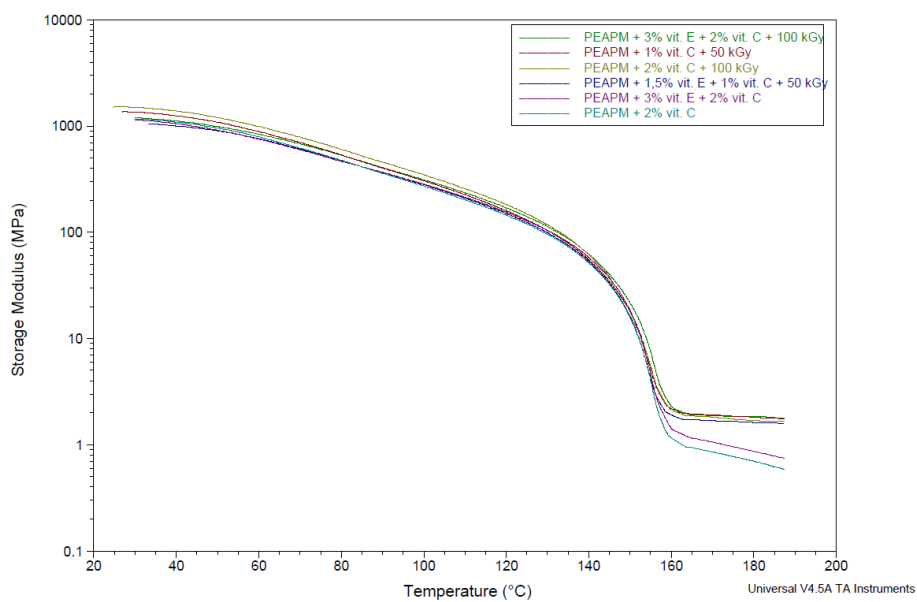
Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE D - Ensaios de DMA e FTIR

Figura 76 - Curva do ensaio DMA do PEAPM (a) para amostras 1,2,3,4,5, (b) para amostras 6,7,8,9,10,11



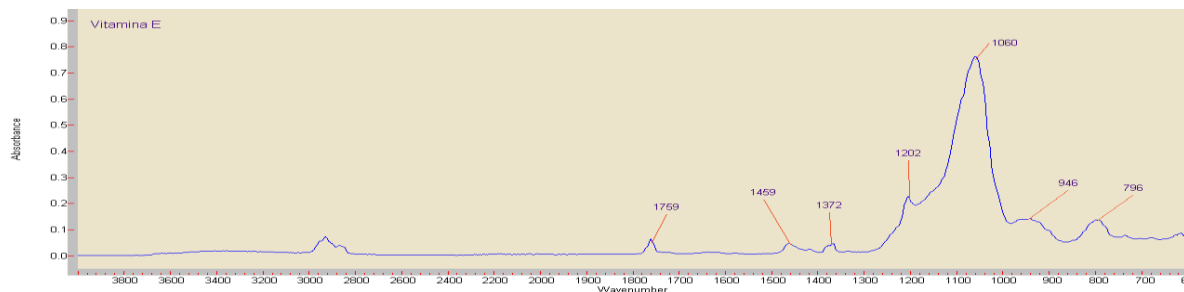
(a)



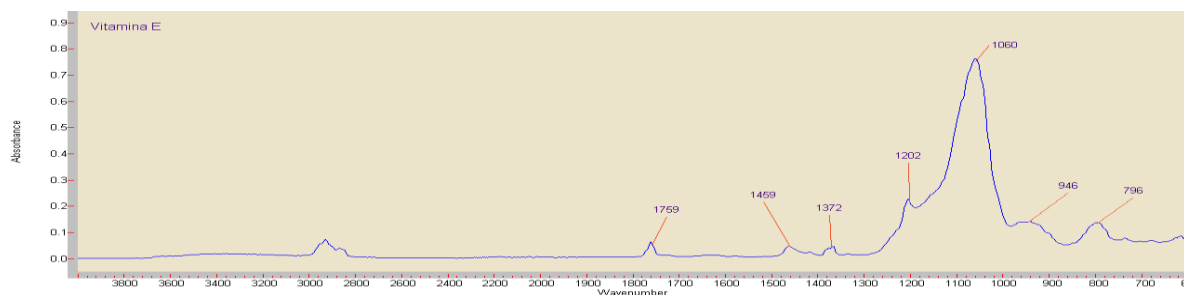
(b)

Fonte: do autor 2015

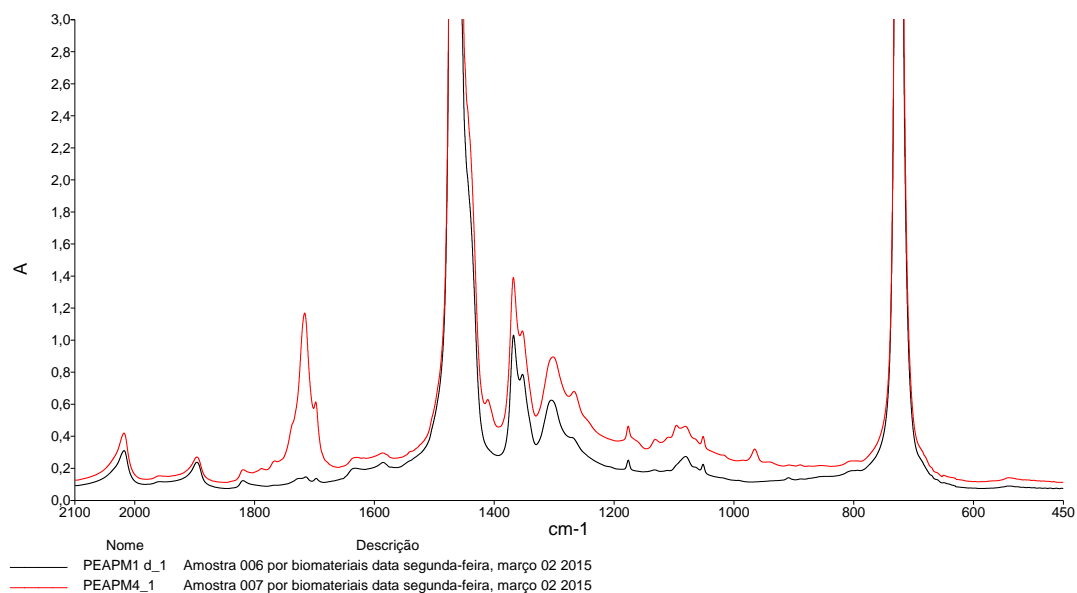
Figura 77 - Espectro de absorvância (a) do PEAPM, (b) da vitamina E, (c) do PEAPM e PEAPM + 100 kGy, (d) PEAPM + 2% vit. C, PEAPM + 1% vit. C + 50 kGy, PEAPM + 2% vit. C + 100 kGy, (e) PEAPM + 1,5% vit. E + 50 kGy, PEAPM + 3% vit. E + 100 kGy



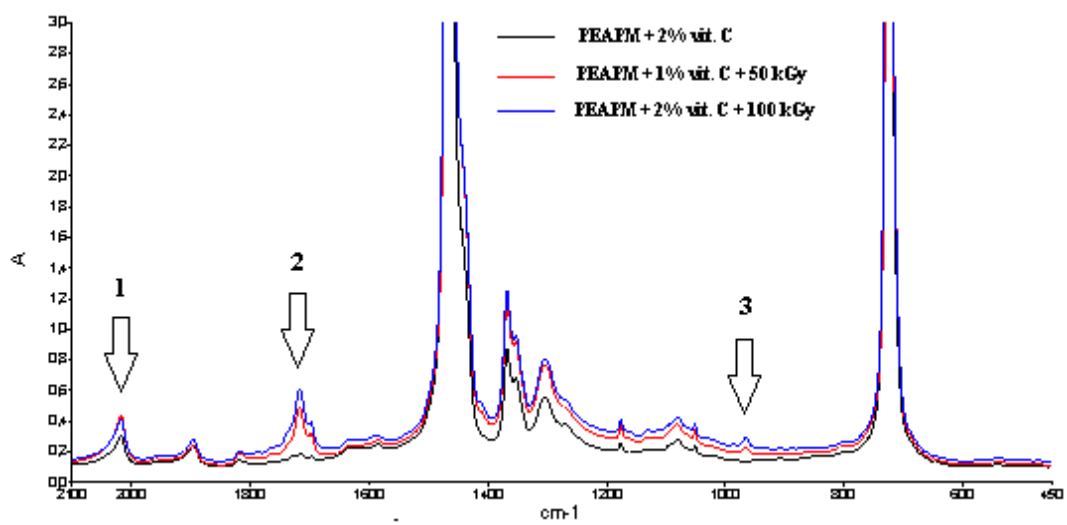
(a)



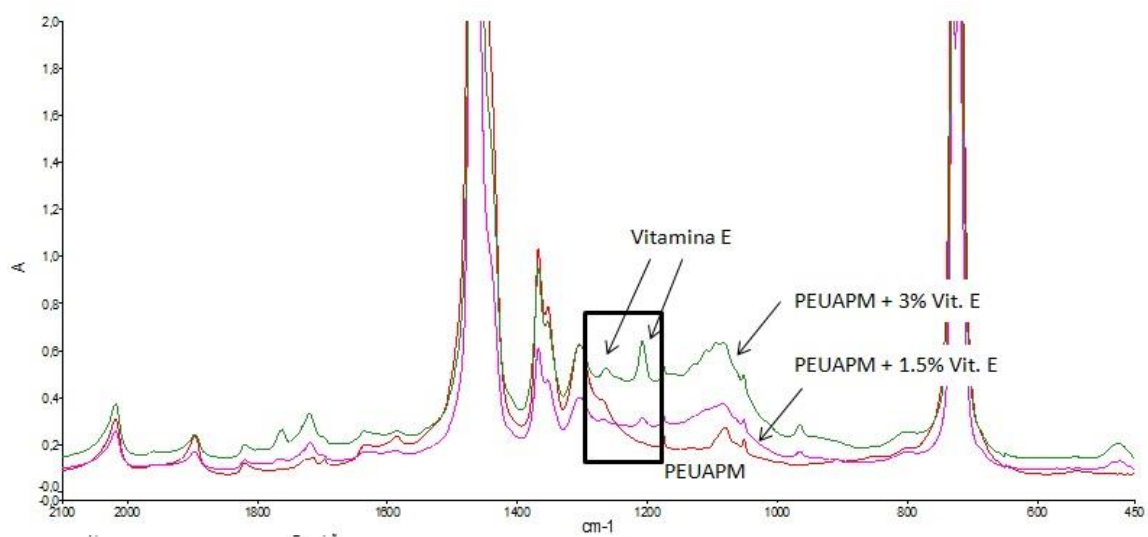
(b)



(c)



(d)

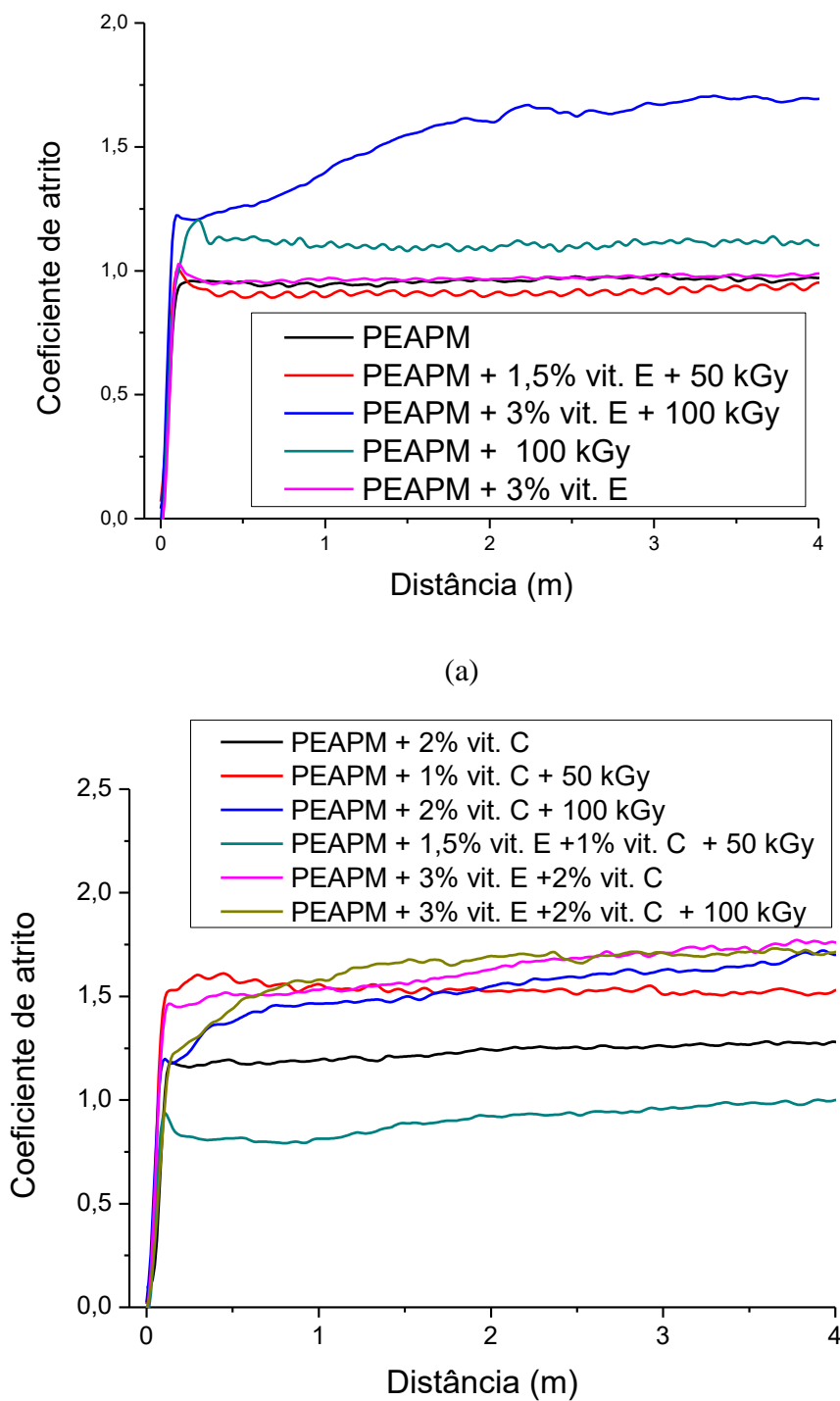


(e)

Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE E - Ensaios tribológicos - Coeficiente de atrito e rugosidade

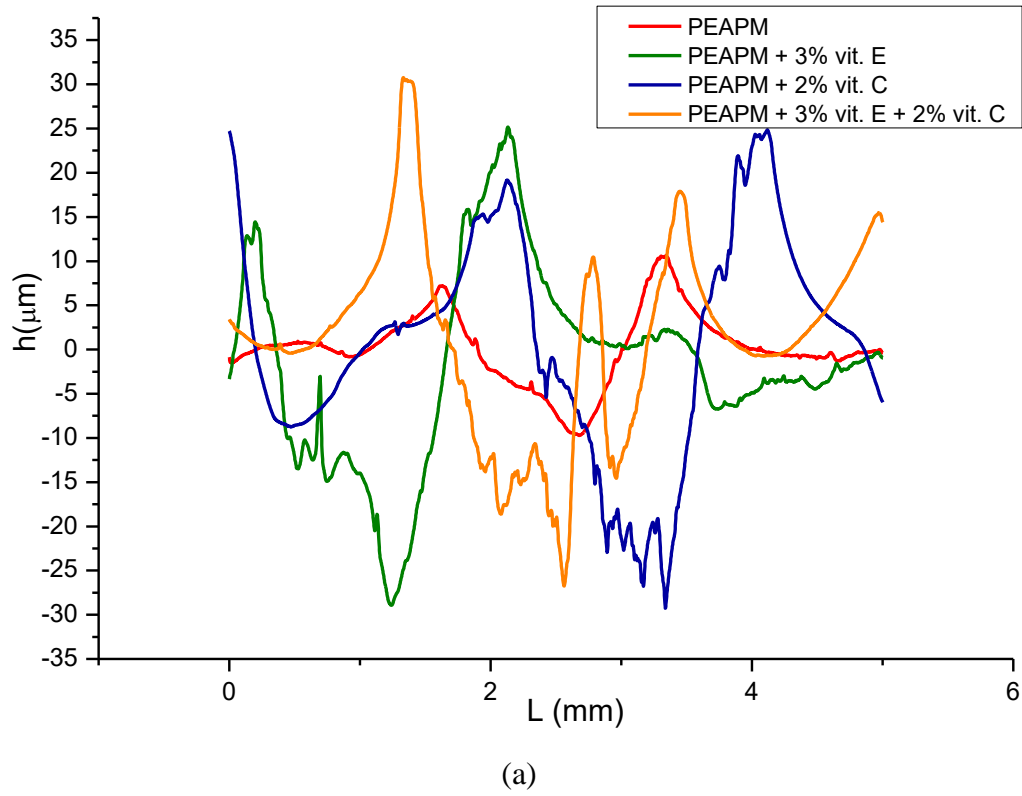
Figura 78 - Coeficiente de atrito (a) das amostras 1,2,3,4,5 (b) das amostras 6,7,8,9,10,11

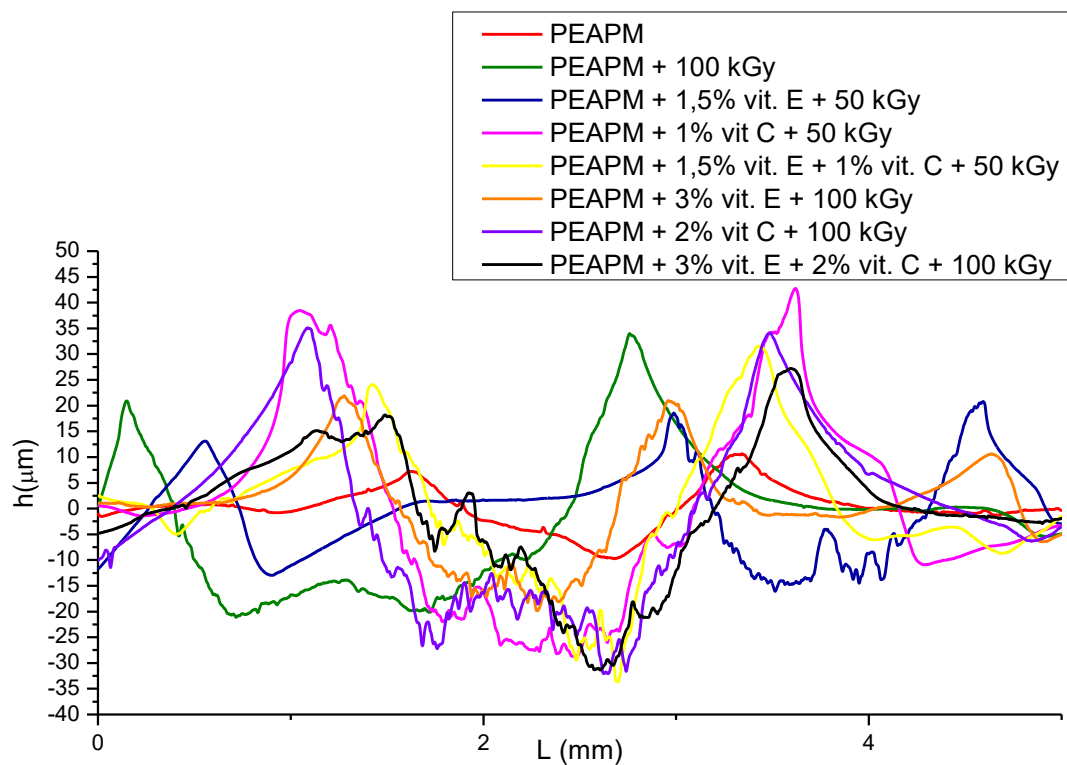


(b)

Fonte: O autor, 2015.

Figura 79 - Rugosidade (a) das amostras 1,5,6,10 (b) das amostras 1,2,3,4,7,8,9,11





(b)

Fonte: O autor, 2015.