



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



MARCIA CRISTINA DE MORAES REIS RIBEIRO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA SOBRE
POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR USADO EM
IMPLANTES PARA ARTROPLASTIA**

Campina Grande

2014

MARCIA CRISTINA DE MORAES REIS RIBEIRO

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA SOBRE
POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR USADO EM
IMPLANTES PARA ARTROPLASTIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Polímeros, como exigência final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- R484a Ribeiro, Márcia Cristina de Moraes Reis.
Avaliação do efeito da radiação ultravioleta sobre polietileno de ultra-
alto peso molecular usado em implantes para artroplastia / Márcia Cristina
de Moraes Reis Ribeiro. – Campina Grande, 2014.
68 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook".
Referências.
1. Polietileno. 2. Biomaterial. 3. Artroplastia. 4. Radiação.
I. Fook, Marcus Vinícius Lia. II. Título.

CDU 678.742.2(043)

**Avaliação do Efeito da Radiação Ultravioleta Sobre Polietileno de Ultra-Alto
Peso Molecular Usado em Implantes para Artroplastia.**

Márcia Cristina de Moraes Reis Ribeiro

Dissertação Aprovada em 16/07/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Marcus Vinicius Lia Fook

Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
(Orientador)
UAEMa/UFCG

EL Rigo

Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo
(Examinadora Externa)
USP

Patrícia Tatiana Araújo dos Santos

Dr. Patrícia Tatiana Araújo dos Santos
(Examinadora Externa)
Pesquisadora

A minha Mãe Euripa, pela mãe guerreira e heroína que foi e pelo seu amor incondicional. Ao meu esposo Tulio, meu companheiro, meu amigo e o grande amor da minha vida. Aos meus filhos Caio e Letícia que com seus sorrisos me fazem continuar na caminhada. Dedico.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não teria sido possível sem o apoio, direto ou indireto, de um conjunto de pessoas e instituições, não podendo deixar de expressar um sincero agradecimento pela oportunidade desta etapa.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer do fundo do meu coração à minha família, principalmente a minha Mamãe, ao meu marido Tulio e meus filhos Letícia e Caio, que sempre foram e serão o pilar que me mantém firme em todos os momentos da minha vida. Agradeço todo o esforço, dedicação, carinho, motivação, apoio, ou seja, TUDO o que sempre fizeram por mim, pois sem vocês eu não seria nada e nunca teria conseguido chegar aqui.

Quero expressar os meus profundos agradecimentos ao Prof. Doutor Marcus Vinicius Lia Fook pela sabedoria, incentivo e muita paciência e ao prof. Doutor Rosseberg Cardoso Barbosa, que durante o decorrer de todo o trabalho sempre foi solícito e que para além da disponibilidade e incentivo, contribuiu com seu conhecimento na elaboração do trabalho. Agradeço, assim, a ambos pela orientação dada, pelas críticas, pelas oportunidades que sempre me ofereceram e pela confiança que depositam em mim.

Presto também um agradecimento especial a todos do CERTBIO, pela amizade, apoio, incentivo, disponibilização dos equipamentos, ajuda na realização dos testes e orientação das metodologias aplicadas. Sem eles era impossível a realização deste trabalho. E também a todos os professores que tiveram que se deslocar de suas cidades, obrigada pela disponibilidade e pelos conhecimentos oferecidos.

Por último, mas não menos importantes gostaria de agradecer à minha segunda família, os meus amigos, pois em todos os momentos da minha vida me presentearam com a palavra certa, o abraço no momento exato, o sorriso, a amizade, o amor, o carinho e o apoio que tanto necessitava. Obrigado por me acompanharem também nesta etapa.

Simplemente, obrigada a todos,

Márcia

RESUMO

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero com excelentes propriedades físicas e mecânicas tendo como mais notáveis a sua inércia química, a lubricidade, resistência impacto e resistência a abrasão. Exibe um papel relevante no sucesso na Artroplastia Total de Joelho (ATJ) e Artroplastia Total de Quadril (ATQ). A Artroplastia se caracteriza pela substituição da articulação natural por uma articulação artificial. As articulações artificiais são formadas por um conjunto de componentes, sendo fabricados de matéria prima metálica ou cerâmica e um componente, normalmente feito em PEUAPM, que é interposto entre componentes metálicos. Alguns fatores contribuem para um maior desgaste do componente de polietileno. Os componentes fabricados em polietileno PEUAPM não possuem fotoestabilizadores. E em inspeções realizadas em fabricantes e distribuidores destes produtos foi observado que durante seu processamento fabril e comercialização eles não são adequadamente protegidos da iluminação direta. As características consideradas importantes para o desempenho in vitro destes dispositivos estão definidas em normas técnicas, mas muitas destas normas somente recomendam determinados requisitos considerados importantes do ponto de vista técnico. Atualmente a área de materiais de uso em saúde trabalha em regulamentos que visam instituir os requisitos mínimos para registro de implantes ortopédicos. Desta forma, este trabalho propôs avaliar as possíveis alterações de componentes fabricados em polietileno de ultra alto peso molecular utilizados em procedimentos cirúrgicos de artroplastia e joelho e quadril, exposto a radiação ultravioleta. O trabalho foi dividido em 4 grupos: grupo 1 (material não exposto a UV); grupo 2 (material exposto a UV por 1h); grupo 3 (material exposto a UV por 24h) e grupo 4 (material exposto a UV por 48h). Todas as amostras foram caracterizadas por Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Absorção de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento por EDS e Microscopia de Força Atômica (AFM) com o intuito de avaliar as possíveis degradações do PEUAPM submetidos a radiação UV. Os resultados demonstraram que a exposição do polímero a radiação UV em todos os tempos testados neste trabalho promoveu alterações nas amostras, pois foi observado, principalmente, nos ensaios de DRX e EDS que ocorreu respectivamente, um discreto aumento da cristalinidade do material e diminuição no percentual de oxigênio. Desta forma, pode-se concluir que o aumento da cristalinidade pode, pela ação da radiação UV, afetar nas propriedades do material contribuindo para o aumento do desgaste e diminuição do tempo de vida útil do implante.

Palavras chave: polietileno; biomaterial; artroplastia; radiação.

ABSTRACT

The polyethylene, ultra high molecular weight (UHMWPE) is a polymer with excellent physical and mechanical properties with the most notable its chemical inertness, lubricity, impact resistance and abrasion resistance. Displays a relevant role in the successful Total Knee Arthroplasty (TKA) and Total Hip Arthroplasty (THA). The arthroplasty is characterized by replacement of the natural joint with an artificial joint. Artificial joints are formed by a set of components, being manufactured from metal or ceramic raw material and a component normally done in UHMWPE, which is interposed between the metal components. Some factors contribute to increased wear of the polyethylene component. Components manufactured in polyethylene UHMWPE not have photostabilizers. And inspections on manufacturers and distributors of these products was observed that during its industrial processing and marketing they are not adequately protected from direct light. Characteristics considered important for the in vitro performance of these devices are set in technical standards, but many of these standards only recommend certain requirements considered important from a technical standpoint. Currently the area of materials for use in healthcare working on regulations that seek to establish the minimum requirements for registration of orthopedic implants. Thus, this study aimed to evaluate the possible changes of components manufactured in polyethylene, ultra high molecular weight used in surgical procedures and knee arthroplasty and hip, exposed to ultraviolet radiation. The work was divided into 4 groups: group 1 (material not exposed to UV); group 2 (material exposed to UV for 1 h); group 3 (material exposed to UV for 24 h) and group 4 (material exposed to UV for 48 h). All samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Absorption Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) with EDS mapping and Atomic Force Microscopy (AFM) in order to evaluate the possible degradation of UHMWPE subjected to UV radiation. The results showed that exposure of the polymer to UV radiation at all times tested in this study modified the samples, it was observed mainly in the experimental XRD and EDS which occurred respectively a slight increase in crystallinity and decrease in the percentage oxygen. Thus, it can be concluded that the increase in crystallinity can be by the action of UV radiation, affect the material properties contributing to increased wear and reduced useful life of the implant.

Keywords: polyethylene; biomaterial; arthroplasty; radiation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	-	angstroms
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	-	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	-	American Society for Testing Materials
ATJ	-	Artroplastia Total de Joelho
ATQ	-	Artroplastia Total de Quadril
CERTBIO	-	Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais
CLC	-	Certificado de Livre Comércio
DOU	-	Diário Oficial da União
DRX	-	Difração de Raios-X
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	-	Espectroscopia de energia dispersive
FTIR	-	Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE	-	Polietileno de alta densidade
ISO	-	International Organization for Standardization
LDPE	-	Polietileno de baixa densidade
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	-	Microscopia Ótica
NBR	-	norma brasileira
PE	-	Polietileno
PM	-	Peso Molecular
RDC	-	Resolução da Diretoria Colegiada
SBOT	-	Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia
SUS	-	Sistema Único de Saúde
T _g	-	Temperatura de transição vítrea
T _m	-	Temperatura de fusão cristalina
UAEMA	-	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UV	-	Radiação Ultravioleta
PEUAPM	-	Polietileno de ultra-alto peso molecular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Polimerização do eteno.....	27
Figura 2 - Ciclo de Bolland.....	36
Figura 3 - Componente tibial.....	40
Figura 4 - Componente acetabular.....	40
Figura 5 - Difratoograma de raios X dos componentes de PEUAPM com e sem exposição à radiação UV.....	46
Figura 6 - Espectro de FTIR da prótese ortopédica de PEUAPM com e sem efeito do tempo de exposição à radiação UV.....	49
Figura 7 - Ampliação do espectro de FTIR da prótese ortopédica de PEUAPM com e sem efeito do tempo de exposição à radiação UV.....	50
Figura 8 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM sem e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 70X.....	51
Figura 9 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 350X.....	52
Figura 10 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 700X.....	53
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 100X.....	55
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 1000X.....	56
Figura 13 - EDS e porcentagem atômica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta (P0) e com o efeito da exposição à radiação UV por 1 (P1h), 24 (P24h) e 48 (P48h) horas.....	57

Figura 14 - Microscopia de força atômica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta (P0h) e com o efeito da exposição à radiação UV por 1 (P1h), 24 (P24h) e 48 (P48h) horas.....59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos polímeros.....	21
Tabela 2: Biomateriais utilizados na produção de próteses articulares e suas respectivas propriedades e aplicações	22
Tabela 3: Significados das abreviações das amostras.....	43
Tabela 4: Índice de cristalinidade com e sem efeito da exposição da amostra a radiação UV.....	46
Tabela 5: Bandas de absorção no FTIR dos pós de PEUAPM.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Biomaterial	19
2.2 Polímeros	21
2.3 Materiais Aplicados em Implantes Ortopédicos para Artrosplastia de Quadril e Joelho	22
2.4 Polietileno e sua Aplicação em Implantes para Artroplastia	24
2.4.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)	25
2.5 Propriedades	28
2.5.1 Resistência ao Impacto	28
2.5.2 Resistência a Abrasão	29
2.5.3 Coeficiente de Fricção.....	29
2.5.4 Resistência Química	30
2.5.5 Cristalinidade	30
2.6 Polietileno PEUAPM X Radiação e Modificação da Superfície	32
2.7 Registro de Implantes ortopédicos e as Características Essenciais Normalizadas	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Materiais	40
3.2 Métodos	41
3.3 Caracterização	41
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	42

3.3.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.3.3 Microscopia Ótica (MO)	43
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV) com Mapeamento por EDS.....	43
3.3.5 Microscopia de Força Atômica – AFM	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1 Caracterizações das Próteses Ortopédicas	45
4.1.1 Difração de raios X (DRX)	45
4.1.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.1.3 Microscopia Ótica (MO).....	51
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV) com Mapeamento por EDS	53
4.1.5 Microscopia de Força Atômica – AFM.....	59
5 CONCLUSÕES.....	61
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	62
REFERÊNCIA.....	63

1 INTRODUÇÃO

A área de Biomateriais agrupa uma série de produtos relacionados a vários setores da saúde como ortopedia, odontologia, entre outros (SOARES, 2005). Estes são considerados como produtos aptos para serem utilizados nos seres humanos com a finalidade de tratamento ou alívio de uma enfermidade ou lesão, e também para a substituição e modificação de sua anatomia ou de um processo fisiológico (APARECIDA, et al., 2008).

Por diferentes causas, patológicas ou traumáticas, pode ser necessária a intervenção cirúrgica em uma articulação humana porque seu desgaste traz consigo um processo normalmente doloroso e que leva a dificuldades e, até ao impedimento do movimento do membro. Em muitos casos a substituição de partes naturais por artificiais torna-se indispensável, sendo então realizada uma artroplastia, que pode ser parcial ou total (REIS, 1997; HORN, et al., 2005).

Dentre as artroplastias a artroplastia total de quadril (ATQ) e artroplastia total de joelho (ATJ) vem crescendo constantemente na última década por se tratar de procedimentos efetivos que melhoram a capacidade funcional, diminuem a dor e conseqüentemente melhoram a qualidade de vida dos pacientes (DE PIANO, et al., 2010).

Basicamente uma prótese articular consiste de um conjunto onde uma das superfícies passa a ser metálica ou cerâmica e outra polimérica sendo o PEUAPM praticamente a opção única em polímeros para uso em articulações sinoviais humanas, devido às suas boas propriedades químicas e mecânicas (REIS, 1997; SILVA, 2003; BAVARESCO, 2000; FERREIRA, 2007).

Houve interesse sobre outros pares tribológicos sendo o contato metal-metal e cerâmico-cerâmico para artroplastia de quadril. Apesar de possuírem coeficientes de desgaste menores, que a combinação metal-polietileno, a combinação metal-metal apresentam problemas liberação de partículas metálicas para o corpo humano, que podem criar reações no paciente, promovendo a perda asséptica do implante. E o par tribológico cerâmico-cerâmico, são materiais frágeis, podendo partir devido às elevadas solicitações,

provocando a liberação desmesurada de partículas, dificultando a remoção cirúrgica completa do implante (ESCUDEIRO, 2010).

Neste campo de aplicações o PEUAPM é o material de interposição preferido para próteses articulares (MEDEL et al., 2005).

Uma maior atenção está sendo dada à compreensão de fatores que influenciam o comportamento tribológico do PEUAPM devido ao desgaste sofrido. E como qualquer polímero semicristalino, suas propriedades mecânicas estão intrinsecamente ligadas à sua estrutura química, peso molecular, organização cristalina e história térmica que por sua vez, afetam os processos morfológicos, químicos e mecânicos, os quais podem influenciar o desgaste e seu desempenho (DECHANDT, 2005).

O processo de degradação no PEUAPM, em geral, está relacionado ao intemperismo, que é um termo que engloba os efeitos da luz, da oxidação e do calor, intensificados pela umidade, pelas chuvas, pelos ventos e poluentes atmosféricos, entre outros, que devem ser considerados simultaneamente para o estudo da degradação deste polímero. Assim, o envelhecimento do PEUAPM está relacionado à velocidade da degradação que depende das condições ambientais, tais como radiação solar, temperatura, umidade, poluentes atmosféricos, incidência de chuvas, ciclos térmicos e conteúdo de oxigênio no ar (FERREIRA, 2007).

Se observa, entretanto que não existem informações e pesquisas suficientes para avaliar quais os efeitos que a exposição do polietileno a radiação ultravioleta absorvida durante seu processamento ou armazenamento, pode ocasionar em sua estrutura.

A Norma Técnica ABNT NBR ISO 5834-2 – Implantes para Cirurgia – Polietileno de Ultra-Alto peso molecular em sua parte 7, descreve que os produtos semiacabados e o pó de UHMWPE não são carregados com fotoestabilizadores e portanto recomenda-se que sejam protegidos da ação de radiação ultravioleta.

Assim, por meio de diversos ensaios de caracterização, qualitativos ou quantitativos, principalmente o exame microestrutural e o exame de detecção

dos produtos de degradação, as mudanças devidas à irradiação podem ser avaliadas (MEDEL, 2005). E avaliar o efeito da radiação UV em ambiente controlado é de suma importância para compreender os fatores que podem contribuir para o aumento do desgaste.

Desta forma, a partir dos resultados do respectivo estudo, podemos realizar ações regulatórias mais adequadas, tendo em vista a importância de mecanismos que contribuam para minimizar riscos e aumentar a segurança de uso do produto.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem a finalidade avaliar as possíveis alterações de componentes fabricados em polietileno de ultra alto peso molecular utilizados em procedimentos cirúrgicos de artroplastia e joelho e quadril, exposto a radiação ultravioleta.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Adquirir amostras de componentes poliméricos;
- Expor as amostras à radiação ultravioleta (UV) em diferentes tempos;
- Avaliar o efeito da radiação UV no componente e as possíveis alterações na superfície;
- Estudar e comparar aspecto físico químico e estrutural dos componentes fabricados em (PEUAPM) com e sem exposição à radiação UV.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomaterial

Biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação destas que não sejam fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer que seja o período de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do corpo, com a finalidade de manter e ou alterar a qualidade de vida do paciente (WILLIANS, 1987).

Os biomateriais podem ser cerâmicos, metálicos e poliméricos ou, ainda, a combinação destes, podendo ser aplicados como dispositivos para sistemas de liberação controlada de drogas; cimento; implantes dentários; fixação ortopédica; suturas; próteses oculares, de joelho, de quadril e de tendões; válvulas cardíacas; cateter como dreno; substituintes da cartilagem articular (PASSOS, 2011).

Atualmente o emprego de materiais nas ciências da saúde requer estudos de diversos fatores, dentre eles a biocompatibilidade (o efeito do material no organismo, ou seja, resposta adequada por parte dos tecidos do hospedeiro provocada pelo material em uma aplicação específica), sua interação com fluidos corpóreos (o material é degradado ou solubilizado em fluidos corpóreos, desaparecendo do sítio de implantação), bem como a velocidade de degradação do material (FERREIRA, 2007).

A opção por um determinado tipo de material é feita de acordo com sua resistência à corrosão e biocompatibilidade, propriedades mecânicas e metalúrgicas assim como pelo comportamento do material durante o processamento e uso, custo e disponibilidade. De grande importância são as propriedades mecânicas, representadas principalmente pela resistência (Tensão de Escoamento, Tensão Máxima, Tensão de Ruptura), ductilidade, rigidez, tenacidade, dureza, fluência e fadiga (GOMES, 2010).

Dentre os materiais utilizados para fabricação de implantes articulares podemos mencionar alguns problemas observados. A falha de muitos metais

inclui baixa biocompatibilidade, corrosão além de elevada rigidez quando comparada aos tecidos, à alta densidade, e à liberação de íons metálicos que podem ocasionar reações alérgicas no tecido. Dentre os obstáculos para o uso das cerâmicas, salientam-se a fragilidade, a baixa resistência à fratura, as dificuldades de fabricação, a perda de resiliência e a alta densidade (MANO et al., 2004).

De um modo geral, os principais requisitos de um biomaterial estão agrupados em: biocompatibilidade, esterilização, funcionalidade, produtividade (ESCUDEIRO, 2010).

A Biocompatibilidade é a capacidade do material desempenhar a sua função, sem provocar uma cascata de reações imunológicas no paciente. Na esterilização é importante que os materiais que necessitam de serem esterilizados antes de sua utilização sejam capazes de suportar, sem que suas propriedades sejam alteradas. A funcionalização corresponde a capacidade de resposta do material as solicitações impostas numa determinada aplicação.

E ainda é importante a produtibilidade, visto que, existem inúmeros materiais que podem ser considerados biomateriais, no entanto, nem todos podem permitir a produção real do dispositivo médico. O biomaterial deve, portanto, ser capaz de ser produzido através das técnicas de fabrico disponíveis.

A avaliação da biocompatibilidade nos primeiros estágios do desenvolvimento do produto é realizada por meio da série normativa NBR ISO 10993, ensaios biológicos de dispositivos médicos. O teste de citotoxicidade representa a fase inicial do teste de biocompatibilidade de um material com potencial para aplicações médicas, sendo utilizados em uma pré-seleção para detectar se o material em questão provoca morte das células ou outros efeitos negativos nas funções celulares. Portanto, antes da aplicação de um determinado material este deve ser caracterizado para a avaliação de sua biocompatibilidade. Deve ser feita uma caracterização in vitro de materiais e a avaliação do desempenho funcional de protótipos de dispositivos.

2.2 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Desta forma, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes. Não menos importante é o conceito de monômero, que são micro moléculas com função de compostos químicos, susceptíveis de reagir para formar polímeros (MANO, et al., 2004).

Os polímeros são compostos orgânicos com estruturas moleculares muito grandes, constituídas principalmente, por átomos de carbono e de hidrogênio (SANTOS, 2011). De acordo com sua estrutura molecular os polímeros podem ser divididos em termoplásticos e termorrígidos (CALLISTER, 2012).

Na polimerização, onde as macromoléculas são sintetizadas a partir de pequenas moléculas, nem todas as cadeias poliméricas crescem com o mesmo comprimento. Em conseqüência, os polímeros apresentam uma distribuição no comprimento das cadeias ou dos pesos moleculares (FERREIRA, 2007).

O peso molecular (PM) é igual à soma dos pesos atômicos de todos os átomos em uma molécula, variando, nos polímeros, entre 10^3 e 10^6 g/mol. As propriedades dos polímeros, tais como cristalinidade, densidade, viscosidade, propriedades mecânicas etc., são influenciadas pelo PM (FERREIRA, 2007).

O peso molecular (PM), o tipo de cadeia e o comportamento mecânico de um polímero são características importantes do mesmo e influenciam a sua conformação, que depende, também, da linearidade, ramificação e reticulação das cadeias presentes nos diversos tipos de polímeros (FERREIRA, 2007).

Os polímeros podem ser caracterizados por diversos critérios podendo ser observado na Tabela 1:

Tabela 1: Classificação dos polímeros

Critério	Classificação
Origem	Naturais Artificiais Sintéticos
Número de meros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação	Polímeros de adição Polímeros de condensação Modificação de outro polímero
Estrutura química	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster etc
Encadeamento da cadeia polimérica	Seqüência cabeça-cauda Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos	Seqüência <i>cis</i> Seqüência <i>trans</i>
Taticidade	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubidade	Termoplásticos Termorrígidos
Comportamento mecânico	Plásticos Borrachas ou Elastômeros Fibras

Fonte: FERREIRA, 2007.

2.3 Materiais Aplicados em Implantes Ortopédicos para Artroplastia de Quadril e Joelho

Especificamente na área ortopédica, os biomateriais foram responsáveis pelo grande avanço na cirurgia reconstrutora das articulações. Os mais

frequentemente utilizados em reconstruções osteoarticulares são de origem metálica, polimérica, cerâmica e compósito. Na Tabela 2 podem ser observados biomateriais utilizados em próteses articulares, bem como suas respectivas propriedades (GOMES, 2010).

Tabela 2: Biomateriais utilizados na produção de próteses articulares e suas respectivas propriedades e aplicações

Material	Propriedade	Aplicação
Ligas de Co-Cr (fundidas ou forjadas)	Leve, duras, rígidas Elevada resistência ao desgaste	Haste, cabeça Superfície de deslizamento, revestimento poroso, suporte metálico
Ligas de Ti	Baixa dureza Baixa resistência ao desgaste	Haste, revestimento poroso, suporte metálico
Ti puro	Excelente osteointegração	Revestimento poroso
Tântalo	Excelente osteointegração Boa resistência mecânica	Revestimento poroso
Alumina	Duro, frágil Elevada resistência ao desgaste	Cabeça, superfície de deslizamento
Zircônia	Leve, Elevada tenacidade Elevada resistência ao desgaste	Cabeça
PEUAPM	Baixo coeficiente de atrito, Resíduos de desgaste Baixa resistência à fluência	Superfície de deslizamento
PMMA	Frágil, baixa resistência à tração Baixa resistência à fadiga	Cimento ósseo (fixação)

Fonte: Escudeiro, 2010

Os materiais mais usados são os metálicos, apesar de especial preocupação com o ambiente hostil do corpo ao qual os implantes serão submetidos. Materiais metálicos são suscetíveis a corrosão que ocasiona perda de material e conseqüente enfraquecimento do implante. Os materiais cerâmicos têm recebido atenção para fabricação de implantes devida características desejáveis como alta resistência compressão. Mas o PEUAPM é o polímero mais utilizado como parte de próteses de articulações sinoviais humanas pelas suas excelentes características quanto ao atrito e desgaste (PARK, 1992).

2.4 Polietileno e sua Aplicação em Implantes para Artroplastia

Os polímeros possuem aplicações em uma variada gama de situações, desde as bastante simples, como em embalagens, até as altamente sofisticadas, como na área biomédica, passando por diversos outros campos, industriais e/ou comerciais, com baixa ou elevada tecnologia (SANTOS, 2011).

A aplicação dos polímeros na área biomédica iniciou-se com o uso do celulóide para implante cirúrgico, no reparo de defeitos do crânio, seguido da aplicação da baquelite, em artroplastias de quadril (PASSOS, 2011).

As boas características do PEUAPM foram explorados desde 1950 em uma ampla gama de aplicações industriais. Mais de 90% do PEUAPM produzido no mundo é usado pela indústria e desde 1962 tem sido usado na fabricação de componente para implantes artificiais (KURTZ, 2004).

A evolução tecnológica, desde a década de 60, permitiu a introdução de novos materiais e modelos protéticos, que aliados aos refinamentos da técnica cirúrgica buscavam maior longevidade da reconstrução articular protética (GOMES, 2010).

Quando se pensa em implantes articulares, facilmente se associa processos de deslizamento que, por sua vez, podem promover desgaste superficial nos materiais em contato (Escudeiro, 2010).

Atrito, lubrificação e desgaste são os conceitos com que se tem de lidar ao analisar o movimento relativo de duas superfícies em contato. Podem ser

consideradas inúmeras combinações de materiais na produção de próteses articulares, apresentando para cada uma delas diferentes coeficientes de desgaste (ESCUDEIRO, 2010).

A biocompatibilidade e a boa resistência química e qualidade mecânica do PEUAPM tem sido usado em aplicações médicas, em especial, próteses ortopédicas de juntas totais ou parciais, com resultados clínicos satisfatórios (FERREIRA, 2007).

O PEUAPM é quase totalmente inerte, podendo ser empregado, praticamente, em todos os tipos de ambientes agressivos. Todavia, como observado para a maioria dos polímeros, apresenta degradação após exposição às radiações, mostrando alterações no aspecto visual, na densidade e nas propriedades mecânicas (FERREIRA, 2007).

Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, o (PEUAPM) também é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento da densidade e redução da resistência a abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração (SANTOS, 2011).

O desgaste é a remoção mecânica de material pelo movimento relativo entre as superfícies de contato, e pode afetar o desempenho de próteses totais de articulação ou de conjuntos placas-parafusos (AZEVEDO et al., 2002).

O aumento do desgaste em materiais poliméricos são resultantes das modificações que ocorrem nas propriedades do material devido à sua exposição aos agentes ambientais (FERREIRA, 2007).

Devido à preocupação em minimizar o desgaste e conseqüentemente a geração de partículas, uma maior atenção está sendo dada à compreensão de fatores que influenciam o comportamento tribológico do PEUAPM (DECHANDT, 2005).

2.4.1 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)

O polietileno é um polímero da família das poliolefinas, ou seja, polímeros de monômeros de alcenos (MANO, et al., 2004). O PEUAPM usado

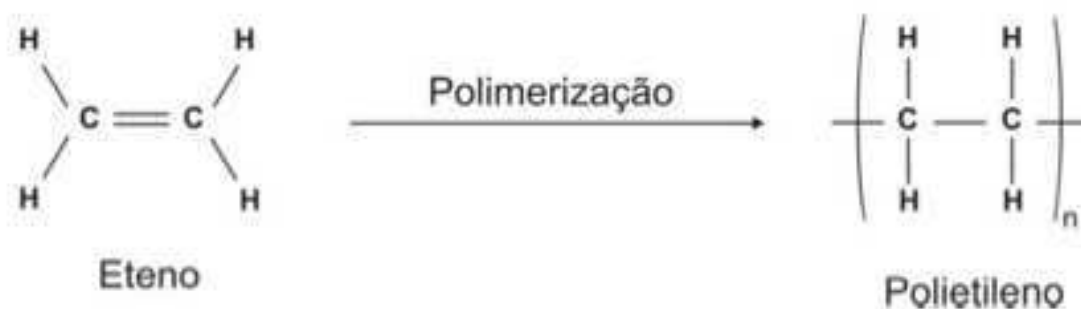
em aplicações ortopédicas é um tipo de polímero geralmente classificado como homopolímero linear (KURTZ, 2004).

PEUAPM é obtido pela polimerização do etileno, que resulta na formação de um pó com partículas entre 100 e 200 μm , sendo que cada partícula é formada por esferas menores que 1 μm , ou seja, partículas submicrônicas. Estas esferas têm a mesma dimensão e morfologia dos debris detectados nos tecidos como resultado do desgaste do polietileno (GOMES, 2010).

Os termoplásticos, grupo no qual se encaixam o polietileno de PEUAPM, são formados por cadeias moleculares bidimensionais unidas por forças secundárias fracas, forças de Van der Waals, que permitem movimentos individuais das cadeias. Eles são muito sensíveis a mudanças de temperatura, amolecendo quando aquecidos e endurecendo quando resfriados sendo este processo totalmente possível de ser reversível e repetido (CALLISTER, 2012).

A polimerização é um processo pelo qual as moléculas de monômeros reagem formando a cadeia polimérica. O polietileno é formado pela polimerização do eteno. Este plástico pode ser produzido por vários tipos de polimerização: radicalar, por coordenação metálica, aniônica ou catiônica. Cada um destes métodos resulta em polietilenos que podem apresentar diferentes propriedades. A polimerização pode ser observada na Figura 1 (SUZUKI, 2009).

Figura 1 - Polimerização do eteno.



Fonte: SUZUKI, 2009

De acordo com os diferentes tipos de condições reacionais e sistema catalítico empregado na polimerização, obtêm-se diferentes tipos de polietilenos. O PEUAPM é obtido por procedimento chamado polimerização de Ziegler-Natta catalisada por metallocenos. O PEUAPM é um polímero de cadeia longa com ramificações mínimas em sua estrutura (ROSARIO, 2006).

Os polietilenos podem ser classificados de acordo com sua densidade. Polietilenos de baixa densidade denominados PEBD tem em alguns carbonos, largas cadeias de polietileno, no lugar do hidrogênio. Polietilenos de alta densidade denominado PEAD sem ramificações é muito mais forte (ROSARIO, 2006).

A elevada resistência ao desgaste é explicada pelo tamanho especialmente grande das moléculas que compõe o PEUAPM. O comprimento elevado conduz a uma maior entropia e conseqüentemente a formação de um grande número de emaranhamentos entre as moléculas, resultando em uma estrutura com características que se assemelham a polímeros que apresentam reticulação. Em termos mecânicos, a formação de emaranhamentos entre as cadeias pode ser entendida como nós em uma rede, que possibilitam a dispersão das tensões aplicadas em um ponto isoladamente (REIS, 1997).

Sendo assim, é de conhecimento geral a grande utilização deste polímero em aplicações de próteses cirúrgicas, devido as suas excelentes propriedades de resistência ao desgaste (ROSARIO, 2006).

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100 °C e -125 °C e uma temperatura de fusão (T_m) de 135 °C, com cristalinidade em torno de 45% (COUTINHO, et al., 2003).

The International Standard Organization (ISO) define PEUAPM como tendo um peso molecular de pelo menos 1 milhão g/mol, que resulta em um grau mínimo de polimerização de $n \approx 36,000$ por cadeia. O PEUAPM usado em aplicações ortopédicas possui um peso molecular entre 2 e 6 milhões g/mol com grau de polimerização entre 71.000 e 214.000 (RIMNAC et al., 2005).

No polietileno as menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (COUTINHO, et al., 2003).

2.5 Propriedades

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito (COUTINHO, et al., 2003). A seguir encontra-se descrito as propriedades do PEUAPM.

2.5.1 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico dos polímeros. Isto ocorre devido ao fato de que durante seu emprego os polímeros muitas vezes são

submetidos a solicitações mecânicas de impacto, aplicadas em tempos muito curtos, ou seja, de forma repentina e brusca (SANTOS, 2011).

Devido à elevada resistência ao impacto o PEUAPM é um bom substituto para materiais que são submetidos a atividades com impactos repentinos, golpes fortes, freqüentes ou constantes. Os materiais mais tradicionais se agriem, ou simplesmente apresentam fadiga. O PEUAPM é o único plástico de engenharia que, quanto mais se golpeia, fica mais duro (ROSARIO, 2006).

2.5.2 Resistência a Abrasão

Abrasão pode ser definida como a operação de remoção de partículas de um material pelo seu atrito com outro material, que deverá ser, quase sempre, mais duro do que o primeiro. A resistência ao desgaste por abrasão é uma propriedade marcante do PEUAPM. Isto faz com que o mesmo seja adequado para substituir metais em aplicações que exijam uma alta resistência à abrasão, além disso, as peças de PEUAPM são mais leves do que as peças de metal (SANTOS, 2011).

2.5.3 Coeficiente de Fricção

O baixo coeficiente de fricção do PEUAPM se aproxima do teflon, sua superfície limpa e auto lubrificada permite que partes móveis como bandas de cadeias se movam facilmente prevenindo contra o desgaste prematuro ou tendo que agregar tensão excessiva sobre componente de muito valor. As superfícies recobertas de PEUAPM permitem o deslizamento suave e livre de materiais em pó ou aglomerados (ROSÁRIO, 2006)

Devido ao seu baixo coeficiente de fricção o PEUAPM possui diversas aplicações onde é necessário o deslizamento, pois apresenta propriedades auto lubrificantes sendo empregado como um biomaterial na fabricação,

principalmente, de componentes de implantes ortopédicos na área biomédica (SANTOS, 2011).

2.5.4 Resistência Química

O PEUAPM é extremamente resistente a uma ampla gama de produtos químicos. O material é quase totalmente inerte, o que faz com que o mesmo seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos a temperaturas moderadas. Mesmo a temperaturas elevadas ele resiste a vários tipos de solvente, exceto os aromáticos, os hidrocarbonetos halogenados e os oxidantes fortes, como por exemplo, o ácido nítrico (COUTINHO, et al., 2003).

Devido a sua natureza não polar, os PE's possuem alta estabilidade a agentes químicos e outros meios, sendo resistentes a soluções aquosas de sais, ácidos inorgânicos (exceto aos agentes oxidantes fortes, como os ácidos nítrico e sulfúrico fumegante) e álcalis. Até 60 °C, os PE's são estáveis a muitos solventes (SANTOS, 2011).

2.5.5 Cristalinidade

A morfologia das cadeias, seu grau de cristalinidade e orientação, peso molecular e sua distribuição, além de composição e reatividade química quanto a degradação e estabilização são características importantes do agregado polimérico para o estudo do comportamento destes materiais quanto ao atrito e desgaste (BAVARESCO, 2000).

O PEUAPM é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (SANTOS, 2011).

Além disso, a mobilidade e a flexibilidade da macromolécula, a capacidade de formação de radicais livres, os grupos funcionais originais e a presença de ligações duplas de carbono, são também características microestruturais que influenciam o desgaste dos materiais poliméricos (SILVA, 2003).

Quanto maior a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânica, térmica e química do polímero. Sendo assim, essa característica semicristalina do polietileno determina a sua alta flexibilidade (MANO, et al., 2004).

Vert et al., (1992), afirmaram que o grau de cristalinidade determina a taxa de absorção de água do polímero, o que conseqüentemente irá influenciar na velocidade de degradação do material (BRITO, 2013).

Regiões cristalinas são formadas quando um número suficiente de cadeias se aproxima uma das outras de forma que as forças de ligação secundárias possam sobrepor o efeito desordenante da energia térmica, estas regiões são chamadas de cristalitos (SILVA, 2003).

Cristalitos são regiões ou volumes de matéria em que as unidades estruturais sejam átomos, íons, meros ou moléculas são, arranjadas em um sistema regular geométrico. Os cristalitos são estruturas da ordem de várias centenas de nanômetros (SILVA, 2003).

A cristalinidade dos polímeros pode ser considerada como o empacotamento de cadeias moleculares para produzir um arranjo atômico ordenado. Para polímeros lineares, a cristalização é obtida com facilidade, pois existem poucas restrições para prevenir o alinhamento das cadeias (CALLISTER, 2012).

Portanto, a cristalinidade é uma importante propriedade dos materiais poliméricos que deve ser considerada no estudo da sua degradação. Diferentemente de moléculas de baixa massa molar ou de metais, os polímeros não formam sólidos cristalinos ou amorfo, eles formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. A relação estequiométrica entre elas é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem. Nestas fases

cristalinas podemos ter a formação de cristalitos com diferentes morfologias, por exemplo: esferulitos ou lamelas (DE PAOLI, 2008).

A cristalinidade possui papel importante no comportamento tribológico dos polímeros, principalmente no sentido de apresentar menores coeficientes de atrito em polímeros cristalinos, como o PEUAPM. A orientação das cadeias moleculares também contribui para o aumento da resistência mecânica e da dureza dos polímeros, características importantes quanto a resistência ao desgaste (SILVA, 2003).

O grau de cristalinidade afeta diversas propriedades finais de um polímero, como transparência a luz, propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e impacto. A maior transparência à luz pode alterar a degradabilidade fotoquímica de filmes ou peças de baixa espessura. O maior ou menor número de reflexões sofridas pela luz durante o seu trajeto pelo polímero poderá aumentar a interação da mesma com o material, alterando a sua estabilidade fotoquímica (DE PAOLI, 2008).

As reações de oxidação ocorrem preferencialmente na superfície do polímero e em menor escala em seu interior após exposição a radiação. Para que ocorra oxidação em camadas mais internas teremos que ter difusão do oxigênio para dentro da massa polimérica, até chegar aos sítios mais reativos. O coeficiente de difusão de gases geralmente é maior na fase amorfa dos materiais poliméricos do que na fase cristalina. Desta maneira, é fácil entender que polímeros com mais baixo grau de cristalinidade serão mais susceptíveis a oxidação do que polímeros com alto grau de cristalinidade. Estes últimos tenderão a se oxidar somente na superfície (DE PAOLI, 2008).

2.6 Polietileno PEUAPM X Radiação e Modificação da Superfície

A degradação por exposição às radiações ionizantes ou degradação por exposição às radiações de alta energia, ocorre quando o polímero é exposto à radiação que possui um nível de energia quântica ou cinética, muito maior que

a energia de ligação atômica, podendo excitar e ionizar átomos da matéria. Esta degradação é ocasionada por ondas eletromagnéticas ou partículas que se propagam com alta velocidade, onde a energia interage com a matéria produzindo variados efeitos (FERREIRA, 2007).

O PEUAPM é quase totalmente inerte, podendo ser empregado, praticamente, em todos os tipos de ambientes agressivos. Todavia, como observado para a maioria dos polímeros, o PEUAPM apresenta degradação após exposição às radiações, mostrando alterações no aspecto visual, na densidade e nas propriedades mecânicas. (FERREIRA, 2007).

No caso de próteses ortopédicas os componentes de PEUAPM podem ser esterilizado por exposição a 25-40 kGy de radiação gama em atmosfera inerte (ex. nitrogênio). Esterilização em atmosfera inerte previne o oxigênio de interagir com o PEUAPM durante o armazenamento o que resulta em baixo nível de reticulação e minimiza a quantidade de degradação oxidativa ocorrida anteriormente à implantação (RIMNAC et al., 2005).

Dos principais mecanismos de desgaste, o por delaminação envolve a nucleação de trincas sub-superficiais e a sua propagação paralela à superfície, tendo como resultado a formação de partículas grosseiras na forma de placas ou flocos. Este tipo de desgaste é consequência direta da oxidação e fragilização do polietileno induzidos por longo tempo de armazenagem em atmosfera oxidante ou pela esterilização gama (DECHANDT, 2005).

Também cabe considerar que todos os polímeros orgânicos não estabilizados são degradados sob exposição à luz solar na presença de oxigênio. A investigação da degradação fotooxidativa de polímeros é um dos principais elementos que subsidiam o desenvolvimento do produto e sua expectativa de vida útil. Ao se expor o material às intempéries e avaliar os efeitos nas suas propriedades busca-se obter uma fotografia do que aconteceria durante a aplicação desse produto (FECHINE et al., 2005).

A degradação por exposição às radiações de baixa energia ou fotodegradação está associada à oxidação da cadeia molecular, sendo chamada, também, de foto-oxidação. A degradação mais comum desse tipo de

radiação é a resultante da exposição à radiação ultravioleta do espectro solar que pode ser absorvida por vários materiais poliméricos. A ocorrência de reações fotoquímicas, neste tipo de degradação, tem como pré-requisito, de uma maneira geral, a presença de aditivos ou impurezas para iniciação das reações fotoquímicas (FERREIRA, 2007).

Sabe-se que o polietileno UHMWPE não absorve radiação UV em valores superiores a ~250 nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290 nm, a iniciação da fotodegradação desses polímeros é atribuída à absorção de radiação UV por impurezas como resíduos de catalisador e hidroperóxidos gerados durante o processamento que podem vir a alterar a faixa de absorção 270-330 nm e iniciar as reações. A absorção da radiação UV por esses cromóforos inicia uma série de reações químicas foto-oxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação (FECHINE et al., 2005; ZHANG, et al., 2003).

Fook et. al., 2007 estudaram a exposição do (PEUAPM) a radiação UV para modificação da superfície com o intuito de alterar suas propriedades de superfície, favorecendo a interação e a adesão da sua superfície com outras substâncias. E foi observado que ocorreu a oxidação da superfície do polímero quando exposto por 1 h a radiação UV. Segundo os autores, a técnica utilizada para oxidação da superfície do PEUAPM demonstrou ser efetiva para induzir o recobrimento da superfície do polímero pelo método biomimético (FOOK, et al., 2007)

O polietileno oxidado é um estado inerente que existe nos componentes de PEUAPM utilizados em substituição articular total. As alterações na superfície potencialmente influenciam o estado estrutural das partículas, a natureza dos oxidantes, sua taxa de liberação assim como a cinética da reação de degradação, e o modo pelo qual elementos biológicos do ambiente do implante atuam no material (ROCHA, 2009).

Em estudo realizado foi observado em amostras de PEUAPM

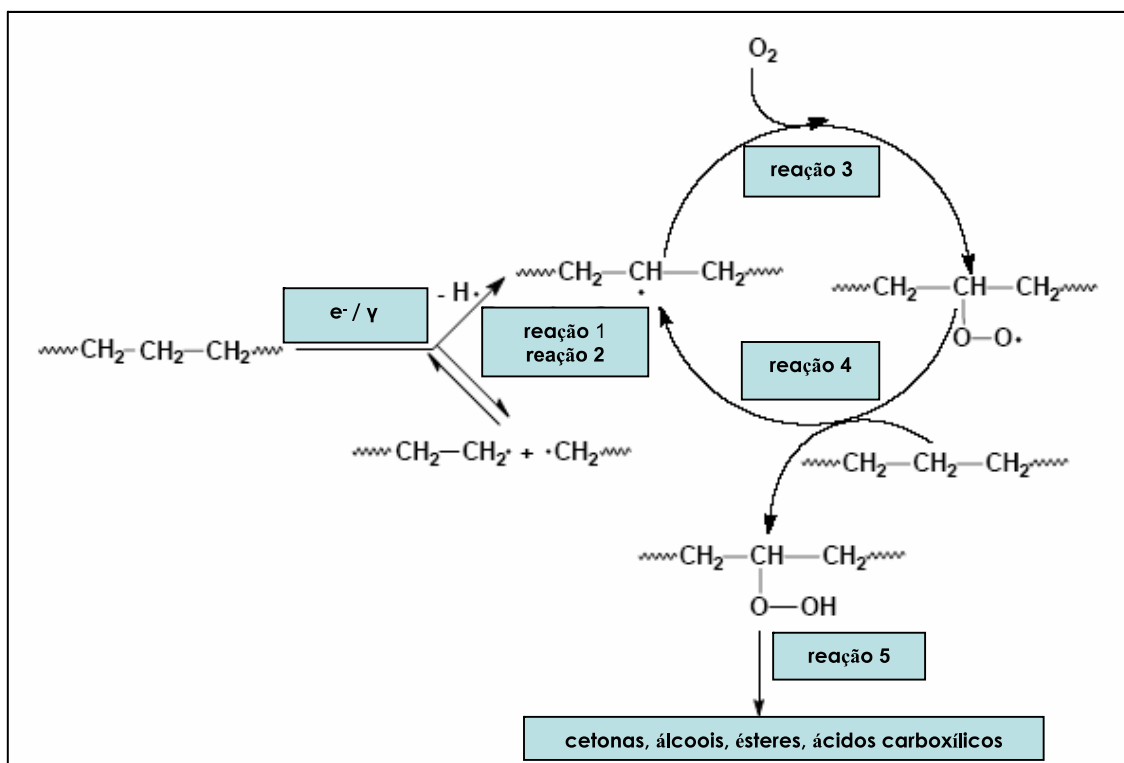
submetidas a doses de radiação ionizante, um escurecimento na coloração. Este escurecimento das amostras deve-se principalmente, a oxidação do PEUAPM durante a irradiação devido ao fato que irradiações foram realizadas em presença de exposição de oxigênio, indicando que houve degradação do polímero (ROSÁRIO, 2006)

Os dois principais efeitos em um polímero submetido a radiação são a cisão de cadeia principal ocorrendo rompimento aleatório das ligações C-C da cadeia principal, o qual reduz a massa molar do polímero, promovendo a formação de gases e insaturações, com perda de propriedades mecânicas. E reticulação que resulta na formação de ligações cruzadas, com o aumento da massa molar do polímero. Neste processo as cadeias poliméricas se unem por meio de uma ligação covalente ou de uma outra molécula ou radical, resultando em um acréscimo na massa molar média do polímero (ROSÁRIO, 2006).

Em um processo de degradação oxidativa os radicais alquila se transformam formando radicais alila, que reagem e se difundem. Os hidroperóxidos são os primeiros produtos do ciclo de oxidação e são as espécies convenientes para monitorar o processo de oxidação. A taxa de formação de radicais peróxidos é controlada pelo oxigênio e a concentração de radicais alquila (FERREIRA, 2007).

O esquema básico de degradação oxidativa PEUAPM é chamado Ciclo Bolland e esta ilustrada na Figura 2.

Figura 2 - Ciclo de Bolland.



Fonte: FOOK, 2005.

2.7 Registro de Implantes ortopédicos e as Características Essenciais Normalizadas

O controle sanitário de dispositivos médicos teve início com a publicação da Lei 5.991, de 17 de dezembro de 1973, trazendo o conceito de produto Correlato. A fabricação e comercialização de produtos para saúde foram submetidas às normas de vigilância por meio da Lei n. 6360, de 23 de setembro de 1976. A partir desse momento, conforme Art. 12, nenhum dos produtos de que trata esta Lei, inclusive os importados, poderia ser industrializado, exposto à venda ou entregue ao consumo antes de registrado no Ministério da Saúde.

Com a finalidade de "Proteger e promover a saúde da população garantindo a segurança sanitária de produtos e serviços e participando da construção de seu acesso" a Agência Nacional de Vigilância Sanitária foi criada

pela Lei n. 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Uma agência reguladora caracterizada pela independência administrativa, estabilidade de seus dirigentes durante o período de mandato e autonomia financeira.

Em 6 de novembro de 2001, a Anvisa publicou no DOU - Diário Oficial da União, a Resolução - RDC n. 185, de 22 de outubro de 2001, aprovando o Regulamento Técnico que contém os atuais procedimentos de registro de produtos para a saúde.

Dentre os produtos sujeitos à regulação pela Anvisa encontram-se os materiais de uso em saúde, que se enquadram no grupo denominado Dispositivos Médicos, definidos pela RDC no 185, de 22 de outubro de 2001.

Os documentos exigidos para o processo de registro dos produtos constam na RDC no 185, de 22 de outubro de 2001 e dentre todas as informações, devem constar aquelas que comprovem a eficácia e segurança do produto médico.

Nos documentos apresentados para a solicitação de registro devem constar informações sobre as matérias primas que devem ser analisadas as propriedades químicas, físico-químicas (como superfície e volume) e outras pertinentes (por exemplo, resistência mecânica, transporte, propriedades elétricas, e, se for caso disso, a biodegradação. Estes dados devem ser comparados com os resultados no final da fabricação, esterilização, embalagem, armazenamento, e qualquer outro processo de manipulação que possam afetar negativamente a estabilidade e a utilização do dispositivo e, assim, comprometer a função segura e eficaz após o implante. Materiais e dispositivos que não passam por esses testes pré-requisitos não devem ser avaliados quanto à sua biocompatibilidade.

Os critérios de avaliação aplicados pela Anvisa para a avaliação de produtos para a saúde buscam verificar o cumprimento dos requisitos mínimos para comprovar a segurança e a eficácia dos produtos para saúde (Resolução ANVISA - RDC no 56, de 06 de abril de 2001), a observação das “Boas Práticas de Fabricação” Resolução ANVISA - RDC no 16, de 28 de março de 2013.

Os implantes ortopédicos são uma subcategoria dos produtos médicos implantáveis sujeitos a registro na Anvisa, são considerados produtos de alto risco intrínseco, de acordo com as regras de classificação de risco de produtos dispostas na RDC n. 185/2001. Como oferecem um maior grau de risco, principalmente aos usuários deste produto, o rito de avaliação processual dos implantes ortopédicos engloba a utilização de todo o arsenal normativo existente, de modo a verificar de forma eficiente o cumprimento dos requisitos mínimos de segurança e eficácia desses.

Para os implantes ortopédicos já existem padrões normativos da Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) e da Organização Internacional para Normatização (ISO) e por normas nacionais ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

A base normativa nacional, no âmbito de artroplastia, atende, em grande parte as exigências para a maioria dos implantes. Essas normas foram criadas ou internalizadas pelo Comitê Brasileiro Odonto Médico Hospitalar (CB-26), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que funciona desde 1995. Muitos dos ensaios previstos nas normas técnicas podem ser realizados em laboratórios, situados, na maioria dos casos, em Institutos de Pesquisa ou Universidades (SOARES, 2005).

A aplicação de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) na fabricação de dispositivos médicos deve atender ao previsto em normas técnicas e as especificações são contempladas nas normas American Society for Testing and Materials (ASTM) F648 e ISO 5834-1 (KURTZ, 2004).

No Brasil as normas que especificam tais requisitos internalizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e correspondem atualmente a série ABNT NBR ISO 5834. Desta forma, dispositivos médicos fabricados em polietileno de Ultra Alto Peso Molecular devem atender aos requisitos normativos padronizados para que sejam disponibilizados para comercialização.

A norma NBR ISO 5834 abrange a área dos implantes cirúrgicos, tendo como material específico o polietileno de ultra-alto peso molecular. A norma é

constituída por partes e é intitulada como “Implantes cirúrgicos – Polietileno de Ultra-alto Peso Molecular”. Sobre a norma ABNT NBR ISO 5834 cabe informar que a primeira parte da norma refere-se a produtos de PEUAPM na forma de pó e a segunda parte compreende os produtos de PEUAPM na forma moldada. As propriedades do pó são calculadas no escoamento e as propriedades das peças moldadas são calculadas após o processamento. A aplicação desse polímero como biomaterial e, em especial em implantes para cirurgia ortopédica é determinada por duas propriedades: o módulo de elasticidade e o coeficiente de atrito.

A série de normas técnicas ABNT NBR ISO 5834-2 - Implantes para Cirurgia – Polietileno de Ultra-Alto peso molecular descrevem que os produtos semiacabados e o pó de PEUAPM não são carregados com fotoestabilizadores e portanto, recomenda-se que sejam protegidos da ação de radiação ultravioleta.

Desta forma, a partir dos resultados do respectivo estudo, tem-se por objetivo construir ações regulatórias mais adequadas, tendo em vista a importância de mecanismos que contribuam para minimizar riscos e aumentar a segurança de uso do produto.

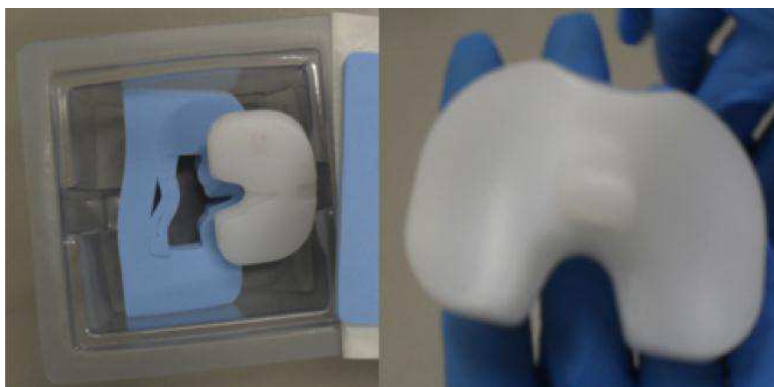
3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais (CERTBIO), na Universidade Federal de Campina Grande–UFCG/UAEMa.

3.1 Materiais

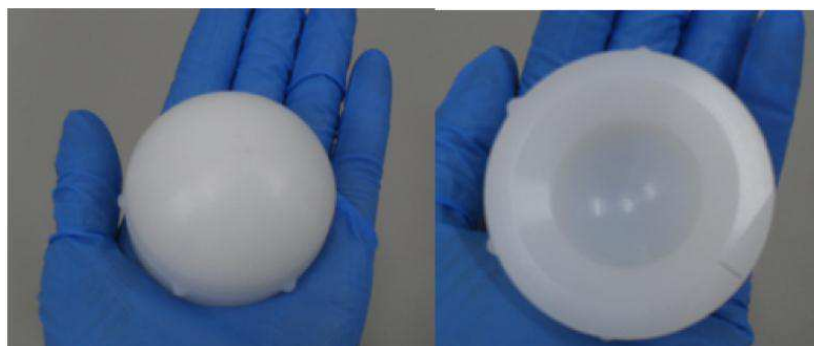
Componentes tibiais (Figura 3) e componentes acetabulares (Figura 4) poliméricos foram adquiridos do projeto de monitoramento de implantes ortopédicos realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA.

Figura 3 - Componente tibial.



Fonte: Própria.

Figura 4 - Componente acetabular.



Fonte: Própria.

3.2 Métodos

As amostras foram submetidas ao processo de radiação ultravioleta tendo como base trabalho de Fook (2005) e a norma ISO 4892-3:2013 Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus Exposure of Plastics.

O trabalho constou de 4 grupos com 5 amostras cada, onde o Grupo 1 (G1) será o grupo controle – as amostras serão protegidas de radiações UV, o Grupo 2 (G2) as amostras serão submetidas a radiação UV por 1 h, o Grupo 3 (G3) as amostras serão submetidas a radiação UV por 24 h e o Grupo 4 (G4) as amostras serão submetidas a radiação UV por 48 h.

3.3 Caracterização

Após os tempos de exposição do polímero a radiação UV, os componentes de polietileno de ultra alto pelo molecular de todos os grupos utilizados foram avaliados para observar as alterações significativas na superfície do PEUAPM e sua consequência para o biomaterial.

Todos os componentes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na região Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS) e Microscopia de Força Atômica – AFM. Toda caracterização do material foi realizada no Laboratório de Avaliação e Caracterização de Biomateriais – CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por DRX foi realizada em um Difratorômetro de Raios X cujo objetivo foi identificar o perfil cristalino dos componentes de polietileno PEUAPM e o efeito do tempo de exposição à radiação UV sobre o PEUAPM. As análises de difração de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho XRD-7000 Shimadzu, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40kv e corrente 30mA, examinados em um intervalo de 2θ entre 5,0 e 55,0 graus a uma velocidade de $2\theta/\text{min}$.

3.3.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho consiste na avaliação de informações diretas sobre os modos vibracionais das moléculas de uma substância. Cada substância possui um conjunto de bandas do espectro específico, em particular, as bandas isoladas vinculam-se a vibrações de um determinado grupo funcional ou de um certo tipo de ligação do composto estudado. Portanto, pode-se estabelecer a composição e configuração estrutural da espécie química através de seu espectro de infravermelho. As posições das bandas do espectro infravermelho são apresentadas em número de onda (ν). As intensidades das bandas são expressas como transmitância ou absorbância. A identificação da frequência de vibração da ligação correspondente, o chamado assinalamento das bandas, é obtida através da comparação destes com tabelas de espectroscópica (SILVERSTEIN, 1994).

As amostras dos componentes acetabulares e tibiais foram caracterizadas por Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier. Esta técnica foi usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais, presentes nas matérias-primas utilizadas nesta pesquisa utilizando a faixa de varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As análises

foram realizadas em temperatura ambiente em um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer.

Todas as amostras serão caracterizadas com um dispositivo ATR acoplado ao equipamento de FTIR. Com este dispositivo, será possível realizar a caracterização das amostras, sem que estas sejam sujeitas a qualquer modificação.

3.3.3 Microscopia Ótica (MO)

A caracterização por MO foi realizada em um Microscópio Óptico HIROX, com resolução máxima de 3500X, onde o mesmo pode operar com luz transmitida ou refletida, acoplado a uma estação de Captura e Análise de Imagens com Software. Para realização das análises de microscopia ótica foram retirados fragmentos de aproximadamente 0,5 cm² dos componentes tibiais de PEUAPM, e feitos microscopia com aumento de 70X, 350X e 700X.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV) com Mapeamento por EDS

Para serem analisados, as amostras foram diretamente depositados sobre um porta-amostra de alumínio que foram delicadamente colocados uma fita adesiva dupla face de carbono fixadas no porta-amostra. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Phenon TM Pro X. A análise de mapeamento e a análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinado por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X foram realizadas em um detector instalado na câmara de vácuo do MEV que mede a energia associada aos elétrons da amostra, como

os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes na amostra.

3.3.5 Microscopia de Força Atômica – AFM

As amostras foram analisadas em um Microscópio de Força Atômica (AFM) XEBIO, com o intuito de se ter a varredura da superfície de uma amostra com uma sonda, a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais que as compõe.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações das Próteses Ortopédicas

Foram avaliadas componentes acetabulares e tibiais de PEUAPM diferentes empresas com e sem exposição à radiação UV como definido tópico de materiais e métodos. Para melhor entendimento do trabalho as amostras foram identificadas com códigos, onde a numeração significa o tempo de exposição do PEUAPM a radiação UV. Na Tabela 3 encontra-se os significados das abreviações.

Tabela 3 - Significados das abreviações das amostras.

Abreviações	Significado
<i>P0</i>	PEUAPM sem exposição à radiação UV
<i>P1h</i>	PEUAPM exposto à radiação UV por 1 hora
<i>P24h</i>	PEUAPM exposto à radiação UV por 24 horas
<i>P48h</i>	PEUAPM exposto à radiação UV por 48 horas

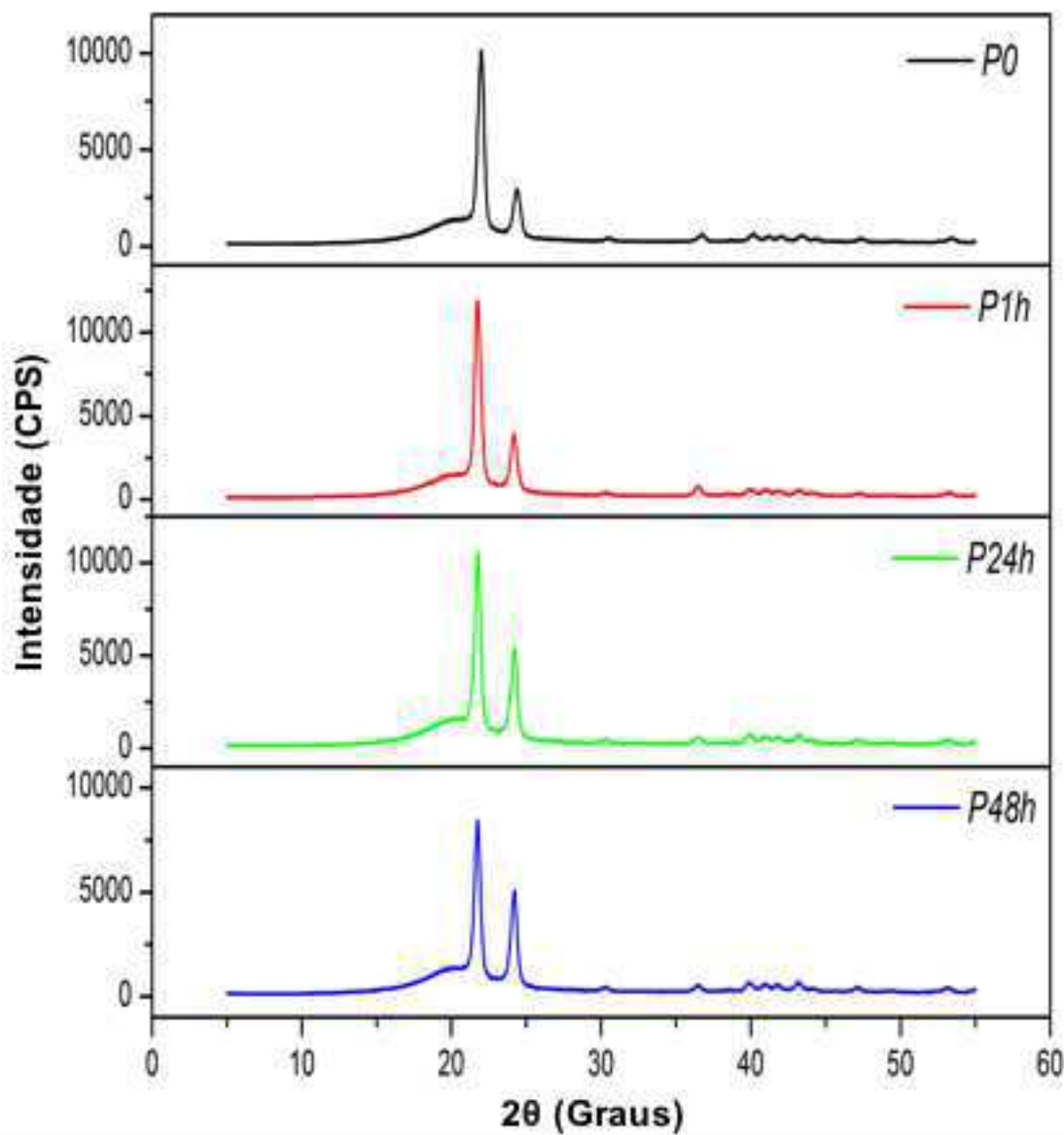
4.1.1 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos e por isso foi uma das técnicas empregadas para avaliação das amostras de PEUAPM.

As amostras de PEUAPM preparados nas diversas condições de estudo foram caracterizadas por difração de raios X com a finalidade de observar o perfil cristalino e o efeito da radiação UV sobre a cristalinidade do PEUAPM.

Os difratogramas dos componentes de PEUAPM com e sem exposição a radiação UV, com diferentes tempos de exposição são ilustrados na Figura 5.

Figura 5 - Difratoograma de raios X dos componentes de PEUAPM com e sem exposição à radiação UV.



Fonte: Própria.

Observa-se na Figura 5 no primeiro difratograma (P0) do PEUAPM bruto a presença dos picos característicos em aproximadamente $2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$, do seu caráter semicristalino segundo os dados do JCPDS (International Centre for Diffraction Data), de acordo com a ficha padrão nº 11-0834, também definidos por Mansur (2005) e Rocha (2007).

Outro ponto observado na Figura 5 é quanto ao efeito da radiação ultravioleta nas próteses ortopédicas de PEUAPM evidencia-se que o tempo de

exposição de 1, 24 e 48 horas provoca um estreitamento e um aumento da intensidade no pico $2\theta = 24^\circ$ e este efeito é intensificado com o aumento do tempo de exposição a radiação UV indicando um aumento da cristalinidade do PEUAPM, no entanto esse efeito bem sutil observado em apenas um pico pode ser explicado pelo fato de que a radiação UV apresenta comprimento de onda na faixa de 10^3 à 10 Angstrom e a radiação de raios X de 10 à 10^{-2} Angstrom, logo o efeito a radiação UV ataca a superfície com determinada penetração no PEUAPM e quando se realiza a difração de raios X este apresenta uma outra penetração podendo assim esta observando uma região onde o efeito foi menos intenso. Nesta técnica foi possível demonstrar a variação ocorrida nas amostras nas condições de exposição a radiação e sem exposição. O Índice de cristalinidade obtido através do programa da Shimadzu foi calculado e os resultados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – índice de cristalinidade com e sem efeito da exposição da amostra a radiação UV.

Abreviações	Cristalinidade
<i>P0</i>	38,18%
<i>P1h</i>	40,69%
<i>P24h</i>	39,99%
<i>P48h</i>	40,14%

4.1.2 Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de demonstrar nos espectros as bandas características dos grupos funcionais obtidos das amostras de PEUAPM com e sem o efeito do tempo de exposição à radiação UV, para verificar alteração dos grupos característicos. Na figura 6 pode-se observar os espectros de FTIR das amostras de PEUAPM nas diferentes

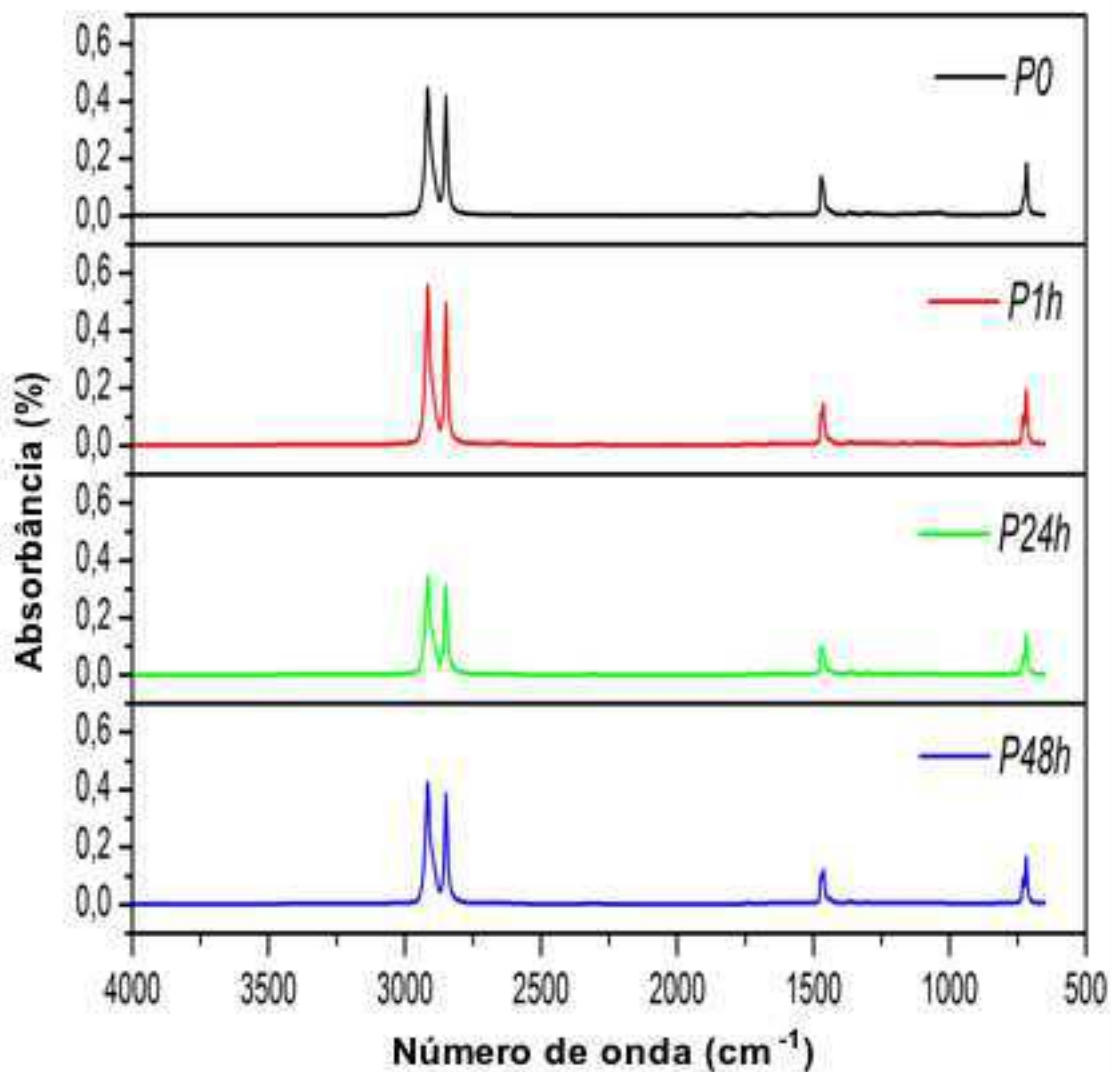
condições de tratamento, isto é, com e em exposição a radiação UV. Em todas as amostras: P0, P1h, P24h e P48h foi observado comportamento semelhante mostrando que não houve alteração estrutura com os diferentes tempos de exposição a radiação UV. Foram observadas bandas relativas ao estiramento simétrico e assimétrico CH_3 (metila) e estiramento do grupo CH_2 (metileno) na faixa de 2800 a 2950 cm^{-1} ; pico relativo à flexão simétrica e assimétrica do grupo CH_3 (metila) na faixa de 1450 a 1490 cm^{-1} ; pico relativo à vibração do grupo CH_2 (metileno) na faixa de 700 a 740 cm^{-1} . Todas essas bandas de absorção foram observadas por Taddei (2006) quando estudaram o PEUAPM como objetivo de avaliar degradação oxidativa de polietileno reticulado com polietileno convencional.

Tabela 5 - Bandas de absorção no FTIR dos pós de PEUAPM.

Grupo Funcional	Número de ondas (cm^{-1})	Tipo de movimento
$-\text{CH}_3$, metila	2970-2950/2880-2860	Estiramento simétrico/assimétrico
$-\text{CH}_3$, metila	1470-1430/1380/1370	Flexão simétrico-assimétrica
$-\text{CH}_2$, metileno	2935-2915/2865-2845	Estiramento simétrico/assimétrico
$-\text{CH}_2$, metileno	1485-1445	Flexão
$-\text{CH}_2$, metileno	750-720	Vibração
C-C	1350-1000	Vibração
C=C	1680-1620	Vibração
C=C	2260-2100	Vibração
-OH	3200	Estiramento, álcool
C=O	1725	Estiramento
C=O	1220-1100	Estiramento/flexão
C-Cl	800-700	Estiramento

Fonte: TADDEI, et. al., 2006.

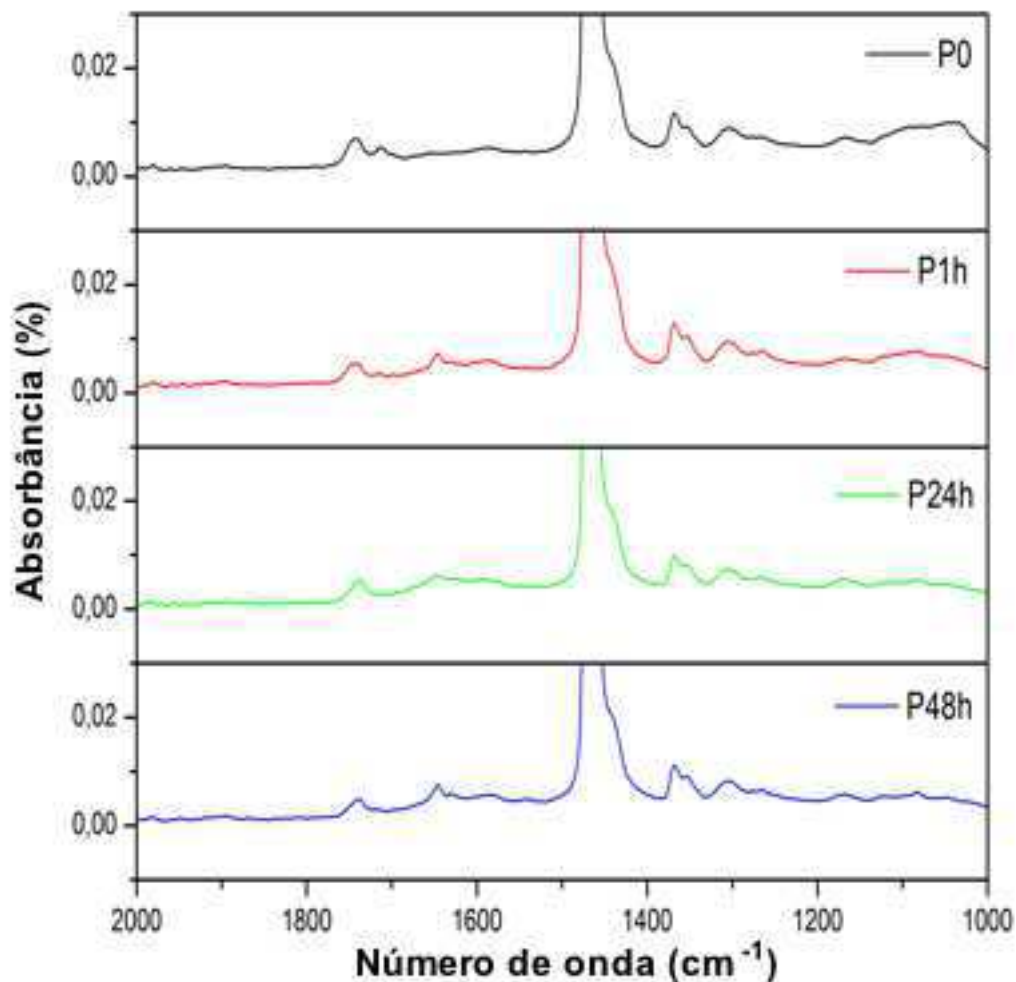
Figura 6 - Espectro de FTIR da prótese ortopédica de PEUAPM com e sem efeito do tempo de exposição à radiação UV.



Fonte: Própria.

Com a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada, diminui a intensidade das bandas de absorvância em 10 vezes, foi realizada uma ampliação do espectro da Figura 6 com o intuito de melhor visualização das bandas de absorvância que podem ser observadas na Figura 7.

Figura 7 - Ampliação do espectro de FTIR da prótese ortopédica de PEUAPM com e sem efeito do tempo de exposição à radiação UV.



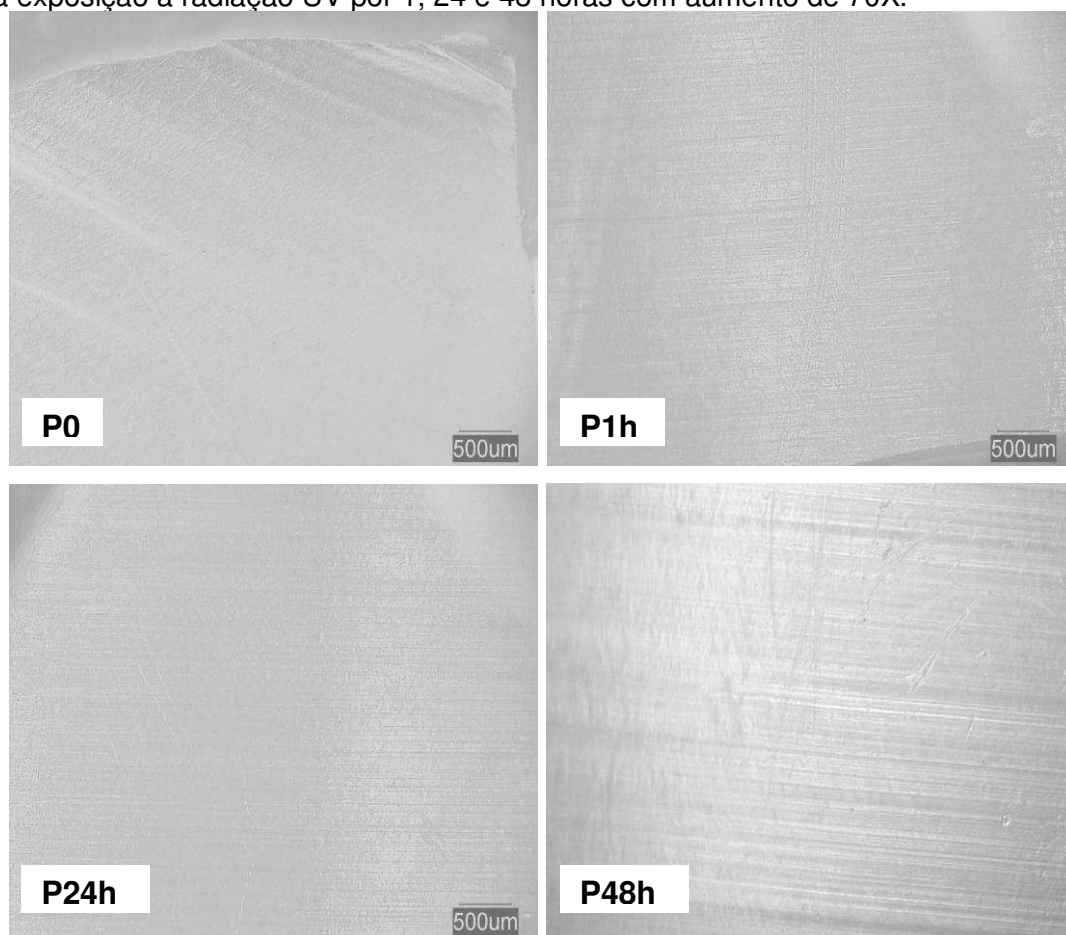
Fonte: Própria.

Analisando a Figura 7 verificam-se as bandas de absorvância relativas ao estiramento e estiramento/flexão do grupo funcional C=O em 1725 cm^{-1} . Modificações bem sucintas nos bandas do grupo funcional C=O relativo ao estiramento e estiramento/flexão Figura 10 provavelmente devido ao efeito do tempo de exposição à radiação UV nas próteses ortopédicas de PEUAPM, os quais indicariam a oxidação, reticulação e degradação que ocorre pela quebra das ligações químicas quando estes estão expostos à radiação UV.

4.1.3 Microscopia Ótica (MO)

As Figuras 8, 9 e 10 ilustram as microscopias óticas das amostras de prótese ortopédica de PEUAPM sem e com o efeito do tempo de exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumentos de 70X, 350X e 700X respectivamente.

Figura 8 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM sem e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 70X.

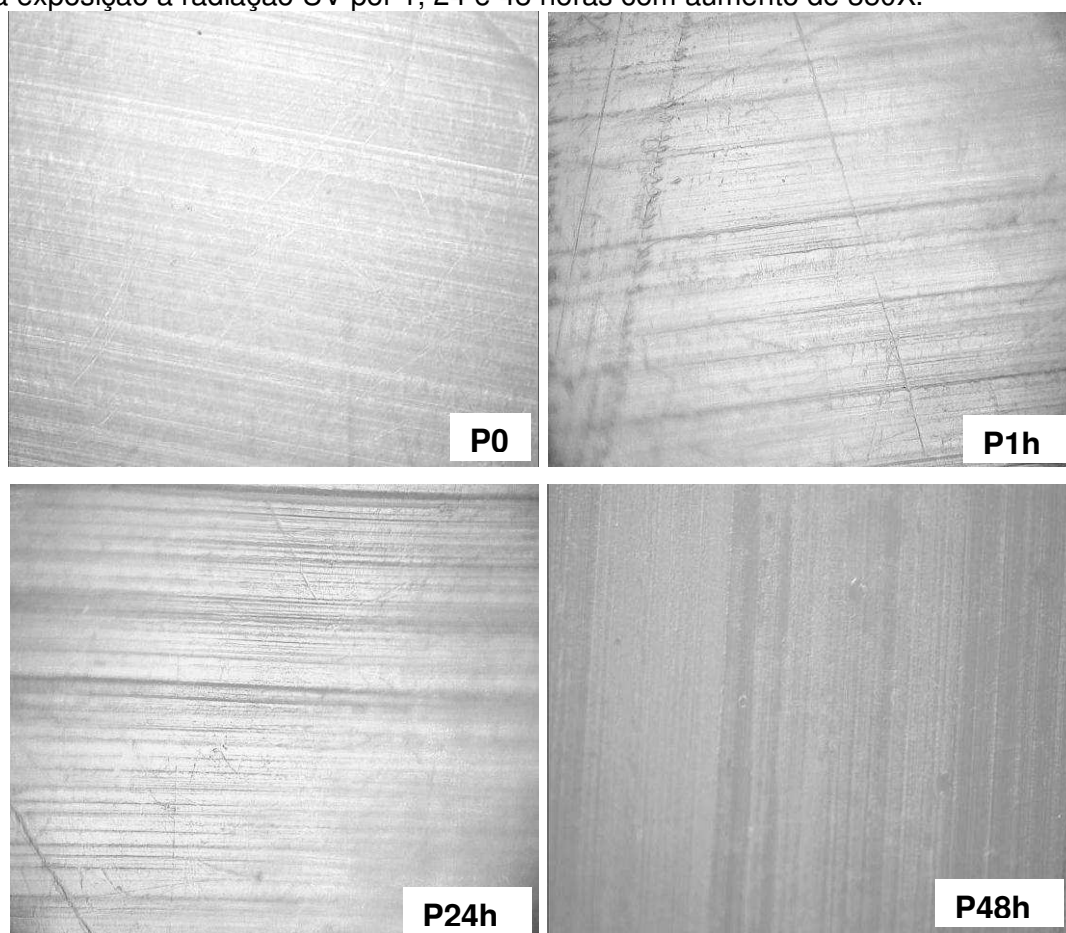


Fonte: Própria.

Na Figura 8 observa-se que no aumento de 70X, o PEUAPM sem radiação, linhas, ranhuras com orientações paralelas, provavelmente, provocadas pelo processo de usinagem do PEUAPM. Não são observadas

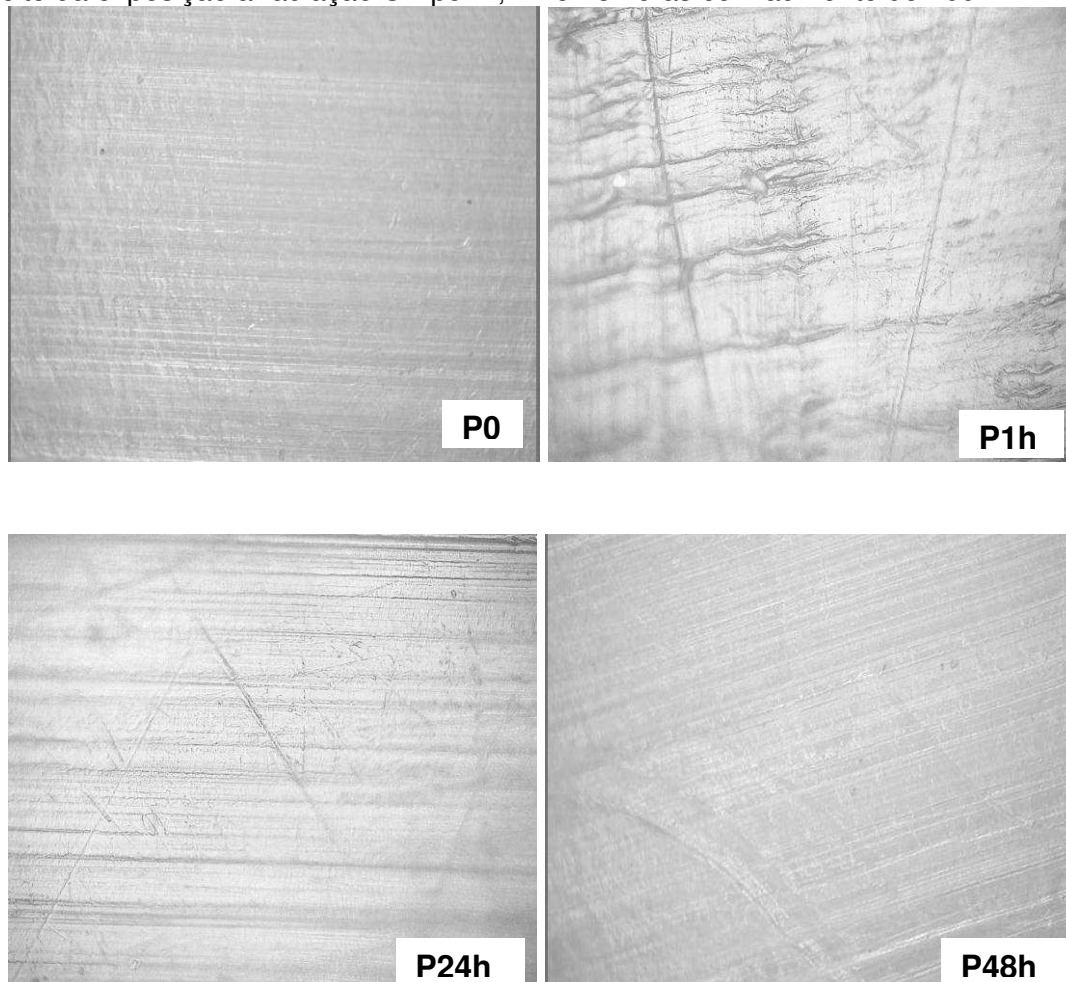
alterações significativas nas superfícies dos materiais submetidos a exposição a UV nos períodos de 1 hora, 24 horas e 48 horas.

Figura 9 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 350X.



Fonte: Própria.

Figura 10 - Micrografia ótica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 700X.



Fonte: Própria.

As Figuras 9 e 10 apresentam as superfícies do PEUAPM com aumentos de 350X e 700X cujos aumentos demonstram mais visivelmente as linhas paralelas citadas na Figura 8 para superfície das amostras de PEUAPM.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - (MEV) com Mapeamento por EDS.

A análise das amostras no MEV permite avaliar as modificações na morfologia e topografia das peças em função do tempo de exposição a

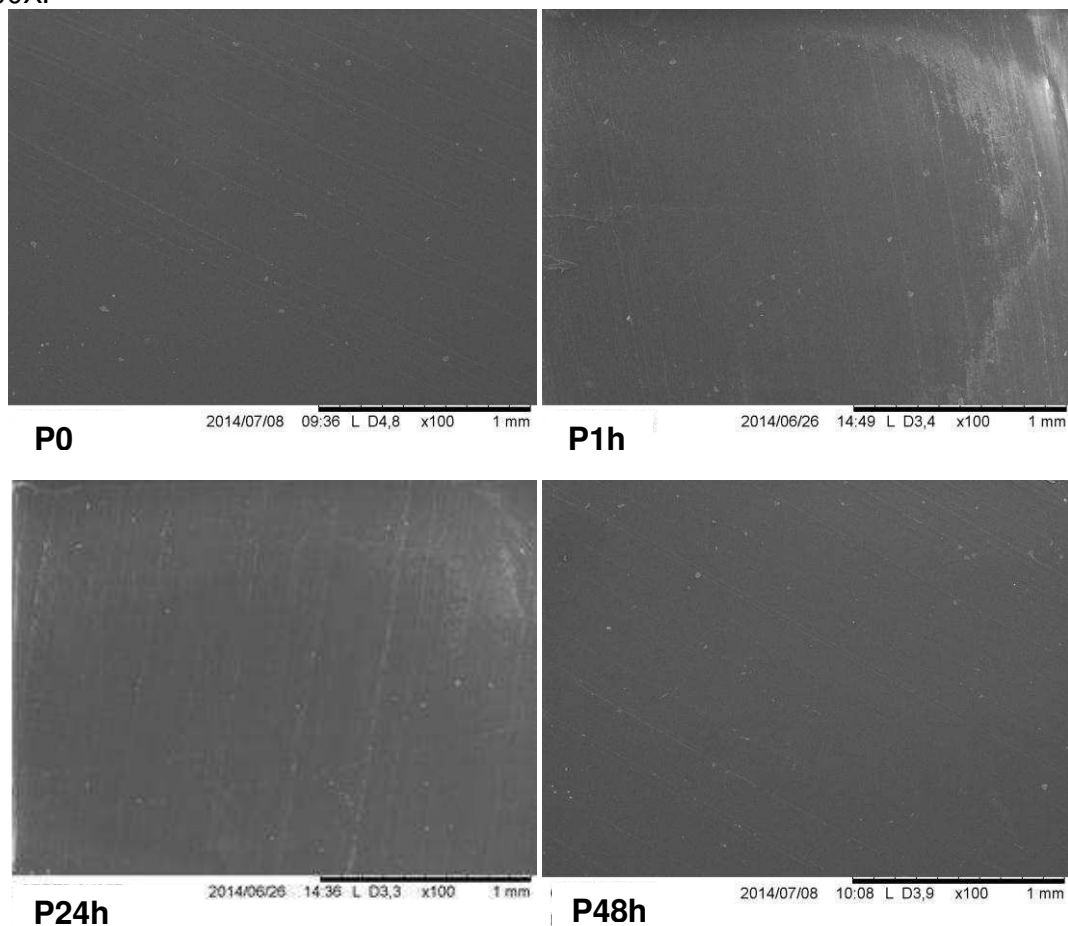
radiação UV e com mapeamento do EDS torna-se possível analisar a microestrutura do material.

Foram buscadas zonas de erosão do polímero, irregularidades da superfície, fissuras e rachaduras, modificações das características da superfície de fratura, ou outras alterações.

Nas Figuras 11 e 12 as microscopias eletrônicas de varredura das amostras de PEUAPM sem e com o efeito do tempo de exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumentos de 100X e 1000X respectivamente.

Analisando a morfologia das superfícies das amostras de PEUAPM da Figura 11, observa-se na amostra de PEUAPM com uma superfície uniforme e lisa com presença de linhas paralelas semelhantes às observadas no MO. No entanto, são observadas algumas áreas esbranquiçadas que pode estar relacionada a regiões mais densas dos polímeros, como também por ação do feixe de elétrons sobre a amostra no momento do ensaio que, possivelmente funde a mesma provocando algumas alterações como também mascarando possíveis alterações provocadas pela ação da exposição a radiação UV.

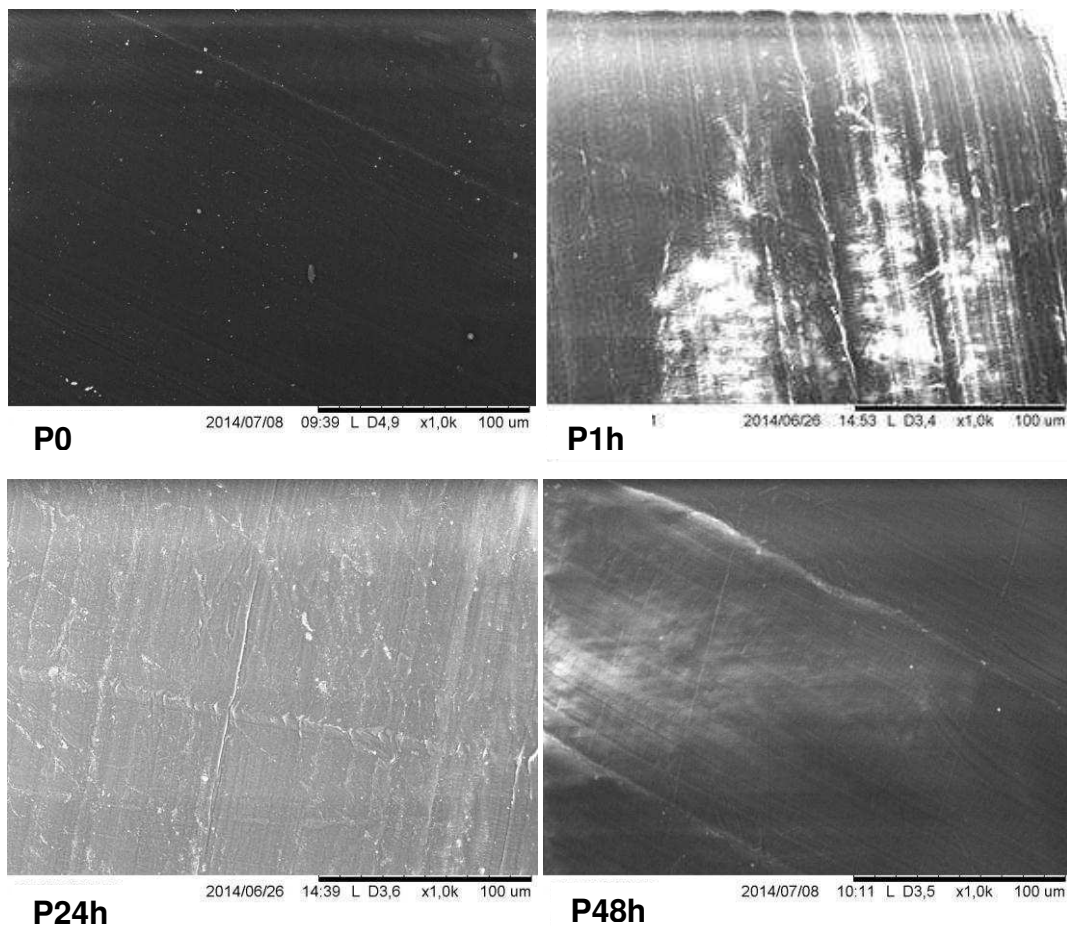
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 100X.



Fonte: Própria.

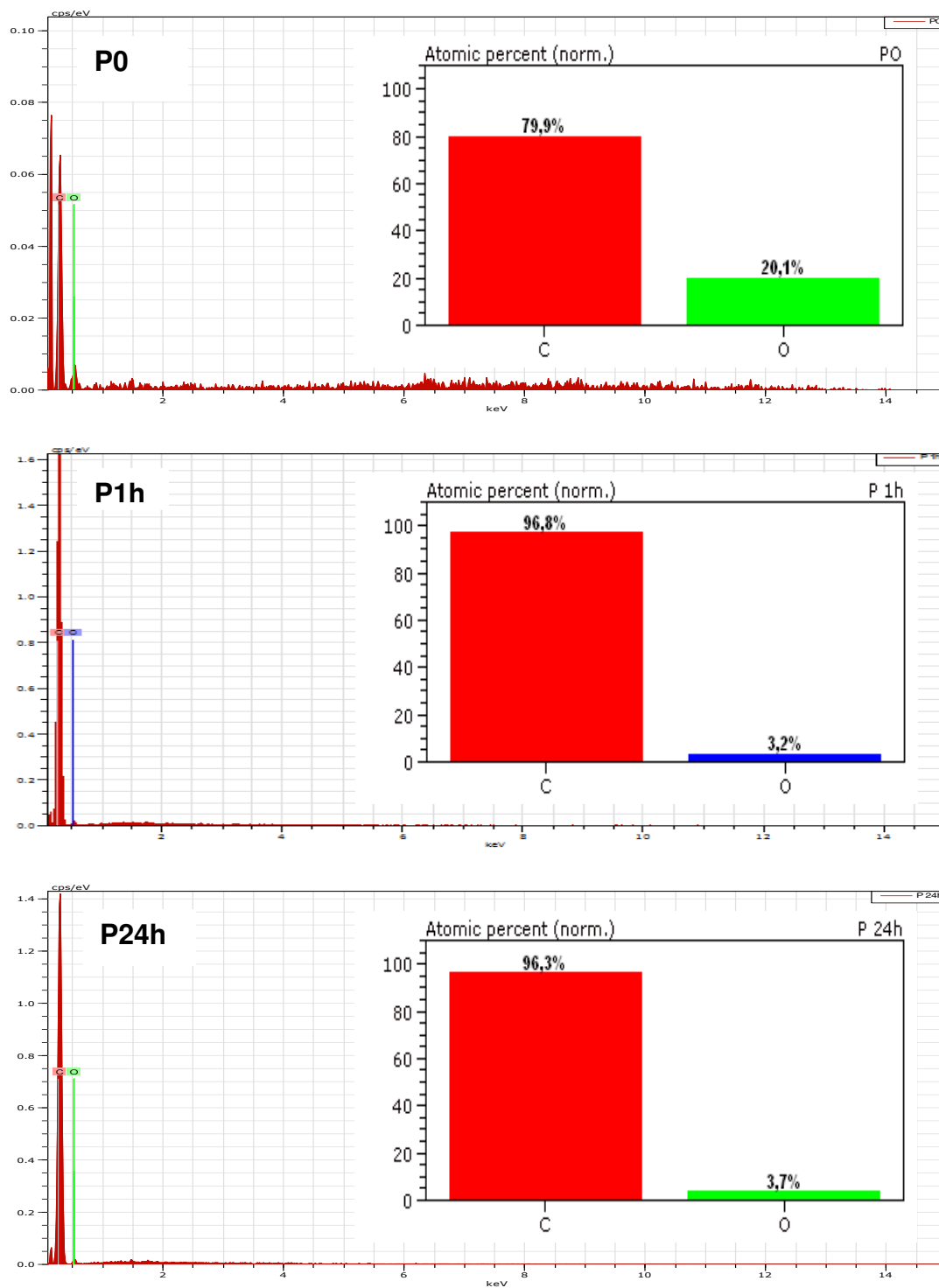
Na Figura 12 é possível observar as modificações morfológicas das superfícies das próteses ortopédicas de PEUAPM citadas na Figura 11, sendo com um aumento de 1000X.

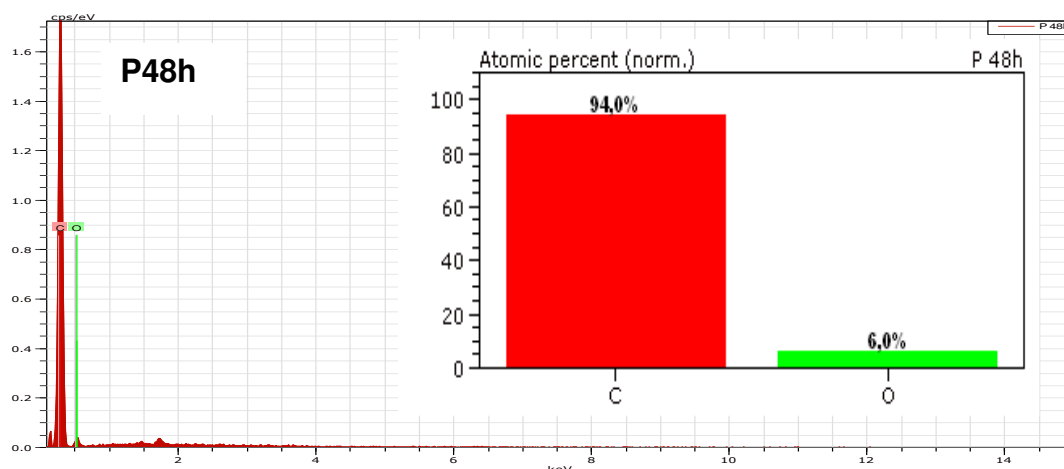
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta e com o efeito da exposição à radiação UV por 1, 24 e 48 horas com aumento de 1000X.



Fonte: Própria.

Figura 13 - EDS e porcentagem atômica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta (P0) e com o efeito da exposição à radiação UV por 1 (P1h), 24 (P24h) e 48 (P48h) horas.





Fonte: Própria.

Na Figura 13 encontra-se os resultados de EDS para amostras de PEUAPM com e sem exposição a radiação UV. Constatou-se a presença dos elementos O e C característicos no PEUAPM sem irradiação UV e a ocorrência de uma elevada diminuição da porcentagem atômica do oxigênio e um aumento do carbono para o PEUAPM com a exposição à radiação UV por uma hora, esse efeito ocorre provavelmente devido a quebras das ligações químicas duplas do oxigênio-carbono com sua liberação para o meio e a formação de ligações simples entre os carbonos promovendo a reticulação, desse modo ocorre um aumento na porcentagem atômica do carbono e diminuição do oxigênio, o que deve contribuir para diminuição da resistência do componente.

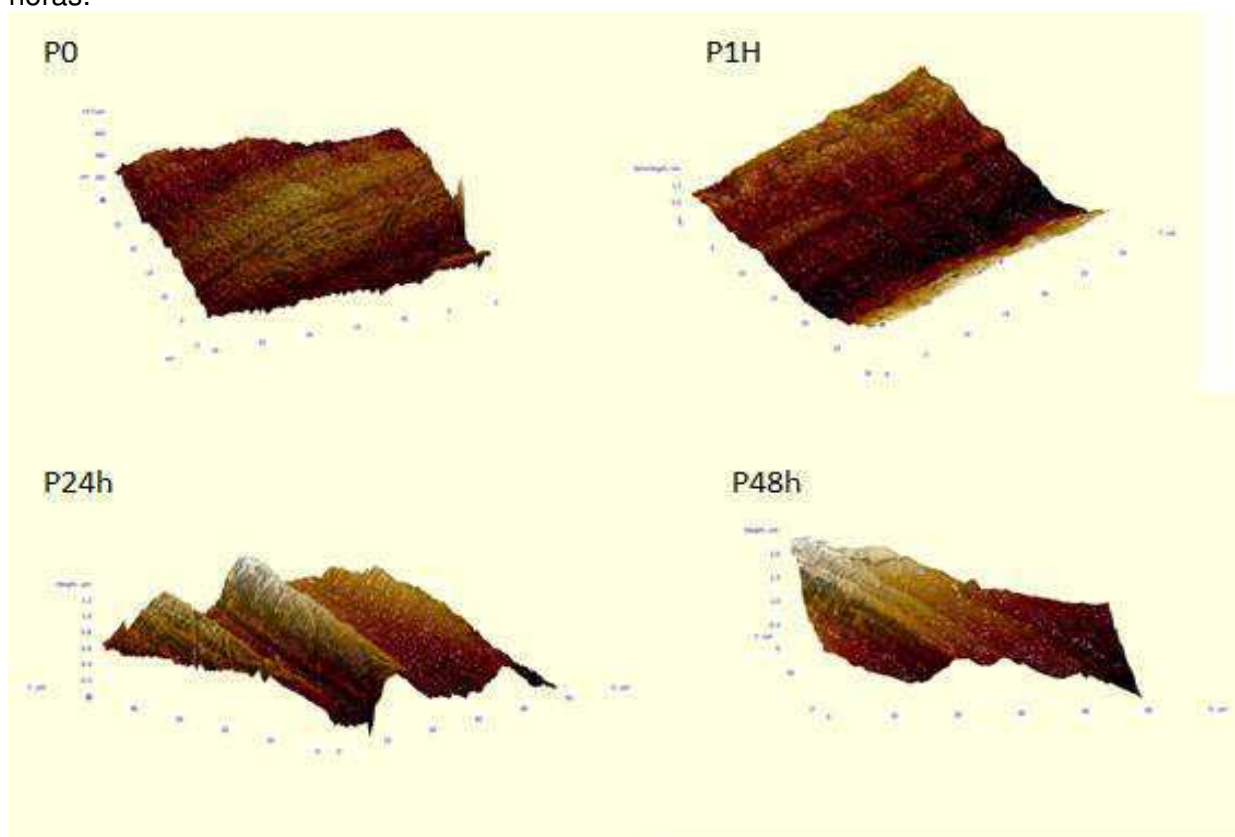
Com a prolongação do tempo de exposição à radiação UV para 24 horas ocorre um pequeno aumento na porcentagem atômica do oxigênio e uma diminuição de carbono, nesse caso provavelmente devido à degradação do PEUAPM. Para tempo de 48 horas de exposição à radiação UV observa-se que a porcentagem atômica de oxigênio continua a aumentar e do carbono diminuir, o que indica provavelmente um aumento no nível de degradação do PEUAPM.

4.1.5 Microscopia de Força Atômica – AFM

A microscopia de força atômica é uma técnica de microscopia de varrimento por sonda e permite estudar a estrutura topográfica 3D de uma superfície com elevada resolução.

Na Microscopia de Força Atômica pela observação das imagens ilustradas na Figura 14, percebe-se que todas as amostras apresentam linhas paralelas e confirma as imagens observadas na microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, onde também, forma observadas linhas paralelas que possivelmente são resultados do processo de usinagem do material acabado.

Figura 14 - Microscopia de força atômica das próteses ortopédicas de PEUAPM bruta (P0h) e com o efeito da exposição à radiação UV por 1 (P1h), 24 (P24h) e 48 (P48h) horas.



Fonte: Própria.

As imagens apresentadas na Figura 14 ilustram uma superfície texturizada a qual pode-se observar que em P0h existe uma uniformidade enquanto nos demais tempos sendo P1h, P24h e P48h a presença de vales foi observada. Isto pode significar um aumento na rugosidade que pode contribuir para o aumento de desgaste considerando que existe o atrito entre os componentes do implante. O acabamento superficial é fundamental onde houver atrito, desgaste, dentre outros. O aumento de irregularidades na superfície do material também pode ser resultado de sulcos ou marcas resultantes do processo fabril.

Quando as superfícies são analisadas comparando o tempo de exposição do material a radiação UV, não são observadas alterações significativas que permitam afirmar que esta exposição altera a topografia do material. Mas acredita-se que o fato dessa mesma superfície sofrer alteração na sua cristalinidade, possa se tornar mais frágil e somando essa alteração com as elevações microscópicas (linhas) provocadas pela usinagem do material poderá favorecer no desgaste da superfície articular e dos componentes e conseqüentemente no menor tempo de vida útil do mesmo, tendo a necessidade de uma segunda cirurgia para retirada do mesmo.

5 CONCLUSÕES

A primeira observação verificada após análises dos resultados obtidos foi que todas as próteses ortopédicas de PEUAPM apresentaram resultados similares para todos os ensaios realizados. As técnicas de caracterização aplicadas nas amostras das próteses ortopédicas, principalmente EDS e DRX, se mostraram muito qualificadas demonstrando serem técnicas que podem ser executadas com uma maior rapidez, com resultados precisos e reproduzíveis.

Para explicar os resultados obtidos no estudo foi selecionada uma amostra aleatoriamente das próteses ortopédicas de uma das empresas e discutido os resultados, as variações dos corpos de provas analisados.

Os resultados deste estudo mostraram que exposição da amostra de componentes fabricados de PEUAPM, aos raios ultravioletas, favoreceu alterações físico-químicas na superfície das amostras examinadas.

Através dos ensaios de caracterização, observou-se que houve favorecimento de reticulações que são as alterações químicas que podem ocorrer e este fato foi confirmado pelo ensaio de EDS. Possivelmente, ocorreu a formação das ligações cruzadas indicando que houve cisão de cadeia, após exposição a radiação, com liberação de moléculas de hidrogênio e de alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular levando a um aumento de insaturações, como resultado deste aumento, o aparecimento de reticulações resultantes de ligações C-C entre as diferentes moléculas.

Não foram observadas alterações significativas nas superfícies mas, observaram-se ranhuras paralelas resultado do processo de usinagem do material que poderá ser um fator importante no processo de desgaste. Estas ranhuras tornam o material rugoso interferindo no deslizamento entre as superfícies.

O aumento da cristalinidade afeta as várias propriedades do produto final, podendo ser alterada de diversas maneiras e dentre elas a exposição a luz ultravioleta (exposição ao sol). Portanto, a exposição do PEUAPM a radiação UV altera a estrutura do produto, levando riscos a população.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após a realização deste trabalho é possível fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Submeter componentes de polietileno de PEUAPM expostos a radiação UV a testes de desempenho mecânico como teste de fadiga;
- Avaliar os desgastes sofridos pelos componentes de forma a quantificar qual o aumento deste desgaste;
- Aumentar o período de exposição dos componentes de forma a quantificar se ocorre aumento significativo com o acréscimo da exposição.

REFERÊNCIA

ANDRADE, M. A. P., SANTOS, J. R., GONZAGA, L. G. A., SILVA, G. M. A., Estudo Comparativo Funcional e Radiográfico Preliminar da Artroplastia Total do Joelho com Componente Tibial Metal-Backed e All-Polyethylene. **Revista Brasileira de Ortopedia**; 45(3) : 295-301, 2010.

ANDRADE, A. M., DELANO, A., FREIRE, T., Estudo do Tratamento Fisioterapêutico na Pós Reconstrução Simultânea dos Ligamentos Cruzados do Joelho - Uma Revisão da Literatura. **Rev.Saúde.Com** ; 3(2): 87-95, 2007.

APARECIDA, A. H., GUASTALDI, A. C., FOOK, V. L. Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para utilização como biomaterial para reposição e regeneração óssea. **Polímeros**, vol.18, no.4, São Carlos, 2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ISO 10993 – Avaliação Biológica de produtos para saúde, ABNT ISO/10993:2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ISO/TR 14283– Implantes para cirurgia - Princípios fundamentais, ABNT ISO/TR 14283:2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT 5834 -1 – Implantes para cirurgia - Polietileno de ultra-alto peso molecular Parte 1:Produtos na forma de pó, ABNT NBR ISO 5834-1: 2008.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT 5834 -2 – Implantes para cirurgia - Polietileno de ultra-alto peso molecular Parte 2:Produtos na forma moldada, ABNT NBR ISO 5834-2: 2013.

ASTM F 648, Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Powder and Fabricated Form for Surgical Implants, 2013.

AZEVEDO, C.R.F., HIPPERT JR. E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 18(5):1347-1358, set-out, 2002.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos**. 22. Ed.Viçosa: Ed UFV, 189 p, 2007.

BAVARESCO, V.P. **Recobrimento de substratos rígidos com hidrogel para utilização como superfície articular**. Campinas: Faculdade de Engenharia

Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Dissertação (Mestrado), 113 p., 2000.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 5.991, de 17 de dezembro de 1973. Dispõe sobre o Controle Sanitário do Comércio de Drogas, Medicamentos, Insumos Farmacêuticos e Correlatos, e dá outras Providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 19 de dezembro de 1973.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 27 de janeiro de 1999.

BRASIL. Ministério da Saúde. Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976. Dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os Medicamentos, as Drogas, os Insumos Farmacêuticos e Correlatos, Cosméticos, Saneantes e Outros Produtos, e dá outras Providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 de setembro de 1976.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 185, de 22 de outubro de 2001. Aprova o Regulamento Técnico que consta no anexo desta Resolução, que trata do registro, alteração, revalidação e cancelamento do registro de produtos médicos na Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 de outubro de 2001.

BOSHI, A.O. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? **Encontro Nacional de Biomateriais**, 2., 1993, São Paulo. Resumos... São Paulo: IPEN-CNEN/SP, 1996.

BRITO, T. A. V. **Preparação e caracterização de nanofibras da blenda PLLA/PCL obtidas pelos processos de eletrofiação e rotofiação**, 108 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

CALLISTER, William D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares. 7ª Edição. Rio de Janeiro: **LTC - Livros técnicos e científicos**, p 370-371, 2012.

COSTA, L.; LUDA, M. P.; TROSSARELLI, L. Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 55 p 329-338, 1997.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C., Polietileno: Principais tipos propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 1-13, 2003.

COBRA, H. A. A. B.; PALMA, I. M. Polietileno tibial móvel na artroplastia total do joelho, **Revista Brasileira de Ortopedia**. vol.44 no.6, São Paulo, 2009.

DECHANDT, S. T. **Caracterização de Filmes Duros de Carbono Amorfo Dlc Depositados em Polietileno de Peso Molecular Ultra-Alto Empregado em Próteses Ortopédicas**. Curitiba, 2005.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

DE PIANO, Luciana Pereira Almeida; GOLMIA, Ricardo Prado; SCHEINBERG, Morton. Artroplastia total de quadril e joelho: aspectos clínicos na fase perioperatória. **Einstein (16794508)**, v. 8, n. 3, p. 350-3, 2010.

ESCUDEIRO, A. I. C. **Estudo do Comportamento Tribológico em Ambientes Biológicos de Revestimentos de DLC Dopados com Ti**. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, 2010.

FECHINE, Guilhermino José Macêdo; SANTOS, João Antônio Belmino dos; RABELLO, Marcelo Silveira. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, São Paulo , v. 29, n. 4, Julho 2006 .

FERREIRA, Flavio Cid Muniz. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) irradiado**, 2007, 137 f. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

FOOK, M. V .L.; APARECIDA, A. H.; MARCELINO, A. C. B.; MEDEIROS, K. M.; GUASTALDI, A.C. Desenvolvimento de técnica de modificação da superfície do PEUAPM para deposição biomimética de apatita. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v.2, n.1, p.33-41, 2007.

GOMES, Luiz Sérgio Marcelino. Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição. **O Quadril**. São Paulo: Atheneu, p. 121-143, 2010.

GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**, 2004. Dissertação (Doutorado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HORN, C. C., OLIVEIRA, S. G. Qualidade de Vida Pós-Artroplastia total de joelho. **RBCEH**, p. 57-64, Passo Fundo, 2005.

INTERNACIONAL STANDARDS ISO 5834-1:2005 - Implants for surgery -- Ultra-high-molecular-weight polyethylene -- Part 1: Powder form.

INTERNACIONAL STANDARDS ISO 5834-2:2011 - Implants for surgery -- Ultra-high-molecular-weight polyethylene -- Part 2: Moulded forms.

ISRAEL, C. L. **Desenvolvimento de uma máquina para ensaios de desgaste em próteses totais de articulação de quadril**, 2010. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KAPANDJI, A, I. **Fisiologia Articular**. 5. ed. v. 2. São Paulo: Médica Panamericana, 2000.

KISNER, C. **Exercícios Terapêuticos: Fundamentos e Técnicas**. 4 ed. São Paulo: Manole, 2005.

KURTZ, S. M. **The PEUAPM Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement**, 2004.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. – **Introdução á Polímeros**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 2º edição revista e ampliada, 2004.

MILLER, T. T. Imaging of knee arthroplasty. **European Journal of Radiology**, v.54, p.164-177, 2005.

MEDEL, J.; GARCÍA-ALVAREZ, F.; GOMEZ-BARRENA; PUERTOLAS, J. A. Microstructure change of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging. **Polymer Degradation and Stability**, v.88 p. 435- 443, 2005.

MEDEL, F. J., Kurtz, S. M., Hozack, W. J., Parvizi J., Purtill, J. J., Sharkey, P. F., MacDonald, D., Kraay, M. J., Goldberg, V., Rimnac, C. M. Gamma inert sterilization: a solution to polyethylene oxidation? **J Bone Joint Surg Ser A**. 2009;15(4):839–849.

MOTTA FILHO GR.; CAVANELLAS N. Artroplastia de Joelho Minimamente Invasiva. **Revista Brasileira de Ortopedia**, São Paulo, 2007;42(9):269-77.

PARK, J.B.; LAKES, R. S. **Biomaterials - an introduction**. 2. ed. New York: Plenum Press, 394 p., 1992.

PASSOS, M. F. **Desenvolvimento de tecnologia de biofabricação com laser infravermelho para recobrimento de próteses articulares com hidrogel**, 2011, 206 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

POHLER, O. E. M., 1986. Failure of metallic orthopaedic implants. In: **Metals Handbook** (American Society for Metals – ASM, ed.), v. 11, pp. 668-694. 9th Ed. Metals Parks: ASM International.

REIS, Marcelo de Carvalho. **Estudo da influência de parâmetros de processamento na resistência ao desgaste do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular**. Universidade Estadual de Campinas, 1997. Tese de doutorado.

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

ROCHA, M. F. G. **Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho**. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de mestrado, 2006.

ROCHA, M. F. G. **Análises do envelhecimento acelerado e da ação estabilizadora do ácido ascórbico na degradação oxidativa do polietileno de ultra-elevada massa molar para aplicação biomédica**. Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado, 2009.

RODRIGUES, L. B. Aplicações de Biomateriais em Ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, vol. 9, n. 2, p. 63-76, jul/dez 2013.

ROSARIO, S. C. **Estudo do Efeito da Radiação Ionizante por Feixe de Eletrões sobre o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Virgem e Reciclado Industrial**. Universidade de São Paulo. Tese de mestrado, 2006.

RUBINSTEIN E., CARDOSO M.A. **Sistema Articular. Anatomia Aplicada à Enfermagem**: Textos. Universidade Federal de Minas Gerais.

SANTOS, A. C. C. **Avaliação das propriedades e aplicações do PEUAPM**. 32 f. il. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SILVA, C. H. **Degradação de PEUAPM e de POM devido à ação tribológica contra aco inoxidável e alumina**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Tese de doutorado.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994. 387p.

SOARES, G. A. **Fórum de Biotecnologia Biomateriais**, Rio de Janeiro, 2005.

SUZUKI, K. C. **Investigação do Uso de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular como Matriz em Compósitos Reforçados com Fibras de Vidro**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

TADDEI, P.; AFFATATO, S.; FAGNANO, C.; TONI, A. Oxidation in ultrahigh molecular weight polyethylene and cross-linked polyethylene acetabular cups

tested against roughened femoral heads in a hip joint simulator. **Biomacromolecules**, v.7, p. 1912-1920, 2006.

TURI, E. A. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, p. 235-270, 1981

ZHANG, H., SHI, M., ZHANG, J., WANG, S. Effect of sunshine UV irradiation on the tensile properties and structure of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 89, 2757–2763, 2003.

WILLIAMS, D.F.: **Definitions in Biocompatibility**. Amsterdam: Elsevier, CRC Press, Vol.I , 1987.