

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MINAS

Dissertação de Mestrado

**“Análise e caracterização do polietileno de  
ultra-elevado peso molecular para aplicação em  
prótese total de joelho”.**

Aluna: Magda Francisca Gonçalves Rocha

Orientador: Prof. Herman Mansur, Dr.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MINAS

Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Magda Francisca Gonçalves Rocha

**Análise e caracterização do polietileno de ultra- elevado  
peso molecular para aplicação em prótese total de joelho.**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal  
de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Herman Sander Mansur, Dr.

Belo Horizonte

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por tornar esta etapa possível.

Ao meu pai pelo exemplo de vida e de luta.

Aos meus familiares, por compreender minha ausência e pelo incentivo.

Ao Orientador Prof. Herman Sander Mansur, por acreditar que tudo é possível.

Aos Prof. Marivalda Pereira e Rodrigo Oréfice pelos ensinamentos.

Aos colegas do LASMAT, em especial aos colegas Agda, Alexandra, Fagner e Juliano.

Aos meus amigos e em especial Dani e Viviane Siffert.

À Meta Bio I Industrial Ltda, pela doação das amostras.

Aos técnicos e funcionários dos laboratórios de Microscopia Eletrônica (MEV/EDS), Laboratório Materiais Cerâmicos (FTIR), Laboratório Raios-X (XRD) e da Oficina de Mecânica.

## ABREVIATURAS

AAOS	Associação Americana de Cirurgiões Ortopédicos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMI	Amostras de UHMWPE produzida no exterior
AMN	Amostras de UHMWPE produzida no Brasil
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais
ATJ	Artroplastia Total de Joelho
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mrads	Dosagem de radiação
SBOT	Sociedade Brasileira de Ortopedia e Traumatologia
TKR	Substituição total do joelho
UHMWPE	Polietileno de peso molecular ultra-elevado
UT	Teste Uniaxial de tração

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi caracterizar e comparar amostras de fornecedores distintos de polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE) usadas em artroplastia total de joelho, através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com espectrômetro de energia dispersiva de elétrons (EDS) e Ensaio de Tração. Avaliou-se duas amostras de UHMWPE, uma produzida no Brasil (AMN) e a outra no exterior (AMI), por MEV acoplado com EDS, DRX, FTIR e submetidas a ensaio de tração. Diferenças morfológicas entre elas poderam ser observadas a partir da AMI apresentando uma superfície homogênea com aparência tipo “escama de peixe”. Os difratogramas obtidos indicaram que as amostras submetidas à avaliação apresentaram graus similares de cristalinidade, endossados pelos resultados do FTIR. As análises espectrográficas por FTIR indicaram discreta diferença no índice de oxidação para as amostras, nas quais a AMI apresentou-se mais reticulada que a AMN. Somam-se a isso, as propriedades mecânicas compatíveis com alto grau de reticulação apresentadas pela AMI. As ligações cruzadas podem ter efeitos consideravelmente diversos na microestrutura e nas propriedades mecânicas do UHMWPE. As diferenças entre as duas amostras AMN e AMI evidenciaram comportamentos e propriedades distintas em caso de utilização de polímero de polietileno em artroplastia total de joelho.

## ABSTRACT

The aim of this study was to characterize and also to compare two samples of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) useful in total knee replacement using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to EDS microprobe and uniaxial tensile test. Two samples of UHMWPE, one of them produced in Brazil (sample AMN) and the other one produced in a foreign country (sample AMI), were evaluated by SEM coupled with EDS, XRD, FTIR and uniaxial tensile. Morphological differences between the samples were observed with sample AMI presenting a homogeneous surface with fish scales appearance. XRD patterns for both samples under evaluation have shown similar degrees of crystallinity, endorsed by FTIR results. FTIR spectroscopy results have indicated some slight differences on the oxidation for both samples where AMI was found to be more reticulated than AMN. In addition to that, AMI has presented mechanical properties compatible with high grade of reticulation. The effects of cross-linking would like having considerably different effects on the polymer microstructure and mechanical properties of UHMWPE. Based on the results, the differences between the two samples AMN and AMI have given strong evidences that one might expect different properties and behavior if these polymers of polyethylene are used in total knee replacement.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
ABREVIATURAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO GERAL.....	10
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 Polímeros .....	12
3.2 Compósito.....	15
3.3 Polietileno Convencional e Polietileno Reticulado .....	18
3.4 Propriedades Mecânicas .....	21
3.4.1 Escoamento e Comportamento do UHMWPE .....	23
3.4.2 Comportamento de fratura do UHMWPE.....	25
3.4.3 Desgaste do Polietileno.....	28
3.4.4 Origem Molecular do Desgaste .....	29
3.4.5 Efeito do Movimento Cinemático no Mecanismo de Desgaste.....	32
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO UHMWPE .....	35
3.5.1 Difração de Raios-X.....	35
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Microanálise acoplada .....	38
3.5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO .....	42
3.6 Artroplastia Total de Joelho.....	50
3.7 Considerações sobre o Desenho das Próteses.....	52
4 METODOLOGIA.....	54
4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia de Elétrons.....	55
4.2 Cristalografia por Difração de Raios-X .....	55
4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier .....	56
4.4 Ensaio de Tração.....	57
4.5 Fratura Criogênica .....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61

5.1	Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia de Elétrons .....	61
5.2	Caracterização Espectroscópica de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	62
5.3	Caracterização Cristalográfica por Difração de Raios-X .....	74
5.4	Ensaio de Tração.....	78
5.5	Análise de Fratura .....	85
5.6	Fratura Criogênica .....	91
6	CONCLUSÃO.....	100
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
8	DEFINIÇÃO DE TERMOS DE ENGENHARIA .....	102
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Vista superficial do UHMWPE utilizado em prótese de joelho.....	1
Figura 1.2: Vista inferior do UHMWPE utilizado em prótese de joelho. ....	2
Figura 1.3: Modelo de implante condilar do joelho.....	3
Figura 1.4: Distribuição por porcentagem das articulações lesadas .....	4
Figura 1.5: Número de procedimentos de ATJ realizados no período de 1990 – 2002....	5
Figura 1.6: Custo total de hospitalização para a realização de ATJ, em bilhões.....	6
Figura 1.7: Causas de falhas nas próteses de joelho, em porcentagem.....	7
Figura 3.1: Constituição da estrutura molecular de um polímero.....	12
Figura 3.2: Exemplo de um compósito: partícula inserida em matriz polimérica. ....	15
Figura 3.3: Relação entre rigidez e resistência para diversos materiais. ....	16
Figura 3.4: Representação da cadeia polimérica rompida após irradiação em ar e combinação com O <sub>2</sub> facilitando a degradação oxidativa do UHMWPE; a) ruptura da cadeia; b) extração de H; c) formação de carbonila ; d) formação de cetona.....	20
Figura 3.5: Curva tensão-deformação verdadeira típica para UHMWPE. ....	24
Figura 3.6: Exemplos de defeitos na superfície de fratura do UHMWPE com a) defeito circular totalmente embutido e b) defeito semi-circular na superfície. ....	26
Figura 3.7: Fotomicrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura para o UHMWPE. .....	31
Figura 3.8: Modelo de desgaste para UHMWPE numa orientação-macia em movimento multidirecional. ....	32
Figura 3.9: Forças atuando na articulação do joelho.....	34
Figura 3.10: Ilustração do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante, com detecção das interferências e mudanças de direção...36	36
Figura 3.11: Esquema de difração de raios-X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg). ....	37
Figura 3.12: Fotomicrografia por MEV do UHMWPE em pó, antes da consolidação.40	40
Figura 3.13: Fotomicrografia por TEM do UHMWPE consolidado, mostrando lamela40	40
Figura 3.14: Fotomicrografia por MEV do UHMWPE puro.....	41
Figura 3.15:Fotomicrografia por MEV do UHMWPE irradiado.....	41
Figura 3.16: Tipos de vibrações moleculares. O símbolo + indica um movimento se aproximando do leitor e o – um movimento se afastando do leitor.....	45
Figura 3.17: Espectro representativo de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho. ....	48
Figura 3.18: Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho. .....	48
Figura 3.19: Gráfico do FTIR irradiado a 15 Mrds e esterilizado por radiação gama à ar, com a indicação dos picos. ....	49
Figura 3.20: Picos de interesse na região do espectro mostrado na figura anterior.....	50
Figura 3.21: Modelo de implante condilar do joelho.....	51
Figura 4.1: Fluxograma do procedimento experimental.....	54
Figura 4.2: Tarugos da a) AMI e b) AMN fornecidos pela Meta Bio Ltda.....	54
Figura 4.3: Exemplo de posicionamento de uma AMN para realização da DRX. ....	56
Figura 4.4: a) AMN e b) AMI obtidas para ensaio de tração. ....	57
Figura 4.5: Dimensões do corpo de prova utilizadas nos ensaios de tração.....	57
Figura 5.1: Fotomicrografia por MEV da AMI em ampliação de 250X. ....	61

Figura 5.2: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE nacional (preto) e importado (azul). .....	64
Figura 5.3: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise de fração amorfa ( $\nu=1303\text{ cm}^{-1}$ ) em relação a referencia ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	68
Figura 5.4: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise de fração cristalina ( $\nu=1897\text{ cm}^{-1}$ ) em relação a referencia ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	69
Figura 5.5: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE das bandas de referência para análise semi quantitativa de propriedades ( $\nu=2020\text{ cm}^{-1}$ ) e ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	69
Figura 5.6: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação associado ao C-O-X ( $\nu=1174\text{ cm}^{-1}$ ) em relação a referencia ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	70
Figura 5.7: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação associado ao C=O ( $\nu=1700\text{ -}1800\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	70
Figura 5.8: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de reticulação (radiação) associado às insaturações de C=C ( $\nu=1640\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ). .....	70
Figura 5.9: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação e reticulação (radiação) associado a formação de peróxidos R-OH ( $\nu=3390\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=2020\text{ cm}^{-1}$ ). .....	71
Figura 5.10: Mecanismo de interação de alta energia de radiação com o UHMWPE e a química da reticulação. ....	74
Figura 5.11: Célula unitária ortorrômbica simples representativa do UHMWPE. ....	75
Figura 5.12: XRD da AMI. ....	76
Figura 5.13: XRD da AMN. ....	77
Figura 5.14: Curva tensão x deformação típica para as AMN do UHMWPE. ....	78
Figura 5.15 : Curva tensão x deformação típica das AMI do UHMWPE. ....	79
Figura 5.16: A grande capacidade de deformação do UHMWPE obtida durante ensaio de tração. ....	80
Figura 5.17: Gráfico comparativo das curvas tensão x deformação típicas para AMN e AMI do UHMWPE. ....	81
Figura 5.18: Fotografia da AMN rompida após ensaio de tração. ....	86
Figura 5.19: Fotografia da AMI rompida após ensaio de tração. ....	86
Figura 5.20: Fotografia evidenciando o local de fratura do UHMWPE e analisado por MEV. ....	87
Figura 5.21: Fotomicrografia por MEV da região de fratura da (a) AMN e da (b) AMI em ampliação de 50X. ....	88
Figura 5.22: Fotomicrografia por MEV da região de fratura da a) AMN e da b) AMI em ampliação de 500X. ....	89
Figura 5.23: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura da a) AMN e da b) AMI em ampliação de 15.000X. ....	90
Figura 5.24: Fotomicrografia por MEV de fratura dúctil da AMI em ampliação de 50X. .....	92
Figura 5.25: Fotomicrografia por MEV de fratura dúctil da AMN em ampliação de 50X. .....	92
Figura 5.26: Fotomicrografia por MEV de fratura frágil da AMI em ampliação de 2.500X. ....	93
Figura 5.27: Fotomicrografia por MEV de fratura mais dúctil da AMN em ampliação de 2.500X. ....	94

Figura 5.28: Fotomicrografia por MEV da região de transição de fratura dúctil da AMI em ampliação de 2.500X. ....	94
Figura 5.29: Fotomicrografia por MEV da região de transição de fratura dúctil da AMN em ampliação de 2.500X. ....	95
Figura 5.30: Fotomicrografia por MEV da região de fratura dúctil da AMI em ampliação de 10.000X. ....	95
Figura 5.31: Fotomicrografia por MEV da região de fratura dúctil da AMN em ampliação de 10.000X. ....	96
Figura 5.32: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 50X. ....	97
Figura 5.33: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMI em ampliação de 1.500X. ....	97
Figura 5.34: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 1.000X. ....	98
Figura 5.35: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMI em ampliação de 15.000X. ....	98
Figura 5.36: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 5.000X. ....	99

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Fatores importantes na seleção de materiais para aplicação biomédica. ....	14
Tabela 3.2: Propriedades físicas do UHMWPE não reticulado e reticulado. ....	22
Tabela 3.3: Regiões do espectro de infravermelho. ....	43
Tabela 5.1 Modos de Vibração do FTIR para o UHMWPE. ....	65
Tabela 5.2: Identificações dos principais picos no FTIR. ....	66
Tabela 5.3: Identificações das principais bandas de FTIR para amostras de UHMWPE nacionais e importadas. ....	71
Tabela 5.4: Comparação entre cristalinidade das AMN e AMI, obtidas por XRD. ....	77
Tabela 5.5: Resultados das propriedades mecânicas obtidas dos ensaios de tração das AMN e AMI. ....	82
Tabela 5.6 : Tratamento estatístico das propriedades mecânicas das AMI. ....	86

## ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Eq. 3.1: equação de Bragg .....	36
Eq. 3.2: relação da energia incidente com o comprimento de onda da radiação eletromagnética.....	43
Eq. 3.3: Velocidade de propagação da luz no meio.....	43
Eq. 3.4: Cálculo do número de onda normal não linear de vibração molecular.....	40
Eq. 3.5: Cálculo do número de modo normal linear de vibração molecular.....	40
Eq. 3.6: Cálculo do índice de cristalinidade proposto por Bracco.....	47
Eq. 3.7: Cálculo do índice de cristalinidade proposto por Zerb. ....	47

## 1 INTRODUÇÃO

O polietileno de peso molecular ultra-elevado (UHMWPE), **Figura 1.1** e **Figura 1.2**, é o material de interposição preferido para próteses articulares (MEDEL et al., 2005). Ele ganhou considerável aceitação como material de sustentação utilizado em implantes ortopédicos a partir da década de 60 (GENCUR et al., 2003).

Estabeleceu-se como superfície de suporte para articulação artificial do quadril e do joelho em 1967, depois sendo introduzido por Jonh Charnley na comunidade ortopédica, como um material de elevada resistência química, baixo desgaste e biocompatibilidade (STEPHENS et al., 2005). Esse polímero oferece propriedades mecânicas únicas com biocompatibilidade (TURELL e BELLARE, 2004).

Sua microestrutura baseada no peso molecular extremamente elevado ( $4-6 \times 10^6$  g/mol) confere ótimas propriedades mecânicas, tais como, alta resistência ao desgaste e a fadiga e a alta resistência a fraturas. Estas propriedades, associadas ao baixo coeficiente de fricção e alta biocompatibilidade, fazem do UHMWPE o material perfeito para articular contra ligas metálicas ou cerâmicas (MEDEL et al., 2005).



Figura 1.1: Vista superficial do UHMWPE utilizado em prótese de joelho.



Figura 1.2: Vista inferior do UHMWPE utilizado em prótese de joelho.

A cirurgia inicial para a colocação da prótese é chamada de substituição primária do joelho ou artroplastia primária do joelho de acordo com a Associação Americana de Cirurgiões Ortopédicos (AAOS, 2001). JOHN INSALL (1973) desenhou o que se tornaria o protótipo das substituições articulares do joelho, o implante condilar total. Esse foi o primeiro desenho a incluir a substituição das três superfícies articulares do joelho: o fêmur, a tíbia e a patela.

O componente condilar e tibial metálico são comuns a todos os modelos usualmente cimentados. Um pedaço do polietileno é fixado ao platô tibial metálico e articula-se ao componente condilar femural como ilustra a **Figura 1.3** (MILLER, 2005).

Nesse tipo de implante, a cartilagem gasta na superfície do fêmur, da tíbia e da patela é substituída por próteses de ligas metálicas e de polietileno inseridas entre a articulação (fêmur e tíbia). O UHMWPE suporta o peso do corpo e permite ao fêmur deslizar sobre a tíbia provocando desgaste a longo prazo (AAOS, 2001).

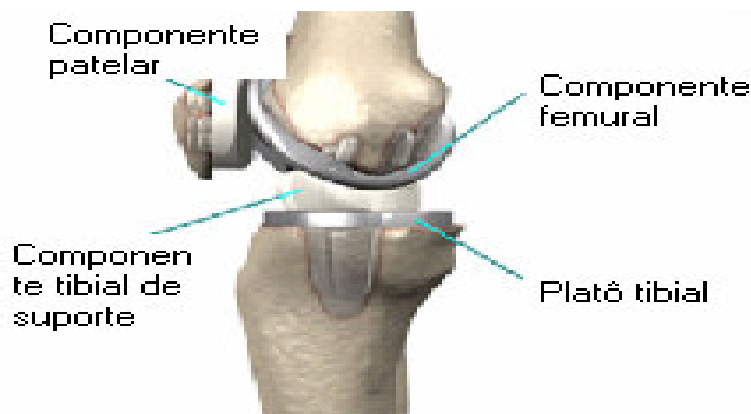


Figura 1.3: Modelo de implante condilar do joelho.

Fonte: AAOS, janeiro/2004.

O comportamento do UHMWPE é comprometido pelo seu baixo desempenho ao desgaste, à rigidez e à elevada fluência. Tentativas de melhora de desempenho incluem o reforço com fibras de carbono e a reticulação. UHMWPE reticulado demonstrou melhora *in vitro* das propriedades ao desgaste; entretanto é evidenciado a perda de resistência à fratura e à ductilidade à longo prazo nas próteses de joelho (POMPE et al., 2003; MANO et al., 2004).

Diversos fatores podem interferir na durabilidade da prótese: a idade do paciente, estilo de vida e o nível de atividade, infecções, dentre outros. Quando a substituição do joelho falha, a solução mais comum é o procedimento de revisão da prótese (AAOS, 2001).

As patologias - a osteoartrite e a artrite reumatóide, associadas à dor, à limitação do movimento às deformidades - são as razões mais comuns para a realização da artroplastia do joelho. Se a artrite ou outra condição patológica afeta o compartimento lateral e medial do joelho, a artroplastia total do joelho (ATJ) é realizada, podendo ou não substituir a patela (MILLER, 2005).

Artroplastia total é uma das intervenções cirúrgicas com uma taxa de sucesso > 90% para um acompanhamento de 10 anos (RIEKER et al., 2003; SHORT et al., 2005). Os resultados após 10 anos de acompanhamento diminuem significativamente,



principalmente como consequência de afrouxamento asséptico induzido por liberação de partículas, como descrito por WILLERT na década de 1970.

Considerados o grau de carga, a complexidade da função articular e o rigor do ambiente fisiológico, a substituição da articulação é uma das maiores demandas de implantes do corpo e a artroplastia total do joelho é uma das mais comuns em função do joelho ser uma das articulações mais lesadas, como mostra a **Figura 1.4** (RAMAKRISHNA et al., 2001; RIES et al., 2005; SHORT et al., 2005 ).

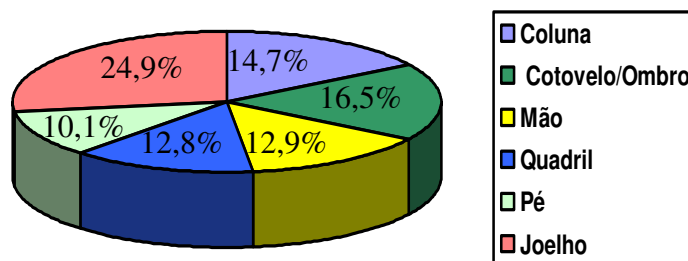


Figura 1.4: Distribuição por porcentagem das articulações mais comumente lesadas.

Fonte: AAOS, 2001.

Realizam-se em torno de 500.000 artroplastias no mundo como mostra a **Figura 1.5** (SHORT et al., 2005; AFFATATO et al., 2005).

Polietileno altamente reticulado comparado com UHMWPE convencional resulta em redução do desgaste no quadril como demonstra estudos utilizando simuladores do quadril (MURATOGLU et al., 2004; AFFATATO et al., 2004). Entretanto, a sobrecarga na superfície de sustentação da prótese de joelho é bem maior que na do quadril. Embora as forças articulares no joelho sejam primariamente compressivas, cargas trativas são produzidas no UHMWPE, e acarretam falha por fadiga, sobretudo se houver uma redução da resistência à fadiga ou se a irradiação gama for utilizada no processo de esterilização. Como resultado, mecanismos de fadiga ocorrem com maior frequência nas artroplastias totais de joelho em comparação às artroplastias de quadril (RIES, 2005).

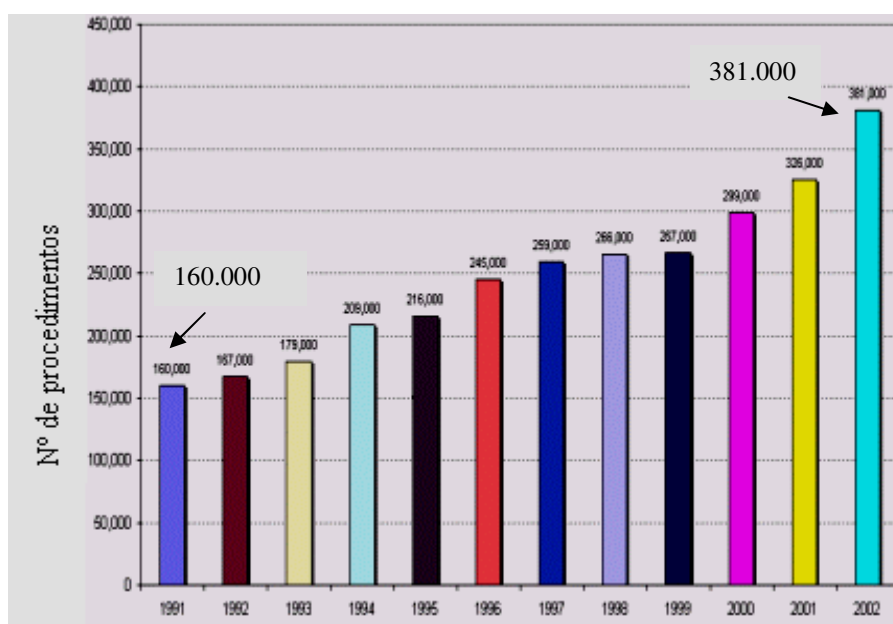


Figura 1.5: Número de procedimentos de ATJ realizados no período de 1990 – 2002.

Fonte: National Hospital Discharge Survey - AAOS, 2005.

Estudos *in vitro* do polietileno de elevada reticulação em simuladores de joelho podem não demonstrar delaminação ou orifícios. Desenvolvimento de falhas por fadiga, não obstante, requer iniciação e propagação de trincas. A reticulação pode ser benéfica para resistência à iniciação de trincas mas, uma vez ela esteja instalada, a resistência à propagação dessa trinca é reduzida (RIES, 2005).

De acordo com RIES (2005) devido ao fato das superfícies de sustentação do joelho terem menos conformidades que as superfícies do quadril, a área de contato no joelho é reduzida e a sobrecarga de contato resultante de maior magnitude. Durante atividades de sustentação de peso, o limite de escoamento do UHMWPE é excedido na maioria dos modelos de próteses do joelho.

A despeito do seu grande uso, propriedades inerentes ao polímero continuam a limitar sua resistência ao desgaste e a durabilidade clínica das próteses de joelho contendo componentes de UHMWPE (TURELL e BELLARE, 2004). Partículas de desgastes têm sido associadas com o mais comum modo de falha que é por afrouxamento asséptico (SHARKEY et al., 2002). Com o passar do tempo, acumulam-se desgastes *in vivo* juntamente com a carga de contato cíclico na articulação e nos componentes do

UHMWPE resultando na formação de partículas de desgastes (debris). Debris de polietileno levam à inflamação, resposta a corpo estranho e a necessidade de revisão cirúrgica. Esse dano cíclico associado ao limite de escoamento, à fratura e ao processo de fadiga do UHMWPE é o fator limitante para a longevidade das próteses totais de joelho.

Apesar dessa cirurgia apresentar uma taxa de sucesso elevada, implantes falham por uma série de mecanismos. Os processos associados à falha são dolorosos, requerem revisão e geram custos elevados para o sistema de saúde como ilustra a **Figura 1.6** (SHORT et al., 2005).

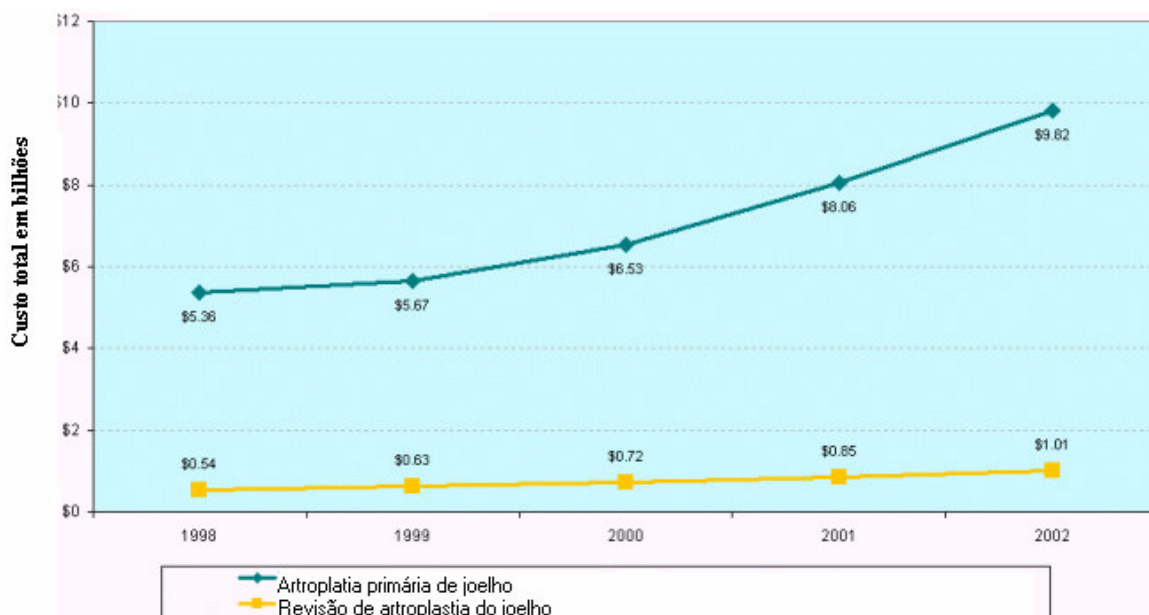


Figura 1.6: Custo total de hospitalização para a realização de ATJ, em bilhões.  
 Fonte: HCPUP Databases (National Inpatient Sample). Projeto de custos de cuidados com a saúde (HCLP). Agência para pesquisas em qualidade e cuidados com a saúde.

Mais recentemente, a atenção de vários pesquisadores está voltada ao desenvolvimento de métodos com “o escopo” de aumentar o nível de reticulação do polietileno. Isso incrementa as propriedades mecânicas do material. Entretanto, desgastes ocorrem e podem ser excessivos em indivíduos jovens e em pacientes ativos. Segundo SOBIERAJ et al. (2005) dados indicam o aumento do número de pacientes jovens submetidos à

artroplastias. Faz-se mister o incremento do rendimento e da compreensão do comportamento do UHMWPE nas substituições articulares totais.

Materiais poliméricos compósitos são escolhas alternativas para se superar falhas de materiais homogêneos. O módulo de elasticidade dos metais e das cerâmicas é 10 a 20 vezes maior em comparação aos tecidos duros. Um dos maiores problemas em cirurgia ortopédica é a imitação da rigidez entre o osso e o implante metálico ou cerâmico (MANO et al., 2004). Salienta-se, entretanto, que a baixa resistência associada ao baixo módulo impede, por vezes, o uso potencial (POMPE et al., 2003).

Na carga compartilhada entre o osso e o implante, a quantidade de esforço suportado pelo osso está relacionada à sua rigidez. O osso é insuficientemente carregado se comparado ao implante metálico devido à diferença de rigidez entre estes dois materiais. Portanto, é interessante o uso de materiais com baixo módulo como os polímeros (MANO et al., 2004).

Há fatores complexos que provocam o desgaste da prótese. Dentre eles, o desenho, o material, a cirurgia e os fatores intrínsecos ao paciente. O desgaste do polietileno do componente de suporte (metal back) é o principal fator de falha do implante. Estudos mostram uma falha de joelho superior a 7%, devido ao desgaste como está ilustrado na **Figura 1.7** (WANG et al., 1998; POMPE et al., 2003; FREGLY et al., 2005).

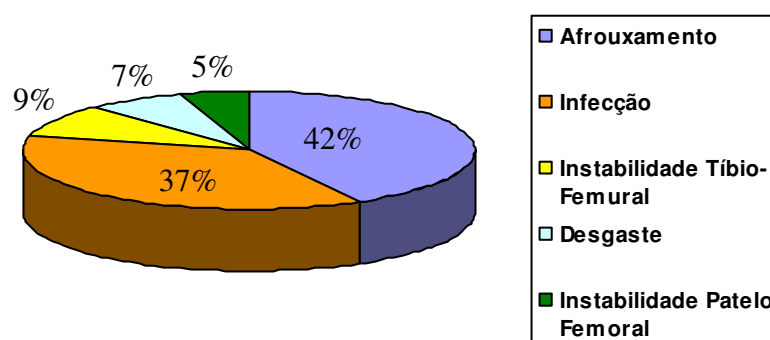


Figura 1.7: Causas de falhas nas próteses de joelho, em porcentagem.

Fonte: AAOS, 2001.

As propriedades e o desenho do implante podem ser variados e ajustados de forma a atender às condições mecânicas e fisiológicas do tecido hospedeiro. Os materiais compósitos oferecem maior potencial de biocompatibilidade estrutural em relação aos materiais homogêneos monolíticos.

Destaca-se que os tecidos humanos são essencialmente materiais compósitos com propriedades anisotrópicas, dependentes das funções e dos arranjos estruturais de vários componentes (colágeno, elastina e hidroxiapatita). É necessário compreender a relação estrutura-propriedade-processamento além de determinar as condições necessárias no desenvolvimento de implantes ortopédicos para artroplastia total do joelho (RAMAKRISHNA et al., 2001).

O UHMWPE exibe um papel relevante no sucesso das próteses de quadril e de joelho nas quais esse polímero é utilizado como superfície de suporte. Nas articulações com boa conformação, tais como o quadril, as variações cíclicas nas cargas aplicadas são pequenas. Em componentes tibiais não obstante, o UHMWPE submete-se com frequência à cargas trativas elevadas em torno de 10-15 MPa e a cargas compressivas de 30-40 MPa durante atividades de sustentação dessas. Tais carregamentos cíclicos resultam em mecanismos de desgaste no quadril e de fratura por fadiga no joelho.

Nas próteses de joelho, o principal mecanismo de geração de partículas é atribuído à delaminação do polímero, sob o desenvolvimento de várias cargas de cisalhamento abaixo da superfície articular. Delaminação ocorre via processo de fratura por fadiga, na qual micro-falhas na superfície e na sub-superfície são formadas devido à mistura de cargas compressivas e trativas próximo à superfície (PASCAUD et al., 1997).

Falha mecânica do UHMWPE é um dos principais fatores que controlam o tempo de sobrevida das artroplastias totais. As falhas *in vivo* são frequentemente introduzidas por lesão de contato na forma de desgaste e de fadiga. Esses são causados por movimento de deslizamento relativo a diferentes componentes, sobretudo devido à interação entre metal-polímero.

As diferenças entre os procedimentos adotados, dentre eles, as variações na fonte de irradiação (gama ou feixe de elétrons), a dose (0 a vários Mrads), a fusão pós-irradiação e a esterilização final antes da comercialização do produto, podem levar aos diferentes resultados relatados nos testes *in vitro* (WANG et al., 1998).

Com a finalidade de melhorar o desempenho à longo prazo das próteses totais, pesquisadores tentam compreender os micro-mecanismos sobre a superfície lesada do componente de UHMWPE para prever o nível de desempenho desse componente. Malgrado os esforços alcançados, não é possível a compreensão global dos mecanismos acima citados tampouco o estado da arte nos eventos de modelo de falha (BERGSTROM et al., 2005).

Diante dessas observações, este trabalho teve como objetivo analisar e comparar a micro-estrutura de amostras nacionais e importadas de UHMWPE comercializadas para próteses de joelho e avaliar as suas propriedades mecânicas. Estas informações parecem úteis para os fisioterapeutas quando em reabilitação de indivíduos portadores de prótese de joelho e para demais profissionais ligados à área de biomateriais.

## **2 OBJETIVO GERAL**

O objetivo desse trabalho foi a caracterização do UHMWPE nacional e importado, no que concerne à microestrutura, à cristalografia, à espectroscopia e às propriedades mecânicas. Essa caracterização teve como objetivo analisar o desempenho potencial do material acima citado na aplicação em próteses totais do joelho.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliação e investigação microestrutural dos UHMWPE nacional e importado.
- Avaliação e caracterização cristalográfica por difração de raios X dos UHMWPE nacional e importado.
- Avaliação e caracterização espectroscópica por FTIR do grau de reticulação, grau de oxidação e cristalinidade dos UHMWPE nacional e importado.
- Avaliação de resistência mecânica em tração dos UHMWPE nacional e importado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Biomateriais são materiais provenientes da natureza ou feitos pelo homem utilizados para direcionar, acrescentar ou substituir as funções dos tecidos vivos do corpo humano. O uso de biomateriais data da civilização antiga. Olhos artificiais, orelhas, dentes e narizes foram encontrados nas múmias Egípcias. Chineses e Indianos usaram ceras, colas e reconstruíram tecidos lesados ou partes do corpo com defeitos. Biomateriais na forma de implantes e dispositivos médicos são amplamente usados para substituição e restauração da função de tecidos traumatizados. Nos últimos 30 anos, consideráveis progressos têm ocorrido na compreensão da interação entre o tecido e o material (RAMAKRISHNA et al., 2001).

Materiais biocompatíveis são chamados de biomateriais. Biocompatibilidade é um termo descritivo indicador de habilidade do material para realizar, com uma resposta apropriada do hospedeiro, uma aplicação específica. Esse termo simples implica em compatibilidade e harmonia do biomaterial com os sistemas vivos. WINTERMAMTEL e MAYER (1995) estenderam a definição e distinguiram entre a compatibilidade de superfície e estrutural do implante. Compatibilidade de superfície significa viabilidade biológica, química e física, próprias da superfície do implante para o tecido hospedeiro. Compatibilidade estrutural é a adaptação ótima ao comportamento mecânico do tecido hospedeiro. Ela se refere às propriedades mecânicas do material implantado, tais como módulo de elasticidade e resistência, desenho do implante e ótima transmissão de carga para a interface implante/tecido. Afirma-se ainda ser ótima a interação entre o biomaterial e o hospedeiro. Essa pode ser alcançada no encontro das compatibilidades de superfície e estrutural (RAMAKRISHNA et al., 2001).

Segundo RAMAKRISHNA et al. (2001) o sucesso de um biomaterial no corpo depende de fatores como, técnica cirúrgica, método de esterilização, condições de saúde e atividades do paciente. O desenvolvimento de biomateriais para aplicações médicas é tarefa desafiadora para a ciência dos materiais.



### 3.1 Polímeros

Segundo ORÉFICE (2004) polímero é qualquer material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, cuja estrutura molecular consiste da repetição de pequenas unidades. O termo polímero vem de poli = muitas e mero = partes como ilustra a **Figura 3.1**.

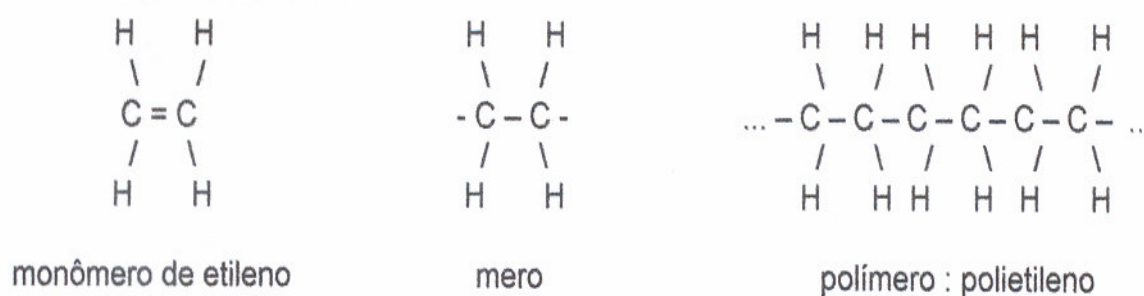


Figura 3.1: Constituição da estrutura molecular de um polímero.

Fonte: Adaptado ORÉFICE, 2004.

Os polímeros podem ser classificados como:

Termofixos, que são materiais que adquirem forma uma só vez e não podem ser remodelados, tampouco reutilizados ou reciclados. Ex: bakelite<sup>®</sup>, epóxi<sup>®</sup>, araldite<sup>®</sup>.

Termoplásticos, que são materiais capazes de serem amolecidos pelo aumento da temperatura e endurecidos com a diminuição da mesma por inúmeras vezes. Isso permite reutilização ou reciclagem; propriedade física e não química.

Apesar disso, há possibilidade de degradação do termoplástico, em função da quantidade de vezes que sofre o processo. Os termoplásticos são classificados em função da quantidade e qualidade exigida pela aplicação. São eles:

Termoplásticos de uso geral: são plásticos de uso geral com propriedades limitadas. EX: Polietileno de baixa densidade (PEBD), Polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC).

Termoplásticos de engenharia: são plásticos utilizados em aplicações que exigem propriedades superiores aos commodities tais como: alta rigidez, dureza, resistência ao impacto, temperatura e fadiga, estabilidade dimensional e outras. EX: Policarbonato (PC), Poliacetato (PA), Acrilonitrila butadieno estireno (ABS).

Termoplásticos de alto desempenho: são plásticos que apresentam alta performance, resistência à temperatura e à resistência química superior aos termoplásticos de engenharia. EX: Polissulfeto de fenileno (PPS), Poliéster-éter-cetona (PEEK), Polisulfona (PSU).

Um grande número de polímeros é utilizado em várias aplicações. Eles são avaliados em diversas composições, propriedades e formas (sólida, fibras, filmes e géis), e podem ser fabricados rapidamente em formas e estruturas complexas de acordo com a **Tabela 3.1** (RAMAKRISHNA et al., 2001).

Entretanto, os polímeros tendem a ser extremamente flexíveis e fracos em certas aplicações tais como em implantes nas cirurgias ortopédicas. Por vezes, ocorrem absorções de líquidos e inchamentos, o processo conduz a produtos indesejáveis em algumas aplicações.

Por outro lado, 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. Materiais poliméricos compósitos possibilitam escolha alternativa na superação de problemas dos materiais homogêneos mencionados acima (MANO et al., 2004).

Tabela 3.1: Fatores importantes na seleção de materiais para aplicação biomédica.

Fatores	Descrição		
1º nível de propriedades do material	Características químicas/biológicas Composição química	Características físicas Densidade	Características mecânicas/estruturais Módulo de elasticidade. Razão de Poisson's. Limite de escoamento. Resistência trativa e compressiva.
2º nível de propriedades do material	Adesão	Topologia da superfície (textura e rugosidade)	Dureza. Módulo de cisalhamento. Resistência de cisalhamento. Módulo e resistência Flexural.
Requerimento funcional específico	Biofuncionalidade (não trombogênico, adesão de células) Bioinerte (não tóxico, não carcinogênico). Bioativo Bioestável (resistente à corrosão, hidrólise, oxidação). Biodegradável	Forma (sólido, poroso, filme, fibra, pó) Geometria. Coeficiente de expansão termal. Condutividade elétrica Cor, estética Índice de refração. Opacidade ou transparência	Tensão ou rigidez, Resistência à fratura, Resistência à fadiga, Fluência resistência, Resistência ao desgaste e fricção Resistência à adesão Resistência ao impacto Resistência abrasiva
Processamento e fabricação	Reprodutibilidade, qualidade, esterilização, empacotamento e processabilidade secundária.		
Características do hospedeiro	Tecido, organismo, espécie, idade, sexo, raça, condições de saúde, atividade, resposta sistêmica a procedimentos médicos/cirúrgicos, período de aplicação/uso.		
Custo			

Fonte: Adaptado de RAMAKRISHNA et al., 2001.

### 3.2 Compósito

De acordo com RAMAKRISHNA et al. (2001) materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados por dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. Uma definição tradicional de material compósito é a de um material com pelo menos duas fases: uma fase contínua e uma fase dispersa. A fase contínua é responsável pelo preenchimento do volume e da transferência de cargas para a fase dispersa. A fase dispersa é usualmente responsável por melhorar uma ou mais propriedades dos compósitos. O objetivo do compósito é a combinação de diferentes materiais que produzirão um único dispositivo com propriedades superiores tais como, rigidez, resistência, transporte elétrico ou térmico e densidade (RAMAKRISHNA et al., 2001). Materiais matrizes para compósito podem ser de metal, de cerâmica, de polímero ou biológico, **Figura 3.2**.

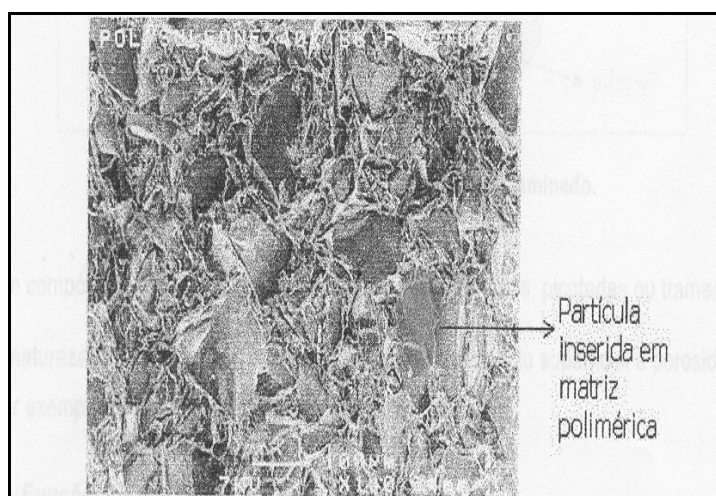
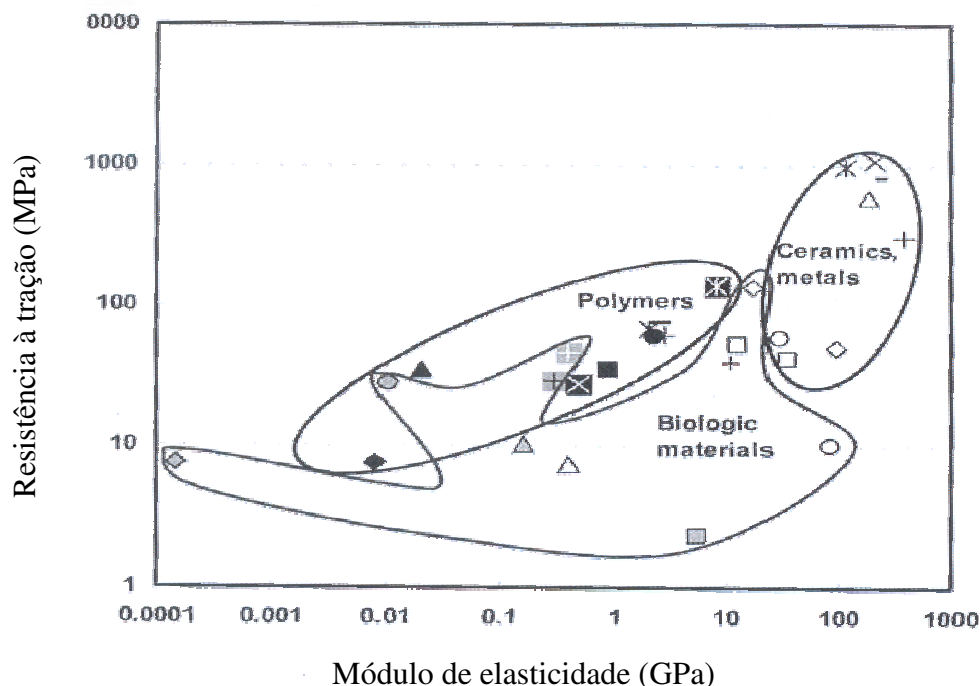


Figura 3.2: Exemplo de um compósito: partícula inserida em matriz polimérica.

Fonte: Adaptado de ORÉFICE, 2004.

A **Figura 3.3** mostra a relação entre rigidez e resistência em diversos materiais de interesse à aplicação biomédica. Nela pode ser observada a rigidez e a resistência de metais e cerâmicas em relação ao tecido biológico duro.



◇ Osso cortical L	□ Lente intraocular	□ Polietileno (PE)
□ Osso cortical T	△ Aço inoxidável	▲ Poliuretano (PU)
△ Osso esponjoso	X Ligas Co-Cb	■ Politetrafluorcetileno
○ Enamel	λ Ligas de Titânio	X Poliacetal
+ Dentina	○ Amágame	• Polimetilmetacrilato
○ Cartilagem articular	+ Alumina	+ Polietileno terafilato
△ Fibrocartilagem	- Zircônia	■ Poliétereetercetona
+ Ligamento	□ Biovidro	- Polissulfona
□ Tendão	◇ Hidroxiapatita	◇ Borracha de silicone
◇ Pele		

Figura 3.3: Relação entre rigidez e resistência para diversos materiais.

Fonte: RAMAKRISHNA, MAYER, WINTERMANTEL e KAM, 2001.

Polímeros na maioria das vezes são mais complacentes (menor módulo de elasticidade a tração) que tecidos duros e podem ter resistência da mesma ordem de magnitude. Tecidos biológicos mostram maior espectro de propriedades mecânicas que outros materiais. A **Figura 3.3** ilustra o grande interesse no uso de complexos poliméricos e outros materiais para se obter compósitos com combinações de propriedades mecânicas e biológicas similares àquelas dos tecidos biológicos duros. O desenvolvimento de materiais com finalidade de aplicação de substituição deve ser baseado na compreensão da estrutura a ser substituída. A demanda das propriedades do material depende

sobremaneira do lugar de aplicação e da função a ser restaurada de modo ideal. Materiais de substituição devem imitar o tecido vivo, do ponto de vista funcional, mecânico, químico e biológico (RAMAKRISHNA et al., 2001).

O osso é um compósito com densidade que varia entre denso e rígido (osso cortical) até uma estrutura macia e esponjosa (osso trabecular). Normalmente, a parte externa de ossos longos consistem de osso cortical e a densidade diminui frente ao núcleo, onde osso trabecular é encontrado. O osso trabecular é poroso e a porosidade é preenchida com medula óssea (MANO et al., 2004).

Estruturalmente a matriz óssea consiste de fibras de colágeno, tipo I, reforçadas por nano-cristais de hidroxiapatita, precipitados ao longo das fibras colágenas. A parte mineral é responsável pela rigidez, enquanto o colágeno é responsável pela flexibilidade. O osso desmineralizado torna-se muito flexível sendo facilmente encurvado, enquanto o osso sem colágeno é muito quebradiço (MANO et al., 2004).

A estrutura óssea é adaptada de modo contínuo à carga aplicada. Qualquer material de substituição deve ser compatível e não perturbar significativamente o ambiente do tecido vivo ao redor. Diante destas discussões apresentadas, torna-se evidente as dificuldades de se projetar e produzir materiais usados na substituição e na fixação do osso ou no preenchimento de defeitos ósseos, especialmente sob condições de sustentação de carga, como é o caso do polietileno nas artroplastias de joelho (MANO et al., 2004).

O desenvolvimento de biomateriais compósitos são relevantes devido à ausência de corrosão e de falência por fadiga como ocorre em ligas metálicas com liberação de íons metálicos, como níquel e cromo; à baixa resistência à fratura de materiais cerâmicos que não são possíveis de serem escolhidos nas aplicações de sustentação de carga. Algumas vezes, polímeros não reforçados podem não apresentar propriedades suficientes para a aplicação pretendida. Por exemplo, fibras reforçadas de UHMWPE têm maior resistência à fadiga e à fluência do que UHMWPE sem reforço. Ressalta-se que maior

resistência à fadiga e à fluência são propriedades desejáveis na substituição articular total do joelho, MANO (2004).

### **3.3 Polietileno Convencional e Polietileno Reticulado**

Uma molécula de polietileno de peso molecular ultra-elevado ou polietileno convencional consiste de numerosas unidades de repetição de monômeros- etileno. A estrutura principal da molécula é a ligação covalente C-C. No estado sólido, moléculas de UHMWPE são arranjadas nas regiões ordenadas e desordenadas, isto é, região cristalina e amorfa (WANG et al., 1998; RIMNAC et al., 2005).

Na região cristalina, as cadeias são orientadas com a cadeia central, ou seja, direção C-C orientada perpendicularmente em relação à conformação da cadeia da interface. A área dobrada da interface é significativamente maior que o comprimento da cadeia dobrada, a qual leva a forma lamelar característica para cada cristalito. Na região amorfa não existe conformação regular da cadeia molecular, mas cadeias adjacentes são interconectadas através de emaranhados mecânicos aleatórios e, ocasionalmente, ligações cruzadas (para UHMWPE não irradiado, não existem ligações cruzadas). Conexões entre regiões cristalina e amorfa são possíveis através de ligações moleculares. A porcentagem volumétrica de cristalitos é o volume de cristalinidade do material (WANG et al., 1998).

A nova geração de polietileno reticulado representa uma classe de UHMWPE alternativos emergentes, na qual o denominador comum é uma apreciação da importância do aumento da reticulação e diminuição da oxidação degradativa com a finalidade de reduzir o desgaste (AAOS, 2002).

De acordo com a AAOS (2002) existem diferentes processos de reticulação que incluem: 1) aquecimento acima ou abaixo da temperatura de fusão do UHMWPE; 2) fonte de radiação; 3) nível da dose e 4) ponto final da esterilização. Esses processos, entretanto, alteram a estrutura química do polímero afetando propriedades mecânicas estáticas e características de fadiga.

The International Standard Organization (ISO) define UHMWPE 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 UHMWPE 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).

UHMWPE é um polímero da família do polietileno manufaturado pela consolidação de resina sob elevada pressão à temperatura acima da transição de fusão aproximadamente 135°C, com porcentagem de cristalinidade de 58% e 75% dependendo da resina. Nessa forma, o material não é reticulado (RIMNAC et al., 2005).

O UHMWPE pode 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 UHMWPE durante o armazenamento. Isso resulta em baixo nível de reticulação e minimiza a quantidade de degradação oxidativa ocorrida anteriormente à implantação. No UHMWPE virgem, as lamelas orientam-se aleatoriamente na região amorfa do polímero (RIMNAC et al., 2005).

O UHMWPE altamente reticulado manufatura-se por meio de exposição do UHMWPE não reticulado a elevadas doses de radiação ionizante (> 40 kGy de radiação gama) que em seguida é submetido ao processamento térmico pós-irradiação. O processamento térmico é realizado no UHMWPE irradiado com o escopo reduzir radicais livres e, minimizar o potencial de oxidação pós-irradiação. A consequência da combinação da reticulação ao tratamento térmico é a interferência nas propriedades mecânicas e na microestrutura do UHMWPE. O recozimento é o processo térmico pós-irradiação que ocorre abaixo da transição de fusão e a refusão ocorre acima dessa. Vale ressaltar que o processo térmico pós-irradiação, independente da temperatura, ocorre em pressão ambiente. Comercialmente, a resina de polietileno reticulado varia em doses de 40 kGy até 100 kGy, e esses tratamentos podem ser acompanhados por aquecimento do material acima da sua temperatura de fusão (135°C) ou recozimento do polímero abaixo da sua temperatura de fusão (RIMNAC et al., 2005; GENCUR et al., 2003).





Irradiação em atmosfera inerte provoca desidrogenação considerável do polímero, devido à quebra da ligação C-H, à difusão do H e à formação de ligações químicas C=C e produz efeito de ligações cruzadas da cadeia polimérica, resultando em uma rede de carbono de alta densidade.

O UHMWPE possui cadeias extremamente longas e bastante emaranhadas, propriedade distintiva de outros polímeros. Dentre as vantagens oferecidas por este polímero, destacam-se propriedades de deslizamento excelentes, resistência ao impacto e à fadiga e compatibilidade satisfatórias (WANG et al., 1998).

### **3.4 Propriedades Mecânicas**

De acordo com WANG (1998), as propriedades mecânicas do UHMWPE determinam-se pelo:

- Balanço entre regiões cristalinas e amorfas, isto é, cristalinidade;
- Número de conexões entre regiões cristalinas, isto é, número de ligação molecular que é inversamente proporcional à espessura do cristalito;
- Número e natureza de conexões dentro das regiões amorfas, isto é, o grau de emaranhados mecânicos e reticulados.

WANG (1998) afirma serem o módulo de elasticidade a tração e o limite de escoamento, significativamente sensíveis a mudanças na cristalinidade e na orientação do cristalito. O módulo de elasticidade e a cristalinidade aumentam de modo linear. Destaca-se que o aumento do módulo de elasticidade sem o aumento proporcional do limite de resistência torna o desgaste superficial do UHMWPE, mais provável.

O desenvolvimento de modelos teóricos exatos para desgaste, fadiga e falência do UHMWPE é importante avanço para uma melhor compreensão dos micro-mecanismos de danos à superfície ocorridos em componentes ortopédicos de sustentação de cargas. A consequência é o incremento da durabilidade das próteses de joelho. O UHMWPE é

suportado normalmente por um fundo metálico e dados sugerem possibilidade de fluência, distorção plástica e desgaste elevado ou erosão do polietileno.

Segundo PRUITT (2005), as propriedades mecânicas - deformação, escoamento, resistência à fratura e à fadiga - exibem importante papel na determinação do sucesso à longo prazo dos componentes de UHMWPE utilizados nas próteses totais de joelho. A resistência clínica dos implantes ortopédicos de UHMWPE é associada à deformação em grande escala e a plasticidade. Destaca-se que várias deformações e lesões por desgaste, observadas nas superfícies dos componentes clínicos do UHMWPE, relacionam-se à deformação e ao escoamento do polímero.

Propriedades como deformação, limite de escoamento, fratura e fadiga do UHMWPE convencional e reticulado determinam o sucesso a longo prazo dos implantes ortopédicos. Avaliar a influência das propriedades mecânicas do material no desgaste é tarefa rotineira. A **Tabela 3.2** resume os valores das principais propriedades mecânicas do UHMWPE.

Tabela 3.2: Propriedades do UHMWPE não reticulado e reticulado.

Propriedade (20°C)	UHMWPE não reticulado	UHMWPE reticulado (30KGy)
Cristalinidade	45-50 (%)	51(%)
Tensão de escoamento	20-23 (MPa)	24 (MPa)
Tensão final na ruptura	42-44 (MPa)	47 (MPa)
Modulo de elasticidade	1,0-1,39 (GPa)	433 (MPa)
Alongamento até a ruptura	330(%)	

Fonte: PRUITT, 2005.

Melhorar a resistência à deformação plástica que beneficia o comportamento de desgaste ocorre às custas de outras propriedades mecânicas. Limite de resistência tensiva, ductilidade, módulo de elasticidade, tenacidade e resistência à propagação de trincas são degradadas a altas doses de reticulação (BERGNTROM et al., 2005).

As degradações nas propriedades de fratura indicam que o polietileno altamente reticulado não deveria ser utilizado em aplicações nas quais elevada tensão é esperada. Baixo grau de reticulação pode vir a ser mais apropriado ao ser projetado para o desgaste e a fadiga, na substituição total da articulação do joelho (RIES, 2005).

KURTZ et al. (2005) relataram o efeito combinado da reticulação por radiação e do processo térmico pós-irradiação nas propriedades mecânicas tratativas e compressivas do UHMWPE como uma função da taxa de deformação e da temperatura. Nesse estudo, chegou-se a conclusão que a cristalinidade (governada pelo processamento térmico) e a reticulação (governado pela dose de radiação) são fundamentais na mensuração das propriedades mecânicas uniaxiais para o UHMWPE convencional e o de alto nível de reticulação. Os resultados mostraram, ainda, uma diminuição na deformação tensiva verdadeira no que concerne à falha com o aumento no grau de reticulação.

Conquanto o polietileno altamente reticulado tenha demonstrado melhorar a resistência ao desgaste, existe uma preocupação a respeito da diminuição da ductilidade e diminuição do potencial de resistência à fratura. Destaca-se que o mecanismo preciso responsável pela diminuição do limite de resistência e da ductilidade em UHMWPE reticulado permanece obscuro.

### **3.4.1 Escoamento e Comportamento do UHMWPE**

Estudos anteriores em relação ao comportamento de fluxo de polímeros semicristalinos, capazes de deformações consideráveis, mostraram que a curva tensão-deformação possibilita a mais útil informação acerca do limite de escoamento, da taxa de deformação verdadeira e do desenvolvimento da textura. Logo, para caracterizar o UHMWPE capaz de grandes deformações, é mais apropriado utilizar a tensão e a deformação verdadeiras, **Figura 3.5** (WANG et al., 1998). KURTZ et al. (2005) encontraram o verdadeiro limite de escoamento ser de 23,0 MPa em tração e de 21,7 MPa em compressão.

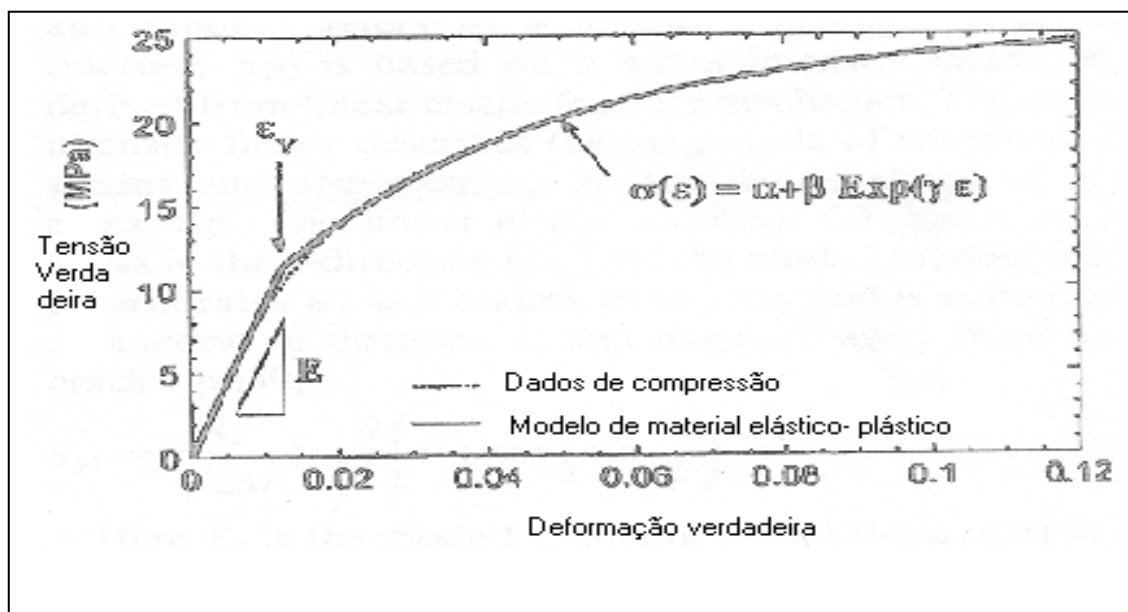


Figura 3.5: Curva tensão-deformação verdadeira típica para o UHMWPE

Há pouco tempo, KURTZ et al. (2005) examinaram o papel em conjunto do processamento térmico e da reticulação nas propriedades tensivas e compressivas do UHMWPE. Segundo esses autores os tratamentos térmicos afetariam a cristalinidade, o que influencia significativamente o limite de escoamento e nas propriedades de fratura do polímero. Sob tração uniaxial o grupo de polietileno altamente reticulado exibiria uma diminuição do limite de resistência e da deformação, do limite de tensão verdadeira e do limite de deformação verdadeira.

Salienta-se que a cristalinidade originada do processamento térmico leva ao incremento do limite de resistência e do módulo de elasticidade do material. O aumento da temperatura, por sua vez, resultaria em diminuição do módulo de elasticidade, do limite de escoamento, e do limite de tensão verdadeira.

Este estudo permite evidenciar que a dose de radiação e cristalinidade estabelece o limite de escoamento e as propriedades finais do UHMWPE. Um método para reduzir a grande deformação plástica na superfície durante o movimento parece ser a reticulação. Ela inibe a mobilidade e reorientação da cadeia e, então, o desgaste (WANG et al., 1998; PRUITT, 2005).

### 3.4.2 Comportamento de Fratura do UHMWPE

Resistência à fratura é uma propriedade mecânica que descreve a resistência intrínseca do material à fratura e capta, simultaneamente, a sensibilidade para falha e a carga excessiva. Como com qualquer material, a resistência à fratura é sensível a mudanças na sua microestrutura.

As alterações na cristalinidade, no peso molecular e no grau de reticulação afetam a resistência à fratura do polímero, ou seja, de modo geral qualquer mudança microestrutural que resulta em diminuição da plasticidade terá uma concomitante redução na resistência à fratura. Como descrito anteriormente, o grau de reticulação do UHMWPE resulta em diminuição do limite de resistência e da ductilidade. Logo, é esperado que a reticulação também diminua a resistência à fratura do UHMWPE (PRUITT, 2005).

Compreender o mecanismo de fratura do UHMWPE parece ser o caminho para se desvendar os mecanismos de delaminação e auxiliar na obtenção de informações na redução da osteólise induzida por desgaste (PASCUAD et al., 1997).

O mecanismo de falha comum ao UHMPWE é a nucleação e a coalescência de micro-vazios, nas quais a região de crescimento estável da trinca é seguida pela região de crescimento instável. A região de crescimento estável é considerada o defeito crítico que precede a fratura rápida. O defeito crítico é completamente circular ao ser embutido na superfície de fratura ou semicircular quando iniciado na superfície da amostra, **Figura 3.6** (GENCUR et al., 2003).

A região de crescimento estável da trinca apresenta dobras e ondulações com aspecto circunferencial oriundo de micro-vazios, o aspecto é menos pronunciado quanto maior for o grau de reticulação. A região de crescimento instável da trinca apresenta características semelhantes à de crescimento estável em escamas, porém a região

vizinha a essas escamas é mais bem definida em termos qualitativos quanto maior o grau de reticulação (GENCUR et al., 2003).

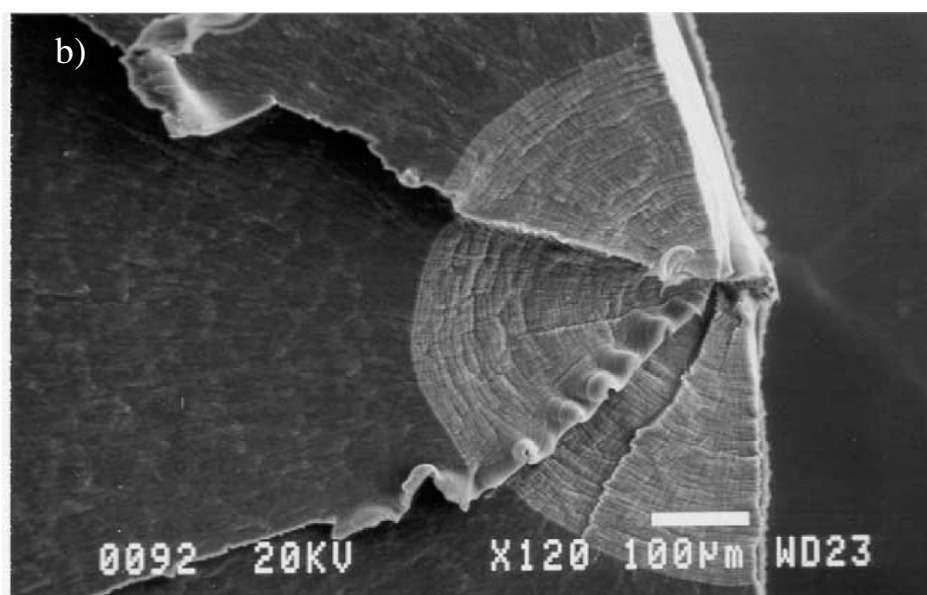
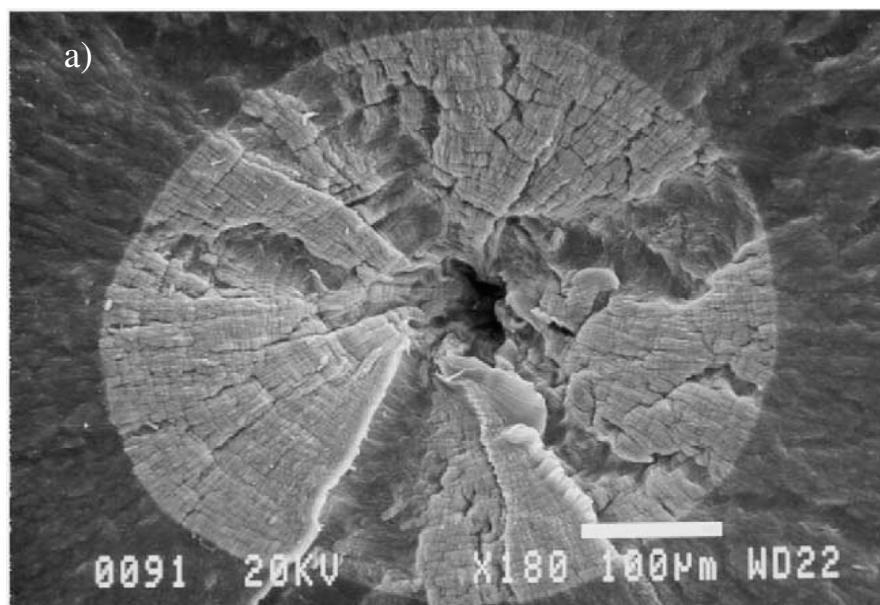


Figura 3.6: Exemplos de defeitos na superfície de fratura do UHMWPE com a) defeito circular totalmente embutido e b) defeito semi-circular na superfície.

Fonte: GENCUR, RIMNAC e KURTZ, 2003.

Na prótese de joelho, o principal mecanismo de geração de partículas é a delaminação do UHMWPE, sob forças severas de cisalhamento abaixo da superfície articular. A delaminação ocorre via processo de fratura por fadiga, na qual micro-trincas na superfície e sub-superfície são formadas em decorrência de uma mistura de forças compressivas e trativas abaixo da superfície (PASCAUD et al., 1997).

PASCAUD et al. (1997) afirmam que, como as trincas propagam paralelamente à superfície articular, pequenos flocos de UHMWPE são dilacerados pelo movimento de deslizamento cíclico e são liberados nos tecidos ao redor. As variações na resistência à propagação de trincas por fadiga têm sido correlacionadas com mudanças nas condições de carregamento e no tamanho da trinca, com o grau de cristalinidade, o peso molecular e a esterilização por radiação gama.

PASCAUD et al. (1997) afirmam que, embora haja evidências clínicas que sustentem o mecanismo de fratura por fadiga como causadoras de defeitos na superfície, a iniciação do processo de fratura nesse material resistente é provavelmente governada pela existência de trincas.

A presença do escorregamento cruzado na superfície da fratura dúctil é atribuída à habilidade do UHMWPE em se submeter a grandes deformações plásticas além de ser indicação da habilidade do material em dissipar energia (ORAL et al., 2006).

Segundo ORAL et al. (2006) as superfícies de fratura do UHMWPE podem apresentar estrias perpendiculares à direção de propagação da trinca, aspecto de fratura dúctil e grande quantidade de saliência em dobras. As dobras e as estrias na superfície são características associadas à alta ductilidade, enquanto as partículas fragmentadas podem ser indicativas da natureza frágil da fratura.

As dobras na superfície são provavelmente resultantes da superfície instável causada pela grande deformação plástica localizada. Elas aparecem em menor quantidade ou encontram-se ausentes a altas doses de irradiação além de estarem relacionadas à menor ductilidades do polímero, imposta pelo aumento da densidade de ligações cruzadas.



KATHLEEN et al. (2006) investigaram os efeitos combinados da reticulação e da elevada cristalinidade nas propriedades mecânicas e na microestrutura do UHMWPE. Segundo eles, a superfície de fratura dúctil desse polímero tornou-se substancialmente reduzida ao ser reticulado.

### **3.4.3 Desgaste do Polietileno**

Infelizmente a natureza cíclica da carga de contato na superfície articular pode causar vazios, delaminação e mudanças na cristalinidade do polímero, com formação de bilhões de sub-micro partículas de polietileno anualmente. Como resposta ao corpo estranho, pode ocorrer osteólise, reabsorção óssea e degradação do componente ao longo do implante causando seu afrouxamento. Atualmente a atenção de vários pesquisadores está direcionada para o desenvolvimento de métodos que aumentem o nível de reticulação no polietileno (AFFATATO et al., 2005).

Os fatores que influenciam o desgaste do polietileno são o peso e o nível de atividade do paciente, a massa molar e a homogeneidade do UHMWPE, a espessura, a conformação geométrica e o alinhamento ao componente condilar femoral e as irregularidades na superfície do componente condilar articulando com o polietileno (MILLER, 2005).

Em relação à análise dos debrís, relatos corroboram no sentido que o tamanho e a forma diferem entre os dois tipos de polietileno. Debrís produzidos pelo polietileno reticulado são menores em relação aos produzidos pelo UHMWPE convencional. Além disto, os debrís do UHMWPE convencional apresentam-se na forma de partículas fibrilares e aglomeradas (AFFATATO et al., 2005).

Segundo CHUN-HSIUNG et al. (2002), a redução do tamanho e do número das partículas de debrís é de fundamental importância para solucionar o problema da osteólise e a falha dos implantes nas próteses de joelho. O tamanho das partículas é importante para controlar a natureza da resposta celular *in vivo*, embora o mecanismo desta resposta ainda não seja totalmente compreendido. Partículas grandes (entre 10 e

100  $\mu\text{m}$  de diâmetro) são “engolfadas” por células gigantes enquanto partículas pequenas (menor que 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro) são fagocitadas por macrófagos. Estes podem provocar uma resposta histológica e fisiológica nas quais as células tornam-se aumentadas e liberam fatores potencialmente osteolíticos e inflamatórios.

INGHAM e FISHER demonstraram não ser a quantidade de desgaste o fator determinante da resposta biológica para os debrís, mas a quantidade de desgaste dentro de um tamanho crítico variando entre 0,2 e 0,8  $\mu\text{m}$ , necessário para ativar macrófagos.

SCOTT et al. (2004) sugeriram que partículas finas de desgastes poderiam induzir uma maior resposta de macrófagos frente a partículas maiores. Esse fenômeno é particularmente importante para novos materiais de sustentação como o UHMWPE reticulado.

A descrição clássica de estado de desgaste adesivo é que o estresse de cisalhamento interfacial deva exceder à resistência de cisalhamento da superfície mais macia até a transferência do material para a face contrária mais dura, ou liberada da superfície mais macia para tornarem-se partículas de desgaste livres. Se as superfícies são efetivamente lubrificadas com fluido articular, desgaste adesivo torna-se pouco provável. Questiona-se, pois, por que este tipo de desgaste acontece frequentemente em articulações artificiais. Acredita-se não ser a articulação artificial do tipo polietileno/metal lubrificada tão efetivamente quanto deveria (SHIBATA et al., 2005).

#### **3.4.4 Origem Molecular do Desgaste**

O fenômeno de orientação molecular foi relatado por Pooley e Tabor em 1972. Eles checaram que polímeros semicristalinos, como o polietileno de alta densidade (HDPE), teriam características friccionais que diferem de polímeros tendo cadeias moleculares ramificadas (WANG et al., 1998).

Enquanto o coeficiente de fricção entre um polímero linear e uma superfície dura polida é sensível para o caminho nos quais as duas superfícies movem, o comportamento

movimento-dependente é ausente para polímeros ramificados. Isso acontece porque polímeros lineares podem orientar-se na interface de deslizamento enquanto polímeros ramificados, devido ao impedimento do arranjo dos átomos nas moléculas, não podem (WANG et al., 1998).

Estudos recentes em UHMWPE lubrificado indicaram que o comportamento de desgaste desse polímero é muito sensível ao modo de movimento relativo. Movimento linear, se unidirecional ou recíproco, resulta em taxas muito baixas de desgaste enquanto movimento multidirecional resulta em taxas elevadas de desgaste no UHMWPE linear não reticulado (WANG et al., 1998).

Evidências diretas de orientação molecular na superfície gasta do UHMWPE foram identificadas por WANG et al. (1998), nas quais superfícies dos componentes tibiais avaliados em simuladores de joelho apresentaram extensa deformação plástica. Ao se atacar superfície com íons plasma, pode-se revelar orientação preferencial da lamela cristalina na direção do movimento principal, ou seja, flexão / extensão.

Os autores aplicaram o método de desgaste por ataque com íons plasma em ambas as amostras de esforço e de fratura-cisalhamento, observando o fenômeno de orientação cristalina similar àquele encontrado na superfície gasta do componente tibial, **Figura 3.7**.

Em outro estudo, TURELL e BELLARE (2004) analisaram a morfologia cristalina de componentes tibiais de UHMWPE recuperados utilizando espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS) e tendo observado vários graus de orientação molecular em diferentes lugares no componente tibial gasto.

Outra forma utilizada para evidenciar a orientação molecular foi o uso do MEV no exame de componentes de UHMWPE recuperados. Salienta-se que os materiais examinados apresentaram aparência característica de superfície alongada na forma de fibrilas ou fibrilações, associadas ao processo de desgaste adesivo ou abrasivo (WANG et al., 1998).



Figura 3.7: Fotomicrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura para o UHMWPE.

Fonte: WANG, ESSNER, POLINENI, STARK E DUMBLETON, 1998.

Estudos de JAST et al. (1994) demonstraram que arranhaduras por partículas de terceiro-corpo levaram à interrupção das “esferulitas” tornando a estrutura fibrilar uma cadeia-estendida. A estrutura é frágil e poderia ser facilmente quebrada para liberar partículas de desgaste e frouxa, para encontro subsequente com partículas de terceiro corpo. Esta orientação estrutural é forte ou dura na direção da orientação, mas mais fraca ou macia na direção transversa, a qual é perpendicular para a direção de orientação. Sob condições de movimento multidirecional este é o fenômeno que é predominantemente responsável pela liberação de partículas de desgaste de superfícies desgastadas (WANG et al., 1998). A **Figura 3.8** ilustra este fenômeno de orientação macia.

Com base no estudo supracitado WANG et al. (1998) propuseram ser a resistência para orientação macia a mais importante propriedade do material para resistência ao desgaste. Desde que orientação molecular esteja associada aos polímeros lineares em relação aos polímeros ramificados ou reticulados, um caminho no sentido de melhorar a resistência ao desgaste do UHMWPE é converterem-se as estruturas moleculares lineares em estruturas reticuladas.

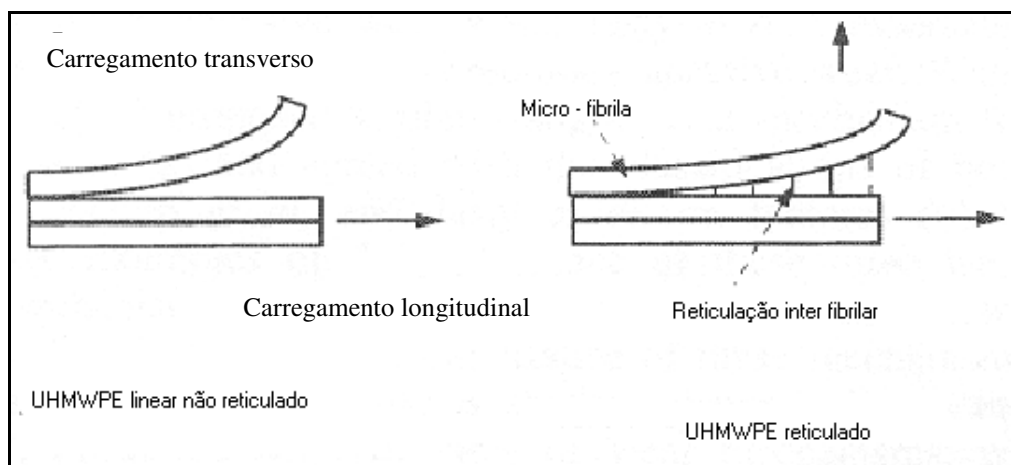


Figura 3.8: Modelo de desgaste para UHMWPE numa orientação-macia em movimento multidirecional.

Fonte: Adaptado de WANG, 1998.

### 3.4.5 Efeito do Movimento Cinemático no Mecanismo de Desgaste

Anatomicamente, o joelho é classificado como uma articulação diartrodial ou de livre movimentação, do tipo em gínglimo ou charneira. Vários estudos cinemáticos, não obstante, confirmaram serem os movimentos do joelho, uma série extremamente complexa de movimentos em torno de eixos variáveis e em três planos distintos, durante o curso de um ciclo de marcha normal. A flexão e a extensão não ocorrem em torno de um eixo transversal fixo de rotação, mas, ao contrário, em torno de um eixo constantemente mutável de rotação, ou seja, rotação policêntrica.

A flexão e a extensão do joelho são realizadas através de movimentos de rotação e de deslizamento entre os côndilos femorais e tibiais. Além da flexão e extensão que ocorrem no plano sagital, uma abdução e adução, concomitantes, no plano coronal, e rotações interna e externa, no plano transversal (CAMPBELL et al., 1996).

A estabilidade do joelho depende basicamente dos ligamentos, da cápsula articular e dos músculos ao redor da articulação. O joelho é projetado para fornecer estabilidade na sustentação do peso e mobilidade na locomoção; contudo, é especialmente instável lateral e medialmente (PRENTICE et al., 2001).

O movimento entre a tíbia e o fêmur inclui os movimentos fisiológicos de flexão, extensão e rotação, assim como os artrocinemáticos, inclusive rolamentos e deslizamentos. À medida que se estende sobre o fêmur, a tíbia desliza e rola anteriormente. Caso o fêmur se estenda sobre a tíbia, o deslizamento ocorre na direção anterior, enquanto o rolamento ocorre na direção posterior (PRENTICE et al., 2001).

A rotação axial da tíbia, em relação ao fêmur, é um elemento importante no que concerne ao movimento do joelho. Durante o mecanismo de “encaixe em parafuso”, realizado pelo joelho, a tíbia roda externamente à medida que o joelho se estende. Assim sendo, para sustentar o peso, a tíbia deve rodar externamente para atingir a extensão total.

Os meniscos medial e lateral trabalham para melhorar a estabilidade do joelho, aumentar a absorção de impacto e distribuir o peso sobre uma superfície maior. Ajudam a estabilizar o joelho, especialmente quando ele está flexionado à 90°. Transmitem metade da força de contato no compartimento medial e até uma porcentagem mais elevada de carga de contato no compartimento lateral (PRENTICE et al., 2001).

PRENTICE et al. (2001) propuseram um modelo biomecânico do membro inferior que quantifica duas forças primordiais na articulação do joelho, **Figura 3.9**. A força de cisalhamento acontece no sentido posterior e faz com que a tíbia realize translação anterior, caso não seja controlada pelas barreiras dos tecidos moles (principalmente o ligamento cruzado anterior). A segunda força é a de compressão conduzida ao longo do eixo longitudinal da tíbia. Os exercícios de sustentação de peso aumentam a compressão articular, que estimula a estabilidade das articulações.

O movimento da articulação do joelho é bem mais linear que a do quadril. Certos estudos indicam que o desgaste da prótese pode ser muito superior nos joelhos que nos quadris. Isto se deve ao fato do joelho ser uma articulação biomecanicamente complexa, sujeita a uma variedade de forças geradoras de tensões (WANG et al., 1998).

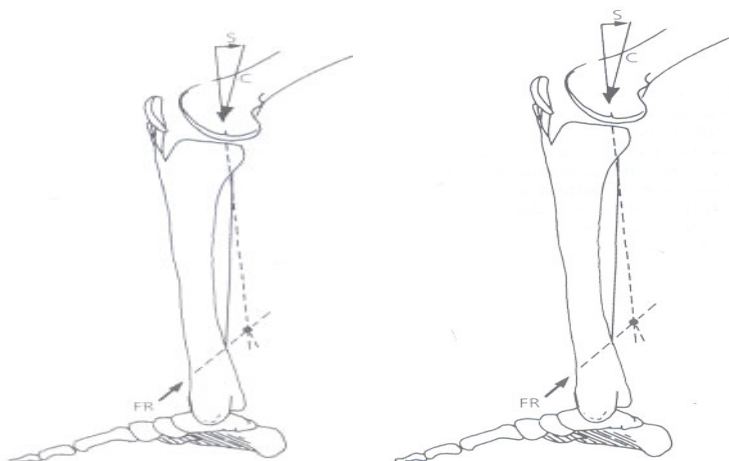


Figura 3.9: Forças atuando na articulação do joelho.

Fonte: PRENTICE, 2001.

O modelo dos componentes faz com que as partículas de polietileno e de cimento fiquem retidas entre as superfícies articulares do joelho com maior frequência que no quadril, tais partículas causam erosão da superfície por meio de um processo de desgaste de três corpos. Nos desenhos de próteses com baixa conformidade, as áreas de contato superficial estão sujeitas a forças maiores por unidade de área; o que aumenta a velocidade do desgaste (WANG et al., 1998).

Embora o movimento cisalhante seja ainda uma possibilidade causada pelo movimento combinado de flexão/extensão e de rotação interna/externa, o ângulo máximo para o qual este estresse de cisalhamento atravessa é muito menor que o ângulo máximo de  $90^\circ$  encontrado para a articulação do quadril. No caso de substituição articular funcional do joelho esse ângulo é provavelmente menor do que  $10^\circ$ . Isto resulta numa força de cisalhamento transversal máximo do componente, 20% menor que a força de cisalhamento longitudinal máximo. Assim, a orientação macia não deveria ser tão severa para a articulação do joelho o quanto é para a do quadril, embora ela ainda seja um significativo mecanismo de desgaste do joelho (WANG et al., 1998).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO UHMWPE

#### 3.5.1 Difração de Raios-X

Difração de Raios-X (XRD – X-Ray Diffraction) é uma técnica de análise de recobrimento e de volume que relaciona propriedade à estrutura e ao processamento propiciando informações a cerca da cristalografia de materiais (MANSUR, 2001).

Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com espaçamentos conhecidos  $d_{hkl}$  entre os planos de átomos (hkl). Isso torna possível a ocorrência de difração em planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1 nm.

A caracterização da estrutura cristalina de um material estabelece-se por meio da difração de raios-X. A **Figura 3.10** ilustra as interferências ocorridas pelo fenômeno de difração sofrido por um feixe paralelo propagante (MANSUR, 2005).

MANSUR (2005) afirma que os raios são colimados e direcionados para o material em análise. Ao interagir com o material, observar-se-á difração na ocorrência da interferência construtiva entre os raios difratados.



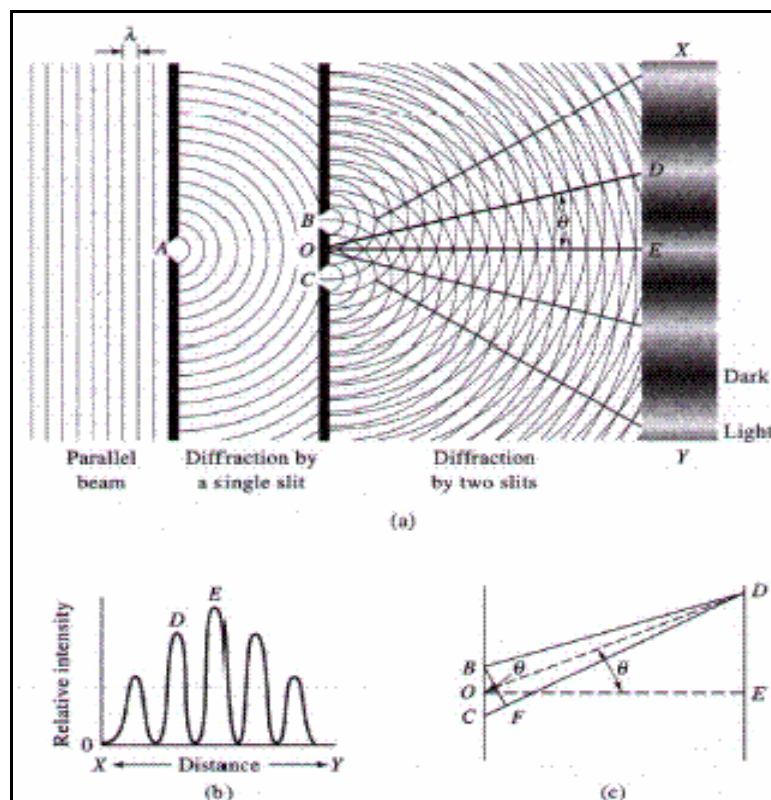


Figura 3.10: Ilustração do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante, com detecção das interferências e mudanças de direção.

Fonte: MANSUR, 2005.

Esta condição será satisfeita quando a diferença do comprimento dos caminhos entre raios-X adjacentes for igual a um número inteiro ( $n$ ) de comprimento de onda ( $\lambda$ ). A relação que demonstra esta condição é descrita pela **Equação 3.1** a seguir:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}.\theta$$

Eq. 3.1: equação de Bragg

Onde  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$  e  $d$  = espaçamento da estrutura e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento conforme definido na **Figura 3.11** (detalhe).

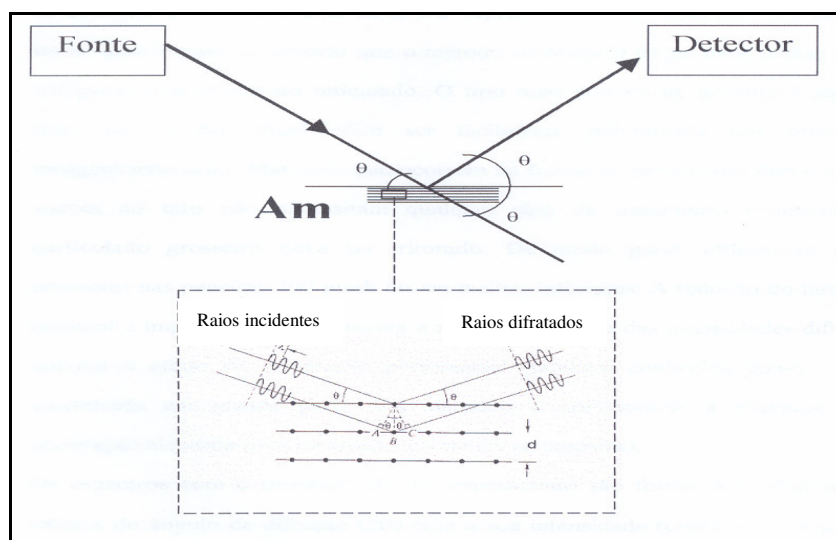


Figura 3.11: Esquema de difração de raios-X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).

Fonte: MANSUR, 2005.

Informações obtidas a partir do espectro resultante são comparadas a dados conhecidos para materiais cristalinos disponíveis em banco de dados. A difração de raios-X, associada aos programas de computadores, proporciona informações sobre a cristalografia da amostra. A distância entre átomos é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda do raio-X. O comprimento de onda do raio-X é de 1 a  $3\text{Å}$  (MANSUR, 2001). O método de difração por raios-X foi utilizado por WANG et al. (1998) com o intuito de verificar-se a orientação morfológica do UHMWPE.

A DRX é uma técnica usada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, uma vez que cada sólido cristalino possui padrão único de difração de raios-X que pode ser usado como uma “impressão digital” para a sua identificação. Permite, também, a medida de propriedades estruturais destas fases, tais como: estado de deformação, tamanho de grão, composição da fase, orientação preferencial e estrutura de defeitos, e é utilizada no intuito de determinar a espessura de filmes finos e as multicamadas e os arranjos atômicos em materiais amorfos e em interfaces (MANSUR, 2005).

MANSUR (2005) sustenta que o espectro de DRX permite análise quantitativa do material, porquanto a intensidade do pico do componente é proporcional à quantidade

na amostra. Considera-se benefício a possibilidade de identificação da quantidade das espécies químicas presentes e não apenas dos elementos químicos, o que não se dá através da análise química via úmida. Além disto, o espalhamento de fundo do espectro (background) fornece informação à conta da quantidade de fase não cristalina presente.

WANG (1998) e RIMANAC (2005), salientam que a estrutura principal da molécula de UHMWPE é a ligação covalente C-C. Em estado sólido as moléculas arranjam-se em regiões cristalinas e amorfas, logo, a DRX é uma ferramenta útil no sentido de caracterizar o material em estudo.

Materiais sólidos semicristalinos, como o UHMWPE, que apresentam estrutura caracterizada por quase completa ausência de periodicidade, certa ordem a pequenas distâncias e uma preferência estatística na direção de uma distância particular. Os espectros tendem a possuir um ou dois picos alargados (MANSUR, 2005).

### **3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Microanálise acoplada**

Anteriormente, a morfologia cristalina dos polímeros era caracterizada utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) em combinação com ataque em solução permanganato em meio ácido com o intuito de revelar finos detalhes da estrutura lamelar. Apesar dessa forma de microscopia permitir avaliação qualitativa da microestrutura da morfologia lamelar, ela é limitada na habilidade de fornecer informações quantitativas pertinentes a estruturas supracitadas (TURELL e BELLARE, 2004).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este não seja transparente aos elétrons (PISCITELLI, 2004).

Os microscópios eletrônicos de varredura proporcionam imagens com alta resolução (até 0,5 nm) e profundidade de campo, possibilidade de aumento dezenas de milhares de vezes e além de serem utilizados em pesquisas das áreas biomédicas e de materiais (PISCITELLI, 2004). A técnica requer ambiente de vácuo para que os elétrons se

desloquem na câmara. Necessita-se que as amostras sejam desidratadas e fixadas de modo a suportar ambientes de vácuo; não condutoras devem ser recobertas de ouro ou carbono, o que as torna condutoras (MANSUR, 2001).

Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de micro-análise acoplado, o que permite à obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrômetros. Informações qualitativas e quantitativas a cerca dos elementos presentes são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra. Essa análise é denominada espectroscopia de energia elétrons (EDS), (MANSUR, 2001).

TURELL e BELLARE (2004) utilizaram a microscopia eletrônica de varredura como ferramenta complementar com o escopo permitir informações qualitativas referentes à morfologia cristalina e o teste tensivo uniaxial (UT) para avaliar o efeito das condições de cristalização nas propriedades mecânicas do UHMWPE. MEV também tem sido utilizado por vários pesquisadores na análise de fraturas de superfície com o fim de estimar o tamanho crítico da falha e identificar características de comportamento de fraturas frágeis ou dúcteis (GENCUR, 2003; PRUITT, 2005 e RIEKER, 2003).

De acordo com SPIEGELBERG et al (1999), informações acerca da estrutura da cadeia do UHMWPE antes e depois da consolidação podem ser obtidas por meio da microscopia eletrônica. A estrutura semicristalina do UHMWPE permite possibilidades para modificação tanto da região amorfa quanto da cristalina com o escopo de influenciar as propriedades macroscópicas do UHMWPE.

A **Figura 3.12** ilustra a fotomicrografia por MEV do pó pré-consolidado do UHMWPE. O mesmo autor afirma que mudanças na estrutura cristalina com consolidação e tratamento radiotivo do UHMWPE ocorrem, e que as lamelas são formadas com aspecto de tiras visualizadas à microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A **Figura 3.13** apresenta uma lamela primária grande interceptada por lamelas menores, visualizadas por microscopia eletrônica de transmissão (SPIEGELBERG et al., 1999).

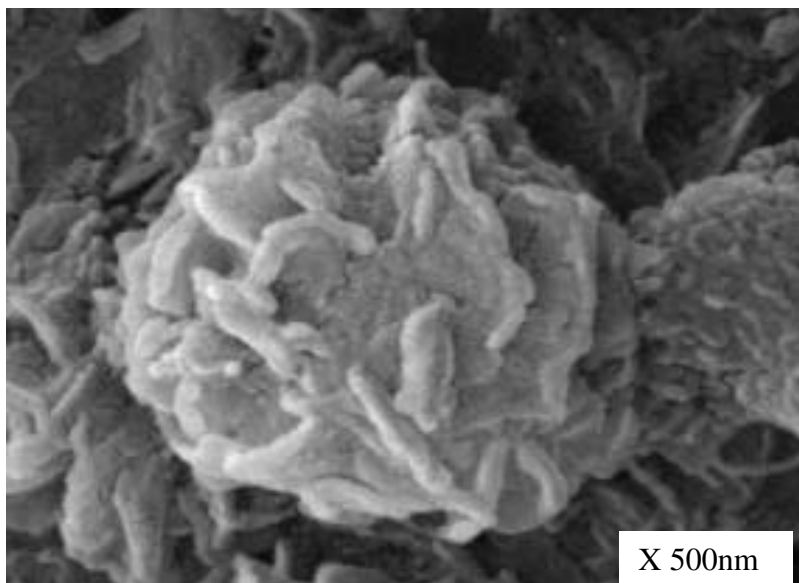


Figura 3.12: Fotomicrografia por MEV do UHMWPE em pó, antes da consolidação.

Fonte: Spiegelberg et al., 1999.

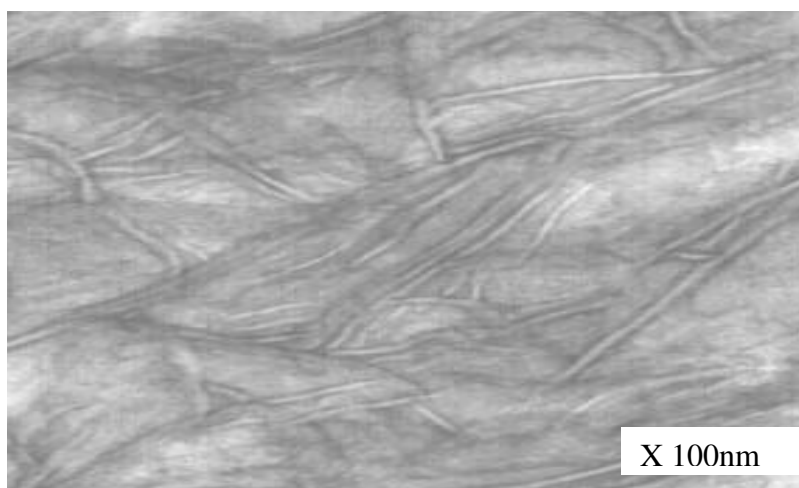


Figura 3.13: Fotomicrografia por TEM do UHMWPE consolidado, mostrando a lamela.

Fonte: Spiegelberg et al., 1999.

Valenza et al. (2004) realizaram MEV de filme do UHMWPE com espessura de 5mm, preparada por compressão e submetida a tratamento térmico e de superfícies irradiadas ionicamente e identificaram a presença de superfícies homogêneas do UHMWPE puro,

mostrada na **Figura 3.14**, e uma estrutura lamelar tipo “grafite” produzida por processo à altas doses de irradiação, **Figura 3.15**.

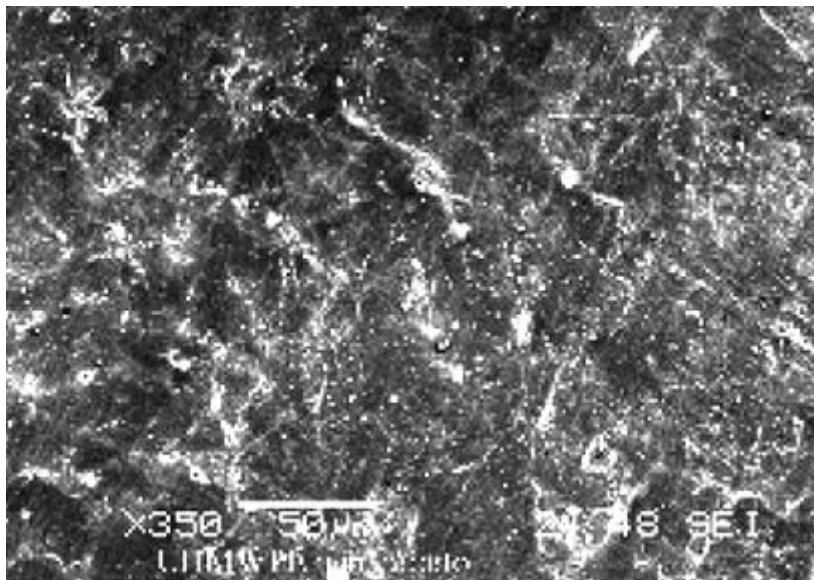


Figura 3.14: Fotomicrografia por MEV do UHMWPE puro.

Fonte: Valenza et al., 2004.

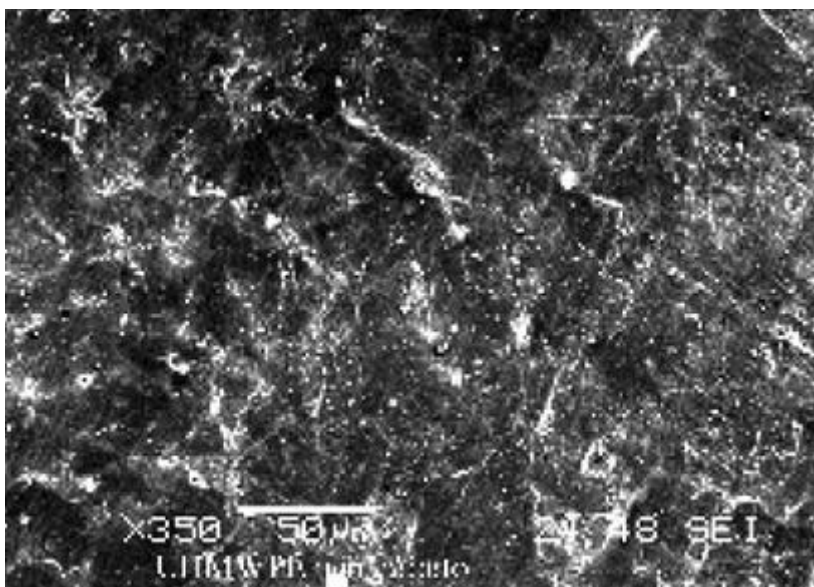


Figura 3.15: Fotomicrografia por MEV do UHMWPE irradiado.

Fonte: Valenza et al., 2004.

De modo geral, a irradiação do UHMWPE com radiação ionizante induz a alterações físico-químicas que provocam fortes alterações na cadeia polimérica.

O polímero irradiado apresenta uma camada superficial rica em estruturas com ligações cruzadas tipo “grafite”, com propriedades tribológicas especiais.

BAKER et al. (2000) afirmaram que uma maior lamela cristalina correlaciona-se com o aumento da cristalinidade, da densidade, do módulo e do limite de escoamento do polímero.

TADDEI et al. (2002) afirmaram que, embora a fase cristalina dentro do UHMWPE seja orientada aleatoriamente dentro da fase amorfa, o tamanho, a forma e a orientação das lamelas são sensíveis ao carregamento mecânico.

### 3.5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho é aplicada para análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos (MANSUR, 2005). Aspectos qualitativos da espectroscopia por infravermelho são atributos significativos dessa técnica analítica que, publicada em termos da absorção fundamental de frequência, conhecido também como grupos de frequências, necessários à identificação da relação estrutura-espectro das vibrações moleculares associadas (COATES, 2000).

A região do infravermelho no espectro eletromagnético engloba radiações com números de onda de  $12800 \text{ cm}^{-1}$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ , ou com comprimento de onda de  $0,78 \mu\text{m}$  a  $1000 \mu\text{m}$ . Sob o ponto de vista de aplicação e instrumentação o espectro de infravermelho é convenientemente dividido em radiação do infravermelho próximo, médio ou distante. Os limites aproximados dessas faixas estão mostrados na **Tabela 3.3** (MANSUR, 2005).

O resultado da interação da radiação à matéria depende diretamente da energia incidente associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética, **Equação 3.2**.

$$E = h \cdot \nu$$

Eq. 3.2: relação da energia incidente ao comprimento de onda da radiação eletromagnética.

Onde E representa a energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação. O comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a frequência relacionam-se por meio da velocidade de propagação da luz no meio (C), conforme mostra a **Equação 3.3**:

$$C = \lambda \cdot \nu$$

Eq. 3.3: Velocidade de propagação da luz no meio.

Tabela 3.3: Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência (Hz)
próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
médio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
distante	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
mais utilizado	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Fonte: MANSUR, 2005.

COATES (2000) afirma que a energia translacional relata o arranjo da molécula no espaço como uma função do movimento termal normal da substância. A energia rotacional é observada como um movimento de torção da molécula, o qual é resultado da absorção de energia dentro da região de microondas. O componente de energia vibracional é o termo de maior energia e corresponde à absorção de energia pela molécula quando o componente do átomo vibra através do centro de suas ligações químicas.



MANSUR (2005) considera que, já que a faixa mais usual de utilização corresponde à região do infravermelho médio, o estudo das transições vibracionais é o mais importante. De acordo com o autor, a absorção da radiação no infravermelho limita-se a espécies moleculares com pequenas diferenças de energia entre vários estados vibracionais e rotacionais.

As vibrações podem ser divididas em duas categorias de estiramento e de dobramento. Vibração de estiramento envolve mudança contínua na distância inter-atômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Vibrações de dobramento caracterizam-se pela mudança no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: “scissoring”, “rocking”, “wagging” e “twisting”, **Figura 3.16** (MANSUR, 2005).

Em caso de um material avaliado utilizando-se radiação infravermelha obter-se-á espectro que relaciona o comprimento de onda à absorbância, indicando a ocorrência ou não de absorção pelo material da energia associada àquele comprimento de onda. Como os grupos funcionais absorvem em diferentes comprimentos de ondas, é possível identificar os grupos químicos presentes na amostra de UHMWPE (MANSUR, 2005).

Uma vez definida a base para a vibração simples da ligação atômica, faz-se mister observar a molécula como um todo. Ressalta-se haver um número infinito de vibrações, COATES (2000) afirma, pois, que o número de modo normal de vibração para uma dada molécula pode ser determinado das **Equações 3.4 e 3.5**.

$$\text{Número de modo normal} = 3N - 6 \text{ (não linear)}$$

Eq. 3.4: Cálculo do número de modo normal não linear de vibração molecular.

$$\text{Número de modo normal} = 3N - 5 \text{ (linear)}$$

Eq. 3.5: Cálculo do número de modo normal linear de vibração molecular.

N é o número de componentes atômicos na molécula.

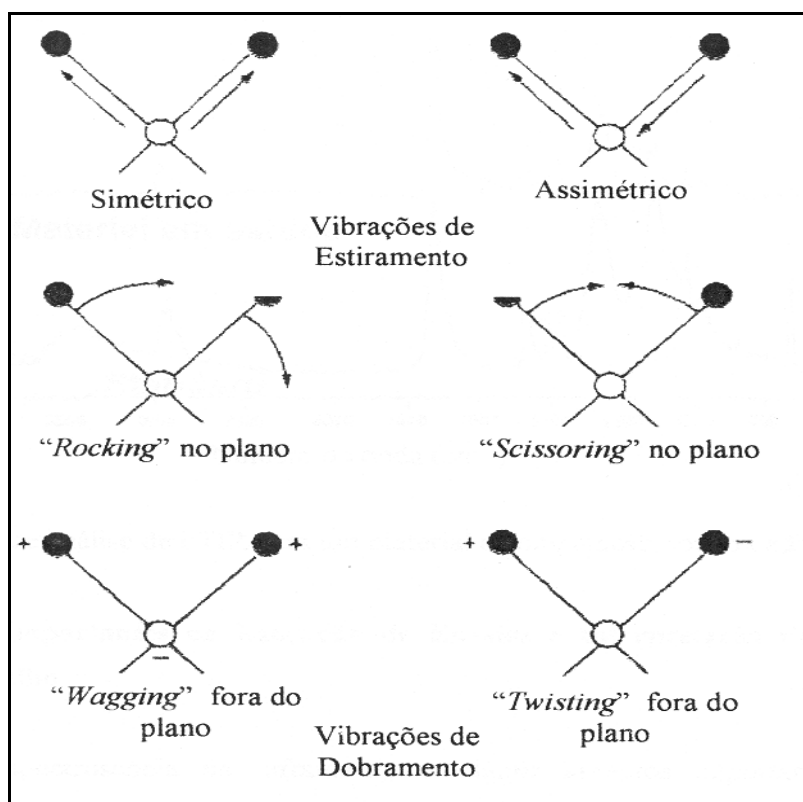


Figura 3.16: Tipos de vibrações moleculares. O símbolo + indica um movimento se aproximando do leitor e o – um movimento se afastando do leitor.

Fonte: MANSUR, 20005.

Segundo COATES (2000,) na prática, a maioria das moléculas possui estrutura não linear, exceto em um grupo funcional específico que gere um arranjo predominantemente linear. Ao se interpretar o espectro ver-se-á grupos C-H como grupos funcionais. Esses originam frequências de grupos comuns, e ligações C-C, como a parte principal produzindo a vibração do esqueleto.

Como regra, a frequência dos grupos auxilia a caracterização do composto e a combinação de bandas, associadas às frequências de grupos e às frequências da estrutura principal (C-C) empregadas na identificação de um composto específico. Uma dada banda de absorção aponta o aumento do grupo funcional proporcionalmente ao número de vezes em que esse grupo funcional ocorre dentro da molécula (COATES, 2000).

A espectroscopia por reflexão difusa permite analisar as amostras como recebidas ou na forma de dispersões em matrizes que não as absorvem, tais como haletos de álcalis (como o KBr), para análises qualitativas (MANSUR, 2005). De acordo com MANSUR (2005), a espectroscopia de refletância difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) oferece vantagens:

- Análise de amostras sem preparação ou com mínima preparação prévia;
- Elevada sensibilidade;
- Habilidade de analisar a maioria dos materiais que não refletem, incluindo materiais de elevada opacidade ou materiais fracamente absorventes;
- Habilidade de analisar superfícies irregulares ou recobrimentos, tais como os recobrimentos poliméricos;
- Respeitável aplicabilidade para amostras muito grandes.

Quando a radiação na região do infravermelho é direcionada à superfície de uma amostra sólida, como o UHMWPE, pode ocorrer a refletância especular (radiação que reflete diretamente da superfície da amostra) e a refletância difusa (radiação que penetra dentro da amostra e depois emerge).

A amostra é normalmente granulada ou misturada a um material, KBr, que atua a maneira de uma matriz não absorvente. Por intermédio da diluição da amostra em uma matriz não absorvente, incrementa-se a proporção do feixe de infravermelho refletido de forma difusa pela amostra. Tipicamente, dilui-se 10% de amostra orgânica (MANSUR, 2005).

Dentro de um conjunto de vibrações de C-H - observadas nos espectros de hidrocarbonetos e virtualmente em todos os compostos orgânicos - a vibração de estiramento C-H em espécies alifáticas saturadas ocorre entre  $3000\text{cm}^{-1}$  e  $2800\text{cm}^{-1}$  (COATES, 2000).

Diferentes faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho aparecem na **Figura 3.17** e **Figura 3.18**. O índice de oxidação foi definido como a

razão de áreas sob vibrações carbonila (variando de 1650 para 1850  $\text{cm}^{-1}$ ). Nas áreas sob a absorvância do estiramento do metileno em torno de 1370  $\text{cm}^{-1}$ . O índice de cristalinidade é obtido da **Equação 3.6**, proposta por BRACCO et al., 2006).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{337}{\frac{A_{1305} + 3,37}{A_{1897}}}$$

Eq. 3.6: Cálculo do índice de cristalinidade proposto por Bracco.

$A_{1305}$  é o pico de absorvância (obtido utilizando-se a linha base de 1370 para 1290  $\text{cm}^{-1}$ ) na região amorfa e  $A_{1897}$  o pico de absorvância (obtido utilizando-se a linha base variando de 1910 para 1870  $\text{cm}^{-1}$ ) na região cristalina, respectivamente.

Tretinnikov et.al (1998) afirmaram que ao se comparar a cristalinidade de amostras distintas, deve-se calcular o grau de cristalinidade ( $\alpha$ ) servindo-se de uma relação empírica obtida de Zerb et al (1989) como mostra a **Equação 3.7**:

$$\alpha = \left( 1 - \frac{I_a - I_b / 1,233}{I_a + I_b} \right) \cdot 100$$

Eq. 3.7: Cálculo do índice de cristalinidade proposto por Zerb.

Onde  $I_a$  e  $I_b$  são as intensidades das bandas a 1473  $\text{cm}^{-1}$  e 1463  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

O estado físico e molecular da amostra, o ambiente químico e físico no quais as moléculas existem carregam um efeito significativo no espectro do infravermelho (COATES, 2000). O UHMWPE contém produtos de degradação, tais como as cetonas, grupos ácidos e ésteres, identificados pela espectroscopia de absorção de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A oxidação torna o material quebradiço e com diminuição de suas propriedades mecânicas. Conseqüentemente, pesquisadores na área ortopédica focalizam na caracterização físico-química da degradação valendo-se de medidas de densidade, de calorimetria e de FTIR (MEDEL et al., 2005).

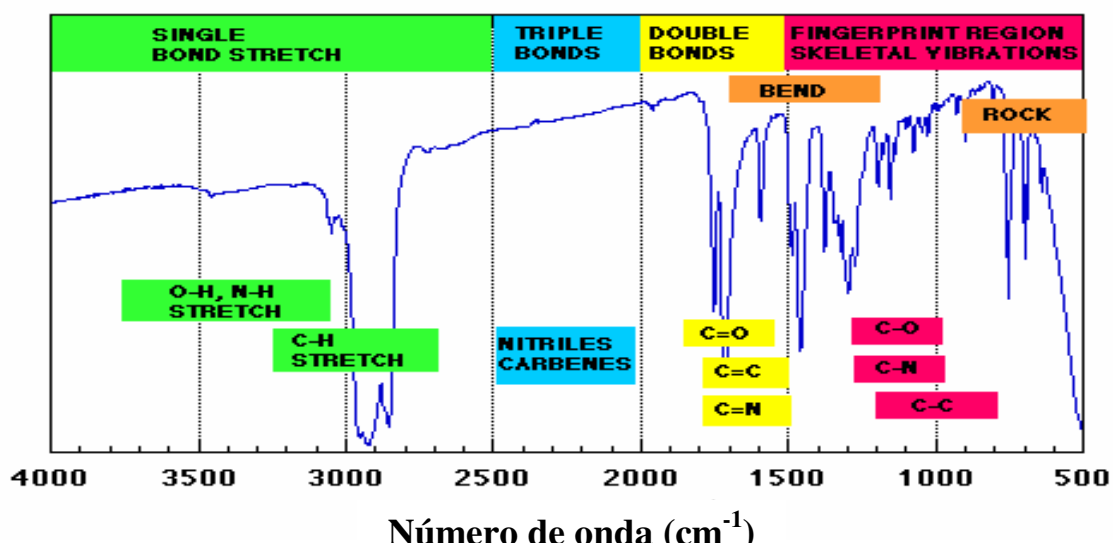


Figura 3.17: Espectro representativo de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Fonte: MANSUR, 2005.

SHIBATA e TOMITA (2005) obtiveram o índice de oxidação e de cristalinidade do UHMWPE, por medida da espectroscopia de absorção do infravermelho servindo-se da espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR).

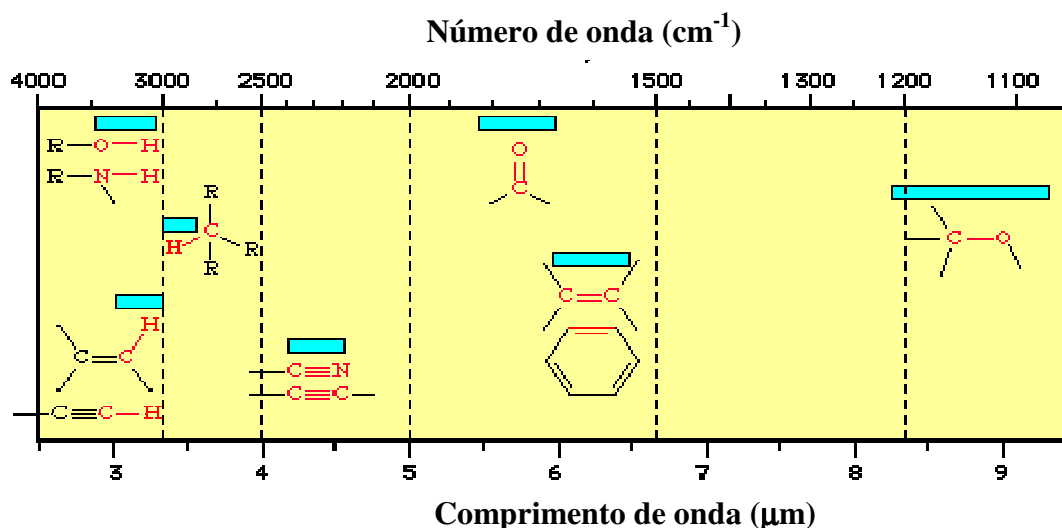


Figura 3.18: Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Fonte: MANSUR, 2005.

Verificam-se estudos com o intuito de examinar o aparecimento de grupos radiolíticos encontrado no UHMWPE esterilizado e reticulado. O grupo mais frequentemente examinado é o grupo carbonila, associado à oxidação. A relação entre a reticulação e os produtos trans-vinilideno é conhecida há vários anos (SPIEGELBERG et al., 1999). O autor afirma ainda que, pesquisadores encontraram uma relação linear entre o pico a  $1897\text{cm}^{-1}$  e a cristalinidade, determinada por análises de Raios-X. Entretanto, os resultados são sensíveis à estrutura química do polietileno examinado, em particular a presença de cadeias ramificadas.

As **Figuras 3.19 e 3.20** ilustram gráficos de FTIR do UHMWPE irradiado destacando-se picos de maior importância segundo (SPIEGELBERG et al., 1999).

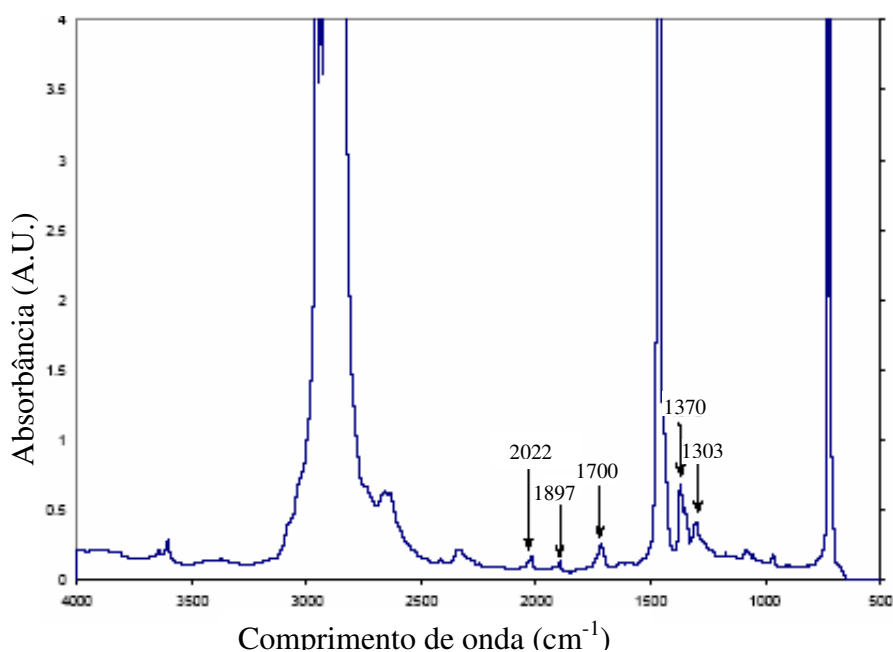


Figura 3.19: Gráfico do FTIR irradiado a 15 Mrds e esterilizado por radiação gama à ar, com a indicação dos picos.

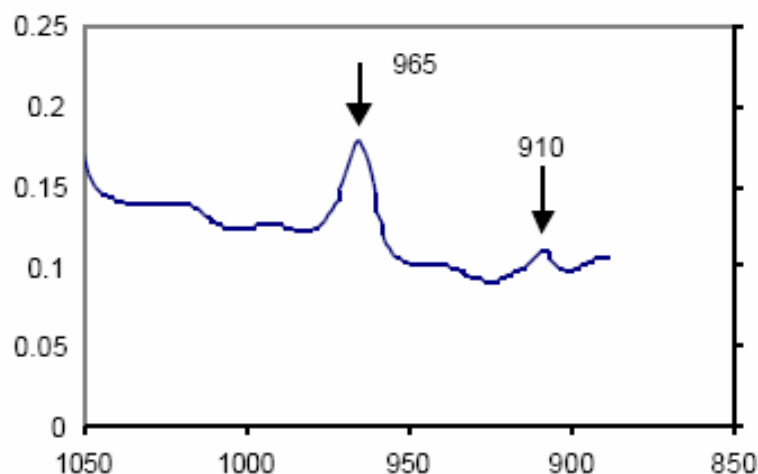


Figura 3.20: Picos de interesse na região do espectro mostrado na figura anterior.

Fonte: SPIEGELBERG et al, 1999.

### 3.6 Artroplastia Total de Joelho

Segundo KELLETT et al. (2004) existem mais de 30 modelos de próteses de joelho e a cada ano muitos modelos são adaptados pelo mercado. Há, pois, a necessidade de se avaliar precocemente os joelhos substituídos artificialmente. Isto é particularmente importante em virtude do aumento do número de próteses sendo realizadas em pacientes jovens e com alto nível de atividade e maiores expectativas das próteses.

Comum a todos os modelos é o componente condilar de metal e o componente tibial também metálico, que é usualmente cimentado. Um pedaço do polietileno é fixado ao platô tibial de metal e articula o componente condilar, **Figura 3.21** (MILLER, 2005).

As primeiras tentativas de realização de artroplastias do joelho ocorreram por volta de 1860, as quais apresentavam altas taxas de falência devido à incompatibilidade do material, desgastes, infecções e soltura dos componentes. Os primeiros materiais utilizados incluíam pele, músculos, fásia, tecido adiposo, borracha, marfim e vidro. Materiais modernos apareceram, dentre eles, aço inoxidável, ligas cromo-cobalto e acrílicos, a partir daí a taxa de sucesso das artroplastias de joelho aumentou consideravelmente, dados da American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS, 2004).



Figura 3.21: Modelo de implante condilar do joelho.

Fonte: AAOS, janeiro/2004.

O primeiro implante condilar total ocorreu em 1974 e seu sucesso abriu caminho para modelos mais modernos, embora tenha sofrido modificações em seu desenho, esse tipo de implante é empregado na maioria das ATJ (AAOS, 2004). Atualmente exploram-se modificações no sentido de adotar artificialmente a cinemática normal de modo a melhorar a amplitude de movimento e a função do paciente. A principal vantagem do implante condilar com suporte fixo, é a simplicidade e a confiança com bons e excelentes resultados na maioria dos casos (AAOS, 2004).

Segundo CAMPBELL (1996), a era moderna da artroplastia total do joelho iniciou com o artigo de Gunston em 1971, acerca de suas experiências com componentes totais para o joelho, com restrição mínima de movimentos. O desenho de Gunston incorpora o conceito de baixa fricção originário de Charnley na artroplastia total do quadril, consistindo de superfícies de aço articulando-se aos componentes cimentados ao osso pelo polimetilmetacrilato. Gunston tentou duplicar, em seu desenho, o movimento policêntrico do joelho normal.

Nos anos subsequentes ao artigo original de Gunston, apareceram desenhos distintos de implantes adquirindo, pois, conhecimento preciso em relação à biomecânica do joelho normal. Este novo conhecimento, juntamente com as análises dos resultados clínicos de



vários tipos de implantes, desencadeou desenvolvimento de uma segunda geração de próteses totais para o joelho. As novas próteses incorporam aspectos básicos do desenho e variam principalmente em itens como geometria da superfície.

A experiência obtida resultou em refinamentos no desenho dos implantes e em uma seleção ampla de materiais de implantes.

### **3.7 Considerações acerca do Desenho das Próteses**

Embora a prótese ideal ainda não tenha sido desenhada, atualmente estão sendo atendidos certos critérios para este ideal almejado. Faz-se mister planejar componentes que permitam amplitude de movimentos normal, ou quase normal, em todos os três planos de movimentação do joelho, ou seja, flexão e extensão, adução e abdução e rotação. Esses componentes devem proporcionar um centro de rotação constantemente mutável, como ocorre no joelho normal. Critérios melhores atendidos por meio da construção de “patins” femorais convexos em dois planos que se articulam com as superfícies tibiais côncavas em dois planos; o desenho total deve ser construído de modo a conformar-se às curvas condilianas normais do joelho (CAMPBELL, 1996).

Os desenhos de maior conformidade entre os componentes femoral e tibial proporcionam maior estabilidade inerente e apresentam menor desgaste nas áreas de contato de alta pressão. Entretanto, estes dispositivos permitem menor movimentação frente aos componentes de maior restrição, acreditando-se estarem sujeitos a uma incidência mais elevada de afrouxamento do componente tibial, devido à tensão intensa transmitida às interfaces implante-cimento e cimento-tecido ósseo. Tais dispositivos tendem ao desgaste por partículas de cimento e polietileno retidas entre as superfícies articulares. Em contraste, dispositivos que proporcionam menor conformidade entre o componente tibial e femoral, proporcionam menor estabilidade e possuem alta pressão e deformação do polietileno. Os modernos implantes de joelho são projetados no sentido de permitir o recapeamento da articulação patelo-femoral (CAMPBELL et al., 1996).

No que tange a materiais, salienta-se que os componentes femorais devem ser confeccionados de modernas ligas de resistência como cobalto-cromo. A liga de titânio parece ser uma escolha menos desejável às superfícies de sustentação de peso, devido às características de desgaste, relativamente insatisfatória. O UHMWPE é a escolha em relação às superfícies articulares tibiais e patelares. Esse arranjo de metal sobre plástico produz superfícies de sustentação de peso com coeficientes ótimos de baixa fricção, e boa durabilidade, ao mesmo tempo em que são minimizadas as características indesejáveis. O polietileno é facilmente deformável, a menos que as forças de pressão sejam disseminadas sobre uma área de superfície suficientemente grande e que a espessura do material seja adequada. O uso de um retentor metálico para os componentes de polietileno ajuda a minimizar a deflexão e deformação do material, e favorece a fixação do cimento. Uma haste medular curta melhora significativamente a fixação dos componentes tibiais cimentados, por resistir às forças de cisalhamento geradas durante a fase de apoio da marcha (CAMPBELL et al., 1996).

## 4 METODOLOGIA

A partir do objetivo deste trabalho, propõe-se o seguinte fluxograma para a caracterização e estudo das propriedades do UHMWPE utilizado nas artroplastias totais do joelho. A **Figura 4.1** ilustra o fluxograma da metodologia.

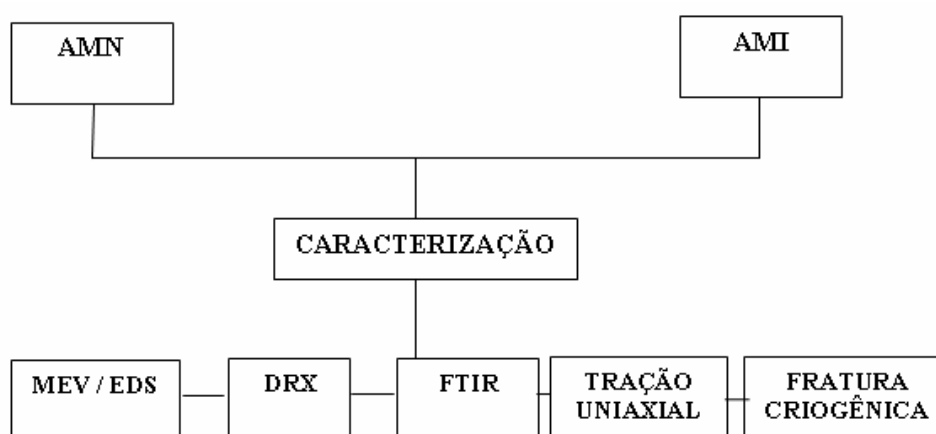


Figura 4.1: Fluxograma do procedimento experimental.

Amostras de UHMWPE nacional (AMN) e importada (AMI), fornecidas pela Meta Bio Industrial Ltda, Brasil, na forma de tarugos. A **Figura 4.2** ilustra a AMN em formato cilíndrico, na cor natural, fabricada por extrusão a partir de 99,5% de poliolefina de UHMWPE e a AMI em formato retangular, também na cor natural, fabricada por extrusão a partir da matéria prima GUR 1020, conforme dados fornecidos pelos fabricantes.

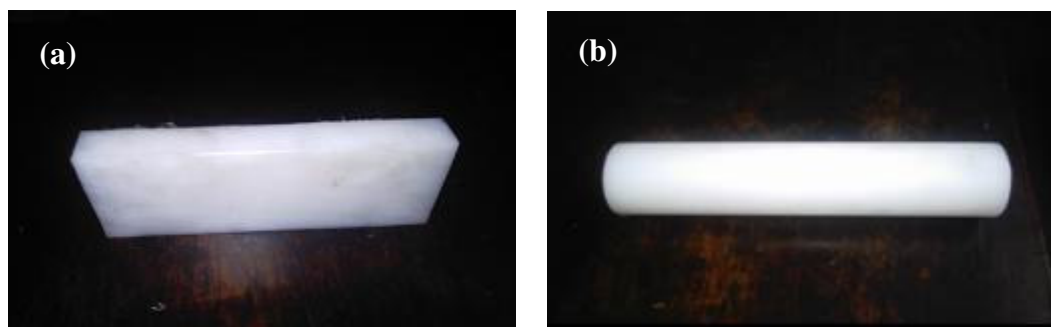


Figura 4.2: Tarugos da a) AMI e b) AMN fornecidos pela Meta Bio Ltda.

#### **4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia de Elétrons**

##### **Procedimento Experimental:**

Duas amostras de UHMWPE, uma produzida no Brasil (AMN) e a outra produzida no exterior (AMI), foram avaliadas.

Realizaram-se imagens e análises químicas semi-quantitativas por meio de microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia de elétrons. Utilizou-se o equipamento JSM-6360LV, da JEOL, acoplado ao Espectrômetro Quest, da Thermo Noran. Para a realização das análises, as amostras foram cortadas em dimensões de 1cm x 1cm. Teve-se o cuidado em analisar as superfícies que não foram submetidas ao processo de corte, ou seja, as superfícies superiores e laterais de aspecto liso, tal qual fornecidas pelo fabricante.

#### **4.2 Cristalografia por Difração de Raios-X**

Efetuaram-se análises por difratometria de Raios-X no Difrátômetro Philips, modelo PW1710, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  e o cristal monocromador de grafita. A varredura na faixa de  $2\theta$  compreendida entre 4 a  $90^\circ$  e passo de  $0,6^\circ$ .

Orientações seguidas:

- 1) Dever-se-á fazer a análise em velocidade lenta (intermediária), com aproximadamente 2h de duração;
- 2) Depois de efetivada uma leitura, girar a amostra a  $90^\circ$  e fazê-la novamente com o fim de analisar a textura do material na difração de raios-X.
- 3) O procedimento foi adotado em todas as amostras analisadas.

A **Figura 4.3** ilustra o posicionamento da AMN para a realização da DRX.

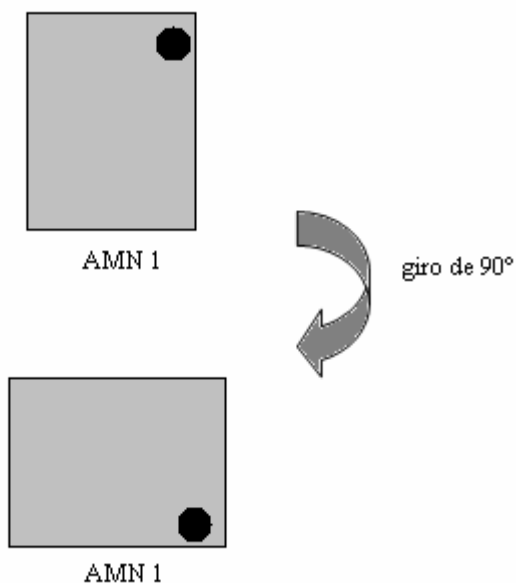


Figura 4.3: Exemplo de posicionamento de uma AMN para realização da DRX.

### 4.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A caracterização por espectroscopia de infravermelho aconteceu na região do infravermelho médio com número de onda entre  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , pelo método de reflexão difusa, utilizou-se um Spectrometer Spectrum 1000 da marca Perkin Elmer.

Amostras em duplicata do UHMWPE nacional e importado obtidas em forma de limalhas e reduzidas a seções menores para melhor análise ao FTIR. Em seguida, misturaram-se as amostras ao KBr :

- 1) 0,15 mmg de KBr foram pesadas em uma balança analítica, marca Quimis.
- 2) 0,075mmg de limalhas da AMN e da AMI, correspondente a 5% de 0,15mmg, foram colocadas em porta amostra distintos e misturadas ao KBr (95% KBr e 5% UHMWPE).
- 3) As amostras de KBr preparadas mantidas em estufa de secagem FANEM, modelo 515A, a uma temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ , na véspera da análise.

O espectro obtido foi útil no cálculo do índice de oxidação e de cristalinidade, no cálculo do grau de reticulação e na identificação dos grupos funcionais existentes nas

amostras. A estrutura física e a composição química da superfície do UHMWPE foram examinadas pelo método de reflexão difusa.

#### 4.4 Ensaio de Tração

Realizou-se o ensaio de tração conforme normas da ASTM D 638-99 – “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”- e os corpos- de- prova em sextuplicata foram obtidos a partir dos tarugos, **Figura 4.4**. As amostras foram ensaiadas em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC DL-3000, célula de carga Trd 23, acoplada a um programa de computador TESC e programa de controle VIRMAQ. Ao término dos ensaios as AMN e as AMI foram metalizadas para análise ao MEV. As dimensões das amostras estão representadas na **Figura 4.5**.

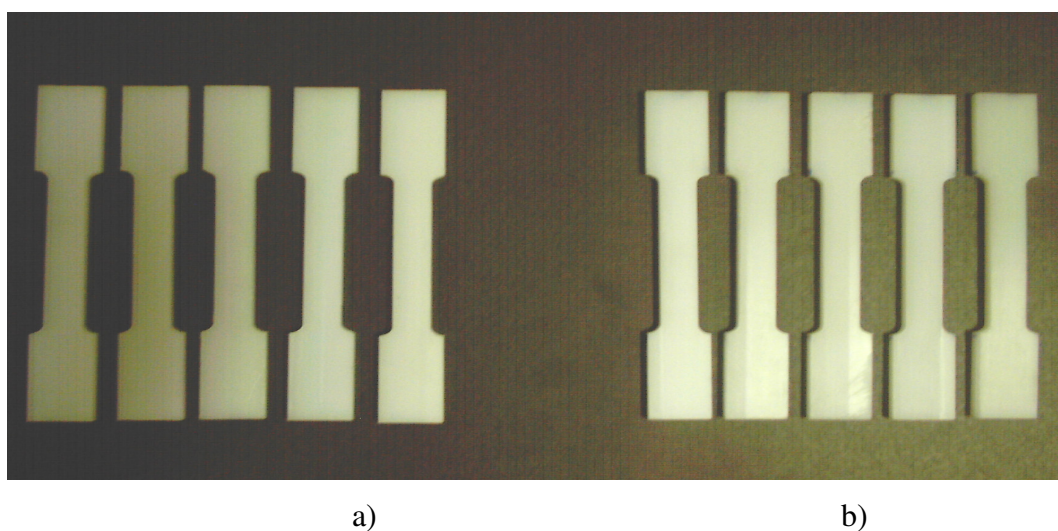


Figura 4.4: a) AMN e b) AMI obtidas para ensaio de tração.

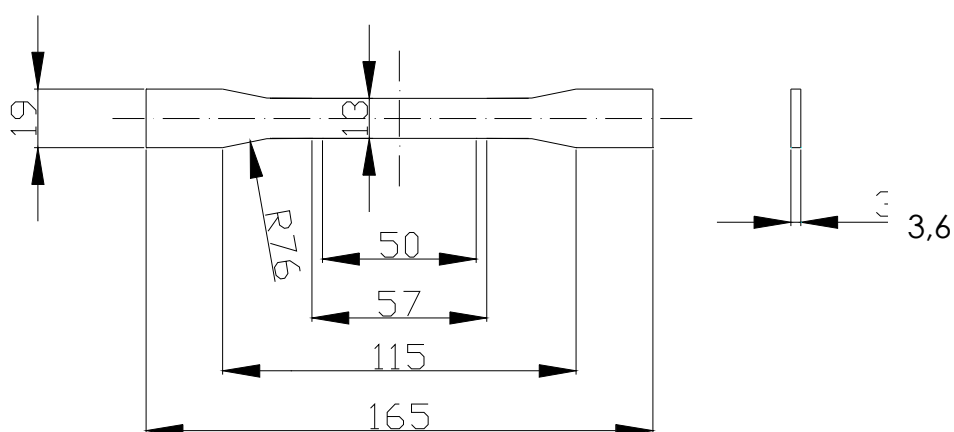


Figura 4.5: Dimensões do corpo de prova utilizadas nos ensaios de tração.

Foram tomados cuidados para preparar a máquina e o corpo de prova para a realização do ensaio de tração. Realizaram-se os seguintes cálculos na programação da máquina de teste e na definição da espessura do corpo de prova:

Dados: - Tensão Máxima na ruptura = 42 a 46 MPa (PRUITT, 2005)

- %Alongamento = 350 a 505% (PRUITT, 2005)
- Força máxima da célula de carga = 1800N
- Espessura média do corpo de prova = 3,6mm
- Largura do corpo-de-prova = 13mm

A partir do valor da tensão na ruptura ( $\tau_{rup}$ ) de 46MPa e do limite de carga pré-estabelecido da máquina de teste de 1800N, estimou-se o valor da área de secção transversal (A) da amostra por meio da Eq.  $\tau_{rup} = F_{rup} / A$  no valor de  $39\text{mm}^2$ . Sendo assim, a espessura do corpo de prova foi calculada a partir da razão da área de secção transversal ( $39\text{mm}^2$ ) pela largura (13mm), encontrando-se o valor de 3mm. A partir do valor da área inicial ( $A_0$ ) que é igual ao produto da largura pela espessura do corpo-de-prova, e do valor da tensão máxima, estimou-se o valor máximo da força da célula de carga (P) a ser utilizada, através da Eq.  $P = A_0 \times \tau$  de 3312N ou 3,312 KN.

No cálculo do limite máximo de curso da prensa (CP), multiplicou-se o comprimento da área estreitada ( $L_0$ ) do corpo de prova pelo alongamento até a ruptura ( $\epsilon\%$ ). O valor encontrado somado ao tamanho das garras estabeleceu o provável limite máximo do CP.

Testaram-se amostras em triplicata do UHMWPE nacional e importado a uma velocidade constante de 5mm/min e a uma taxa de deformação nominal no início do teste de 0,01mm/min. O teste foi conduzido a uma temperatura ambiente de 23.7°C com 42% de umidade relativa do ar. Os resultados foram registrados na forma de força aplicada (N) plotada versus deslocamento (mm). A força aplicada é medida diretamente com a célula de carga. A partir dos valores fornecidos de  $L_f - L_0$  e da força aplicada, pelo programa TESC, a curva tensão x deformação típica para o UHMWPE foi plotada utilizando-se o programa Origin<sup>®</sup>, versão 7,0. Determinou-se o desvio padrão nas propriedades medidas e realizou-se a análise estatística.

O módulo de elasticidade foi obtido pela inclinação da curva tensão x deformação no trecho elástico, de acordo com a Lei de Hooke. Calculou-se a porcentagem de alongamento pela razão da diferença entre o comprimento final ( $L_f$ ) e o comprimento inicial ( $L_0$ ) pelo comprimento inicial. Os valores da tensão máxima e da tensão na ruptura foram obtidos a partir da razão da força máxima pela área inicial ( $A_0$ ) e da razão da força na ruptura pela área inicial, respectivamente. Calculou-se a tenacidade no programa “Origin©”, versão 7.0, como sendo o valor da área sob a curva do gráfico tensão x deformação até a deformação máxima. Calculou-se o limite de escoamento traçando-se uma tangente para cada curva formada da AMN e da AMI, e o valor correspondente ao ponto no qual a tangente toca a curva considerou-se ser o limite de escoamento.

#### **4.5 Fratura Criogênica**

Análises de superfícies submetidas à fratura criogênica foram úteis para comparação com as superfícies de fraturas dúcteis.

Obtiveram-se as AMN e AMI em dois formatos distintos de modo a possibilitar a fratura do material: a primeira em forma laminar, irregular e com espessura média de 2,1mm e a segunda como limalhas em tamanhos variados.

Imergeu-se, separadamente, cada amostra em forma laminar em nitrogênio líquido e mantiveram-se por alguns segundos até que alcance uma temperatura de aproximadamente  $-150^\circ$ . Em seguida, retirou-se e submeteu-se a golpes de forças compressivas até à fratura. A cada três golpes, se o material não fraturasse, era novamente imerso no nitrogênio e o processo mecânico repetido.

Em virtude da elevada resistência do UHMWPE, foi necessário iniciar uma pequena trinca no material para que a fratura ocorresse. Cuidou-se em distinguir as áreas de fratura, sendo denominada como fratura criogênica (FC) a região fraturada em decorrência dos golpes de compressão e fratura dúctil (FD) a região submetida ao corte.



As AMN e AMI, em forma de limalhas, submeteram-se ao mesmo processo de resfriamento, não obstante foram cortadas em tamanhos menores, desprezando suas extremidades para garantir que somente as superfícies fraturadas pelo corte fossem analisadas.

Após estes procedimentos, metalizou-se as amostras com ouro e realizou-se a análise da superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia de elétrons.

O equipamento JSM-6360LV, da JEOL, acoplado ao Espectrômetro Quest, da Thermo Noran foi utilizado.

Esse procedimento possibilitou melhor visualização e caracterização do comportamento do material.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Microestrutural por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia de Elétrons

As superfícies analisadas por MEV pareciam ser as superfícies de corte, portanto as informações obtidas não nos permitiram comparar as propriedades mecânicas de ambas amostras em função das suas características morfológicas. A **Figura 5.1** ilustra a superfície da AMI com aspecto regular, homogênea e com aspecto de “escama de peixe”.

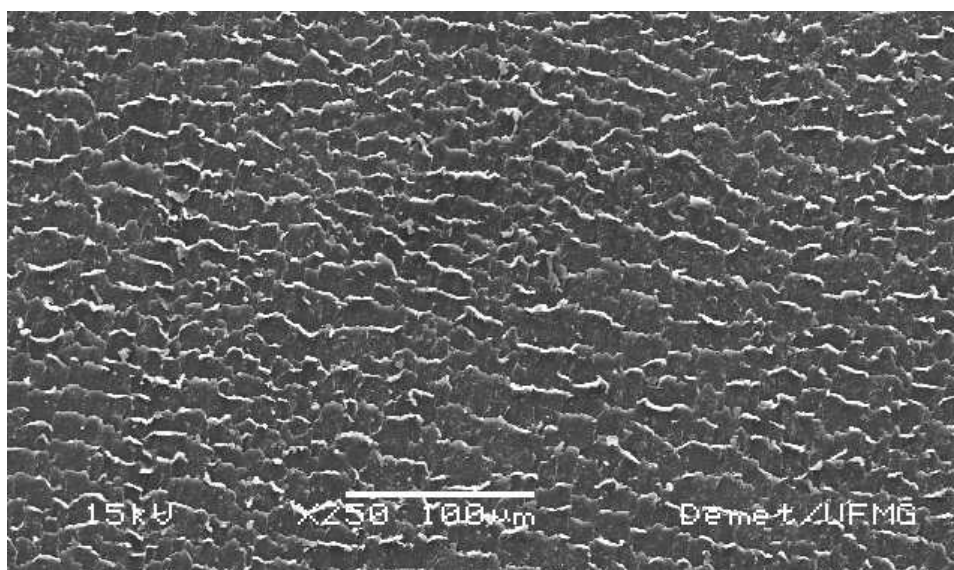


Figura 5.1: Fotomicrografia por MEV da AMI em ampliação de 250X.

As imagens apresentadas por MEV não nos permitem afirmar que as estruturas visualizadas na **Figura 5.1** sejam lamelas, sugerindo ser tais aspectos morfológicos decorrentes do processo de preparação das amostras.

Foi realizado ataque com ácido permanganato para visualização morfológica das superfícies estudadas, mas sem sucesso. Estruturas do tipo lamelas não foram visualizadas, conforme esperado.

A análise em escala micrométrica, possibilitada por este tipo de investigação, sugere a formação lamelar a partir de esferulitas. Outros métodos que utilizam escalas nanométricas e informações de análises térmicas poderiam confirmar a estrutura tipo lamelar do UHMWPE.

A Espectroscopia de Energia de Elétrons evidenciou somente a presença de carbono, conforme esperado, sem quaisquer outros elementos químicos detectados, o que indica não haver contaminações nos níveis detectados.

SPIEGELBERG et al (1999) afirma que mudanças na estrutura cristalina com consolidação e tratamento radioativo do UHMWPE ocorrem, e que as lamelas são formadas com aspecto de tiras visualizadas à microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

## **5.2 Caracterização Espectroscópica de Infravermelho por Transformada de Fourier**

A estrutura física e a composição química das amostras nacional e importada foram examinadas pelo método de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier por reflexão difusa. Esse método é útil no cálculo do grau de oxidação e da porcentagem de cristalinidade do material, assim como na identificação dos grupos funcionais existentes. Para resultados de quantificação, foram realizadas duas análises pelo FTIR, sendo a primeira por reflexão difusa cujo resultado está mostrado no texto abaixo. A segunda foi realizada por ATR para validação dos resultados, não sendo mostrada aqui.

A **Figura 5.2** ilustra o espectro do FTIR para AMI e AMN e as **Tabela 5.1** e **Tabela 5.2** apresentam síntese dos principais modos de vibração ao FTIR no UHMWPE.

Da visão global do espectro da **Figura 5.2** pôde-se verificar que os espectros da AMI e AMN foram similares, com alguns picos importantes apresentando intensidades distintas.

Na região do OH da AMI o espectro caracterizou-se por um pico muito fraco à  $3372\text{cm}^{-1}$  o que sugere a ocorrência de alguma oxidação. Já para a AMN o pico pareceu ser ligeiramente menor.

Na região de OH livres, que abrange a banda de  $3550\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  a intensidade dos picos de ambas amostras foi mais pronunciada e aparentemente similar.

A banda de absorção do grupo trans-vinileno apareceu à  $965\text{cm}^{-1}$  como um pico de baixa intensidade para ambas as amostras.

Como demonstrado na **Tabela 5.1**, o modo rocking  $\text{CH}_2$  ativo no infravermelho produziu vibrações em torno de  $720$  a  $730\text{cm}^{-1}$ . No espectro da **Figura 5.2** este pico pode ser observado à  $725\text{cm}^{-1}$ .

As bandas de  $1640$  e  $850\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às ligações  $\text{C}=\text{C}$ , resultantes de rupturas da cadeia e formação de produtos insaturados, apresentaram-se com picos muito fracos para ambas as amostras, não evidenciando com clareza a presença destas ligações.

A banda de  $1320\text{-}1680\text{cm}^{-1}$  foi marcada pela formação de um “joelho” no espectro da AMN sugerindo uma diferença abrupta na intensidade do pico das ligações  $\nu\text{C}=\text{C}$ .

Salienta-se que, conforme esperado, sinais de oxidação foram encontrados no espectro do UHMWPE, uma vez que a intensidade do pico da oxidação foi proporcional à concentração da carbonila.

A banda de  $1250\text{-}1150\text{cm}^{-1}$ , correspondente à região da  $\text{C-O-X}$ , apresentou picos de intensidades distintas no caso das amostras, o que sugere maior grau de oxidação para a AMN.

Radicais livres puderam ser encontrados em ambas as amostras e a concentração na AMN, entretanto, pareceu ser ligeiramente maior.

## UHMWPE

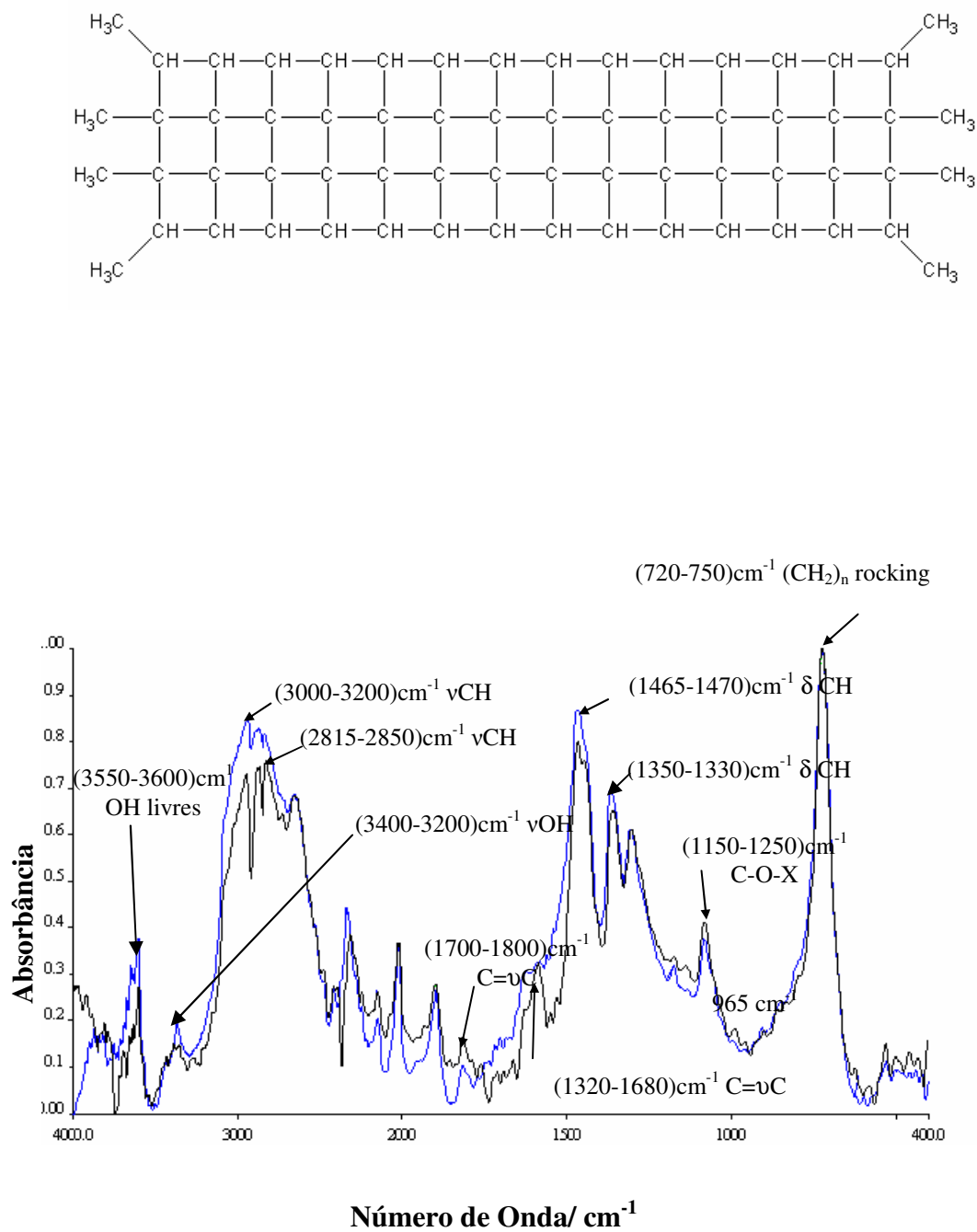


Figura 5.2: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE nacional (preto) e importado (azul).

Tabela 5.1 Modos de Vibração do FTIR para o UHMWPE

Grupo	cm <sup>-1</sup>	Referências
C-H	v 3000-2800	Coates(2000) Torrise et al (2004)
C-H	δ 1500-1300	Coates(2000) Torrise et al (2004)
	v <sub>sim</sub> C-H 2880-2865	
-CH <sub>3</sub>	δ <sub>assim</sub> C-H 1470-1430	Coates (2000)
	δ <sub>sim</sub> C-H 1470-1430	
	v <sub>assim</sub> C-H 2935-2915	
CH <sub>2</sub>	δ C-H 1485-1445	Coates (2000)
	δ -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> rocking 750-720	
CH-		Coates (2000)
	v C-H 2900-2880	
	δ C-H 1350-1330 ou 1370-13360	Chappa et al (2005)
-CH <sub>3</sub> especiais	Metox; metil éter O-CH <sub>3</sub> ; v CH 2850-2815	Coates(2000)
C-C	1300-700	Coates(2000)
	1640 e 965	Torrise et al(2004)
C=C <sub>v</sub>	1680-1320	Chappa et al(2005)
	1800-1700	Tretinnikov et al (1998)
O-H	v O-H polimérico 3400-3200	Coates (2000)
C-O-X	1150-1250	Tretinnikov et al(1998)
Anéis aromáticos	Acima 3000	Tretinnikov et al(1998)

Tabela 5.2: Identificações dos principais picos no FTIR

Fonte: Spiegelberg et al;1999.

Localização do pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Descrição
910	Grupo vinil terminal, relatado para reticulação e ruptura.
965	Grupos trans-vinileno, relatado para reticulação
1303	Associada com região amorfa
1897	Associada com região cristalina
1700	Grupos carbonilas, relatado para oxidação

A larga absorção na faixa de  $1800\text{-}1650\text{cm}^{-1}$  do espectro do infravermelho sugere que espécies oxidadas sejam ésteres, cetonas e ácidos originados da decomposição de peróxidos primários (TADDEI et al; 2002). Nessa região a AMN apresenta espectro bem característico com intensidades de picos mais elevadas que da AMI, alternando com quedas abruptas de intensidade, sugerindo ser um material com maior índice de oxidação.

Valenza et al. (2004) afirmam que a ligação química ( $\text{-C=C}$ ) com deslocamento de carga é formada em amostras com significativas doses de íons implantados. A presença do pico sugere que após elevadas doses de implantação, a superfície do polímero torna-se pobre em hidrogênio e rica em átomos de carbono com ligações cruzadas (reticulados). No espectro em estudo a banda correspondente a essas ligações é bastante fraca, sugerindo pouco ou nenhum resíduo de quebra de ligações.

Realizaram-se as análises de oxidação, de reticulação e de cristalinidade baseadas na literatura de FTIR em UHMWPE (BRACCO, 2006; TRETINNIKOV, 1998), **Tabela 5.3**.

A determinação espectroscópica da cristalinidade do polietileno pode ser determinada pela razão da banda de cristalinidade a  $1897\text{ cm}^{-1}$  e da banda amorfa a  $1303\text{ cm}^{-1}$  (Tretinnikov et al., 1998).

Segundo SPIEGELBERG et al. (1999), com o escopo de remover a interferência do tamanho da amostra nas análises do FTIR, pesquisadores normalizam a altura do pico ou a área do pico na vibração de interesse, com o pico de referência sendo insensível aos efeitos da radiação. Picos de referência comumente usados são a  $1370\text{cm}^{-1}$  e  $2022\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento do grupo metila.

Os resultados são, não obstante, sensíveis na estrutura química do polietileno examinado, em particular a presença de cadeias ramificadas.

Segundo KURTZ et al. (2006), o índice de oxidação pode ser calculado dividindo-se a área do pico de oxidação pela área do pico de normalização e o índice de trans-vinilideno é calculado dividindo-se o pico do trans-vinilideno pela área do pico de normalização. Nos cálculos, a área do pico de oxidação é a área integrada abaixo do pico da carbonila entre  $1650$  e  $1850\text{cm}^{-1}$ . A área do pico do trans-vinilideno é a área integrada abaixo do pico vinil entre  $950$  e  $980\text{cm}^{-1}$ .

Wille et al. (2002) calcularam o índice de oxidação dividindo a área do pico da carbonila a  $1740\text{cm}^{-1}$ , a absorbância C-O éster-carbonila a  $1720\text{cm}^{-1}$ , C=O absorbância ceto-carbonila (limite de integração  $1680$ - $1780\text{cm}^{-1}$ ), pela área do pico de vibração do metileno a  $1370\text{cm}^{-1}$  (limite de integração  $1330$ - $1390\text{cm}^{-1}$ ). Neste trabalho o percentual de cristalinidade foi medido usando FTIR e calculado pela comparação da área sob a vibração de  $1897\text{cm}^{-1}$ , a fração cristalina, e a área sob a vibração de  $1303\text{cm}^{-1}$ , a fração amorfa.

CHAPPA et al. (2005) selecionaram como referência o pico de absorbância do metileno a  $1360$ - $1370\text{cm}^{-1}$ , o qual depende da quantidade de material interceptado pelo feixe do infravermelho e é praticamente inalterado pela radiação, para comparações entre UHMWPE submetidos a diferentes modos de radiação. A normalização do pico de absorbância foi encontrada a  $1367\text{cm}^{-1}$ . CHAPPA (2005) refere-se ao trabalho de Tretinnikov et al., (1998) o qual sugere que a vibração de estiramento a  $1640\text{cm}^{-1}$  origina-se de locais insaturados contendo hidroperóxidos em posição  $\alpha$  para grupos trans-vinilideno.



Identificação de produtos de oxidação e ligações duplas (Tretinnikov et al.; 1998):

A maioria dos produtos de alterações químicas, induzida por radiação derivada do polietileno, possuem bandas de absorção no espectro do infravermelho.

- Ligações O-H (álcoois a  $3420-3450\text{cm}^{-1}$ , hidroperóxidos a  $3380-3400\text{cm}^{-1}$ , ácido carboxílico a  $3100-3200\text{cm}^{-1}$ ) e espécies O-H (livres) com ligações não hidrogenadas (álcoois a  $3600\text{cm}^{-1}$ , hidroperóxido a  $3550\text{cm}^{-1}$ );
- Espécies carbonilas (cetonas, ácidos, ésteres, etc.) a  $1700-1800\text{cm}^{-1}$ ;
- Espécies C-O-X a  $1150-1250\text{cm}^{-1}$ ;
- Produtos insaturados (C=C) a  $1640$  e  $850-1000\text{cm}^{-1}$ .

Em todos os espectros de FTIR obtidos, as curvas em azul representam as amostras nacionais (AMN) e em vermelho as amostras importadas (AMI). Os resultados das análises - **Figura 5.3 à Figura 5.9** -.

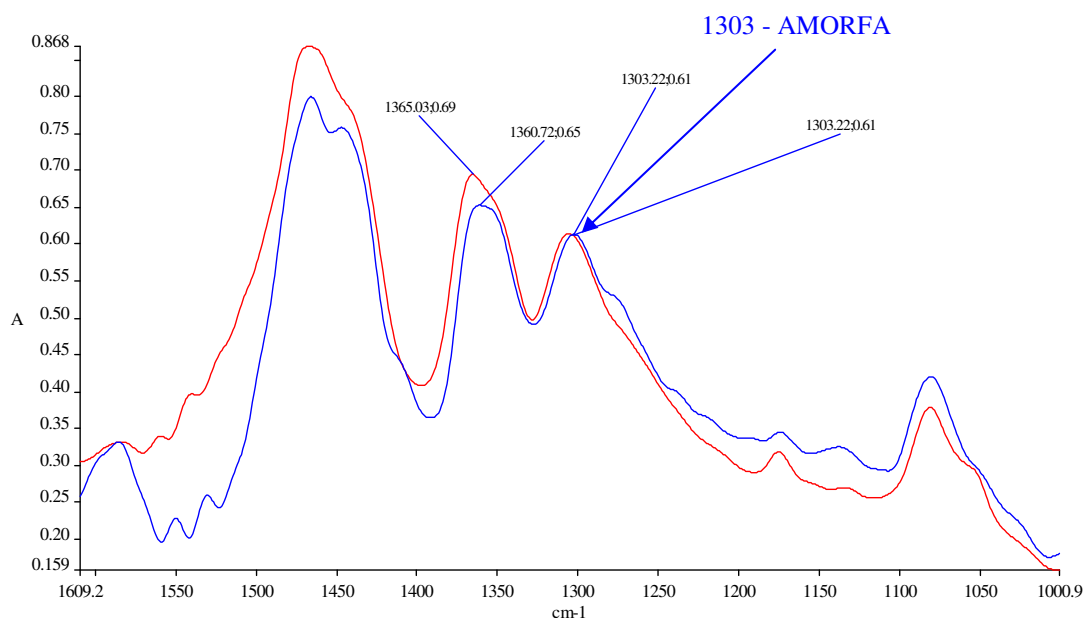


Figura 5.3: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise de fração amorfa ( $\nu=1303\text{cm}^{-1}$ ) em relação a referência ( $\nu=1360\text{cm}^{-1}$ ).

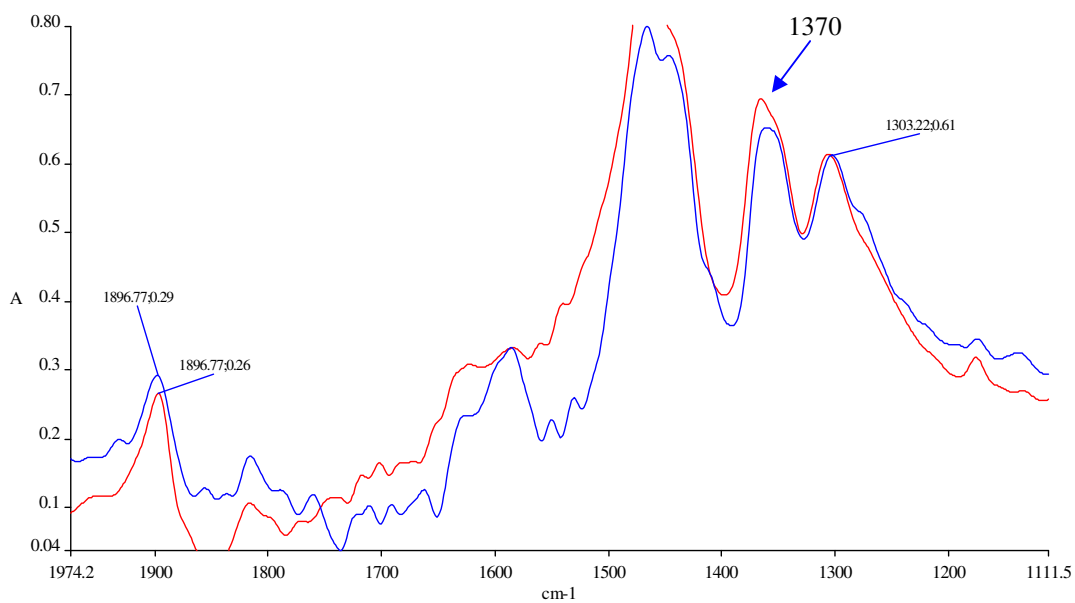


Figura 5.4: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise de fração cristalina ( $\nu=1897\text{ cm}^{-1}$ ) em relação a referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ).

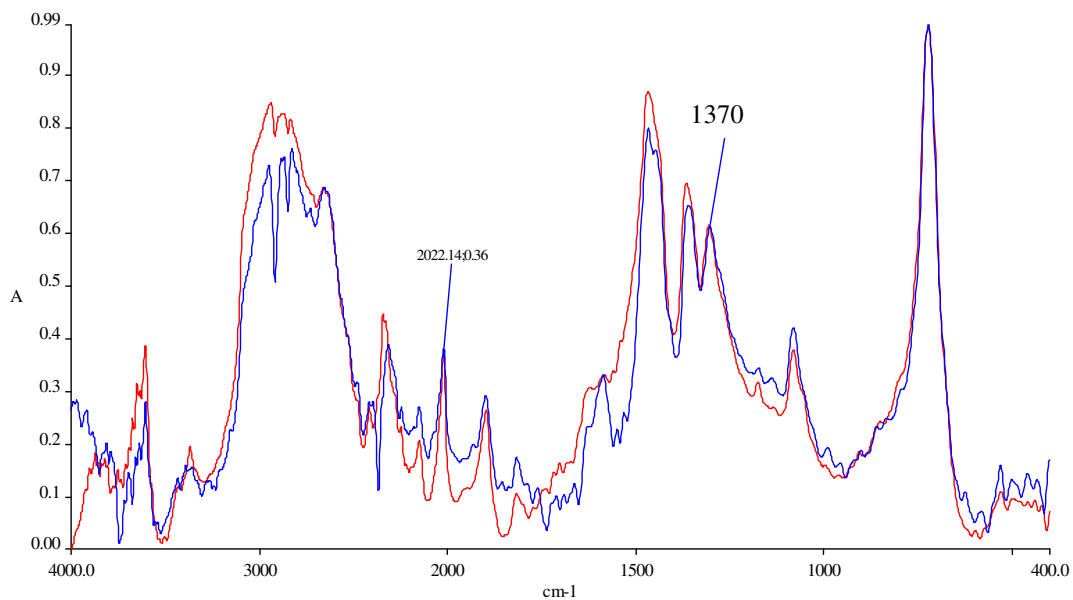


Figura 5.5: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE das bandas de referência para análise semi quantitativa de propriedades ( $\nu=2020\text{ cm}^{-1}$ ) e ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ).

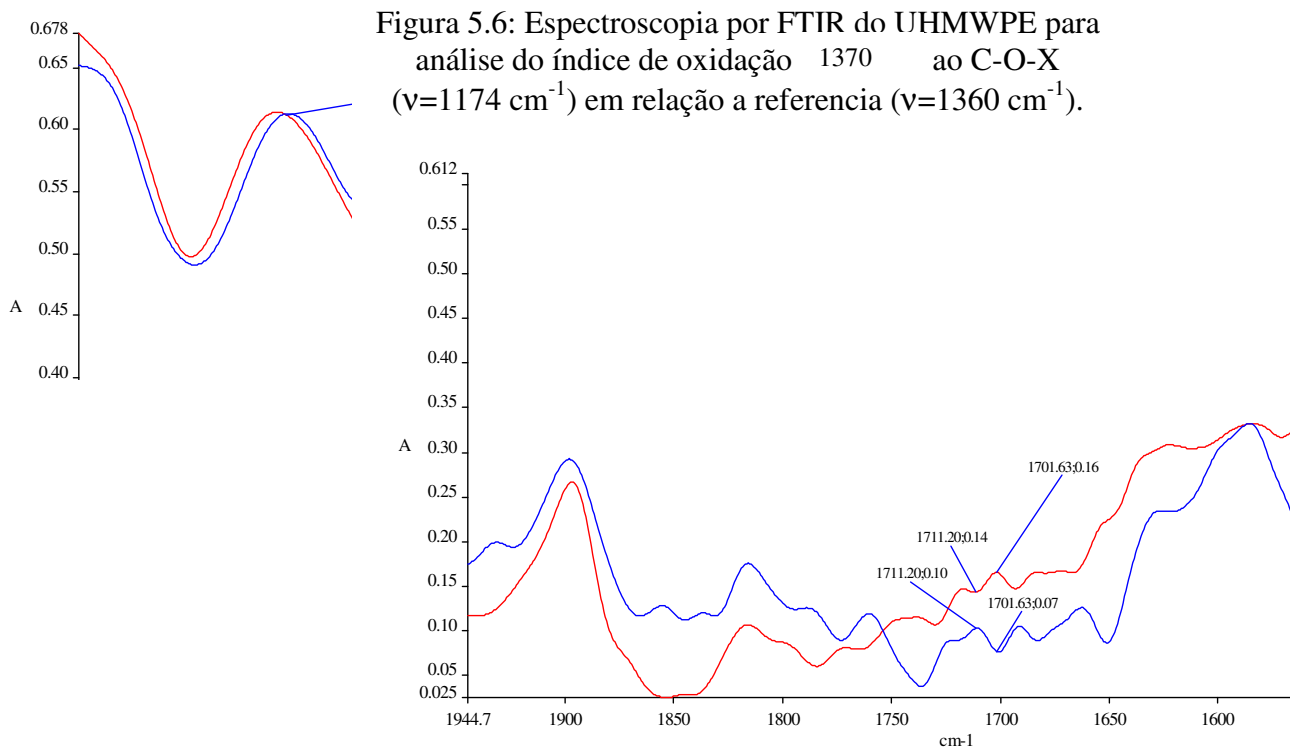


Figura 5.6: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação 1370 ao C-O-X ( $\nu=1174\text{ cm}^{-1}$ ) em relação a referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 5.7: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação associado ao C=O ( $\nu=1700\text{ -}1800\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ).

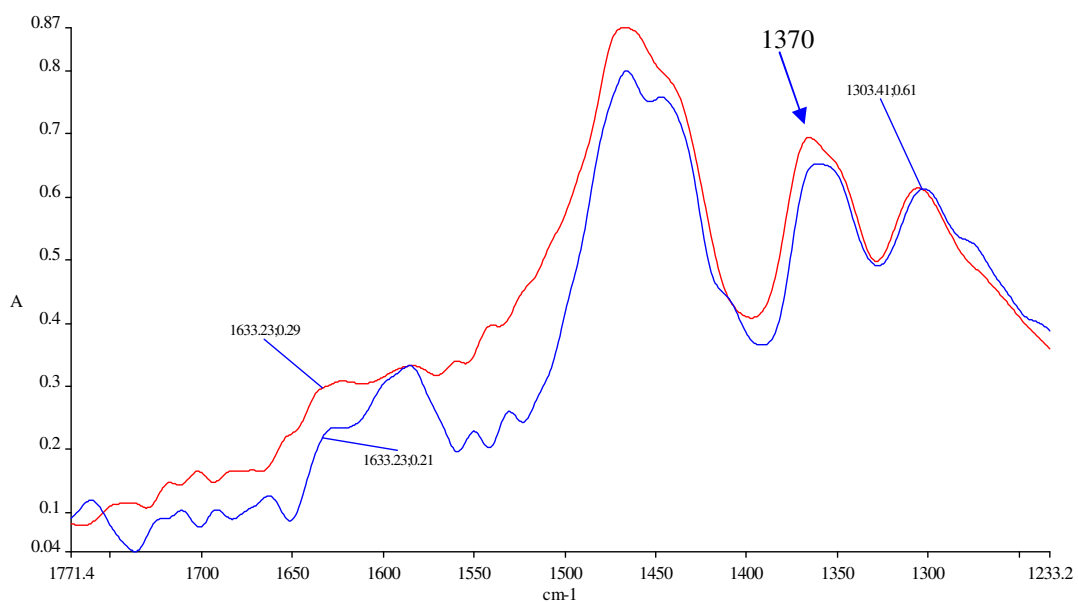


Figura 5.8: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de reticulação (radiação) associado às insaturações de C=C ( $\nu=1640\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=1360\text{ cm}^{-1}$ ).

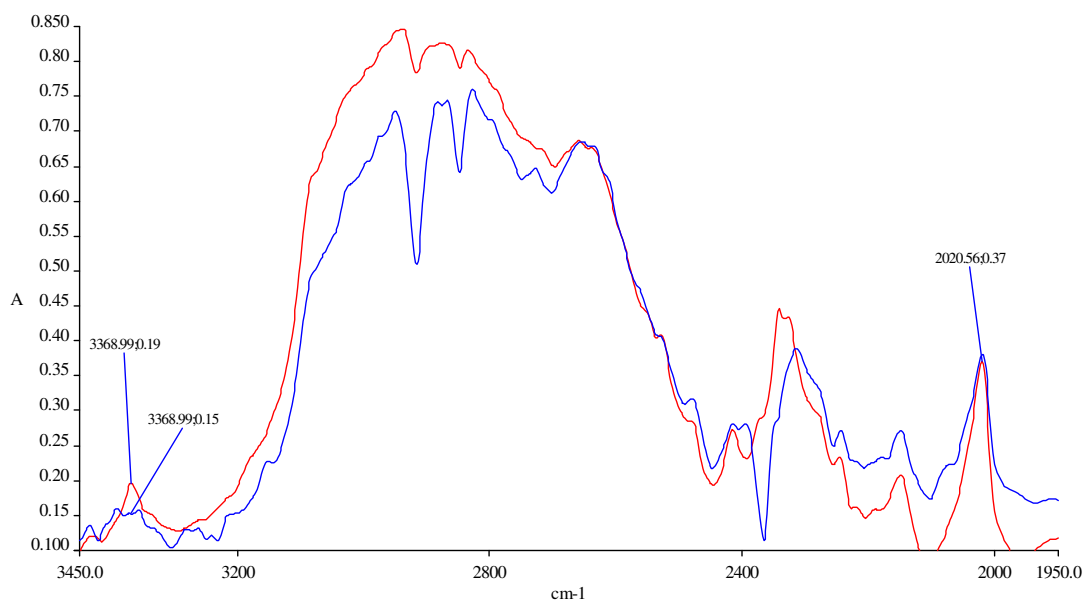


Figura 5.9: Espectroscopia por FTIR do UHMWPE para análise do índice de oxidação e reticulação (radiação) associado a formação de peróxidos R-OH ( $\nu=3390\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à referência ( $\nu=2020\text{ cm}^{-1}$ ).

Tabela 5.3: Identificações das principais bandas de FTIR para amostras de UHMWPE nacionais e importadas.

Descrição	Índice relativo (AMN)	Índice relativo (AMI)
Peróxidos associados a reticulação e oxidação $\nu=3390/\nu=2020\text{ cm}^{-1}$	41	51
Insaturações da reticulação C=C $\nu=1640/\nu=1360\text{ cm}^{-1}$	32	42
Banda associada com região amorfa $\nu=1897\text{ cm}^{-1}$	61	61
Banda associada com região cristalina $\nu=1303\text{ cm}^{-1}$	29	26
Índice de Cristalinidade (%)		

Bracco, 2006	62	59
Grupo carbonila (C=O) relativo à oxidação $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$	11	23
Grupo C-O-X relativo à oxidação $\nu = 1150 - 1250 \text{ cm}^{-1}$	52	45

A compreensão do processo de ruptura da cadeia polimérica através da radiação utilizada para esterilizar o UHMWPE gera melhor interpretação do espectro do infravermelho, como demonstrado na Figura 3.4 da revisão bibliográfica.

Um dos eventos radiolíticos durante a irradiação do UHMWPE é a formação de insaturação trans-vinil cuja presença pode ser quantificada pela banda de absorção à  $965 \text{ cm}^{-1}$  no FTIR (TORRISI et al., 2004; BRACCO et al., 2006).

BRACCO et al. (2006) descreveram as alterações da radiação de alta energia com o UHMWPE. Segundo os autores, a interação da radiação de alta energia com o UHMWPE leva à ruptura das ligações C-C (reação 1) e C-H (reação 3) indicado na **Figura 5.10** formando radicais H e macromoléculas primárias e secundárias. Somente macromoléculas secundárias podem ser detectadas; é assumido que no estado sólido macromoléculas secundárias sofrem recombinação seguindo a reação 2.

Macromoléculas secundárias levam a eliminação do hidrogênio por mecanismos intra (reação 5) e intermolecular (reação 6), formando ligações duplas internas, ambas na fase amorfa e na fase cristalina.

Formação de H-reticulado entre duas macromoléculas secundárias (reação 7) têm sido sugeridas em alguns estudos com a finalidade de explicar reticulação do polímero causada pela radiação, embora a reação seja bastante improvável em se tratando do polietileno no estado sólido, devido ao impedimento estérico.

Modelos de fase cristalina do UHMWPE apresentam a distância mínima entre dois átomos de C como ser de 5,6 Å, bem maior que o comprimento médio da ligação C-C (1,54Å). Sendo assim, a formação de H-reticulado é estericamente viável na fase cristalina.

Ligações duplas vinil são consumidas durante a irradiação quando elas reagem com macromoléculas secundárias, de acordo com a reação 8, a qual leva à formação de ramificações em forma de Y (Y-reticulado). Desde que o UHMWPE contenha, na fase amorfa, mais de um grupo vinil final por cadeia, a reação da primeira unidade vinil resulta em ramificações, enquanto as seguintes levam à reticulação. Logo, o grau de reticulação é dependente da quantidade de ligações duplas penderes no polímero e da dose de absorção.

Com base nos resultados de FTIR o que se pode afirmar sobre cristalinidade, reticulação e oxidação é que as amostras apresentam valores distintos, sendo a cristalinidade maior para a AMN e a reticulação e a oxidação maior para a AMI. As observações apontam em direção a um maior grau de reticulação da AMI, podendo segundo TURELL e BELLARE (2004), levar às alterações nas propriedades mecânicas do UHMWPE.

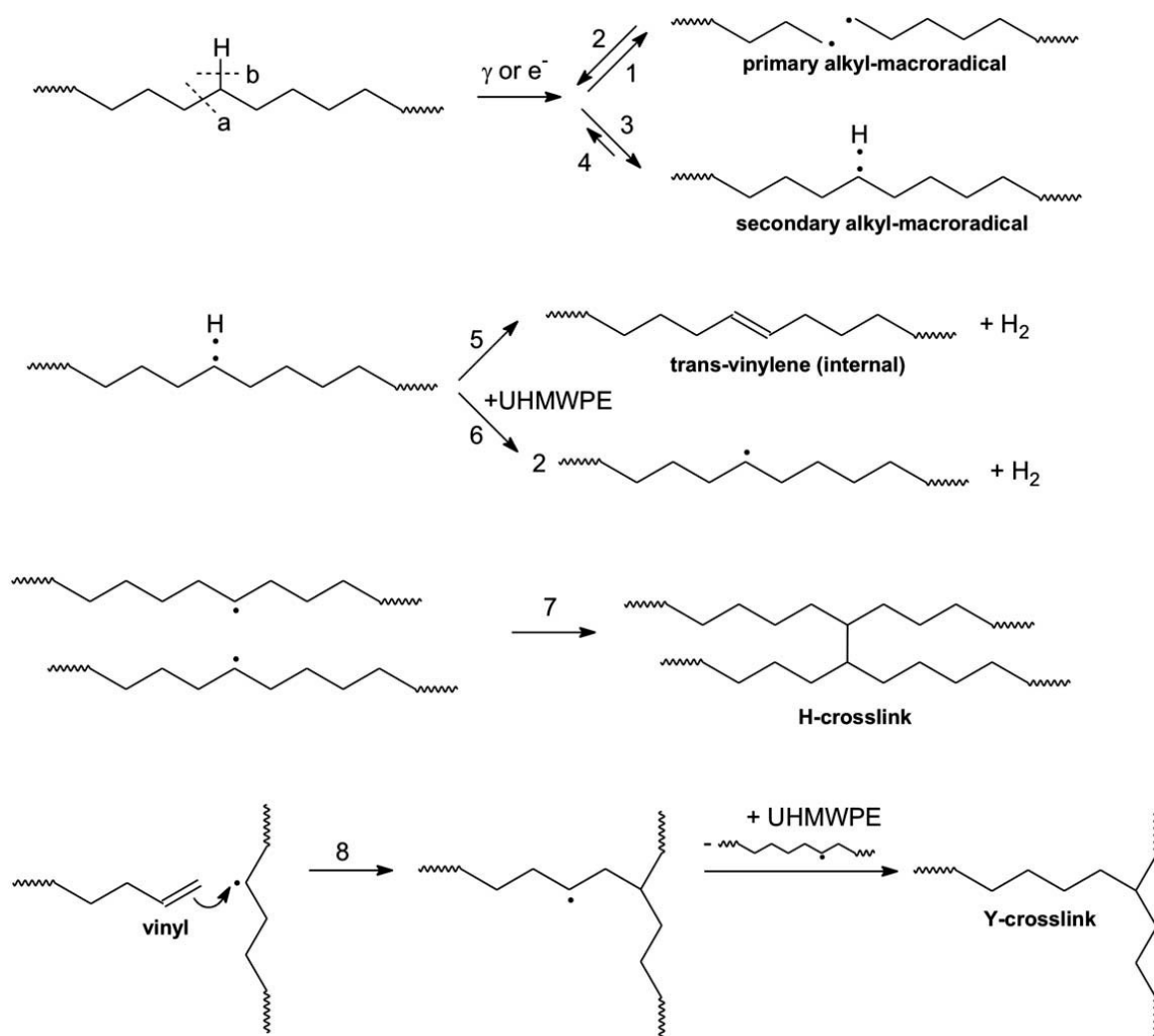


Figura 5.10: Mecanismo de interação de alta energia de radiação com o UHMWPE e a química da reticulação.

Fonte: BRACCO et al., 2006.

### 5.3 Caracterização Cristalográfica por Difração de Raios-X

Ao se analisar os padrões de difração do polietileno é necessário conhecimento acerca da estrutura. O cristal de polietileno é apresentado em detalhes na **Figura 5.11**, onde os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros do reticulado do UHMWPE. Trata-se de uma estrutura ortorrômbica com os lados  $a$ ,  $b$  e  $c$  diferentes entre si e todos os ângulos entre os eixos do cristal são de  $90^\circ$ . O eixo  $c$  do cristal é paralelo ao eixo da cadeia de

moléculas e o comprimento do eixo c da célula unitária é o comprimento associado com o monômero  $C_2H_4$ .

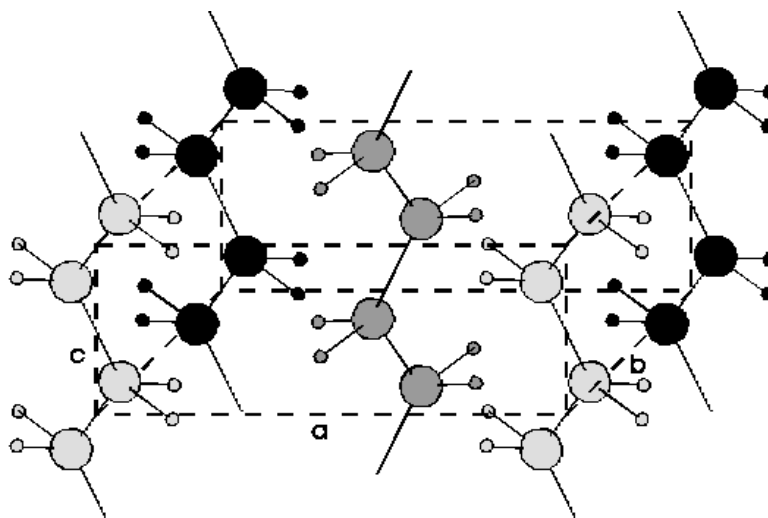


Figura 5.11: Célula unitária ortorrômbica simples representativa do UHMWPE.

A **Figura 5.12** evidencia o pico cristalino com alargamento na base dos picos característicos, confirmando ser um material semicristalino com porcentagem de cristalinidade de 46% (AMI).

À partir dos difratogramas obtidos, a cristalinidade das amostras foi calculada. Inicialmente foi escolhida a região que contém a maior parte dos picos ( $0^{\circ}$ - $85^{\circ}$ ). Em seguida, traçou-se uma linha reta entre os ângulos limites escolhidos, definindo o background.

As regiões consideradas amorfas e cristalinas foram então separadas, através de uma linha que conecta os mínimos entre os picos correspondentes às reflexões cristalinas e que apresenta a forma que seria esperada se o material fosse completamente amorfo.

Através da integração das áreas entre estas curvas e o background foi possível estimar a cristalinidade das amostras. Foi utilizando o programa Origin®, versão 7.0 para elaboração das curvas e cálculo das integrais.



Utilizou-se o seguinte procedimento no cálculo da percentagem de cristalinidade:

- Calculou-se separadamente a área da linha de base e a área total do gráfico;
- Dividiu-se a área da linha de base pela área total e multiplicou-se por 100 com a finalidade de se encontrar o conteúdo amorfo;
- Subtraiu-se de 100 a percentagem de conteúdo amorfo, obteve-se o valor da cristalinidade em percentuais.

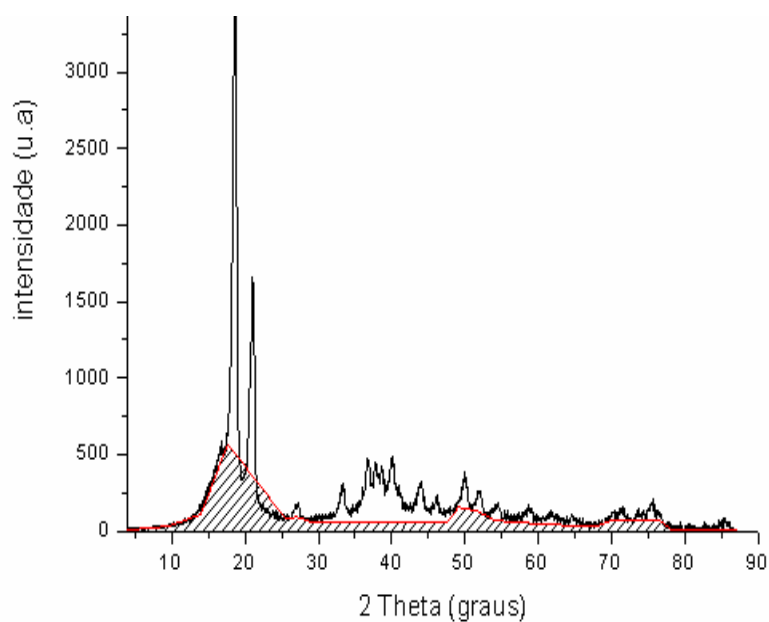


Figura 5.12: XRD da AMI.

A **Figura 5.13** apresenta características semelhantes à da **Figura 5.12**, com padrões de difração compatíveis ao material semicristalino, não obstante a percentagem de cristalinidade ser de 50%. A percentagem média de cristalinidade esperada é de 45 a 60% (BAKER et al., 2000; PRUITT, 2005), **Tabela 5.4**.

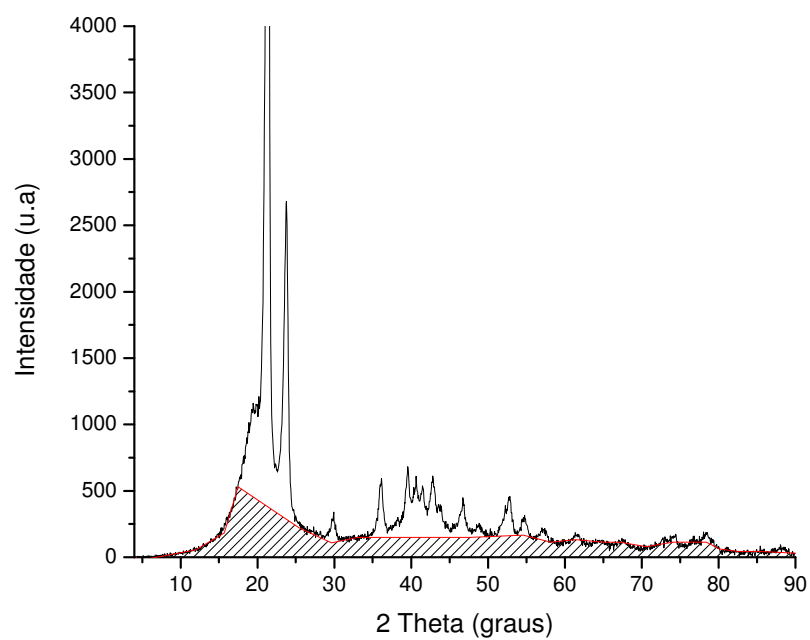


Figura 5.13: XRD da AMN.

Tabela 5.4: Comparação entre cristalinidade das AMN e AMI, obtidas por XRD.

Amostras	n	Média da Cristalinidade	Desvio Padrão	CV%
Importada	2	46	3,5	8,1
Nacional	2	50	2,1	4,4
Literatura	3	45-60%	-	-

## 5.4 Ensaio de Tração

Curvas tensão-deformação típicas obtidas para as AMN e para as AMI, são apresentadas nas **Figura 5.14** e **Figura 5.15**, respectivamente.

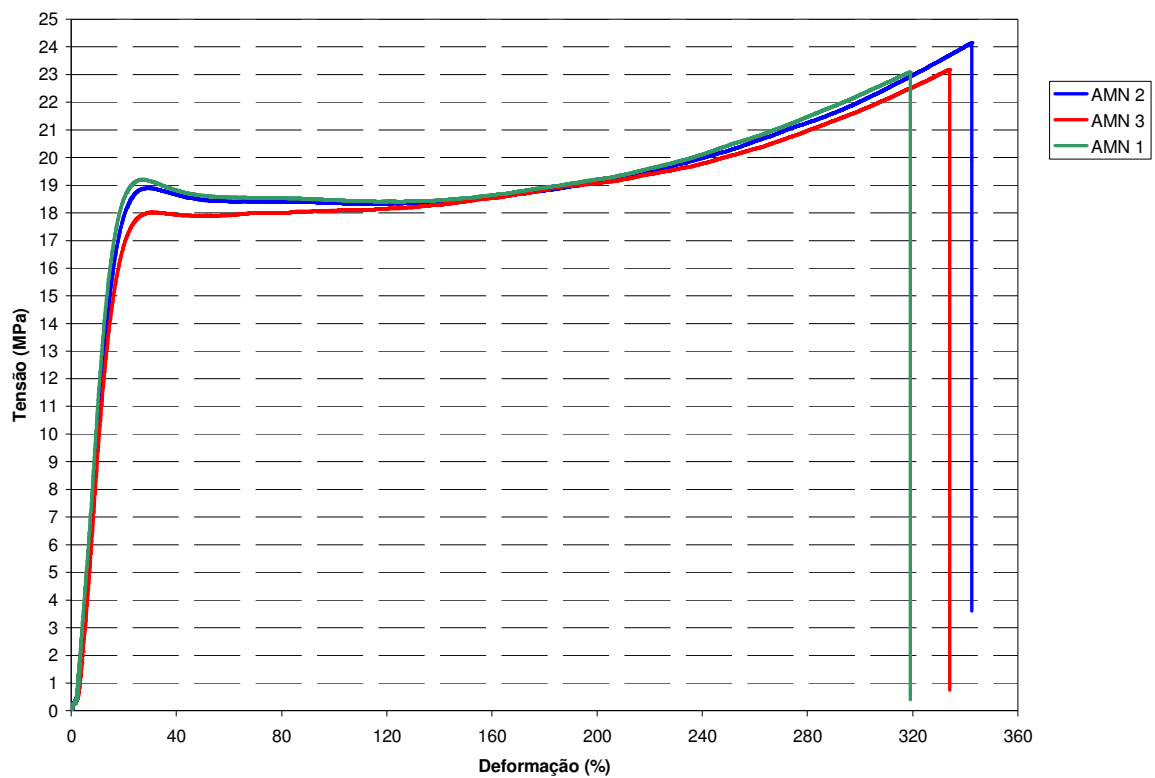


Figura 5.14: Curva tensão x deformação típica para as AMN do UHMWPE

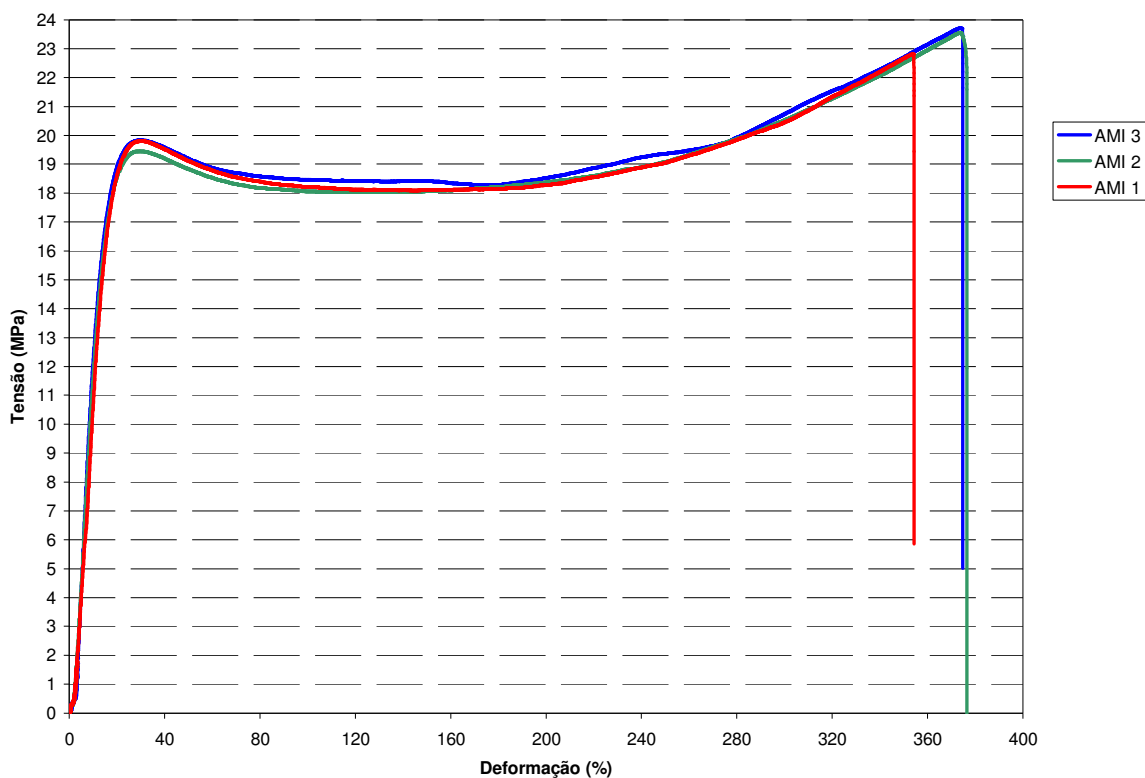


Figura 5.15 : Curva tensão x deformação típica das AMI do UHMWPE.

Ambas as amostras apresentaram um comportamento mecânico esperado no caso de um polímero semicristalino como o UHMWPE, capaz de grandes deformações, como pode ser observado durante o ensaio de tração, **Figura 5.16**.

Antes de atingir o limite de escoamento, a resposta do UHMWPE nacional e importado pode ser descrita como elástica linear. Uma vez alcançados o limite de escoamento e a plasticidade, a curva tensão x deformação tornou-se não linear e a tensão passou a resultar de uma forma exponencial da deformação.

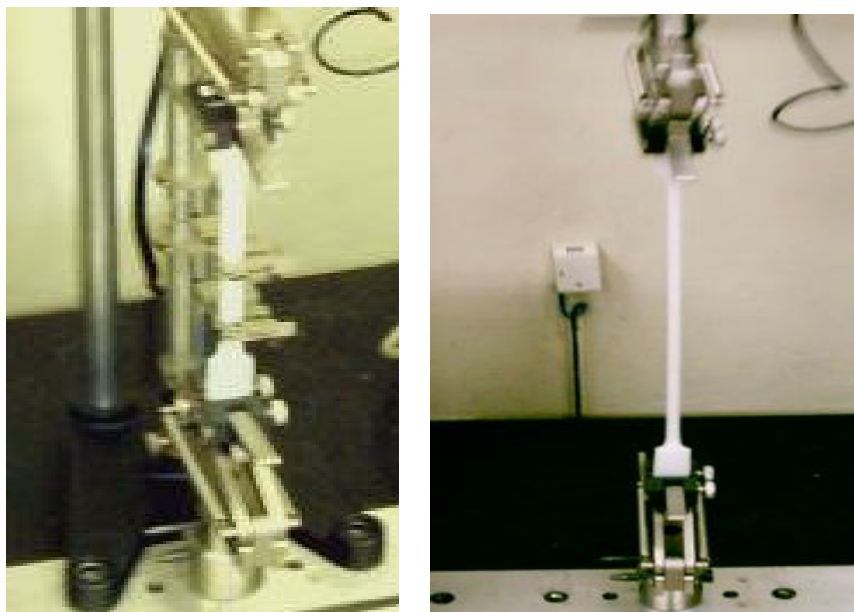


Figura 5.16: A grande capacidade de deformação do UHMWPE obtida durante ensaio de tração.

Apesar do comportamento similar da curva tensão x deformação em ambas as amostras, **Figura 5.17**, observaram-se valores distintos nas propriedades mecânicas analisadas.

A **Tabela 5.5** mostra os resultados das médias e o desvio padrão das propriedades mecânicas, obtidos nos ensaios de tração das AMN e AMI.

Na **Tabela 5.5** observaram-se valores distintos para todas as propriedades mecânicas, exceto para tensão máxima e limite de escoamento, que apresentaram valores similares. Observa-se ainda que, para a AMI, o módulo de elasticidade foi maior em aproximadamente 12% e a tenacidade e a porcentagem de alongamento foram maiores em 10%. A AMI apresentou tensão na ruptura 8% menor.

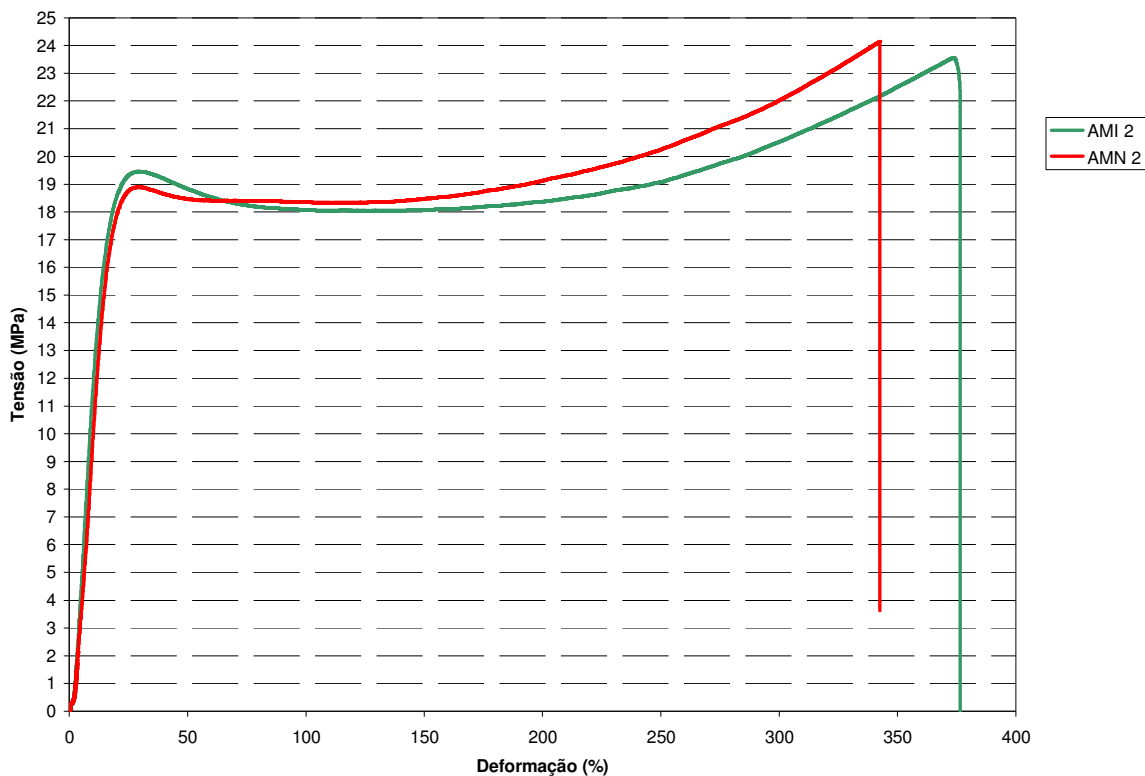


Figura 5.17: Gráfico comparativo das curvas tensão x deformação típicas para AMN e AMI do UHMWPE

### Tratamento Estatístico

Realizou-se uma comparação entre as médias das propriedades mecânicas obtidas por meio do ensaio de tração com o teste t- student. As hipóteses feitas foram:

$H_0$  = média da propriedade mecânica da AMI = média da propriedade mecânica da AMN.

$H_a$  = média da propriedade mecânica da AMI  $\neq$  média da propriedade mecânica da AMN.

Tabela 5.5: Resultados das propriedades mecânicas obtidas dos ensaios de tração das AMN e AMI.

<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>Amostras</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	AMN	314	26,8
	AMI	352	8,3
<b>Alongamento (%)</b>	AMN	331,9	11,9
	AMI	368,5	12,3
<b>Tenacidade (MPa)</b>	AMN	6272,1	249,9
	AMI	6970	306,2
<b>Tensão na Ruptura (MPa)</b>	AMN	23,5	0,6
	AMI	21,6	0,19
<b>Limite de Escoamento (MPa)</b>	AMN	13	0,7
	AMI	13,7	0,4

Supondo-se  $H_0$  verdadeiro, ao se utilizar 5% de significância e graus de liberdade 2, encontra-se na tabela t–student, valores  $t_1 = - 4,303$  e  $t_2 = 4,303$  que determinam a região crítica (RC). Em seguida, a partir da média observada ( $X_{obs}$ ) e da variância ( $S^2$ ), calculou-se o valor padronizado de t observado ( $t_{obs}$ ) da propriedade mecânica em estudo. A **Tabela 5.6** apresenta os resultados estatísticos.

Tabela 5.6 : Tratamento estatístico das propriedades mecânicas das AMI.

AMI	Módulo de Elasticidade (MPa)	% Alongamento	Tensão Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
$X_{obs}$	352	368,5	23,2	21,6	13,0
$S^2$	716,3	150,6	0,2	0,037	0,13
$t_{bs}$	2,40	5,17	-0,96	-16,52	3,51

A partir da **Tabela 5.6** pode-se afirmar que para as propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, percentual de alongamento e tensão na ruptura, o  $t_{obs}$  pertence à região crítica. As médias de tais propriedades diferenciam-se com nível de significância de 5%. Há, pois, 95% de certeza que em tais propriedades as AMN e AMI são diferentes. Em relação ao limite de escoamento, há 95% de certeza da similaridade de ambas as amostras.

Os resultados obtidos dos ensaios de tração estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Eles apontam em direção a um maior grau de reticulação discreto da AMI, evidenciado pelo maior módulo de elasticidade e pela menor tensão na ruptura. Provavelmente o grau de reticulação se dá em função de uma maior dose de irradiação gama utilizada no processo de esterilização e pelo seu discreto menor conteúdo cristalino encontrado na DRX.

A AMI mostrou-se mais dúctil e com menor tensão na ruptura, o que sugere melhor resistência à propagação de trincas provavelmente em função do tratamento térmico das amostras. Salienta-se, porém, que ambas as amostras apresentam valores de acordo com as normas da ASTM e ISO, designando variações aceitáveis de limite de escoamento, módulo de elasticidade, limite de resistência, ductilidade e resistência ao impacto (PRUITT, 2005).

PRUITT (2005) afirma que propriedades mecânicas obtidas do ensaio de tração são importantes parâmetros para o UHMWPE, uma vez que elas são as bases de



comparação em resinas com diferentes condições de processamento, dosagem de reticulação e diferentes protocolos de tratamento térmico e esterilização.

A autora afirma ainda que há indícios de que a reticulação melhore a resistência à deformação plástica e alinhe a lamela à superfície articular, resultando em melhor resistência ao desgaste.

KURTZ et al. (1999) encontraram o limite de escoamento verdadeiro ser de 23,0 MPa em tensão, no UHMWPE. Estudos de KURTZ et al. (2002) revelaram achados nos quais o tratamento térmico afetou a cristalinidade e a mudança morfológica afetou o escoamento e as propriedades de fratura do UHMWPE. Sob tensão uniaxial, o grupo altamente reticulado exibiu uma diminuição no alongamento e na deformação final, na tensão máxima verdadeira e na deformação final máxima verdadeira.

O maior grau de cristalinidade, obtido por meio do processamento térmico, aumentou o limite de escoamento e o módulo do material.

Estudos recentes investigam o efeito em conjunto da reticulação e da cristalinidade por meio de métodos de alta pressão na melhora das propriedades mecânicas do UHMWPE. O ajuste microestrutural possibilita um material com boa resistência ao desgaste devido à reticulação e melhor resistência à fadiga devido à maior cristalinidade e maior lamela (PRUITT, 2005; GENCUR et al., 2003).

O aquecimento acima da temperatura de fusão (refusão) destrói as regiões cristalinas do material transformando os radicais livres disponíveis em ligações cruzadas. Além disto, a refusão também leva à redução do tamanho do cristal, causando efeito indesejável de redução do limite de escoamento e da tensão final (RIMNAC e KURTZ, 2005).

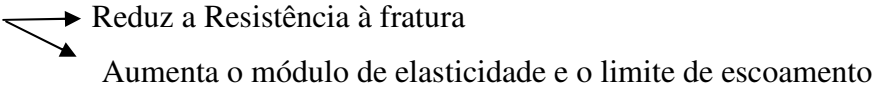
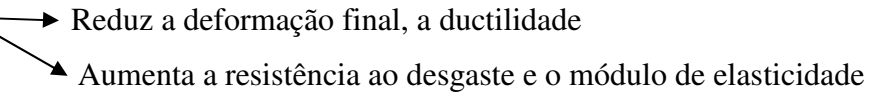
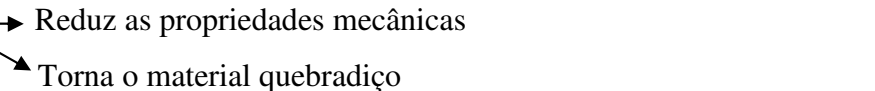
De acordo com FOUAD et al. (2005), o tratamento térmico possui efeito significativo no módulo de elasticidade, no limite de resistência e na ductilidade do material. Isso conduz a um aumento das propriedades supracitadas em função da temperatura e do tempo. O melhoramento nas propriedades mecânicas pode ser explicado pela mudança

no tamanho do cristal e no grau de cristalinidade devido ao processo de tratamento térmico.

Esse fato pode explicar a maior ductilidade da AMI, uma vez que ambas as amostras apresentam graus similares de cristalinidade medido por DRX.

Segundo ORAL et al. (2006), o alongamento até a fratura foi sensível em mudanças na dose de irradiação até 50 KGy, mas não foi amplamente afetado pelo conteúdo cristalino. Reticulação reduz a habilidade da grande deformação do UHMWPE, limitando o alongamento final da cadeia porque, provavelmente, o alongamento final da cadeia alcançou o nível de saturação com o aumento da densidade de ligações cruzadas.

De modo geral, segundo Kurtz et al. (2005) os seguintes fatores interferem nas propriedades mecânicas do UHMWPE como se seguem:

- Cristalinidade 
  - Reduz a Resistência à fratura
  - Aumenta o módulo de elasticidade e o limite de escoamento
  
- Reticulação 
  - Reduz a deformação final, a ductilidade
  - Aumenta a resistência ao desgaste e o módulo de elasticidade
  
- Oxidação 
  - Reduz as propriedades mecânicas
  - Torna o material quebradiço

## 5.5 Análise de Fratura

As amostras rompidas - **Figura 5.18** e **Figura 5.19** - apresentaram aspecto macroscópico de um polímero dúctil, com grande capacidade de deformação, como é o UHMWPE. São bastante visíveis a maior capacidade de alongamento da AMI e o local de fratura, semelhante para todas as amostras.

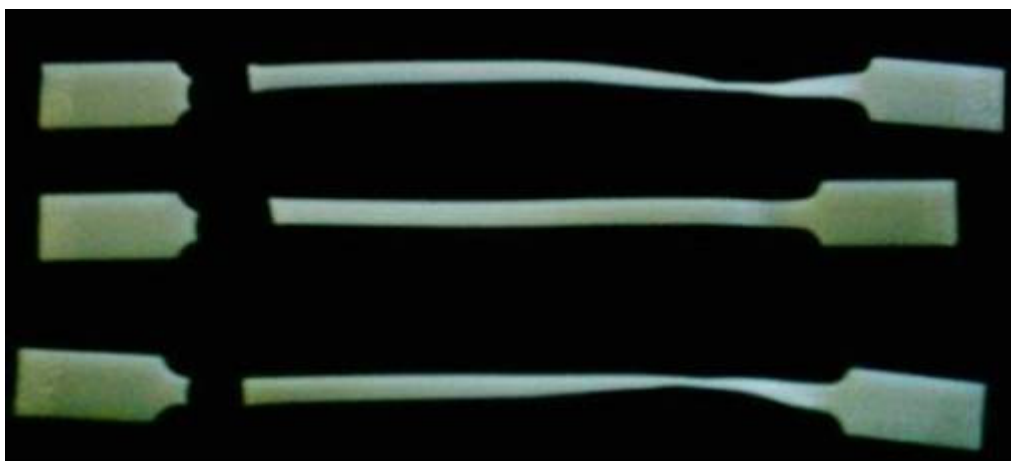


Figura 5.18: Fotografia da AMN rompida após ensaio de tração.

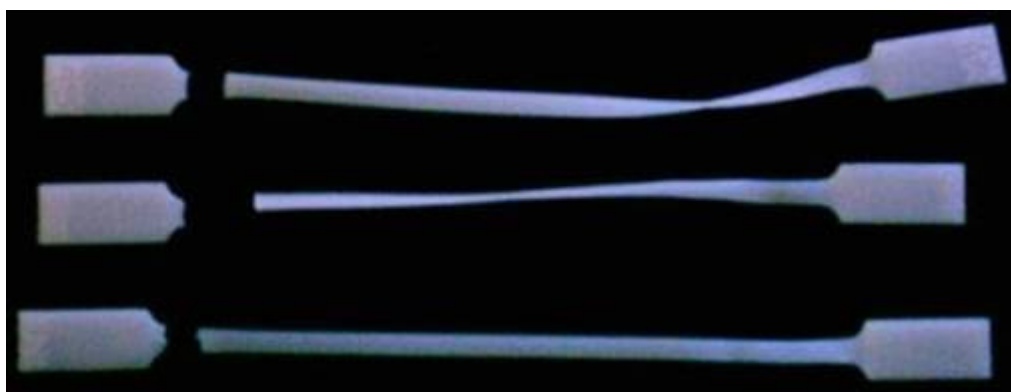


Figura 5.19: Fotografia da AMI rompida após ensaio de tração.

A **Figura 5.20**, AMN com o local de fratura que foi analisado por MEV. O mesmo procedimento foi adotado para a AMI.

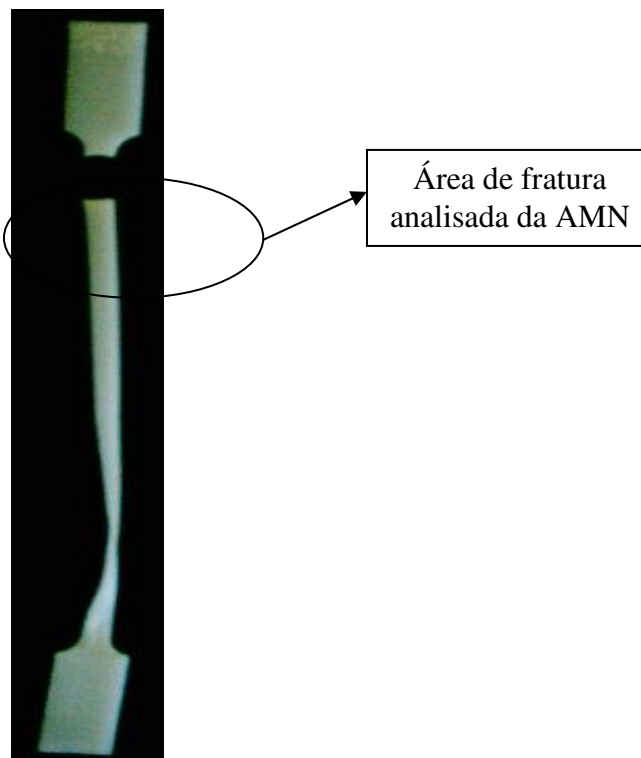


Figura 5.20: Fotografia evidenciando o local de fratura do UHMWPE e analisado por MEV.

As análises de fratura por MEV - **Figura 5.21** a **Figura 5.23** - evidenciam aspectos bastante distintos entre a AMI e a AMN.

Na **Figura 5.21** nota-se o aspecto global da região fraturada de ambas as amostras com um aspecto de fratura dúctil tanto para AMN quanto para a AMI, porém maior plasticidade é notada para a AMN em função da presença de dobras na superfície, como apontado na figura.

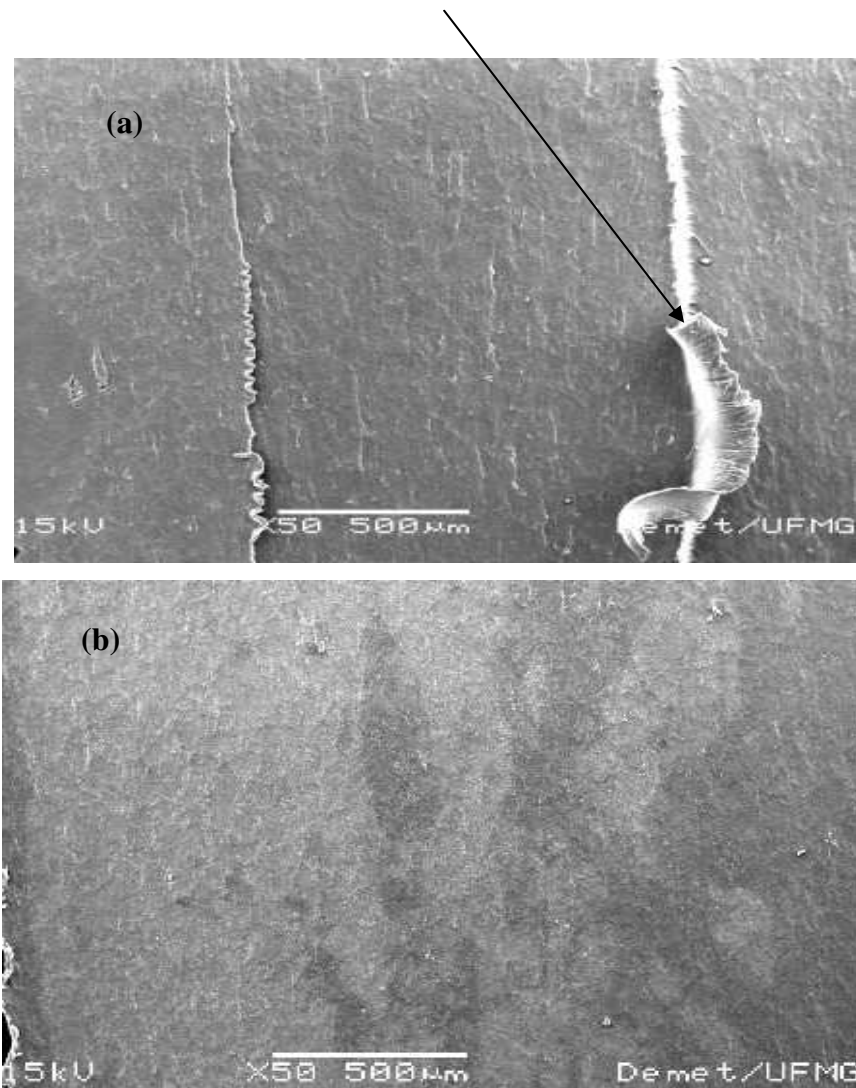


Figura 5.21: Fotomicrografia por MEV da região de fratura da (a) AMN e da (b) AMI em ampliação de 50X.

Na **Figura 5.22** as setas destacam a presença de trincas com pescoço na região plástica da AMN, característica de uma melhor dissipação de energia, e trincas sem pescoço na região da AMI.

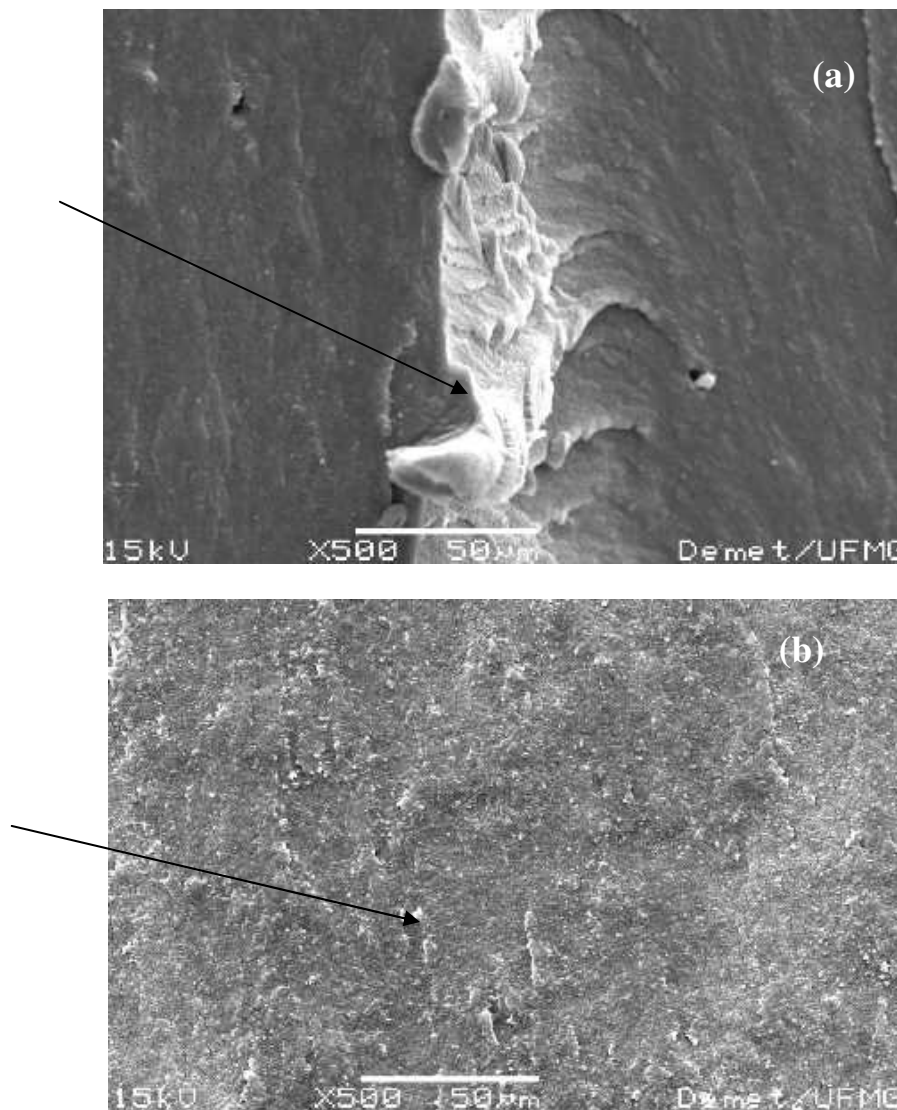


Figura 5.22: Fotomicrografia por MEV da região de fratura da a) AMN e da b) AMI em ampliação de 500X.

A **Figura 5.23** apresenta o aspecto menos dúctil da superfície de fratura da AMI, com trincas em abundância, bem delimitadas e distribuídas por toda a superfície de forma homogênea com tamanho médio das trincas de 353nm.

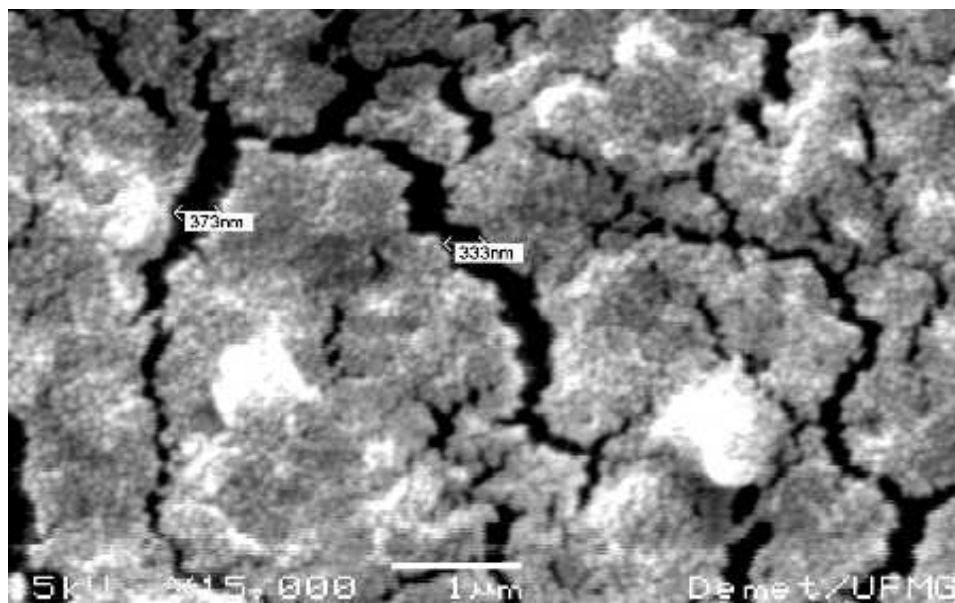
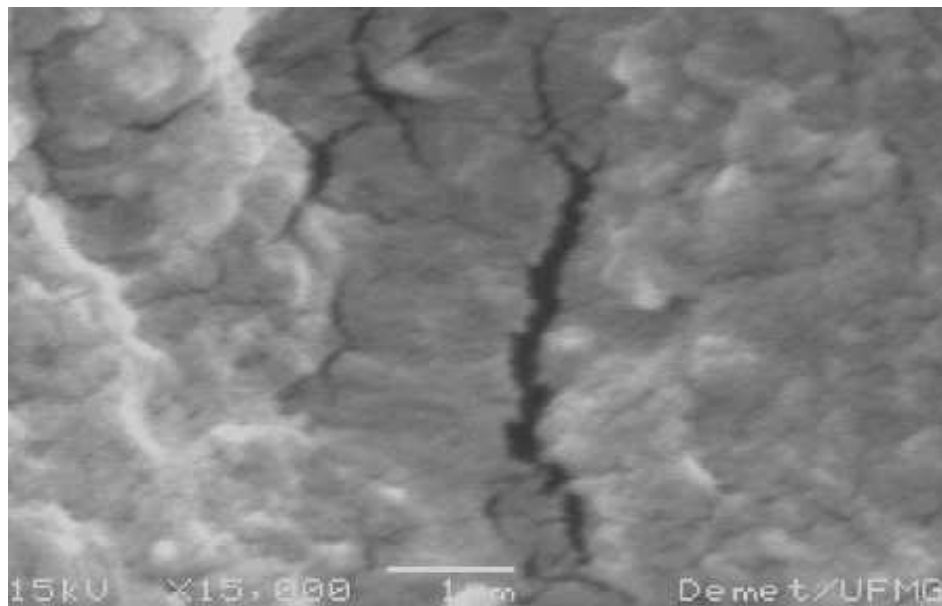


Figura 5.23: Fotomicrografia por MEV da superfície de fratura da a) AMN e da b) AMI em ampliação de 15.000X.

As imagens analisadas sugerem maior reticulação e maior oxidação da AMI. Acredita-se serem a reticulação e a oxidação da AMI os responsáveis pela degradação contínua e maior fragilidade do UHMWPE, (GOLDMAN et al., 1998).

A maior ductilidade da AMI apresentada nos ensaios de tração contradiz as análises morfológicas aqui apresentadas, as quais evidenciam o aspecto mais quebradiço, presença de trincas e características de menor plasticidade e menor capacidade de dissipar energia para a AMI. Destaca-se que o mecanismo preciso responsável pela diminuição da ductilidade em UHMWPE reticulado permanece obscuro (KURTZ et al. 2005).

Sendo assim, acredita-se que embora a AMI apresentou maior ductilidade ao ensaio de tração é possível que ela tenha recebido maior dose de irradiação e tratamento térmico distinto da AMN.

Estes resultados são endossados pelo FTIR e pelo ensaio de tração.

## **5.6 Fratura Criogênica**

As imagens fractográficas das AMI e AMN, obtidas por MEV, **Figura 5.24** a **Figura 5.31**. As características morfológicas sugerem que o mecanismo de fratura das AMI e AMN apresenta comportamento específico.

As setas da **Figura 5.24** e da **Figura 5.25** indicam a região onde ocorreram as fraturas do UHMWPE e apresentam aspectos como fios enovelados, com característica mais dúctil para AMN e um aspecto mais quebradiço, em lascas, para a AMI.



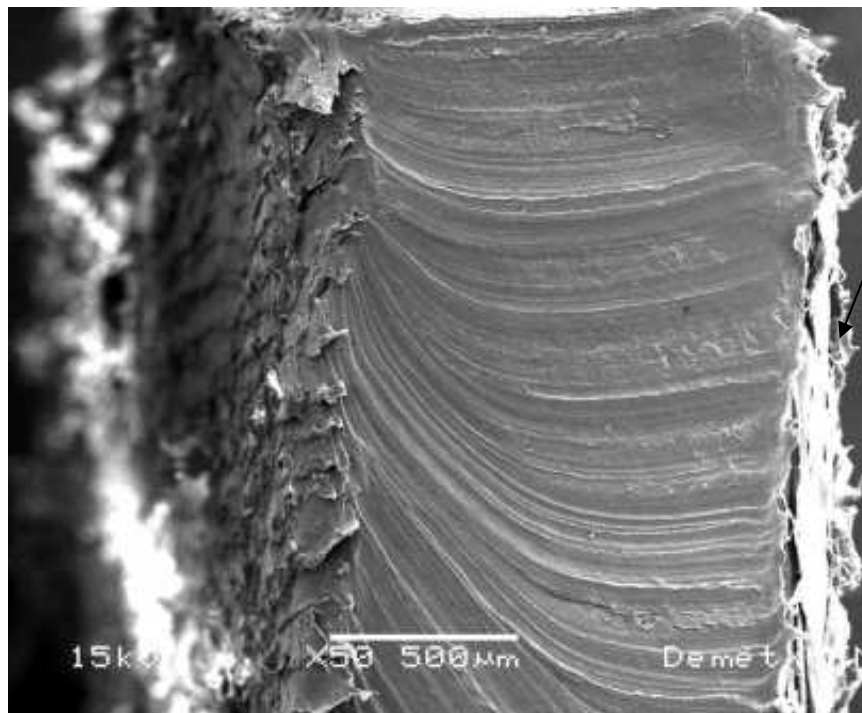


Figura 5.24: Fotomicrografia por MEV de fratura dúctil da AMN em ampliação de 50X.

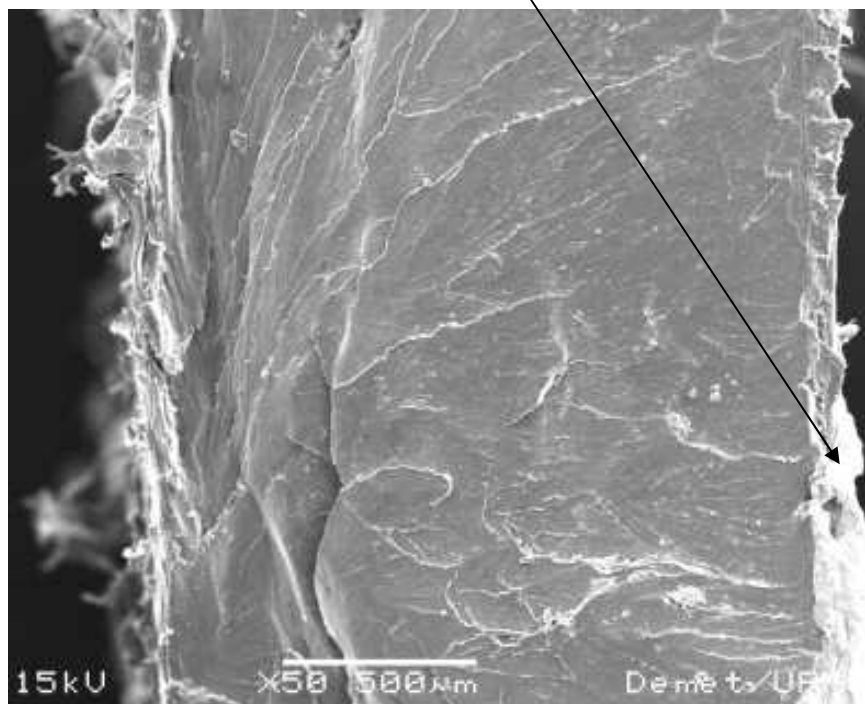


Figura 5.25: Fotomicrografia por MEV de fratura dúctil da AMI em ampliação de 50X.

A **Figura 5.26** e a **Figura 5.27** - aspecto em estrias e de dobras nas superfícies de ambas as amostras, porém a AMI apresentando-se com mais estrias e dobras menos salientes, o que sugere baixa ductilidade.

As setas na **Figura 5.28** e na **Figura 5.29** representam zonas de transição nas quais ainda se observam características de fratura frágil, mas com transição para fratura plástica.

A **Figura 5.30** e a **Figura 5.31** enfatizam essas características.

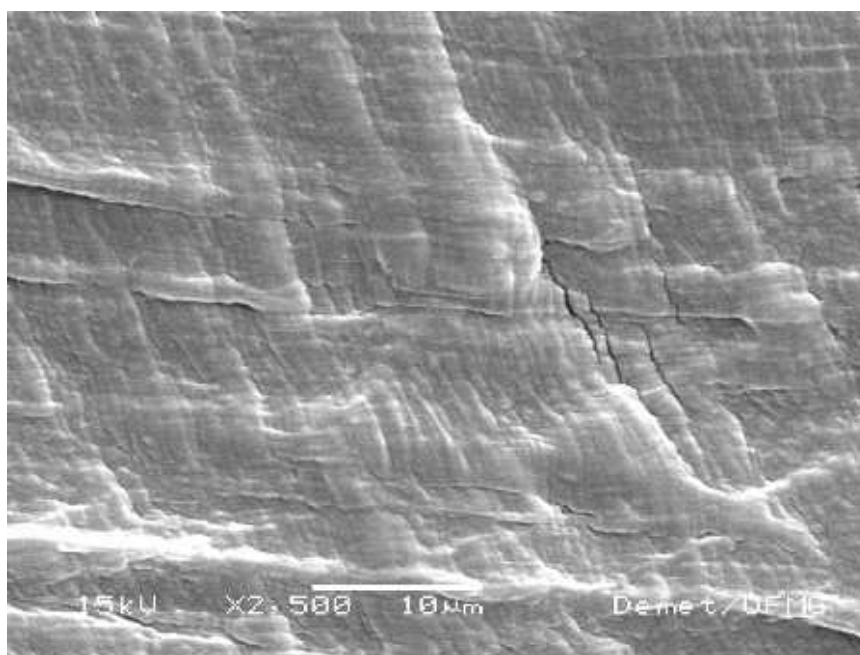


Figura 5.26: Fotomicrografia por MEV de fratura frágil da AMI em ampliação de 2.500X.

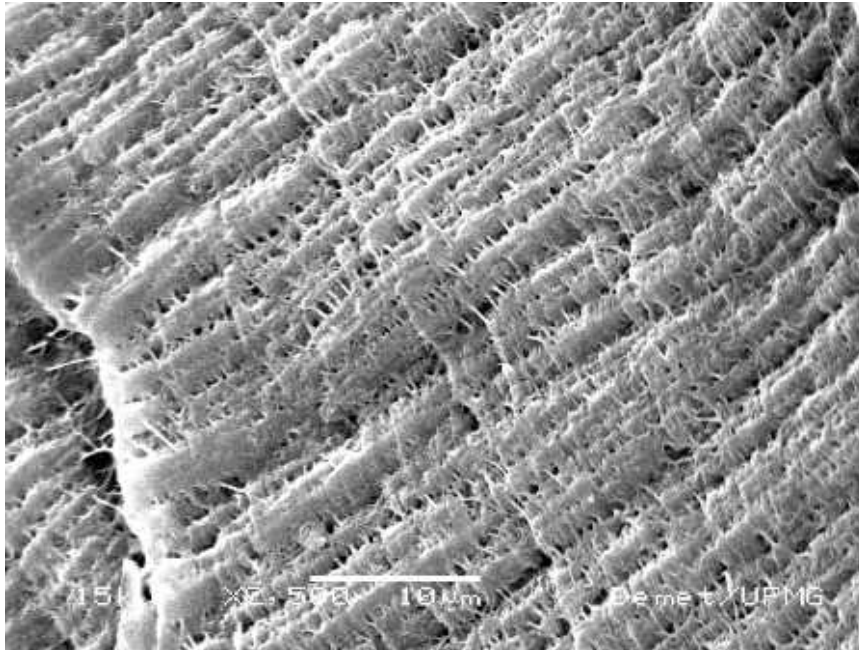


Figura 5.27: Fotomicrografia por MEV de fratura mais dúctil da AMN em ampliação de 2.500X.

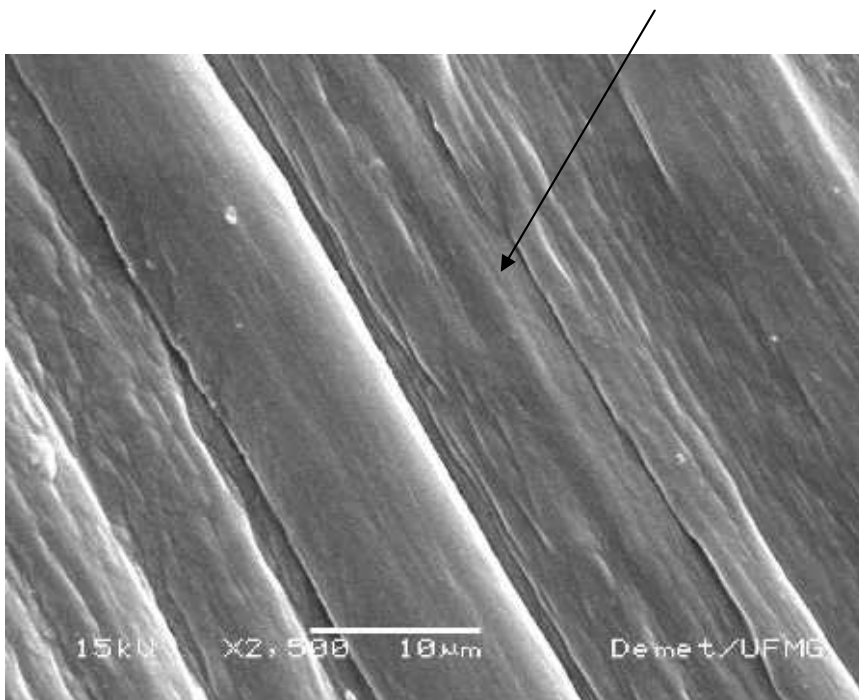


Figura 5.28: Fotomicrografia por MEV da região de transição de fratura dúctil da AMI em ampliação de 2.500X.

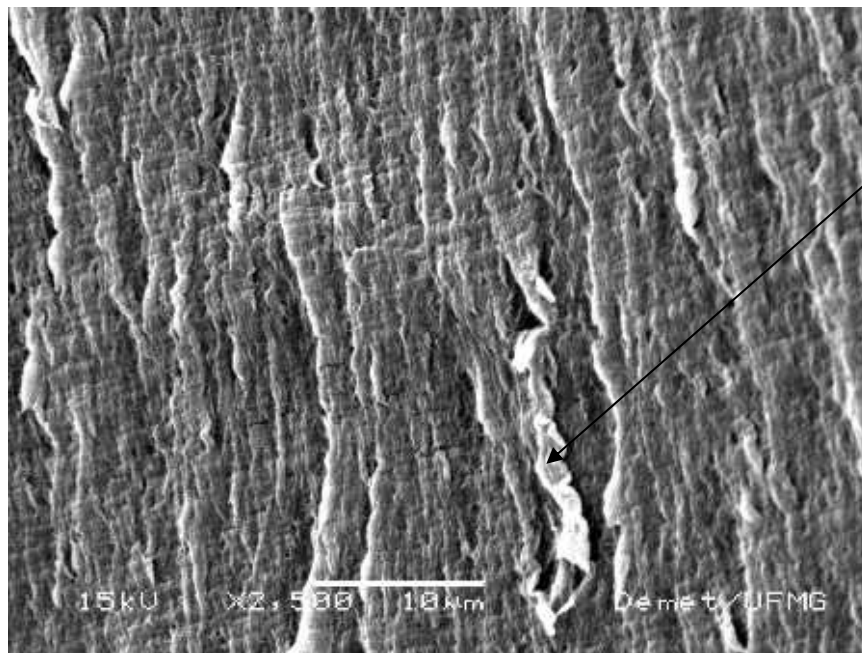


Figura 5.29: Fotomicrografia por MEV da região de transição de fratura dúctil da AMN em ampliação de 2.500X.

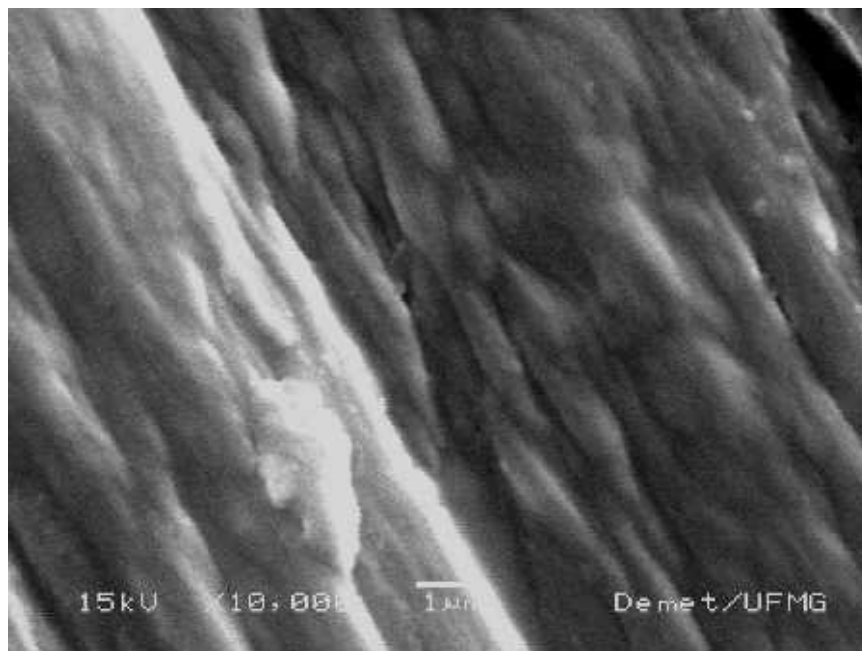


Figura 5.30: Fotomicrografia por MEV da região de fratura dúctil da AMI em ampliação de 10.000X.

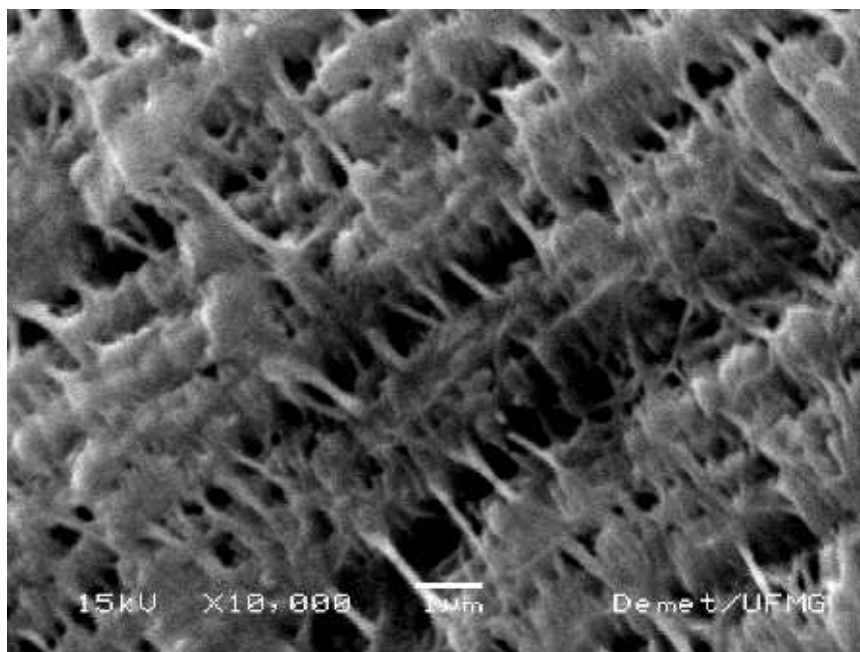


Figura 5.31: Fotomicrografia por MEV da região de fratura dúctil da AMN em ampliação de 10.000X.

Da **Figura 5.32** à **Figura 5.36** - os aspectos morfológicos das amostras submetidas à fratura criogênica por corte.

A AMI, com características de fratura em aspecto de vidro, em lascas, não apresentando “empescoamento” nos planos de deformação, compatível com fratura frágil típica de um material polimérico. Não se observa presença de lamelas na área de fratura.

A AMN apresenta superfície de fratura com aspecto mais alongado, plástico, característico de fratura dúctil.

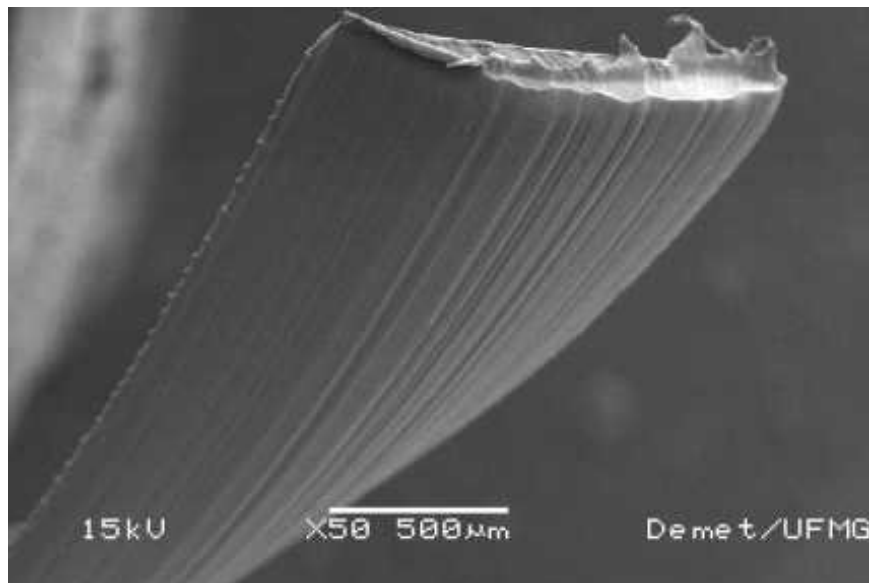


Figura 5.32: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 50X.

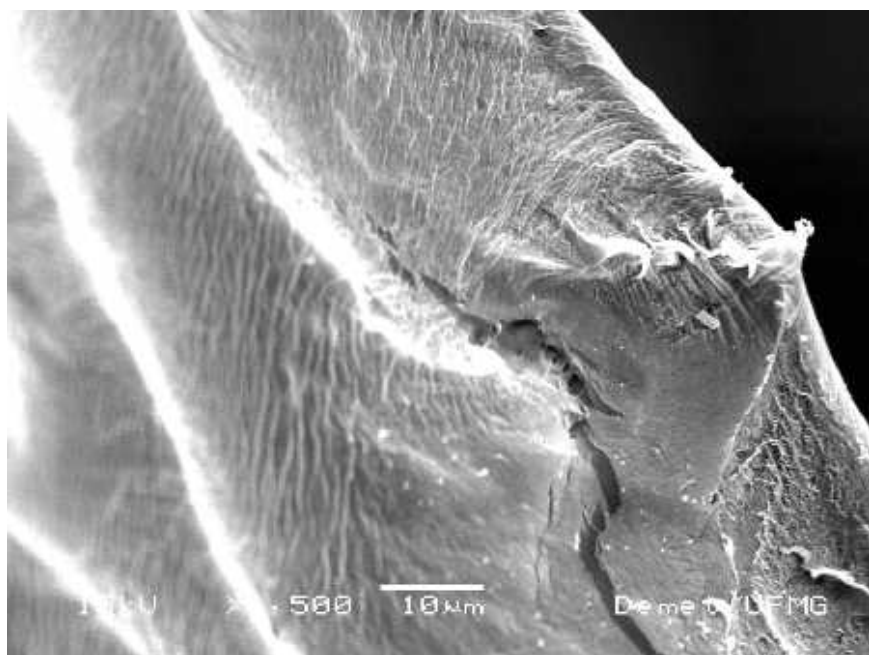


Figura 5.33: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMI em ampliação de 1.500X.

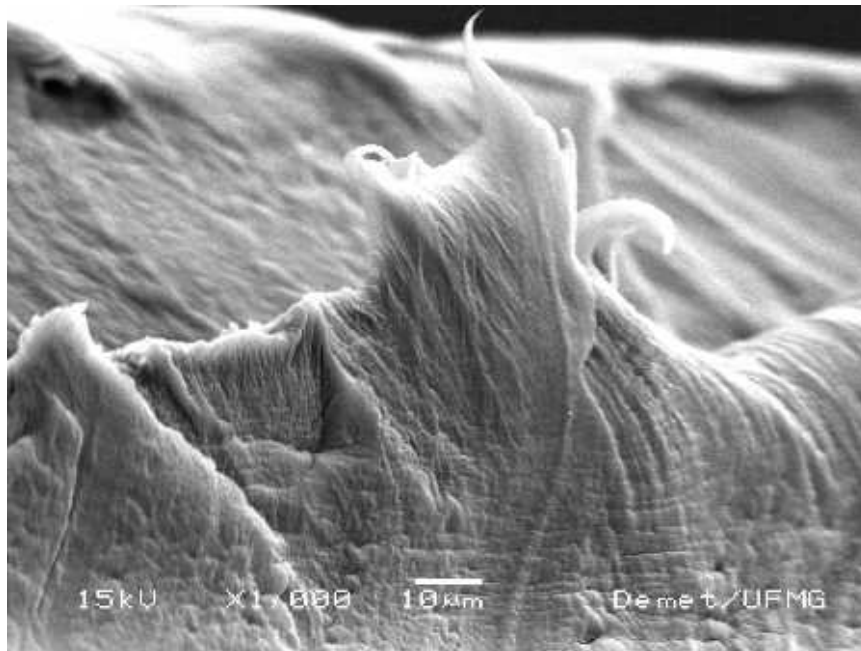


Figura 5.34: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 1.000X.

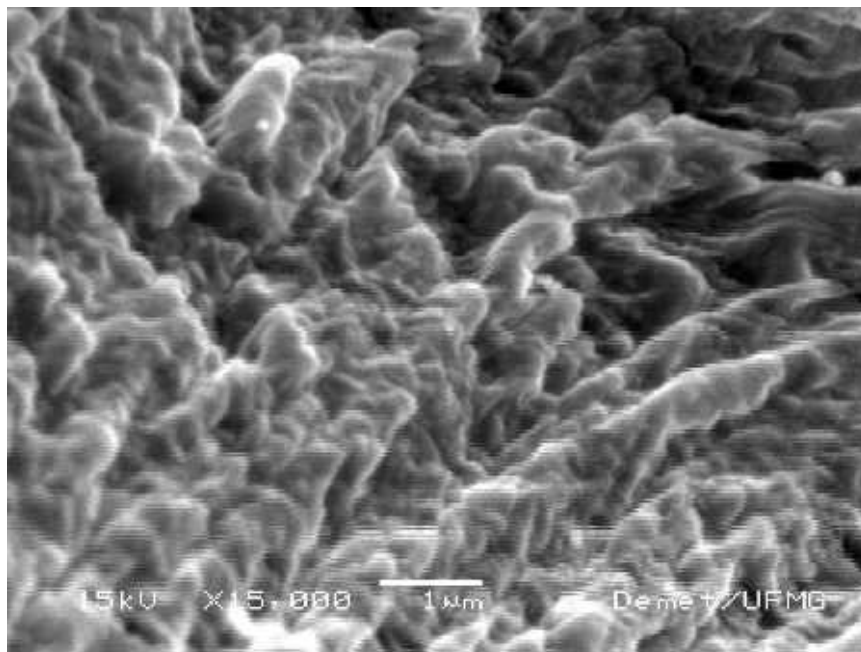


Figura 5.35: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMI em ampliação de 15.000X.

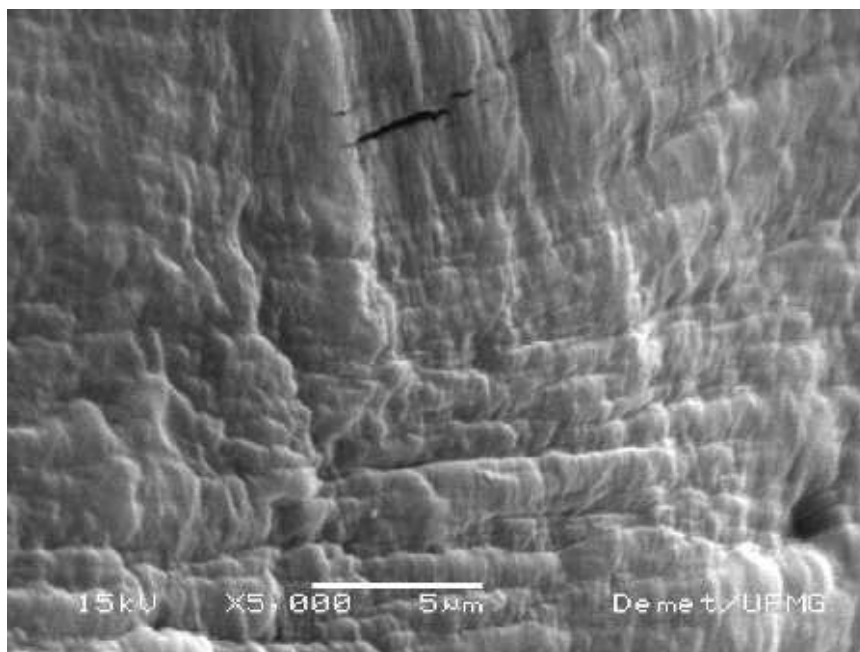


Figura 5.36: Fotomicrografia por MEV de fratura criogênica por corte da AMN em ampliação de 5.000X.



## 6 CONCLUSÃO

- As análises microscópicas não revelaram o aspecto lamelar esperado para o UHMWPE e as análises não foram suficientes para comparações preliminares entre as amostras.
  
- As análises dos espectros de infravermelho (FTIR) para AMI e AMN sugerem existir pequenas diferenças no grau de cristalinidade e no índice de oxidação entre as amostras, sendo valores maiores de cristalinidade atribuídos a AMN.
  
- A partir dos valores de cristalinidade obtidos pelos gráficos da Difração de Raios-X, pode-se afirmar que as AMN e AMI apresentam graus de cristalinidades similares, sendo ligeiramente superior para AMN, endossando resultados de FTIR.
  
- Esses dados apontam para uma discreta melhor resistência mecânica da AMI. A AMN, não obstante, apresenta comportamento mecânico com valores similares à da AMI, apresentando ser um material de potencial adequação para aplicação biomédica.
  
- As superfícies de fraturas analisadas apresentam aspectos morfológicos distintos e apontam na direção de uma maior plasticidade para AMN, com características de fratura dúctil. A AMI possui características de fratura menos dúctil, compatível com uma maior dose de radiação gama e conseqüente maior reticulação e maior oxidação.
  
- As informações obtidas pelo MEV, FTIR, DRX e Ensaio Mecânico não nos permitem afirmar que existam diferenças significativas do ponto de vista de propriedades mecânicas, sobre o desempenho nas prótese de joelho, das AMN e AMI.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- A análise de falha do UHMWPE por meio de testes de ciclagem de carga em simuladores da articulação do joelho.
- Análise e caracterização do UHMWPE retirado após revisão de prótese falha.
- Realizar testes mecânicos com simuladores de joelho, em se comparando a prótese nacional à prótese importada.
- Softwares de análise de tração mecânica

## **8 DEFINIÇÃO DE TERMOS DE ENGENHARIA**

- Texto anexo I

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFFATATO, S.; BERSAGLIA, G.; MIRKO, R.; PAOLA, T.; FAGNANO, C.; TONI, A. Wear behaviour of cross-linked polyethylene assessed in vitro under severe conditions. **Biomaterials**, v.26, p.3259-3267, 2005.

AL-MAADEED, M. A. Change in Structure of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Due to Irradiation in Air and in Nitrogen. **International Journal of Polymer Anal. Charact.**, v.11, p.71-84, 2006.

**American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS)**, 69, 2002, Dallas, 5p. New Polys For Old: Contribution or Caveat?

**American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS): Joint Replacement: Uma série de pequenos artigos que explicam os procedimentos e técnicas usadas em artroplastias.**

([http://orthoinfo.aaos.org/booklet/bookview.cfm?Thread\\_ID=9&topcategory=knee](http://orthoinfo.aaos.org/booklet/bookview.cfm?Thread_ID=9&topcategory=knee)).

BERGSTROM, J. S.; RIMMAC, C. M.; KURTZ, S. M. Molecular chain stretch is a multiaxial failure criterion for convencional and hightly crosslinked UHMWPE. **Journal of Orthopaedic Research**, v.23, p.367-375, 2005.

BRACCO, P.; BRUNELLA, V.; LUDA, M. P.; ZANETTI, M.; COSTA, L. Radiation-induced crosslinking in the presence of co-agents: chemical and mechanical characterization. **Polymer**, v.46, p.10648-10657, 2006.

CAMPBELL, W. C. Cap. 15 - Artroplastia do tornozelo e do joelho - IN: CAMPBELL, W. C.; CRENSHAW, A. H. **Cirurgia Ortopédica de Campbell**. 8ª edição, São Paulo: Manole Ltda, v.5, p. 412-465, 1996.

CAO, Y. ZHOU, J.; POPOOLA, O.; SWARTS, D. F.; SOBOYEJO, W. Atomic Force Microscopy Contact Mode Study on Ultra High Molecular Weight Polyethylene. **Materials Research Society**, v.874, p.1-6, 2005.

CARVALHO, G. M. X. Desenvolvimento de Compósitos a partir da Combinação de Polipropileno e Resíduos de Ardósia. Monografia de conclusão de curso de graduação em Engenharia Metalúrgica, Belo Horizonte, 2004, p. 4-13.

CHAPPA, V. C., GROSSO, M. F.; GARCÍA-BERMÚDEZ, G.; MAZZEI, R. O. Infrared spectroscopy analysis of physico-chemical modifications induced by heavy ions ultra-high molecular weight polyethylene. **Beam Interactions with Materials & Atoms**, 2005.

CHUN-HSIUNG, H. et al. Particle size and morphology of UHMWPE wear debris in failed total knee arthroplasties – a comparison between mobile bearing and fixed bearing knees. **Journal of Orthopaedic Research**, v.20, p.1038-1041, 2002.

COATES, Jonh. Interpretation of Infrared Spectra. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, 2000, p. 10815-10837.

DAN, M.; RICHARD, S.; MYRON, S. Composition of joint fluid in patients undergoing total knee replacement and revision arthroplasty: correlation with flow properties. **Biomaterials**, v.25, p.4433-4445, 2004.

FOUAD, H.; MOURAD, A. –H. I.; BARTON, D. C. Effect of pr-heat tratment on the static and dynamic thermo-mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v.24, p.549-556, 2005.

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.

GOLDMAN, M.; GRONSKY, R.; LONG, G. G.; PRUITT, L. The effects of hydrogen peroxide and sterilization on the structure of ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.62, p.97-104, 1998.

[http:// en.wikipedia.org/wiki/ultra\\_high\\_molecular\\_weight\\_ polyethylene](http://en.wikipedia.org/wiki/ultra_high_molecular_weight_polyethylene) > acesso em 03/2006.

[http:// www.aaos.org/wordhhtml/reseach/oainfo/oainfo\\_knee\\_jointrepl.pdf](http://www.aaos.org/wordhhtml/reseach/oainfo/oainfo_knee_jointrepl.pdf) > acesso em: 07/2005.

[http:// www.aaos.org/wordhhtml/research/stats/patientstats.htm](http://www.aaos.org/wordhhtml/research/stats/patientstats.htm) > acesso em 07/2005.

[http:// www.orthopodsurgeon.com/kneereplace.html](http://www.orthopodsurgeon.com/kneereplace.html) > acesso em 07/2005.

[http:// www.polymersdatabase.com/polymer/polymer-print.asp?entry-id=1213](http://www.polymersdatabase.com/polymer/polymer-print.asp?entry-id=1213) > acesso em 11/2005.

[http:// www.tu-darmstadt-de/fb/ms/student/fs/german/lab/w2/31012\\_6.htm](http://www.tu-darmstadt-de/fb/ms/student/fs/german/lab/w2/31012_6.htm) > acesso em : 02/2006.

IKADA, Y.; NAKAMURA, K.; OGATA, S.; MAKINO, K.; TAJIMA, K.; ENDOH, N.; HAYASHI, T.; FUJISAWA, A.; MASUDA, S.; OONISHI, H. Characterization of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Irradiated with  $\gamma$ -Rays and Electron Beams to High Doses. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.37, 159-168, 1999.

JOÃO, F. M.; RUI, A. S.; LUCIANO, F. B.; NUNO, M. N.; RUI, L. R. Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments Composites. **Science and Technology**, v.64, p.789-817, 2004.

KATHLEEN, S. T.; BLANCHET, T. A.; HECKELMAN, D. D. Effect of accelerated aging conditions on resultant depth-dependent oxidation and wear resistance of UHMWPE joint replacement bearing materials. **Wear**, v.255, p. 1076-1084, 2003.

KATHLEEN, S. S.; BISTOLFI, A.; BELLARE, A.; PRUITT, L. A. 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.

KELLETT, C. F.; SHORT, A.; PRICE, A.; GILL, H. S.; MURRAY, D. W. In vivo measurement of total knee replacement wear. **The Knee**, v.11, p.183-187, 2004.

KOBAYASHI, M.; YONG-SHUN, C.; OKA, M. A two year in vivo study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus. **Biomaterials**, v.26, p.3243-3248, 2005.

KURTZ, S. M.; MAZZUCCO, D.; RIMNAC, C. M.; SCHROEDER, D. Anisotropy and oxidative resistance of highly crosslinked UHMWPE after deformation processing by solid-state ram extrusion. **Biomaterials**, v.27, p.24-34, 2006.

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

MANSUR, H. S. Notas de Aula de Caracterização de Superfícies e Interfaces. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil, 2001.

MANSUR, H. S. Cap. 7 - Técnicas de Caracterização de Materiais. In: ORÉFICE, Rodrigo; MANSUR, Herman; PEREIRA, Marivalda. (Org.). **BIOMATERIAIS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO**. Rio de Janeiro, 2005, v. 1, p. 70-95.

MARY, B. T.; ANUJ, B. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, v.25, p.3389-3398, 2004.

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.

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

MURATOGLU, O. K. ; GREENBAUM, E. S. ; BRAGDON, C. R. ; JASTY, M. ; FREIBERG, A. ; HARRIS, W. H. Surface analysis of early retrieved acetabular polyethylene liners: a comparison of conventional and highly crosslinked polyethylenes. **The Journal of Arthroplasty**, v.19, p.68-77, 2004.

ORAL, E.; MALHI, A. S.; MURATOGLU, O. K. Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melt UHMWPE. **Biomaterials**, v.27, p.917-925, 2006.

Osteoarthritis of Knee: Joint Replacement. Copyright © **American Academy of Orthopaedic Surgeons, 2004.**

PASCAUD, R. S.; EVANS, W. T.; MCCULLAGH, P. J. J.; PATRICK, F. D. P. Influence of gamma-irradiation sterilization and temperature on the fracture toughness of ultra-high-molecular-weight polyethylene. **Biomaterials**, v.18, p.727-735, 1997.

PERILLO-MARCONE, A.; RYD, L.; JOHNSON, K.; TAYLOR, M. A combined RSA and FE study of the implanted proximal tibia: correlation of the post-operative mechanical environment with implant migration. **Journal of Biomechanics**, v.37, p.1205-1213, 2004.



PISCITELLI, A. A. M. Mecanismos Físico-Químicos da Interface Argamassa Modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento. Proposta de doutorado do curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Belo Horizonte, 2004, p. 97-133.

POMPE, W.; WORCH, H.; EPPLE, M.; FRIESS, W.; GELINSKY, M.; GREIL, P.; HEMPEL, U.; SCHARNWEBER, D.; SCHULTE, K. Functionally graded materials for biomedical applications. **Materials Science & Engineering**, A362, p.40-60, 2003.

PRENTICE, W. E. Cap. 11. – Reabilitação dos membros inferiores – IN: PRENTICE, W.; VOIGHT, M. L. **Técnicas de Reabilitação Musculoesquelética**. Porto Alegre, v. 1, p. 300. Artemed, 2003.

PRENTICE, W. E. Cap.12 - Exercícios de cadeia cinética aberta e fechada em reabilitação – IN: PRENTICE, W. E.; VOIGHT, M. L. E. **Técnicas em Reabilitação Musculoesquelética**. . Porto Alegre: Artmed S.A, p.174-186, 2003.

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.; RANGANATHAN, R. Effect of sterilization on the structure and fatigue resistance of medical grade UHMWPE. **Materials Science and Engineering**, p.91-93, 1995.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; KAM, W. L. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Composites Science and Technology**, v.61, p.1189-1224, 2001.

RIEKER, C. B.; KONRAD, R.; SCHON, R.; SCHNEIDE, W.; ABT, N. A. In vivo and in vitro surface changes in a highly cross-linked polyethylene. **The Journal of Arthroplasty**, v.18, p.48-54, 2003.

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

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

ROY, M. E. Influence of Cross-linking and Oxidation on the Microstructural Mechanical Properties of UHMWPE. **Materials Research Society**, v.874, 2005.

SHIBATA, N. The anti-oxidative properties of  $\alpha$ -tocopherol in  $\gamma$ -irradiated UHMWPE with respect to fatigue and oxidation resistance. **Biomaterials**, v.26, p. 5755-5762, 2005.

SHIBATA, N.; TOMITA, N.; IKEUCHI, K. Gamma-irradiation aggravates stress concentration along subsurface grain boundary of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under sliding fatigue environment. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v.13, p.35-45, 2003.

SHIBATA, N.; TOMITA, N.; IKEUCHI, K. Microscopic destruction of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) under uniaxial tension. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v.13, p.47-57, 2003.

SHORT, A.; GILL, H. S.; MARKS, B.; WAITE, J. C.; KELLETT, C. F.; PRICE, A. J.; O'CONNOR, J. J.; MURRAY, D. W. A novel method for in vivo knee prosthesis wear measurement. **Journal of Biomechanics**, v.38, p.315-322, 2005.

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.

SPIEGELBERG, S. Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE. **Cambridge Polymer Group**, Inc. p.1-10.

STEPHEN, S. Analytical Techniques for Assessing the Effects of Radiation on UHMWPE. **Cambridge Polymer Group**, Inc.

STEPHENS, C. P. ; BENSON, R. S. ; MARTINEZ-PARDO, M. E. ; BAKER, J. B. ; STEPHENS, W.; STEPHENS, T. P. The effect of dose rate on the crystalline lamellar thickness distribution in gamma-radiation of UHMWPE. **Nuclear Instruments and Methods in Physics research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.236, p. 540-545, 2005.

TONY, G. T.; RALF, G. J. C. H.; PIETER, B.; JACQUELINE, H. G.; ALBERT, J. P.; RENE, P. .V. Tissue ingrowth and degradation of two biodegradable porous polymers with different porosities and pore sizes. **Biomaterials**, v.23, p.1731-1738, 2002.

TORRISI, L.; VISCO, A. M.; BARNÁ, R.; PASQUALE, D.; CAMPO, N.; MARCO, Di G.; TRIMARCHI, M., TRIFIRÓ, A. Radiation Effects Induced By MeV Electron Beams Irradiating Dense Polyethylene (UHMWPE). **Taylor & Francis**, v.159, p.259-271, 2004.

TRETINNIKOV, O. N.; OGATA, S.; IKADA, Y. Surface crosslinking of polyethylene by electron beam irradiation in air. **Polymer**, v.39, p.6115-6120, 1998.

VALENZA, A.; VISCO, A. M.; TORRISI, L.; CAMPO, N. Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation. **Polymer**, v.45, p.1707-1715, 2004.

WANG, A.; ESSNER, A.; POLINENI, V. K.; STARK, C.; DUMBLRTON, J. H. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements. **Tribology International**, v.31, n.1-3, p.17-33, 1998.

WILLE, B. M.; BLOEBAUM, R. D.; ASHRAFI, S.; DEARDEN, C.; STEFFENSEN, T.; HOFMANN, A. A. Oxidative degradation in highly cross-linked and **conventional** polyethylene after 2 years of real-time shel aging. **Biomaterials**, v.27, p.2275-2284, 2006.

YEN-SHUO, C. M. D.; CHEN, W. M.; CHING-KUEI, H.; CHIANG, C. C.; CHEN, T. H. Fracture of the Polyethylene Tibial Post in a Nexgen Posterior-Stabilized Knee Prosthesis. **The Journal of Arthroplasty**, v.19, n.8, p.1045-1048, 2004.

## ANEXO I

- **Deformação:** É definida como a relação entre a variação de comprimento (após aplicar determinada carga no material) e o comprimento inicial (base de comprimento marcado no material).
- **Ductilidade:** Representa a capacidade de deformação plástica do material. É a quantidade de deformação plástica até à fratura.
- **Dureza:** Pode ser definida como a resistência ao entalhe (risco). Indica o quanto a superfície resiste a danos localizados causados por tensão ou impacto.
- **Fadiga:** Rupturas por fadiga resultam de aplicações repetidas de tensão. A ruptura em muitos materiais ocorre com tensões bem abaixo da tensão de ruptura se o carregamento for aplicado repetidamente. O número de ciclos até a ruptura depende da tensão aplicada e esta pode ser menor que a metade da tensão de ruptura se um grande número de ciclos de carregamento é aplicado.
- **Fluência:** A fluência é definida como a deformação com o tempo, resultado de aplicações prolongadas de tensão. É considerada ser de produção muito lenta.
- **Limite de escoamento:** É o valor da tensão a partir da qual o material deforma-se plasticamente. No caso de metais, é usual considerar que a 0,2% de deformação plástica encontra-se a tensão de escoamento.
- **Limite de resistência:** É a tensão máxima que o material suporta antes de romper.
- **Módulo de elasticidade:** É a medida da rigidez do material. É a relação entre a tensão aplicada no componente e a deformação resultante desta tensão. É obtido do gráfico tensão x deformação do material e é igual a inclinação da curva no trecho elástico.
- **Propriedades mecânicas:** As propriedades de um material associadas com a capacidade que ele tem de resistir a forças mecânicas são denominadas de propriedades mecânicas. São exemplos a resistência, elasticidade, ductilidade, fluência dureza e tenacidade.
- **Resiliência:** Esta propriedade é similar à tenacidade e está relacionada a absorção de energia. Entretanto, neste caso, a energia deve ser absorvida

elásticamente. Materiais resilientes podem ter um longo trecho elástico-borracha- é um bom exemplo.

- **Resistência:** Pode ser definida como a capacidade de um material ou componente suportar cargas sem romper ou apresentar excessiva deformação plástica.
- **Rigidez:** É a capacidade de um material ou componente resistir à deformação quando submetido à tensão.
- **Tenacidade:** A tenacidade de um material reflete sua capacidade de absorver energia de impacto. Entende-se como impacto a um carregamento de curta duração. É a quantidade de energia absorvida até a fratura do material.
- **Tensão:** É a relação entre a carga aplicada e a área resistente. A tensão é expressa em  $\text{Kgf/cm}^2$  ou  $\text{MPa} = \text{N/mm}^2$ .