



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

***APLICAÇÃO DE FILMES FINOS DE TITÂNIO EM COMPONENTES  
ACETABULARES DE UHMWPE PARA PROTEÇÃO CONTRA  
OXIDAÇÃO DEVIDO A EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO X***

***Letícia Araújo Vasconcellos***

**Porto Alegre  
2006**

**PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL**

**Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais**

***Letícia Araújo Vasconcellos***

Bacharel em Física

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Hübler**

**Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nara Regina de Souza Basso**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

**Porto Alegre**

**2006**

## DEDICATÓRIA

A memória de meu Pai

Queria te abraçar e dizer da minha vitória, que seria tua também.

Obrigado por ter me ajudado a chegar até aqui!

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Hübler, por todo apoio, dedicação e competência, tornando me uma aluna capaz de “caminhar com minhas próprias pernas”. MUITO OBRIGADO POR TODOS ESTES ANOS NO GEPSI!!!

À minha mãe por todo carinho, amor e dedicação que teve sempre por mim. Obrigado mãe! Este mestrado em engenharia também é seu! TE AMO! Para meu Pai, a quem eu dedico este trabalho, por todo amor e cuidado.

Para meu Noivo (praticamente maridão) Roberto (Mori), pelo carinho, paciência, companheirismo, amor e dedicação, estando presente em todos os momentos que precisei. Obrigado por sempre me “colocar para cima” e acreditar na minha capacidade. Tu és o Homem da minha vida. TE AMO, MEU AMOR!!!

Aos meus colegas de laboratório (GEPSI): Blando, Alexandre (Guaiba), André, Afonso, Renata, Deborah, Jesum, Saulo (Tico) e Guilherme. Principalmente ao Blando e o André pelo apoio e ensinamentos em nanodureza, a Deborah pela grande ajuda com os cálculos de IO, ao Afonso pelo polimento das amostras e ao

Guaíba pela enorme dedicação que teve com este trabalho se mostrando um grande amigo em todas as horas que precisei. Valeu Guaibão!!!

Dra. Maria Otília, pela dedicação e pelo ótimo trabalho realizado comigo. Obrigado por estar do meu lado em todas as horas difíceis. Agora é hora de comemorar. Te adoro!

A Prof. Nara Basso que me co-orientou neste trabalho, a Prof. Berenice e Eleani, por terem cedido o uso dos Laboratórios de Metalografia e Tratamentos Térmicos e o Centro Microscopia Eletrônica, ao laboratório de Biofísica (Prof. Jarbas) por várias soluções de HBSS e ao Prof. André Souto e Prof. Ernani da Faculdade de Química pelos ensinamentos e pela confiança para que eu utiliza-se o equipamento de FTIR. Ao setor de Radiologia do Hospital de Clínicas de Porto Alegre e a indústria de implantes ortopédicos BAUMER.

Enfim, agradeço a todas pessoas que participaram deste trabalho. Muito obrigado!!!

## RESUMO

Os implantes de quadril são constituídos de uma cabeça esférica metálica que e. g., é de aço inoxidável 316-L ou ligas de Cr-Co, além de um componente polimérico (UHMWPE). A aplicação da radiação gama usada no processo de esterilização e dos raios X de diagnóstico utilizados no controle clínico da prótese podem contribuir na degradação prematura da superfície do UHMWPE resultando numa diminuição do seu tempo de vida útil. Neste trabalho, foi estudado o grau de proteção de revestimentos tipo filme fino de titânio sobre o componente polimérico (UHMWPE) em função da exposição aos raios X de diagnóstico, comparando-os com os polímeros não revestidos que também foram expostos ao mesmo tipo de radiação. Parte destas amostras foram submersas em uma solução de HBSS (*Hank's Balanced Salt Solution*), a qual é freqüentemente utilizada em culturas de células, pois simula o meio fisiológico do organismo humano. As amostras foram analisadas por diversas técnicas de caracterização, dentre elas, a técnica de nanodureza para uma análise das propriedades mecânicas do polímero, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da qualidade superficial do UHMWPE e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para avaliação das modificações na composição química do polímero. Após serem irradiadas, as amostras utilizadas na primeira parte do trabalho, os resultados dos testes de

nanodureza levaram a concluir que as propriedades mecânicas do UHMWPE variam de lote para lote. As análises de MEV indicaram dois fatos claros: primeiramente que as amostras revestidas apresentavam uma qualidade superficial com menos danos que as amostras revestidas em concordância com as análises de nanodureza e FTIR. Desta forma, com base nos resultados obtidos, podemos concluir que nossa hipótese inicial, de que uma fina camada de titânio pode diminuir a oxidação superficial do UHMWPE, é verdadeira.

## **ABSTRACT**

The use of multi-component hip implants to replace the femur head is widespread since the 70's. These implants consist basically of a spherical metallic head and a stem, which are generally made of the same material, mostly 316-L stainless steel or Cr-Co alloys. This system is fitted into a polymeric component (UHMWPE) and implanted, which reestablishes the bone motion. One of the major causes of implant rejection is the generation of UHMWPE debris on the surface between the implant head and the polymeric component. The use of gamma rays sterilization of the implants and the periodical x-ray medical control could contribute to the premature degradation of the polymeric surface, resulting in quick wear and short lifetime of the implant. The main goal of this work is to study the protection grade of titanium thin films deposited on UHMWPE samples as a function of diagnosis x-ray exposition, comparing it with non-coated polymers, which were exposed to the same radiation. A group of samples were bathed on Hanks Balanced Salt Solution (HBSS), which is frequently used on cell cultures, since it simulates the physiological environment of human organism. The samples were analyzed by diverse characterization techniques as nanohardness, permitting to assess the surface mechanical properties of the polymer samples; scanning electron microscopy (SEM), to observe to superficial quality of the UHMWPE samples and Fourier

transform infrared spectroscopy (FTIR) to evaluate chemical composition alterations of the polymer samples. After the samples being irradiated, they were used on the first part of this work were nanoindentation tests were conducted resulting on diverse mechanical properties of the UHMWPE samples, varying from batch to batch. SEM analysis indicated two clear facts: firstly, Ti coated UHMWPE samples presented a superficial quality with less damage due to de x-ray exposition. Considering the obtained results it can be concluded that a thin titanium layer could decrease the UHMWPE superficial oxidation, confirming the initial hypothesis.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>3</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>4</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE ANEXOS .....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>16</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Origem da Ortopedia.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2. Técnica Cirúrgica .....</b>	<b>24</b>
2.3.1. Propriedades Gerais.....	28
2.3.2. Aplicações Gerais .....	30
<b>2.4 Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>31</b>
2.4.1. Introdução .....	31
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	32
2.4.3. Nanodureza.....	35
2.4.4. Infravermelho .....	38
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Preparação das Amostras .....</b>	<b>46</b>
3.1.1. Primeira Parte .....	46
3.1.2. Segunda Parte .....	47
<b>3.2. Coleta de Dados .....</b>	<b>48</b>
3.2.1. Primeira Parte.....	48
3.2.2. Segunda Parte .....	49
<b>3.3. Caracterização das Amostras .....</b>	<b>51</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1 Primeira Parte .....</b>	<b>56</b>

4.1.1. Infravermelho (FTIR-ATR).....	56
4.1.2. Nanodureza.....	59
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	63
<b>2.2. Segunda Parte .....</b>	<b>71</b>
2.2.1. Infravermelho (FTIR-ATR).....	71
2.2.2. Nanodureza.....	79
2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	87
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>93</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>102</b>
Artigo Publicado nos Anais do IV Simpósio de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies-CDROM. Porto Alegre: LAMEF - UFRGS, 2002. v. 1, p. 89-94. ....	102
<b>ANEXO B .....</b>	<b>109</b>
Artigo aceito para publicação nos anais do III COLAOB. ....	109
VASCONCELLOS, Leticia Araujo; BLANDO, Eduardo; HÜBLER, Roberto. OXIDATION AND MECHANICAL DEGRADATION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) ACETABULAR COMPONENT CAUSED BY CLINICAL X-RAY PROCEDURES. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS (COLAOB-2004), 2004, Campinas. Anais do III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 2004. v. 1, p. 1-7. ....	109
<b>ANEXO C .....</b>	<b>117</b>
Artigo submetido em 2005 e aceito em 2006 para publicação no <i>Journal of Materials Science: Materials in Medicine</i> . ....	117
Letícia A. Vasconcellos <sup>1</sup> , Eduardo Blando <sup>1</sup> , André A. Souto <sup>2</sup> , Marília G. Oliveira <sup>3</sup> , Gilséia F. P. Woitchunas <sup>3</sup> , Roberto Hübler <sup>1</sup> , STUDY OF MECHANICAL DEGRADATION OF UHMWPE ACETABULAR COMPONENTS DUE TO CLINICAL X-RAY PROCEDURES, <i>Journal of Materials Science: Materials in Medicine</i> , 2006. ....	117
<b>ANEXO D .....</b>	<b>127</b>
Certificado de conformidade de acordo com a norma NBR ISO 5834/2. ....	127

## **LISTA DE ANEXOS**

**ANEXO A:** Artigo publicado no anais do IV Simpósio de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies - CDROM. Porto Alegre: LAMEF - UFRGS, 2002. v.1, p. 89-94.

**ANEXO B:** Artigo aceito nos anais do III COLAOB.

**ANEXO C:** Artigo aceito para publicação no Journal of Materials Science: Materials in Medicine.

**ANEXO D:** Certificado de conformidade de acordo com a norma NBR ISO 5834/2.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Princípios de tração e contra-tração descritos por Hipócrates.....	20
Figura 2: Primeira radiografia da Sra. Rontgen, tirada em 22 de Dezembro de 1895.....	21
Figura 3: Radiografias pré (A) e pós-operatórias (B).....	23
Figura 4: Cavidade acetabular após a fresagem.....	24
Figura 5: Componente acetabular implantado.....	25
Figura 6: Interface de contato acomodada (A) e articulando com a cabeça femoral (B).....	26
Figura 7: Esquema da oxidação e do <i>crosslink</i> do UHMWPE.....	28
Figura 8: Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM).....	32
Figura 9: Fotografia de um UHMWPE, com um aumento de 16000X. Foto produzida no MEV da PUCRS.....	33
Figura 10: Ciclo carga-descarga de um equipamento de nanodureza.....	35
Figura 11: Representação esquemática dos possíveis contatos entre penetrador e amostra.....	36
Figura 12: Equipamento de deposição tipo <i>Magnetron Sputtering</i> onde foi realizada a deposição dos filmes finos de titânio nas amostras de UHMWPE.....	46
Figura 13: Esquema da divisão das sessenta e oito amostras utilizadas na primeira parte do trabalho.....	48
Figura 14: Esquema da segunda parte da metodologia utilizada no trabalho.....	49

Figura 15: Equipamento utilizado para as análises de dureza.....	51
Figura 16: Mostra o equipamento utilizado para as análises de FTIR.....	52
Figura 17: Áreas utilizadas para o cálculo de índice de oxidação para as amostras.....	53
Figura 18: Espectro de FTIR em modo ATR das amostras padrões.....	55
Figura 19: Espectros de FTIR com 75 exposições (A) e 180 exposições (B).....	57
Figura 20: Dureza obtida pelo nano-indentador (do tipo Berkovich) para as amostras sem filme fino e no ar (A) e para as sem filme fino e na solução de <i>Hank's</i> (B).....	59
Figura 21: Dureza das amostras revestidas com filme fino de titânio obtidas pelo nano-indentador.....	61
Figura 22: Micrografias das amostras A1 (A) e A34 (B) com magnificação de 8000 vezes.....	64
Figura 23: Micrografias das amostras A2 (A) e A18 (B) com magnificação de 8000 vezes.....	65
Figura 24: Micrografias das amostras A35 (A) e A68 (B) com magnificação de 8000 vezes.....	67
Figura 25: Micrografias das amostras A36 (A) e A52 (B) com magnificação de 8000 vezes.....	68
Figura 26: Espectro de FTIR-ATR das amostras de UHMWPE irradiadas na fluoroscopia. Amostra AB01 (A) que possuía filme fino de titânio e a amostra AB03 (B) que estava natural.....	71
Figura 27: Espectro de FTIR-ATR das amostras de UHMWPE irradiadas nos raios X convencional. Amostra AB02 (A) tinha filme fino e foi submersa em HBSS, amostra AB04 (B) foi submersa em HBSS, amostra AB05 (C) não possuía filme fino e ficou em ar e a amostra AB06 (D) tinha filme fino e ficou em ambiente atmosférico.....	72
Figura 28: Índice de oxidação das amostras irradiadas na fluoroscopia. Amostra AB01 (A) que possuía filme fino e amostra AB03 (B) que estava ao natural.....	73
Figura 29: Índice de oxidação (IO) para as amostras irradiadas aos raios X diagnóstico e submersas em HBSS. Amostra AB02 (A) com filme fino e amostra AB04 (B) somente submersa.....	75
Figura 30: Índice de oxidação (IO) para as amostras irradiadas aos raios X diagnóstico e exposta em ambiente atmosférico. Amostra AB05 (A) ao natural e amostra AB06 (B) com filme fino.....	77

- Figura 31: Dureza das amostras irradiadas em fluoroscopia (AB01 e AB03). Amostra AB01 (A) possuía filme fino de titânio e amostra AB03 (B) ao natural.....79
- Figura 32: Dureza das amostras irradiadas no equipamento de raios X convencional. Amostra AB02 que tinha filme fino e estava em HBSS (A) e a amostra AB04 que estava submersa em HBSS (B).....81
- Figura 33: Dureza das amostras irradiadas no equipamento de raios X convencional. Amostra AB05 que estava em ar (A) e a amostra AB06 que tinha filme fino e foi exposta em ar (B).....83
- Figura 34: Teste de dureza e módulo de elasticidade realizado com amostras de UHMWPE de três diferentes fabricantes como recebidos e após 24 horas em HBSS. ....85
- Figura 35: Micrografia das amostras AB01 (A) e AB03 (B) com magnificação de 8000 vezes.....87
- Figura 36: Micrografia das amostras AB02 (A) e AB04 (B) com magnificação de 8000 vezes.....88
- Figura 37: Micrografias das amostras AB05 (A) e AB06 (B) com magnificação de 8000 vezes.....90

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela I: Freqüências de absorção do infravermelho (FTIR-ATR) para cada tipo de ligação.

Tabela II: Seqüência dos dias de irradiação no HCPA das amostras utilizadas na segunda parte do trabalho.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de biomateriais e, conseqüentemente de implantes internos, vem desde da pré-história. Porém, foi a partir do século XIX que as técnicas cirúrgicas e de assepsia tornaram popular o uso de implantes em seres humanos e animais [1].

As pesquisas realizadas em várias partes do planeta relacionadas com o desenvolvimento e aplicações de materiais metálicos utilizados para implantes, envolvem o esforço de áreas de conhecimento distintas, tais como: Química, Física, Biologia, Biotecnologia, Ciência dos Materiais, Odontologia e Medicina devido ao caráter multidisciplinar dos biomateriais.

A utilização de materiais artificiais em implantes com a finalidade para a estabilização de partes ósseas como: parafusos, placas, fios, hastes intramedulares, etc., são confeccionados a partir de diversos materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos.

Nos dias atuais o uso de implantes de fixação com partes móveis representa um outro tipo de risco aos pacientes além da falta de biocompatibilidade, em geral, problemas devido ao desgaste mecânico e corrosivo destes componentes [1-12]. Como, por exemplo, os implantes de quadril que são constituídos por materiais metálicos e poliméricos. Uma das suas partes é o componente acetabular que é composto de um polímero de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Este polímero é utilizado por ser o que apresentou a melhor relação entre propriedades mecânicas e biocompatibilidade dentre os vários que foram estudados para aplicação em seres vivos.

Os estudos realizados em implantes ortopédicos com partes móveis, como por exemplo, os implantes de quadril, indicam que um dos responsáveis pela curta vida dos mesmos é o desgaste do componente acetabular. Segundo a literatura o tempo de vida de uma prótese é de 10 anos, mas analisando os prontuários do setor de ortopedia do Hospital de Clínicas de Porto Alegre (HCPA) observa-se que este tempo de vida do implante pode ter uma durabilidade menor que 10 anos [1]. O ataque químico no interior do organismo eleva significativamente o grau de atrito dos componentes acelerando seu desgaste e perda funcional. Os resíduos deste desgaste diminuem a quantidade de cálcio dos ossos tornando o suporte do implante frágil. Desta forma, a prótese se desprende da cavidade óssea (acetábulo) obrigando o paciente a uma cirurgia reparadora. O trabalho publicado referente a esta parte da pesquisa está apresentado no anexo A.

Um dos possíveis motivos para o aumento do desgaste da parte polimérica com o tempo é atribuído à degradação do UHMWPE (.em geral a oxidação devido à radiação na superfície do polímero e a perda de ligações C=C e de ligações C-H), conseqüente à ação danosa dos exames de raios X (usados para verificar periodicamente o estado de conservação do implante e a qualidade de sua fixação) e processos de esterilização dos implantes. Acredita-se que dependendo do tempo de exposição da radiação aplicada nos polímeros, ela pode ser boa ou ruim, pois depende da energia aplicada e do meio onde o UHMWPE se encontra (vácuo, ar ou organismo) [13-34].

A estrutura do UHMWPE é constituída de ligações covalentes C-H. A utilização de radiação para a esterilização destes componentes é freqüentemente usada e, a dose para este tipo de esterilização é da ordem de kGy causando modificações na sua composição química, estrutura molecular e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas. Estas modificações nas propriedades mecânicas são detectadas com um aumento no valor de dureza que é ocasionado por ligações cruzadas (C=C) ou pela diminuição deste valor por causa da oxidação. Esta oxidação é formada com a quebra das ligações carbono – hidrogênio e, assim, ocorrendo a formação de novas ligações carbono – oxigênio, as carboxilas. Os trabalhos publicados referentes a esta parte da pesquisa estão apresentados nos anexos B a C.

A interação da radiação com a matéria, incluindo os efeitos causados pela incidência de íons leves e pesados e de fótons em polímeros, já é bastante conhecida, mas seus efeitos são estudados normalmente apenas para altas doses. Portanto, neste trabalho foi estudada a reação do UHMWPE revestido com filme fino de titânio e dos sem revestimentos e compará-los em relação às radiações de baixa dose de raios X usadas no diagnóstico de pacientes. As propriedades mecânicas e composicionais do polímero serão discutidas em função das doses de raios X aplicadas.

Um dos objetivos deste trabalho é avaliar se procedimentos clínicos utilizando raios X (raios X diagnóstico e fluoroscopia) podem causar oxidação do UHMWPE comprometendo seu desempenho e se uma camada fina de filme fino de Ti é capaz de impedir a oxidação do UHMWPE. Para evitar a oxidação do polietileno é necessário isolar os átomos e moléculas de oxigênio, que estão presentes no ar e no meio fisiológico, dos radicais livres gerados pelos fótons energéticos dos raios X.

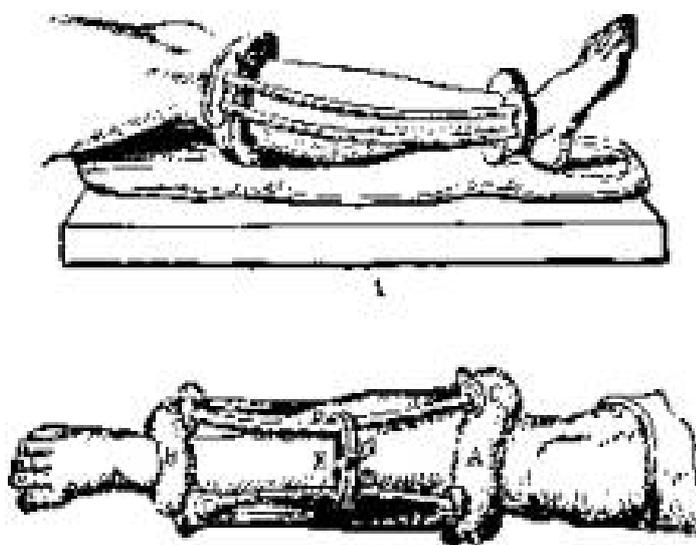
Uma maneira de evitar esta oxidação é utilizar um revestimento tipo filme fino. Portanto neste trabalho serão caracterizados e comparados os UHMWPE revestidos com filme fino de titânio e os sem revestimento de titânio sendo que parte destas amostras estavam submersas em uma solução fisiológica de HBSS (Hank's Balanced Salt Solution) com o objetivo de "simular" o meio fisiológico humano.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Origem da Ortopedia**

O homem primitivo nos provê com os seus fósseis nos quais foram encontradas talas rudimentares e se observou em alguns destes achados a amputação de seus membros. No Egito antigo foram encontradas talas em múmias feitas de diversos materiais (madeira, bambu, cana, etc.)[35].

Os gregos foram os primeiros a utilizar uma abordagem científica e a documentar a sua história e desenvolvimento. Hegetor (100 a. C.) foi o primeiro a descrever as relações anatômicas da articulação de quadril em detalhes. Hipócrates que (460 – 370 a.C) é conhecido como o “pai da medicina”, apresentou a primeira compreensão completa das fraturas. Ele estudou os princípios da torção e contração, como mostra a figura 1, e desenvolveu talas espaciais para a Tíbia [36].



**Figura 1: Princípios de tração e contra-tração descritos por Hipócrates [36].**

Durante a era romana, houveram tentativas de prover próteses artificiais. Há relatos de pernas de madeira, mãos de ferro e pés artificiais [36]. O termo Ortopedia surgiu em 1741 quando Nicolas Andry (1658-1759) publicou *Orthopaedia: or the Art of Correcting and Preventing Deformities in Children*. Hugh Thomas (1834-1891) que é conhecido como o “pai da Medicina Britânica”, foi o primeiro médico que reconheceu os sinais precoces de patologias articulares do quadril. As primeiras tentativas para melhorar o alinhamento de fraturas utilizando arames de prata, parafusos de aço e depois placas e parafusos foi feito por William Arbuthnot Lane (1856-1938).

Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) com sua descoberta dos raios X revolucionou à Ortopedia e atualmente ainda é de grande valor na prática ortopédica. A primeira radiografia, como mostra a figura 2, que Röntgen fez foi a da mão de sua esposa, em 22 de Dezembro de 1895 [36]. Este seria supostamente o seu presente de Natal. Röntgen recebeu o Premio Nobel por sua descoberta em 1901.



**Figura 2: Primeira radiografia da Sra. Rontgen, tirada em 22 de Dezembro de 1895.[36]**

Em 1942, o americano, Austin T. Moore (1890-1963) executou e noticiou a primeira substituição de quadril por uma prótese metálica [36]. Pela primeira vez, ele tinha substituído a porção superior inteira do fêmur com uma prótese de *Vitallium* (60% Cobalto, 20% Cromo, 5% Molibdênio). Tinha uma cabeça redonda, laçadas para inserção de músculos, e uma extremidade inferior que deslizava para o interior da diáfise fixando-se a ela.

Em 1950, John Charnley (1911-1982) escreveu um livro clássico na abordagem não-cirúrgica das fraturas, *The Closed Treatment of Common Fractures*. Charnley é, entretanto, efetivamente reconhecido como o inovador da artroplastia total de quadril. Entre outras contribuições, o desenvolvimento de um cimento acrílico auto fixante para ancorar a prótese femoral e a cúpula acetabular. Charnley também estava interessado no atrito articular e substituiu o Teflon com o uso de polietileno de alta densidade [36].

Em 1967, chegaram à conclusão de que a ação de implantes feitos de cromo-cobalto e molibdênio era absolutamente inerte, e não sofria efeitos corrosivos significativos *in vivo*. Desde então, os implantes confeccionados em *Vitallium*

cirúrgico são de uso indiscriminado, sem limitações, e de resultados ótimos em cirurgia ortopédica, em traumatologia [35].

Hoje em dia, além do *Vitallium*, contamos com o titânio, que é um metal inerte, sem efeitos sobre os tecidos orgânicos, não sofre ação corrosiva em contato íntimo com os tecidos orgânicos, portanto não sofre alterações de forma alguma pela ação dos fluidos orgânicos. Mais recentemente o tântalo e suas ligas estão sendo usados como principal material para implantes [36].

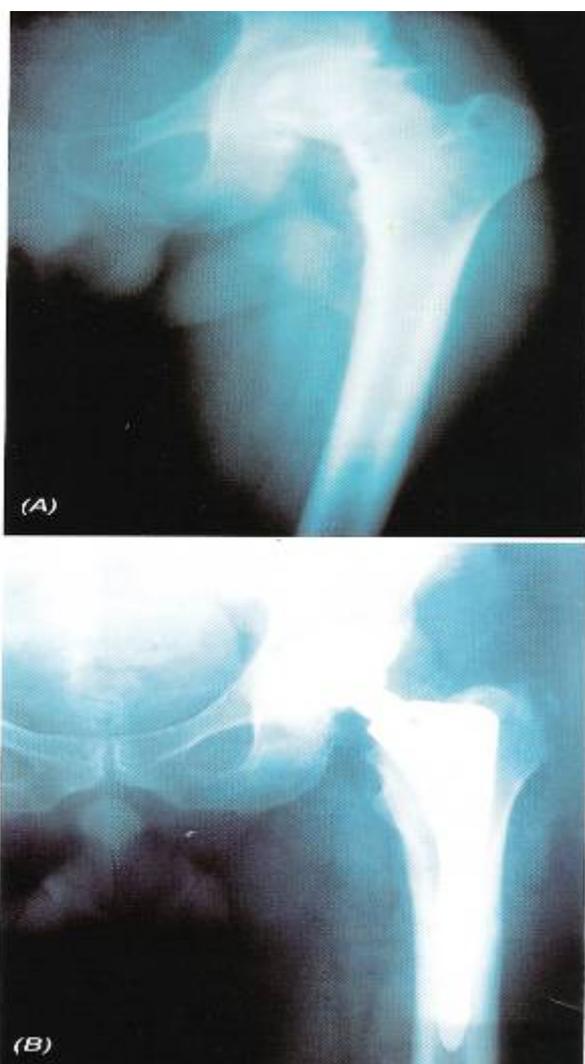
Esses implantes são classificados seja de acordo com a sua inserção dentro do osso, ou sobre o osso, que sempre deve preencher certos requisitos, principalmente no sentido de absorver e distribuir as forças biomecânicas.

Os avanços apresentados pela ciência nos últimos 20 anos impulsionaram-nos para patamares que seriam inimagináveis no início do século XX. Nos anos 80 iniciou-se estudos de implantes mioelétricos (implantes que respondem os impulsos elétricos do próprio organismo humano) que podem substituir dedos, mãos, braços e pernas inteiras além de órgãos internos. Estes implantes não são comuns devido ao caráter experimental das pesquisas e ao elevado custo dos mesmos.

Ao iniciar o século XXI, a engenharia genética vem marcando firmemente seu território na conquista de novos avanços tecnológicos, possivelmente os mais fabulosos já encontrados: o uso de células tronco ou células mãe. Com estas células especializadas (obtidas a partir do cordão umbilical ou da medula das próprias pessoas) é possível fazer o próprio organismo da pessoa recriar ou reparar um órgão desgastado ou defeituoso. É possível, por exemplo, fazer com que um novo rim seja criado, ou que o corpo desenvolva uma nova orelha ou nariz que seriam perfeitamente compatíveis com a pessoa, sem qualquer risco de rejeição. O auxílio de células tronco em pacientes com fraturas múltiplas já foi usado experimentalmente com grande êxito, porém esta tecnologia deverá estar disponível daqui alguns anos e acessível apenas a uma pequena parcela da população mundial.

## 2.2. Técnica Cirúrgica

O planejamento pré-operatório requer radiografias de boas qualidades, como mostra a figura 3, para se verificar no exame o tamanho provável do implante a ser utilizado (através de superposição de transparências), o centro de rotação do quadril, a inclinação lateral desejável do implante a ser colocado e a necessidade da utilização de enxerto ósseo.

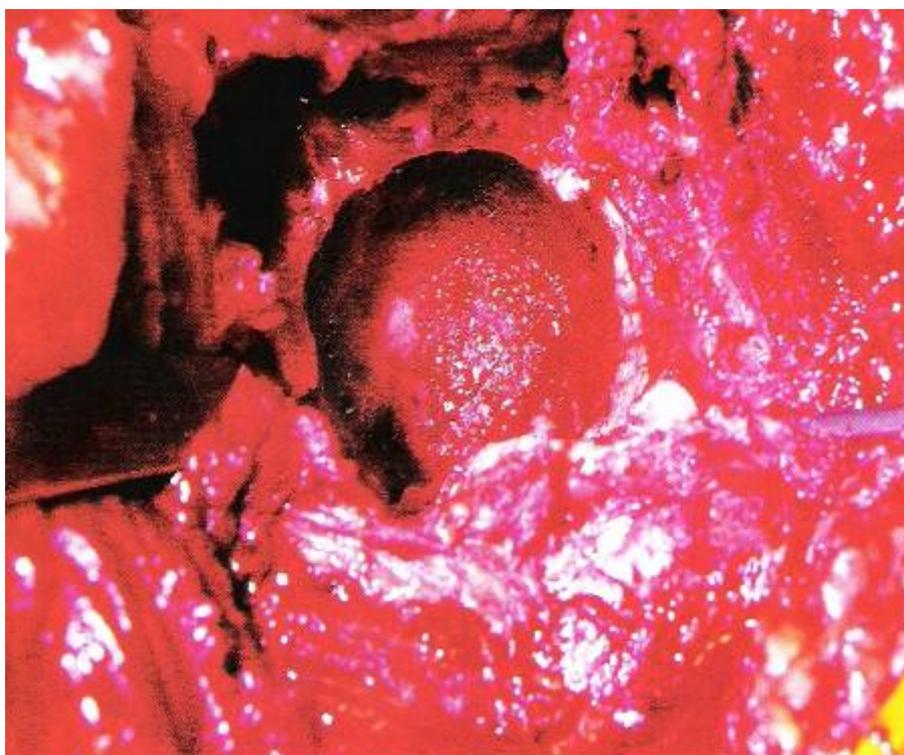


**Figura 3: Radiografias pré (A) e pós-operatórias (B) [37].**

A abordagem cirúrgica da artroplastia total de quadril é realizada lateralmente onde é feita a preparação do leito acetabular. A preparação de uma

prótese cimentada difere da prótese não cimentada em alguns aspectos [37]. Após a exposição total da cavidade acetabular, esta deve ser preparada para receber a taça acetabular.

A preparação do acetábulo é fundamental para providenciar um leito ósseo que seja biologicamente capaz de produzir osteointegração com a prótese. Para isto, todo o acetábulo deve ser limpo, as partes moles, osteófitos devem ser retirados e os cistos devem ser curetados, como mostra a figura 4 [37].



**Figura 4: Cavidade acetabular após a fresagem [37].**

A seguir, é feita a fresagem da cavidade acetabular até que seja alcançado o tecido ósseo esponjoso sadio. Para tanto, penetra-se até dois milímetros do osso e se houver falha óssea esta deve ser preenchida com enxerto ósseo [37].

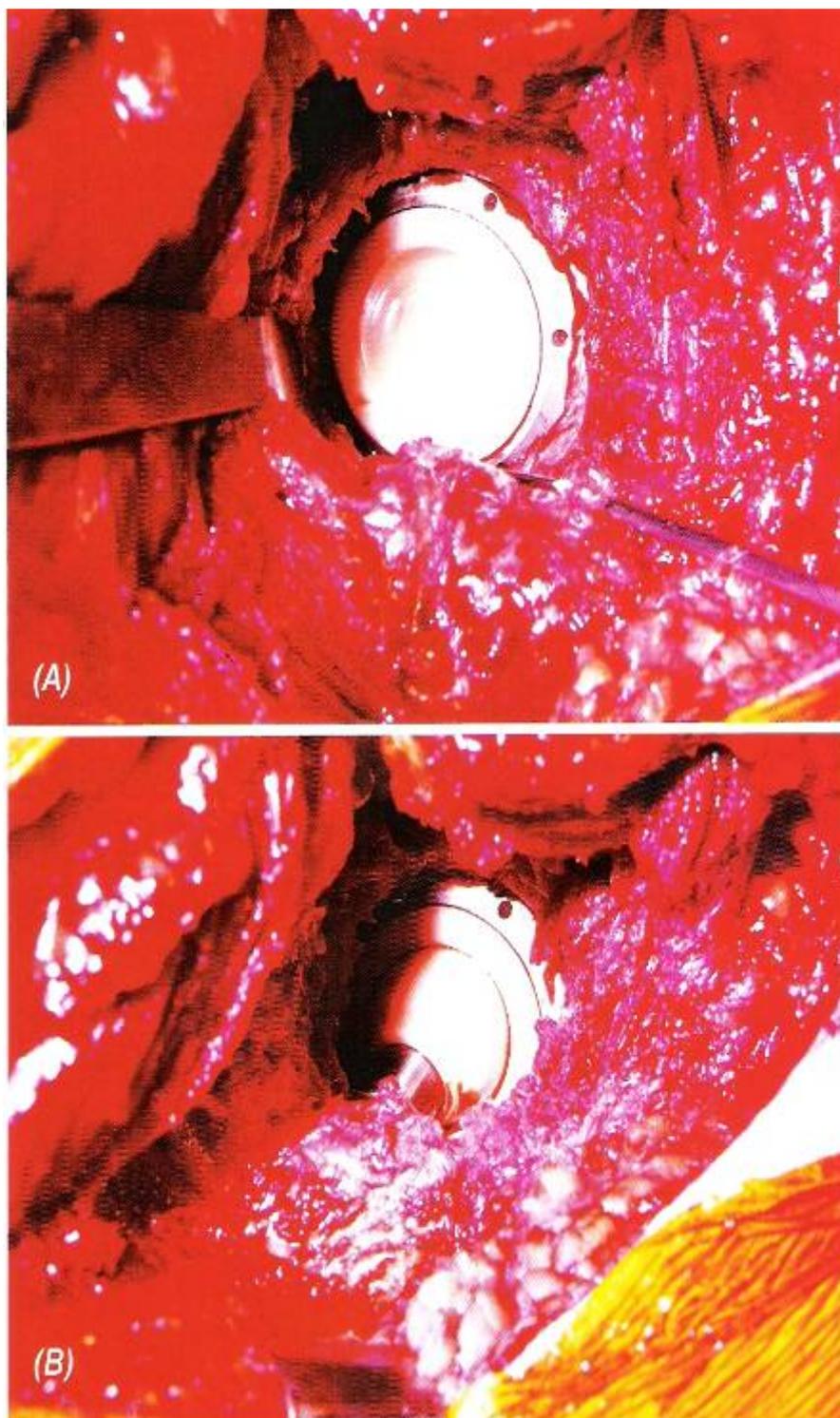
Estando preparado o acetábulo é colocado a taça acetabular sob pressão. A fixação inicial dar-se-á pelo mecanismo de “*press-fit*” (encaixe sob pressão). É recomendável que o diâmetro do componente acetabular supere em dois milímetros

o diâmetro da raspa acetabular, havendo contato pleno entre o implante e o osso, como é mostrado na figura 5 [37].



**Figura 5: Componente acetabular implantado [37].**

Após é posicionada a prótese entre 30 e 45 graus de inclinação lateral e com 15 graus de inclinação anterior, como mostra a figura 6. Com a estabilidade do componente acetabular, a utilização de parafusos não é obrigatória. A colocação de parafusos está indicada quando existir dúvida na fixação inicial obtida.



**Figura 6: Interface de contato acomodada (A) e articulando com a cabeça femoral (B) [37].**

Após a cirurgia o paciente recebe alta no quinto dia e é encaminhado para um seguimento ambulatorial. Nas consultas ambulatoriais, são realizados um controle radiográfico seriado, aproximadamente três por consulta e dependendo do

quadro clínico do paciente é realizado outras formas de exames radiológicos como a cintilografia óssea e a fluoroscopia, todos estes sem nenhum tipo de controle de tempo de exposição e dose, com a exceção do Hospital de Clínicas de Porto Alegre (HCPA) que tomou conhecimento deste trabalho e dos riscos aos pacientes e começou um controle dos exames realizados em seus pacientes que é fundamental para obter um controle do quadro clínico do paciente implantado.

## **2.3 Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)**

### **2.3.1. Propriedades Gerais**

O UHMWPE é um polietileno de alta densidade (0,93-0,94 g/cm<sup>3</sup>), branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea que varia entre 100°C e -125°C e uma temperatura de fusão de 135°C, com cristalinidade em torno de 45% [38].

Este polímero é muito resistente a uma ampla gama de produtos químicos (ácidos, álcalis, solventes, combustíveis, detergentes e oxidantes). Esse material polimérico é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos sob temperaturas moderadas. Mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico. Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e gama.

Os efeitos no UHMWPE quando esterilizado com radiação gama em ambiente atmosférico, com uma dose da ordem de kGy, apresentam um envelhecimento precoce do polímero como alterações nas suas ligações químicas e propriedades mecânicas [19]. O material degradado mostra alterações no aspecto visual, aumento de densidade e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração [19].

Quando este polímero é esterilizado em vácuo, pode ocorrer um *crosslink* que é uma ligação dupla entre dois carbonos (C = C). Quando acontece estas

reações de ligações cruzadas o UHMWPE obtém uma melhora nas suas propriedades mecânicas (aumento da dureza e do módulo de elasticidade) [19].

Somente uma reação química leva para o *crosslink* as restantes levam a criação de ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois e ésteres. Isso é um fator preocupante, pois mostra que há uma maior probabilidade do polietileno se oxidar. Os mecanismos que levam a uma oxidação ou a um *crosslink* do polietileno estão mostrados na figura 7.

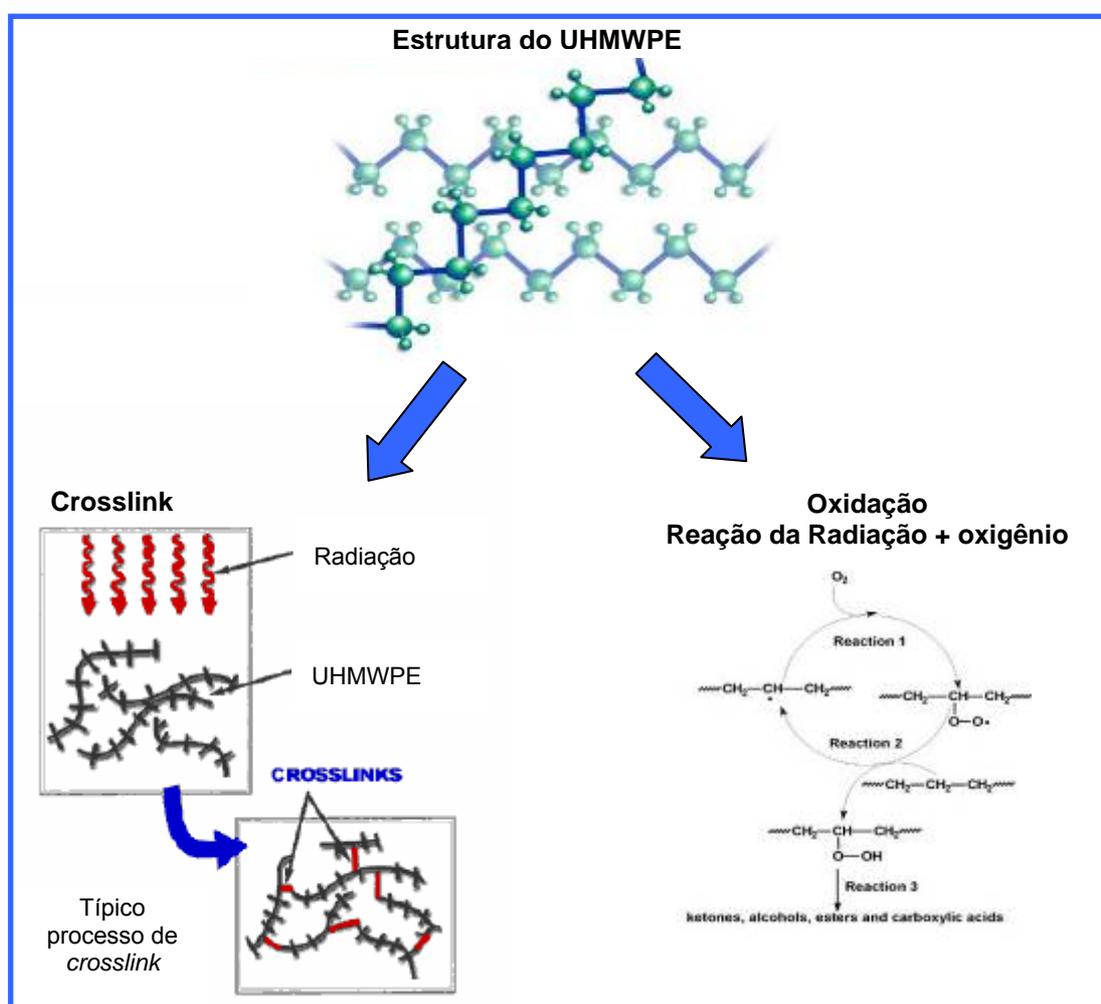


Figura 7: Esquema da oxidação e do *crosslink* do UHMWPE [19].

### 2.3.2. Aplicações Gerais

O peso molecular extremamente elevado do UHMWPE proporciona a esse polímero uma viscosidade no estado fundido tão alto que seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6 kg, se aproxima de zero [38]. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais de injeção, sopro ou extrusão. Este polietileno pode ser empregado em uma ampla gama de aplicações industriais quando a temperatura de trabalho não excede 80°C. As características de resistência à abrasão, ao impacto e a produtos químicos, auto-lubrificação, baixo coeficiente de atrito, absorção de ruídos tornam o UHMWPE particularmente adequado para uso em aplicações diversificadas, tais como:

- Mineração: revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos;
- Indústria Química: tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e de concreto;
- Indústria Médica: implantes ortopédicos (quadril, joelho, coluna, etc) e instrumentos cirúrgicos;
- Indústria Alimentícia e Bebidas: guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte;
- Papel e Celulose: tampas de caixa de sucção, réguas e perfis;
- Indústria Têxtil: tacos, guias, mancais e redutores de ruído.

## **2.4 Técnicas de Caracterização**

### **2.4.1. Introdução**

A caracterização tem fundamental importância para a análise de um material. A maioria das técnicas de caracterização envolve um feixe incidente de elétrons, fótons, ou íons, que incide sobre o material a ser analisado. O feixe incidente interage com o material e, na maioria das técnicas, as mudanças deste feixe (energia, intensidade e distribuição angular) são monitoradas depois da interação, fornecendo dados sobre o material analisado. Em outras técnicas a informação utilizada para análise é retirada de elétrons, fótons, ou íons que foram emitidos da amostra devido à interação provocada pelo feixe incidente.

Difícilmente apenas uma única técnica é utilizada para caracterização completa de um material. De fato, uma análise completa requer o uso de múltiplas técnicas e a seleção destas depende fundamentalmente da natureza da amostra e da informação que se deseja obter.

As técnicas de análise utilizadas neste trabalho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (SEM), nanodureza e espectroscopia de infravermelho (FTIR), formam um conjunto razoável para o início de uma caracterização do UHMWPE, pois permitem determinar todas as propriedades de interesse do componente acetabular.

## 2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) geralmente é o instrumento analítico utilizado para uma primeira análise de um material quando o microscópio óptico já não é adequado devido a sua baixa resolução.

As principais diferenças entre o microscópio óptico e o MEV é que, no primeiro, a amostra é iluminada por um feixe de luz visível e, no segundo, por um feixe de elétrons, além do que, no MEV o olho humano é substituído por um detetor de elétrons.

No MEV, elétrons são gerados por um filamento aquecido em alto vácuo, sendo acelerados e focalizados em um ponto da amostra e subseqüentemente o feixe varre toda a superfície da amostra que se deseja analisar. Este feixe interage com a amostra e produz alguns sinais, como: retroespalhamento dos elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons. Os dois tipos de elétrons são utilizados para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, que é varrido sincronizadamente com o feixe de elétrons, formando uma imagem da amostra, a qual é gerada pela variação de intensidade dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos da mesma.

Os elétrons secundários e retroespalhados são convencionalmente separados de acordo com a sua energia. Quando um elétron de alta energia interage com um átomo, ele pode sofrer uma colisão inelástica, se colidir com os elétrons do átomo ou uma colisão elástica se interagir com o núcleo atômico.

Se ocorrer uma colisão inelástica com os elétrons, parte da energia do elétron incidente será transferida para outro elétron. Se esta energia exceder a função trabalho do material, o elétron pode ser ejetado. Quando a energia do elétron emitido é menor que 50 eV, por convenção, é denominado elétron secundário, sendo que a maioria destes elétrons é produzida nos primeiros nm da superfície [39-40].

Elétrons que sofreram retroespalhamento possuem alta energia, uma vez que não perderam muita energia cinética na colisão com o núcleo. Estes elétrons

possuem uma energia maior que 50 eV, da ordem de energia do feixe primário. A figura 8 mostra um esquema de montagem do MEV.

O retroespalhamento ocorre mais em materiais com alto número atômico Z. Quando o feixe de elétrons passa em uma região de Z pequeno para uma região de Z grande, o sinal e conseqüentemente o brilho da imagem aumenta.

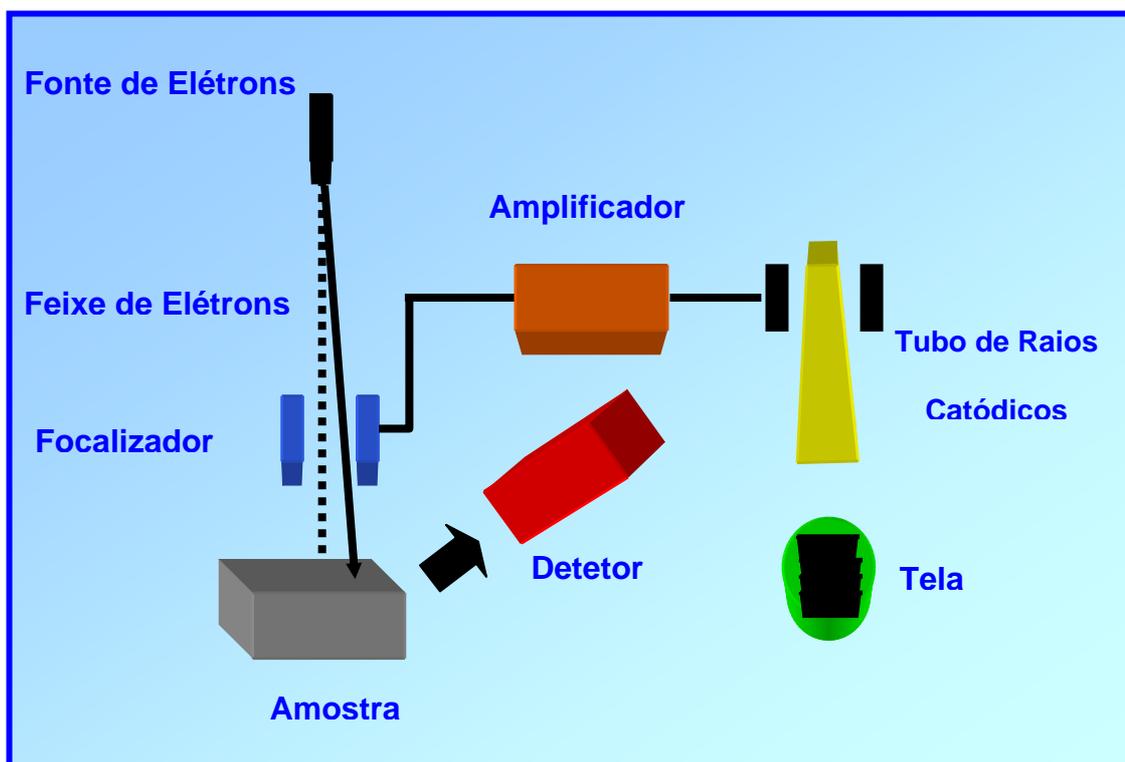


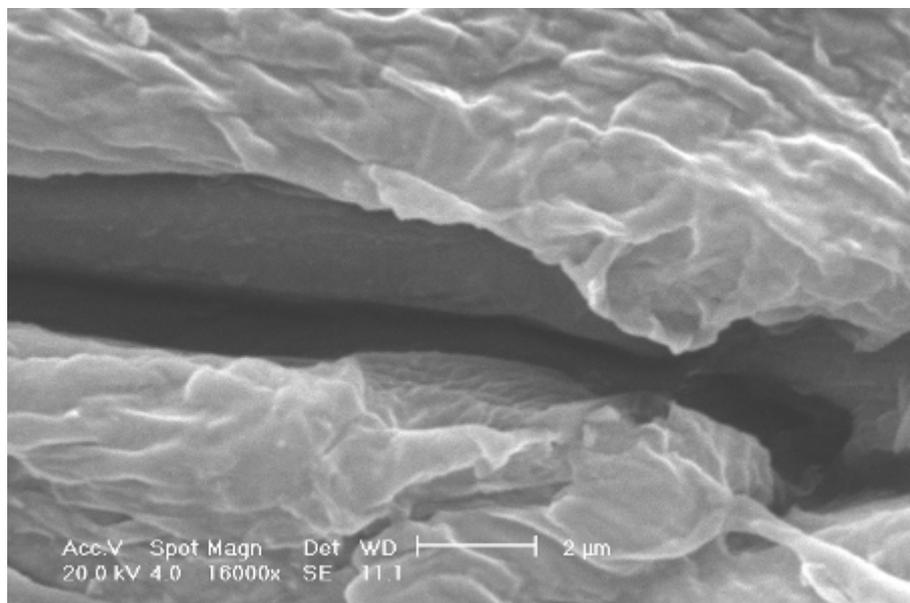
Figura 8: Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Essa diferença de contraste possibilita a diferenciação de elementos da amostra, enquanto que os elétrons secundários são mais utilizados para formação da imagem da amostra.

A imagem pode sofrer uma magnificação que varia, geralmente, de 10 a 300000 vezes [39]. Uma fotografia produzida por um SEM é mostrada na figura 9.

O principal uso do MEV é a obtenção de imagens topográficas da superfície da amostra com maior magnificação e fornecer uma análise elementar do material que a constitui, desde que acoplado a um detector de estado sólido. É uma técnica não destrutiva e os cuidados com a amostra são mínimos, porém estas devem ser

compatíveis com vácuo e amostras isolantes devem ser revestidas com um filme metálico.



**Figura 9: Fotografia de um UHMWPE, com um aumento de 16000X. Foto produzida no MEV da PUCRS.**

A técnica de Espectroscopia de raios X por energia dispersa (EDS) pode ser acoplada com o MEV, permitindo uma análise elementar no ponto que está sendo observado. Quando os átomos em um material são ionizados por radiação de alta energia, eles emitem raios X característicos. A técnica de EDS é baseada na detecção desses raios X. Um sistema de EDS consiste em uma fonte de elétrons, uma amostra, um detetor de estado sólido, normalmente um diodo feito de silício dopado com lítio, e um processador eletrônico de sinais.

Em um equipamento de EDS, um elétron incidente interage com a amostra com a emissão de raios X. Esses raios X passam através de uma janela, que protege o Si (Li) e são absorvidas pelo cristal detetor. A energia do raio X é transferida para o Si (Li) e processada em um sinal digital, que é mostrado em um monitor como um gráfico do número de fótons em função da energia.

Para identificar os materiais presentes na amostra, sinais são detectados pelo cristal, são convertidos em sinais que são processados de acordo com um padrão, geralmente este é produzido através da análise de um material ultrapuro. O espectro

de EDS consiste em uma série de picos representando o tipo e a quantidade de cada elemento presente na amostra.

Pela área dos picos, o sistema de EDS pode medir a concentração de todos os elementos químicos detectados na amostra, o que faz da EDS uma técnica tanto qualitativa quanto quantitativa, permitindo a análise elementar no ponto que se está observando.

O EDS é uma técnica não-destrutiva e entre suas principais vantagens estão a velocidade de coleta de dados, a eficiência de detecção e a facilidade de utilização. Suas limitações são: não detecta elementos leves, pobre resolução de picos, principalmente para os elementos leves e as amostras utilizadas devem ser compatíveis com o equipamento acoplado ao EDS.

### 2.4.3. Nanodureza

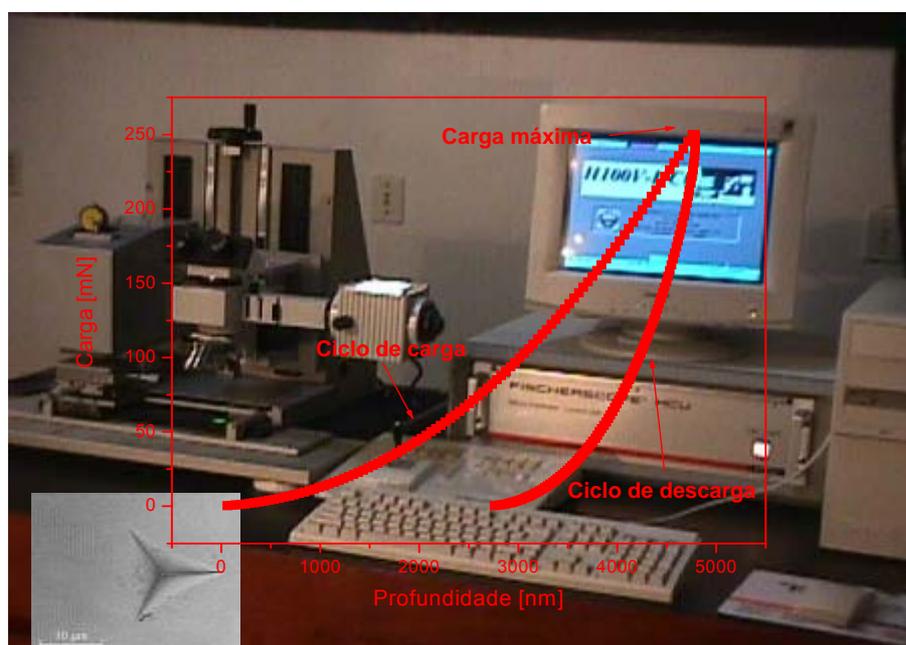
Os testes mais recentes de nanodureza utilizam um penetrador do tipo Berkovich. O penetrador Berkovich é uma pequena ponta de diamante com geometria piramidal de base triangular. Seu uso vem sendo adotado devido a sua facilidade de produção, principalmente com relação a outros indentadores.

Testes de nanodureza apresentam vantagens quando relacionados aos mesmos testes que empregam grandes cargas. Na nanodureza é possível analisar tanto materiais em volume quanto suas superfícies, além de revestimentos extremamente finos depositados em substratos. Um material testado pode ter sua nanoestrutura avaliada através da indentação resultante com praticamente nenhum dano significativo causado na amostra. Portanto, trata-se de um teste virtualmente não destrutivo.

Testes dinâmicos de indentação são os mais utilizados atualmente para medidas em filmes finos. O uso de controle computadorizado associado a sensores de deslocamento torna o teste dinâmico capaz de obter resultados instantâneos da dureza do material. A diferença entre estes testes e os convencionais de indentação

está essencialmente relacionada à capacidade de medida da profundidade da penetração simultaneamente à aplicação de uma carga controlada [41-42].

Em um teste dinâmico de indentação, a medida de dureza ocorre mediante um ciclo de aplicação de carga que se divide em carga e descarga (carregamento e descarregamento). Inicialmente, o penetrador entra em contato com a amostra com um valor de carga mínimo. Logo após o contato, a carga vai sofrendo incrementos que comumente variam de acordo com o número de passos e/ou com o tempo. O ciclo de carregamento é finalizado ao alcançar o valor de carga máxima é fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o penetrador começa a diminuir o contato com o material, sofrendo decrementos e alcançando o valor de carga mínima. Finalmente, o teste acaba, retirando-se completamente o penetrador da amostra. O comportamento do material frente ao ciclo de aplicação de carga é registrado de acordo com o gráfico representado na figura 10.

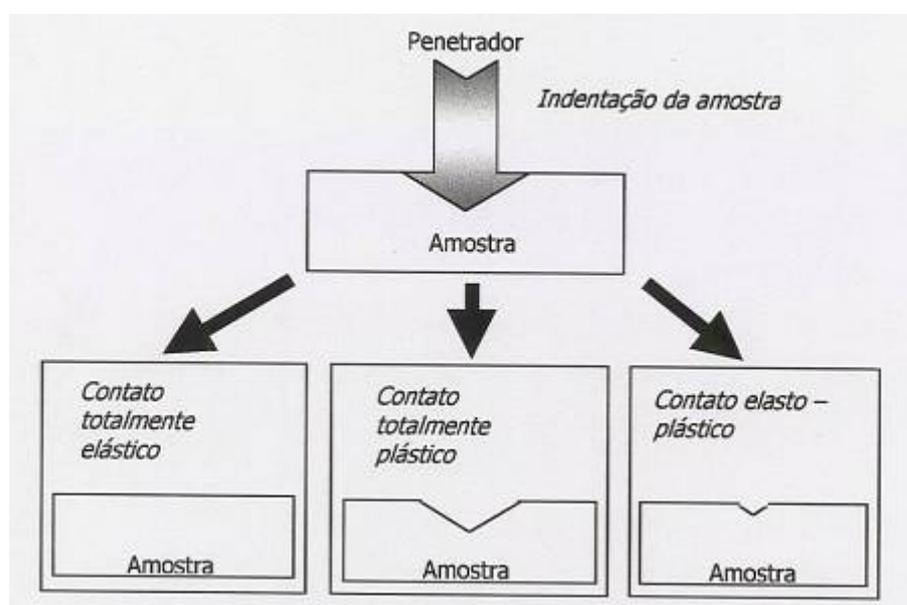


**Figura 10: Ciclo carga-descarga de um equipamento de nanodureza.**

O valor de dureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga através de sensores que verificam a profundidade de penetração e a carga aplicada a cada instante. Assim, baseado na geometria conhecida do penetrador e nos valores de profundidade de carga, estima-se então a indentação causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo.

O teste dinâmico permite avaliar outras propriedades mecânicas do material submetido a uma indentação através da declividade do ciclo de descarregamento como o seu módulo de elasticidade e fluência.

Durante o ciclo de carga, o penetrador penetra o material deformando-o elasticamente, causando escoamento e possível endurecimento, enquanto o ciclo de descarga, ocorre à recuperação do material. A área de contato altera-se continuamente à medida que o penetrador penetra ou é retirado do material, dificultando a análise do dados. Normalmente divide-se o contato entre penetrador e material em três tipos distintos: totalmente elástico, elasto-plástico e totalmente plástico. A figura 11 abaixo retrata esquematicamente cada tipo de contato.



**Figura 11: Representação esquemática dos possíveis contatos entre penetrador e amostra.**

No contato elástico, após a remoção da carga e conseqüentemente retirada do penetrador, a local do material onde foi realizada a indentação retorna ao seu estado original. Neste caso a temporária indentação é uma cópia em negativo perfeita do penetrador, ou seja, o contato entre material e penetrador é perfeita. Já no contato elasto-plástico, as componentes elástica e plástica estão envolvidas no processo de indentação. É o tipo de contato comumente encontrado na grande maioria dos materiais e o que apresenta maior dificuldade de interpretação. Diferentemente dos outros, o contato totalmente plástico apresenta um tipo de

indentação permanente, isto é, a componente elástica foi destruída ou é desprezível e o material não retorna a sua condição original.

A maioria dos materiais poliméricos é formada basicamente por macromoléculas: longas cadeias de carbono associadas com vários átomos ou radicais. Polímeros sofrem forte influência da sua formação molecular podendo apresentar comportamentos mecânicos distintos. Um polímero pode ser frágil, plástico ou altamente elástico. Materiais poliméricos em geral não são resistentes e rígidos como metais e suas propriedades se alteram drasticamente com mudanças na temperatura. Para o uso em implantes, como não há variação significativa de temperatura estes materiais são perfeitamente aplicáveis devido à adaptação elasto-plástica nas partes móveis.

Apesar do grande número de informações proporcionadas pelo teste, a pequena magnitude das cargas e, conseqüentemente, a pequena penetração realizada no material dificultam bastante a execução da medida. Como no teste de indentação convencional, a amostra deve apresentar uma área mínima de contato e um polimento fino com bom acabamento para que não ocorram desvios na medida.

#### 2.4.4. Espectroscopia do Infravermelho (FTIR)

A chamada radiação infravermelha (IR) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível até microondas. A porção de maior utilidade está situada entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis e é neste fato que nos basearemos para fazer a identificação de estruturas [43].

O infravermelho na faixa aproximada de 10.000 a 100  $\text{cm}^{-1}$  quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também

quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração- rotação, particularmente as que ocorrem entre  $4.000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , que utilizaremos. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,  $A = \log_{10} (1/T)$ .

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente ou diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja desde grupo de átomos em relação à molécula como um todo [43].

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante.

Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. A equação abaixo, derivada da lei de Hooke, estabelece a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força de ligação.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{(M_x M_y) / (M_x + M_y)} \right]^{1/2} \quad \text{[equação]}$$

1]

onde  $\nu$  = freqüência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )

$c$  = velocidade da luz ( $\text{cm/s}$ )

$f$  = constante de força da ligação ( $\text{dinas/cm}$ )

$M_x$  e  $M_y$  = massa ( $\text{g}$ ) do átomo  $x$  e do átomo  $y$ , respectivamente.

O valor de  $f$  é aproximadamente  $5 \times 10^5$   $\text{dinas/cm}$ , para ligações simples, e de aproximadamente duas e três vezes este valor para ligações duplas e triplas, respectivamente. A aplicação da fórmula acima para o caso da deformação axial da ligação C – H, considerando as massas  $19,8 \times 10^{-24}$  e  $1,64 \times 10^{-24}$   $\text{g}$  para carbono e hidrogênio, respectivamente, resulta em uma freqüência de vibração da ligação C – H em  $3040 \text{ cm}^{-1}$  [43].

O cálculo mostra que as freqüências de deformação axial das ligações abaixo apareceram nas regiões indicadas na tabela I:

**Tabela I: Freqüências de absorção do infravermelho (FTIR-ATR) para cada tipo de ligação.**

TIPO DE LIGAÇÃO	REGIÃO DE ABSORÇÃO [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-C, C-O, C-N	1300-1800
C=C, C=O, C=N, N=O	1900-1500
$\text{C}\equiv\text{C}$ , $\text{C}\equiv\text{N}$	2300-2000
C-H, O-H, N-H	3800-2700

O uso da lei de Hooke na obtenção das freqüências aproximadas de vibração de deformação axial deve levar em conta as contribuições relativas das forças de ligação e as massas dos átomos envolvidos.

A espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR) que se desenvolveu muito nos últimos anos, apresenta uma série de vantagens sobre os instrumentos

convencionais. A radiação contendo todos os comprimentos de onda (5000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , por exemplo) é separada em dois feixes sendo que um deles percorrendo uma distância fixa e o outro uma distância variável (espelho móvel). Quando a diferença entre os comprimentos de onda correspondentes a um múltiplo inteiro do feixe invariante, ocorre interferência construtiva [43].

Ocorre interferência destrutiva quando a diferença é um múltiplo ímpar de um quarto do comprimento de onda. O resultado de uma variação completa de comprimentos de onda é uma série oscilatória de combinações destrutivas ou construtivas, o chamado interferograma. Uma transformação de Fourier converte este interferograma do domínio do tempo à forma mais familiar do domínio de frequências [43].

As vantagens no uso da técnica de FTIR são a não utilização de monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Isso permite resoluções extremamente altas (menor que  $0,001 \text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, como os dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com muito pouca amostra. Há boa flexibilidade na forma de apresentação do espectro: assim, por exemplo, espectros lineares em comprimento de onda ou em número de ondas podem ser obtidos a partir do mesmo conjunto de dados [43].

### Interpretação dos Espectros

Não existem regras rígidas para a interpretação de um espectro de infravermelho. Deve-se, todavia, levar em conta certos requisitos para que a interpretação possa ser confiável. Como o tratamento rigoroso das vibrações de moléculas complexas é pouco prático, costuma-se levar em consideração a interpretação a partir de comparações empíricas com outros espectros e da extrapolação de resultados obtidos com moléculas mais simples.

Muitas das absorções de grupos variam em uma larga faixa devido a interações complexas entre os grupos nas moléculas. As bandas de absorção podem, entretanto, corresponder predominantemente a um único modo vibracional.

A posição exata da banda de absorção, assim como as mudanças nos contornos das bandas, revelam detalhes importantes da estrutura [43].

As duas áreas mais importantes para o exame preliminar dos espectros são as regiões de 4000 à 1300  $\text{cm}^{-1}$  e de 900 à 650  $\text{cm}^{-1}$ . A região de mais alta frequência é chamada região dos grupamentos funcionais. Ocorrem nesta região as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes tais como OH e C = O. A ausência de absorção nas regiões características dos vários grupos funcionais é habitualmente usada como evidência para inexistência destes grupos na estrutura [43].

A ausência de bandas fortes na região de 900 a 650  $\text{cm}^{-1}$  indica geralmente que a estrutura em questão não contém anéis aromáticos. A região intermediária do espectro (1300 – 900  $\text{cm}^{-1}$ ) é conhecida como a região da “impressão digital”. O espectro nela observado inclui muitas bandas, é complexo e os modos de vibração geralmente são acoplados. Esta região do espectro é muito importante para determinação da estrutura.

### Freqüências Características de Grupamentos em Moléculas Orgânicas

#### Alcanos Normais (parafinas)

Os espectros de alcanos podem ser interpretados em termos de quatro vibrações, as deformações axiais e angular envolvendo as ligações C – H e C – C. A absorção proveniente da deformação axial do C – H alcanos ocorre, geralmente, na região de 3000 à 2840  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas estão dentre as que variam menos de posição com as variações de estrutura.

*Grupamento Metila:* O exame do espectro de um grande número de hidrocarbonetos saturados contendo grupamentos metila mostrou que em todos os casos observam-se duas bandas em 2962 e 2872  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira resulta do modo de deformação axial assimétrica, no qual duas ligações C – H se estendem enquanto a terceira se contrai. A segunda origina-se da deformação axial simétrica, na qual as deformações axiais das três ligações C – H ocorrem em fase. A presença de vários grupos metila em uma molécula resulta em forte absorção nestas posições.

*Grupamento Metileno:* Estas são vibrações de deformação angular das ligações  $\text{CH}_2$ . A banda de deformação angular simétrica no plano ocorre no espectro dos hidrocarbonetos em uma posição aproximadamente constante  $1465 \text{ cm}^{-1}$ . A banda proveniente da vibração de deformação angular assimétrica no plano, na qual todos os grupos metileno se deformam em fase, aparece a cerca de  $720 \text{ cm}^{-1}$  em parafinas de cadeia linear de sete ou mais átomos de carbono. No caso de amostras sólidas pode-se observar um dublete e em parafinas de menos peso molecular a banda costuma aparecer em freqüências mais elevadas.

#### Alquenos

Estruturas de alquenos (olefinas) introduzem vários modos de vibração na molécula de um hidrocarboneto: uma vibração axial do  $\text{C} - \text{H}$  da ligação dupla e as respectivas deformações angulares no plano e fora do plano.

Alquenos Lineares não Conjugados: O modo de formação axial da ligação  $\text{C} = \text{C}$ , em alquenos não conjugados resulta em uma banda de absorção de intensidade moderada a fraca em  $1667 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ . Alquenos monossustituídos, isto é, contendo grupos vinila, absorvem próximo a  $1640$  com intensidade moderada. Os alquenos transdissustituídos e os tri- e tetraalquilados absorvem em  $1670 \text{ cm}^{-1}$ . E finalmente, os alquenos vinilidênticos absorve, próximo a  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Álcoois e Fenóis

As bandas características que se observam nos espectros álcoois e fenóis resultam de deformação axial do  $\text{O} - \text{H}$  e do  $\text{C} - \text{O}$ . As vibrações de deformação axial de  $\text{C} - \text{O}$  em álcoois e fenóis produzem uma banda forte na região de  $1260 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  do espectro. O modo de deformação axial do  $\text{C} - \text{O}$  acopla-se com a vibração de deformação axial  $\text{C} - \text{C}$  adjacente. Assim, em álcoois primários a vibração pode ser mais bem descrita como uma deformação axial assimétrica de  $\text{C} - \text{C} - \text{O}$ . O modo de vibracional complica-se ainda mais com a presença de ramificações e insaturações.

## Cetonas

Cetonas, aldeídos ácidos carboxílicos, ésteres carboxílicos, lactonas mostram uma banda intensa na região de  $1870 - 1540 \text{ cm}^{-1}$ , que tem origem na deformação axial da ligação dupla C – O. Como esta banda não varia muito de posição, tem intensidade apreciável e é relativamente livre de interferências, é uma das bandas de reconhecimento mais fácil do espectro de infravermelho.

Acetona, por exemplo, absorvem em  $1715 \text{ cm}^{-1}$ . Variações no ambiente químico da carbonila podem aumentar ou reduzir a frequência de absorção a partir deste valor “normal”.

## Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos existem como dímeros nos estados líquido ou sólido, e em soluções muito acima de 0,01 M em tetracloreto de carbono, devido à presença de ligações de hidrogênio.

Os dímeros de ácidos carboxílicos produzem uma absorção de deformação axial de O – H intensa e muito larga na região de  $3300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ . a banda é usualmente centrada em  $3300 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas de deformação axial de C – H, mais fracas, aparecem geralmente superpostas à banda larga de O – H. A estrutura fina que pode ser observada no lado de maior comprimento de onda da banda de O – H é atribuída a bandas de harmônicas e de combinação que ocorrem a maiores comprimentos de onda.

Duas bandas, provenientes da deformação axial de C – O e da deformação angular de O – H, aparecem no espectro dos ácidos carboxílicos nas regiões de  $1320 - 1210 \text{ cm}^{-1}$  e de  $1440 - 1395 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Ambas envolvem alguma ineração entre a deformação axial de C – O e a deformação angular no plano de C – O – H. A banda mais intensa, próxima a  $1315 - 1280 \text{ cm}^{-1}$  para os dímeros, é geralmente associada à deformação axial de C – O, e usualmente aparece como um dublete no espectro de ácidos graxos de cadeia longa. A banda de deformação angular de C – O – H na região de  $1440 - 1395 \text{ cm}^{-1}$  é de intensidade moderada e

ocorre na mesma região em que se observa a vibração de deformação angular simétrica no plano de  $\text{CH}_2$  adjacente à carbonila.

Uma das bandas características do espectro dos ácidos carboxílicos diméricos provém da deformação angular fora do plano da grupo  $\text{O} - \text{H}$  em ligação com o hidrogênio. A banda aparece próxima a  $920 \text{ cm}^{-1}$  e é larga e de intensidade média.

#### Ésteres e Lactonas

Os ésteres e lactonas possuem duas bandas características de absorção bastante intensas provenientes das deformações axiais de  $\text{C} = \text{O}$  e  $\text{C} - \text{O}$ . A vibração de deformação axial do  $\text{C} = \text{O}$  ocorre em frequências mais altas do que a das cetonas normais. As bandas de absorção dos ésteres estão entre  $1750 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ .

Ocorre superposição entre os ésteres e lactonas, em que a frequência normal da carbonila é reduzida e as cetonas em que a frequência é aumentada. Uma característica que permite distinguir ésteres e lactonas é a banda de deformação axial de  $\text{C} - \text{O}$ , razoavelmente intensa.

### **3. METODOLOGIA**

Para a execução deste trabalho foram utilizadas amostras de UHMWPE cedidas pela indústria de implantes ortopédicos Baumer S. A.. Estas amostras doadas estavam prontas para serem usinadas e se transformarem em implantes de quadril. De acordo com a norma NBR ISO 5834/2 e este certificado de conformidade é apresentado no anexo D deste trabalho.

Devido a problemas de uniformidade da matéria prima, a metodologia deste trabalho foi dividida em duas partes. Na primeira etapa foram preparadas sessenta e oito amostras compostas de quatro discos grandes de UHMWPE cortados em dezessete pedaços de 1 x 1 cm após o polimento. A segunda parte é composta por seis discos com um diâmetro de quatro cm cada.

#### **3.1 Preparação das Amostras**

##### **3.1.1. Primeira Parte**

As amostras passaram por um processo de polimento com lixas d'água de grana 100 à 4000 e posteriormente foram limpas em ultra-som com álcool isopropílico PA e com acetona PA por vinte minutos cada. De um total de sessenta e oito amostras, quatro foram escolhidas como padrões, para caracterizar suas

condições iniciais: propriedades mecânicas (dureza), propriedades químicas (ligações C-O, C=C e C-H) e análise microscópica superficial do polietileno.

Trinta e quatro das sessenta e oito amostras foram revestidas com filme fino de titânio utilizando a técnica de deposição de Magnetron Sputtering [39]. O equipamento é mostrado na figura 12, usando uma potência de 50 W (125 mA - 400V) durante um minuto e trinta segundos (15 s/amostra). Terminado este procedimento, as amostras com filme fino foram novamente analisadas por microscopia óptica.



**Figura 12: Equipamento de deposição tipo *Magnetron Sputtering* onde foi realizada a deposição dos filmes finos de titânio nas amostras de UHMWPE.**

### 3.1.2. Segunda Parte

Nesta segunda etapa as amostras também passaram pelo mesmo processo de polimento com lixas d' água, mas acrescentou-se no polimento final a utilização de pasta de diamante de 9, 6 e 1  $\mu\text{m}$ . Após o polimento foi feita a mesma limpeza da primeira etapa com as seis amostras no ultra-som.

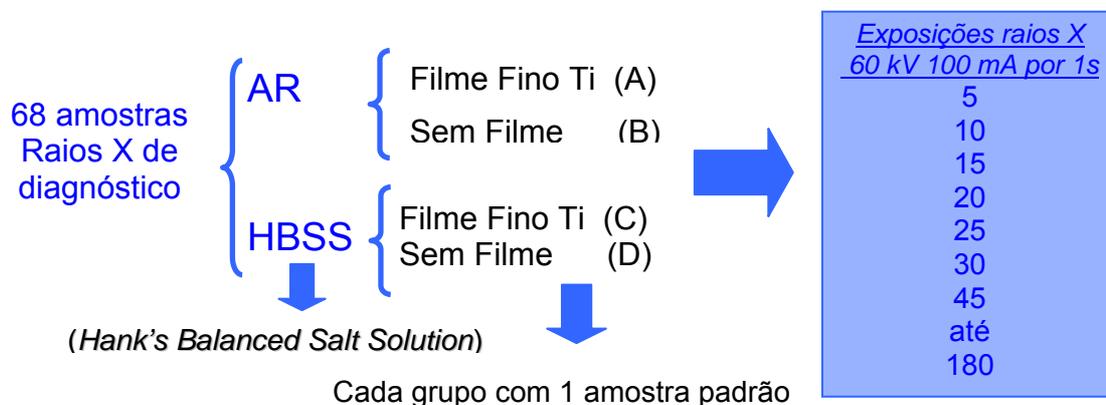
Antes destas seis amostras serem irradiadas, todas passaram por um processo de caracterização inicial por: nanodureza, infravermelho (FTIR-ATR) e microscopia óptica. Três das seis amostras foram revestidas com um filme fino de titânio, com uma espessura de 10 nm por *Magnetron Sputtering* usando uma potência de 100W-DC (340V – 297 mA) durante três minutos (30s/amostra). Finalizado este procedimento, as três amostras revestidas com filme fino foram caracterizadas novamente por nanodureza, FTIR-ATR e microscopia óptica.

## 3.2. Coleta de Dados

### 3.2.1. Primeira Parte

Realizada a preparação das amostras, estas foram encaminhadas para a irradiação em um equipamento de raios X convencional do Hospital de Clínicas de Porto Alegre. A tensão de operação foi reduzida de 90 kV para 60 kV para obter a com 100 mA e cada exposição durou 1 segundo visando simular o procedimento com pacientes. Parte das amostras foi irradiada em uma solução salina (*Hank's Balanced salt Solution - HBSS*) na tentativa de simular o meio fisiológico humano. Esta solução é composta por: NaCl, KCl, glicose,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHPO}_4$ , Ca, Mg e bicarbonato. Das sessenta e oito amostras, trinta e duas foram submersas em solução de HBSS (dezesesseis com filme fino e dezesseis sem filme) e as trinta e duas amostras restantes (também dezesseis com filme e dezesseis sem filme) foram irradiadas em ar. Todas as amostras, exceto as padrões, foram expostas aos raios X de diagnóstico ao mesmo tempo. Inicialmente o número de exposições foi incrementado de cinco em cinco incidências para as amostras até o limite de trinta exposições. Para as amostras restantes, o número de exposições foi incrementado de quinze em quinze incidências até atingir cento oitenta incidências. As quatro amostras padrões não foram irradiadas com raios X, mas ficaram guardadas sendo que duas amostras, uma com filme fino e outra sem filme fino, ficaram em

recipientes submersas na solução de HBSS por vinte quatro horas. A figura 13 abaixo mostra as divisões dos grupos de amostras.



**Figura 13: Esquema da divisão das sessenta e oito amostras utilizadas na primeira parte do trabalho.**

### 3.2.2. Segunda Parte

Realizada a primeira etapa, as amostras foram encaminhadas para um equipamento de raios X convencional e um de fluoroscopia do HCPA. A tensão utilizada no equipamento convencional de raios X foi de 60 kV, operando em 500 mAs com tempo de exposição de 1,25 segundos e uma distância de 40 cm do tubo até as amostras. No aparelho de fluoroscopia foi utilizada uma tensão 60 kV operando em 100 mAs e a distância do tubo até as amostras foi de 1 m. Das seis amostras, duas foram submersas em solução de HBSS e encaminhadas para a irradiação no equipamento de raios X convencional. As exposições iniciaram no raios X com cinco exposições. Após voltaram para PUCRS estas amostras e foram caracterizadas por nanodureza, infravermelho (FTIR – ATR) e microscopia óptica. Depois deste procedimento as amostras voltaram para o hospital e novamente foram irradiadas com mais dez exposições e retornaram para PUCRS para serem caracterizadas e assim sucessivamente. Os intervalos de exposições foram de 5, 10, 15, 20, 30, 50, 65, 100, 125 e 150 irradiações. A figura 14 apresenta o esquema da metodologia da segunda parte do trabalho.

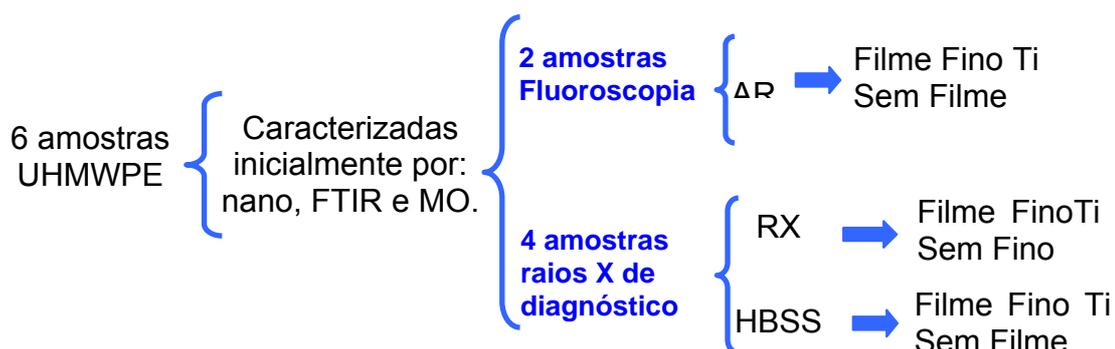


Figura 14: Esquema da segunda parte da metodologia utilizada no trabalho.

Para as amostras que foram para fluoroscopia o mesmo procedimento foi utilizado. As amostras foram irradiadas inicialmente com três minutos retornaram para PUCRS e foram caracterizadas em nanodureza, infravermelho (FTIR – ATR) e microscopia óptica. Posteriormente, foram irradiadas em intervalos cinco e dez minutos. Os períodos utilizados para exposições foram de 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 40 e 50 minutos. Estas amostras também seguiram o mesmo padrão de irradiação das amostras dos raios X convencional (foram para o HCPA e retornaram para PUCRS para serem caracterizadas e assim por diante). A tabela II, mostra a seqüência realizada para a irradiação das amostras.

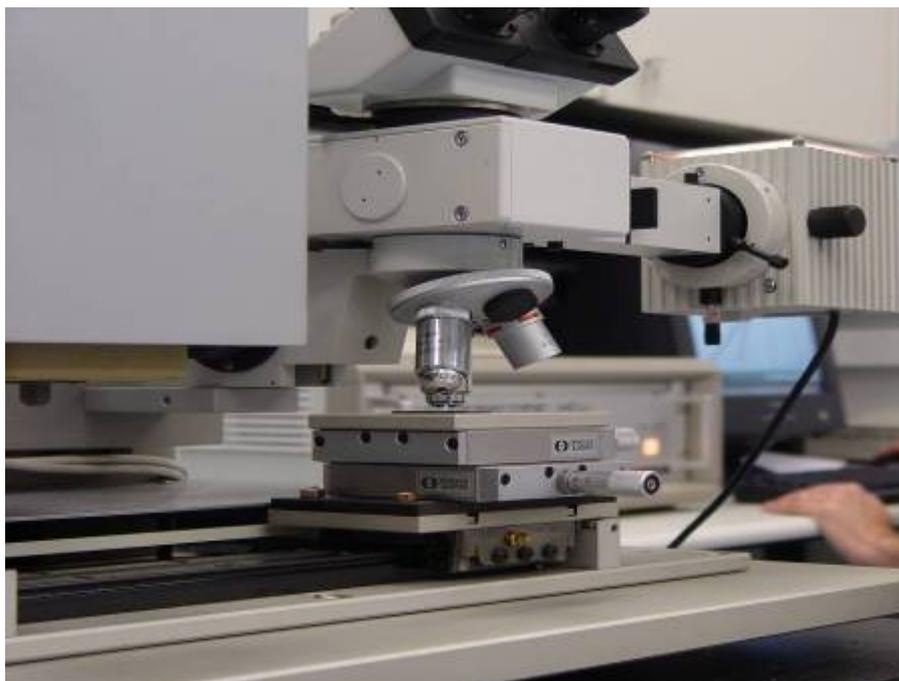
Tabela II: Seqüência dos dias de irradiação no HCPA das amostras utilizadas na segunda parte do trabalho.

FLU	AB01	AB03	R-X	AB02	AB04	AB05	AB06
3 min	15/12/05	15/12/05	5	15/12/05	15/12/05	15/12/05	15/12/05
6 min	26/12/05	26/12/05	10	26/12/05	26/12/05	26/12/05	26/12/05
9 min	17/01/06	17/01/06	15	17/01/06	17/01/06	17/01/06	17/01/06
12 min	03/03/06	03/03/06	20	03/03/06	03/03/06	03/03/06	03/03/06
15 min	08/03/06	08/03/06	30	08/03/06	08/03/06	08/03/06	08/03/06
20 min	10/03/06	10/03/06	50	10/03/06	10/03/06	10/03/06	10/03/06
25 min	15/03/06	15/03/06	65	15/03/06	15/03/06	15/03/06	15/03/06
30 min	17/03/06	17/03/06	100	17/03/06	17/03/06	17/03/06	17/03/06
40 min	21/03/06	21/03/06	125	21/03/06	21/03/06	21/03/06	21/03/06
50 min	23/03/06	23/03/06	150	23/03/06	23/03/06	23/03/06	23/03/06

### 3.3. Caracterização das Amostras

Os dois lotes de amostras passaram pelo mesmo processo de caracterização. Todas as amostras foram analisadas em um microscópio óptico (MO) Olympus Modelo BX-60, do laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos da PUCRS, e também em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) PHILIPS modelo XL30 com poder de resolução de 3,5 nm (no modo elétron secundário) e faixa de aumentos de 10 a 400.000 vezes, tensão de aceleração de 200V a 30 kV. O MEV utilizado foi o do Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM). O objetivo desta análise é observar a qualidade superficial de cada amostra e também compara-las entre si.

Todas as amostras passaram por ensaios de nanodureza usando um equipamento de nanodureza Fischrescope HV100 onde testes de indentação são feitos para analisar as propriedades mecânicas e elasto-plásticas do polietileno. O ciclo usado no indentador Berkovich tem duração de 4 minutos. A carga máxima utilizada nas amostras foi de zero a 1000mN as quais avaliam, para o UHMWPE, profundidades de zero a 30  $\mu\text{m}$ . Para cada amostra foram realizadas no mínimo dez indentações. A figura 15, mostra a fotografia do equipamento utilizado neste trabalho.



**Figura 15: Equipamento utilizado para as análises de dureza.**

Devido ao fato de algumas amostras apresentarem um comportamento de endurecimento após terem sido submersas em solução de HBSS, foram realizados testes de nanodureza com três polímeros de fabricantes diferentes. O primeiro teste foi realizado logo após o polimento e o segundo após ficarem submersos 24 horas em solução de HBSS para verificar se ocorreu mudança nos valores de dureza e módulo de elasticidade.

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar as ligações carbono – hidrogênio, o estado de oxidação do polímero e a existência de ligações cruzadas *crosslink*. O espectrômetro usado foi um Perkin-Elmer Spectrum One em uma região de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  em modo de reflexão total (ATR). Cem varreduras foram feitas em cada amostra com uma resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, foram obtidos os espectros de infravermelho através do *software* do equipamento. O equipamento de FTIR utilizado neste trabalho foi o do Laboratório de Espectrofotometria da Faculdade de Química da PUCRS A figura 16, mostra a fotografia do equipamento de infravermelho utilizado neste trabalho.

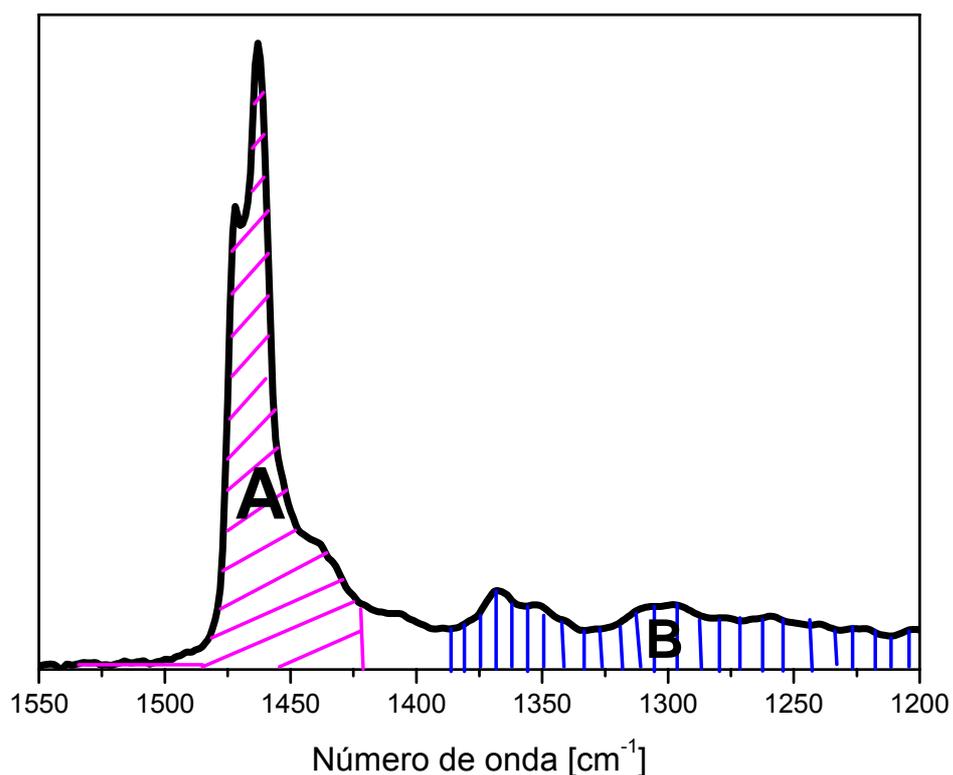


**Figura 16: Mostra o equipamento utilizado para as análises de FTIR.**

Para avaliar o nível de oxidação das amostras, foi usado o índice de oxidação (IO) que é determinado pela razão da área dos picos que contém grupos carboxila relativa as áreas associadas aos grupos metileno [23]. Quanto maior o índice de oxidação maior será a oxidação do material. O índice de oxidação foi calculado usando a seguinte fórmula:

$$IO = \frac{\text{Área}_{(1200\text{cm}^{-1}\text{ à }1388\text{cm}^{-1})}}{\text{Área}_{(1425\text{cm}^{-1}\text{ à }1550\text{cm}^{-1})}} \quad \text{[Equação 2]}$$

A figura 17, mostra um dos espectros de FTIR utilizados para o cálculo do índice de oxidação.



**Figura 17: Áreas utilizadas para o cálculo de índice de oxidação para as amostras.**

O espectro mostra a área A que é referente a área onde iram se concentrar os grupamentos do metileno (CH<sub>2</sub>) que são absorções características do UHMWPE e a área B que pertence aos grupamentos das carboxilas (C-O) onde se apresentaram absorções do tipo ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois e ésteres que é referente a área de oxidação da amostra.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos nas análises das amostras inicialmente da Primeira parte e posteriormente da Segunda parte. Os resultados serão discutidos da seguinte maneira:

- As ligações químicas serão avaliadas pelos espectros de FTIR, onde o tipo de ligações entre átomos de carbono e hidrogênio e a formação de óxidos é evidenciada;
- As propriedades mecânicas serão avaliadas por ensaios de indentação (nanodureza) através dos valores de dureza;
- Frente à topografia superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) devido a sua melhor resolução do que a microscopia óptica.

## 4.1 Primeira Parte

### 4.1.1. Infravermelho (FTIR-ATR)

Para as sessenta e oito amostras irradiadas nos raios X de diagnóstico os espectros de FTIR mostraram que não ocorreram variações significativas. A figura 18 mostra os espectros de infravermelho para as quatro amostras padrões que não foram expostas.

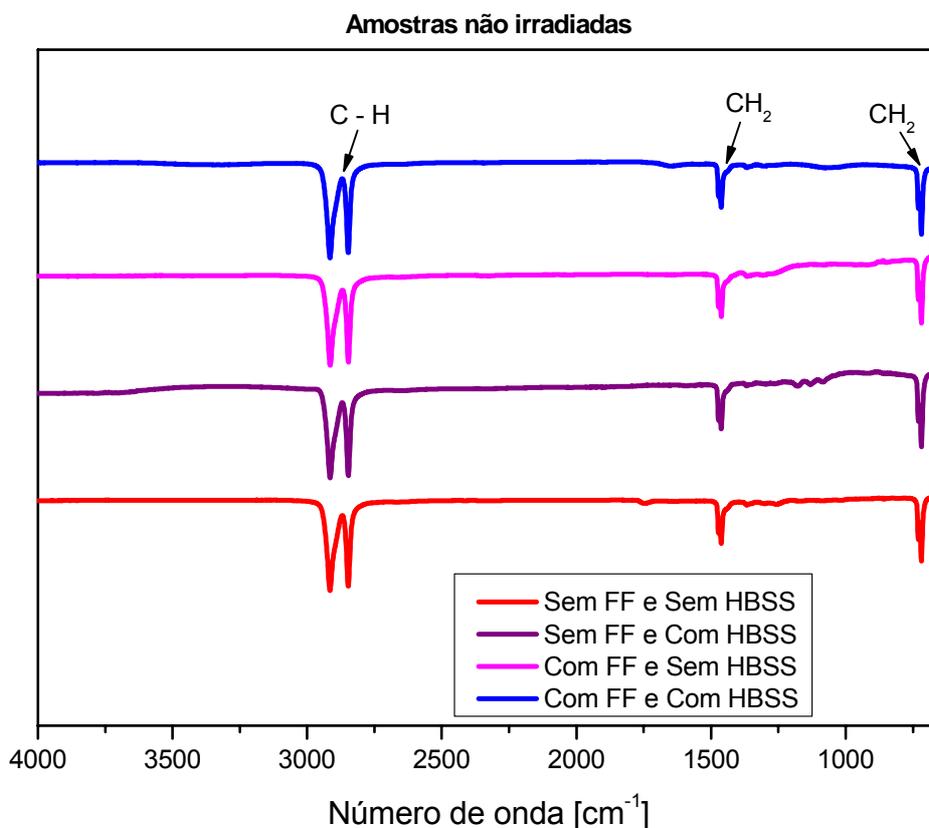


Figura 18: Espectro de FTIR em modo ATR das amostras padrões.

Verificam-se nos quatro espectros bandas características do polietileno, Contendo grupamentos metila (C – H) (em todos os casos observam-se duas bandas em  $2962\text{ cm}^{-1}$  e  $2872\text{ cm}^{-1}$ ) e contendo também grupamentos metileno ( $\text{CH}_2$ ) em  $1465\text{ cm}^{-1}$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ .

A figura 19 mostra os espectros de FTIR com 75 (A) e 180 (B) exposições aos raios X.

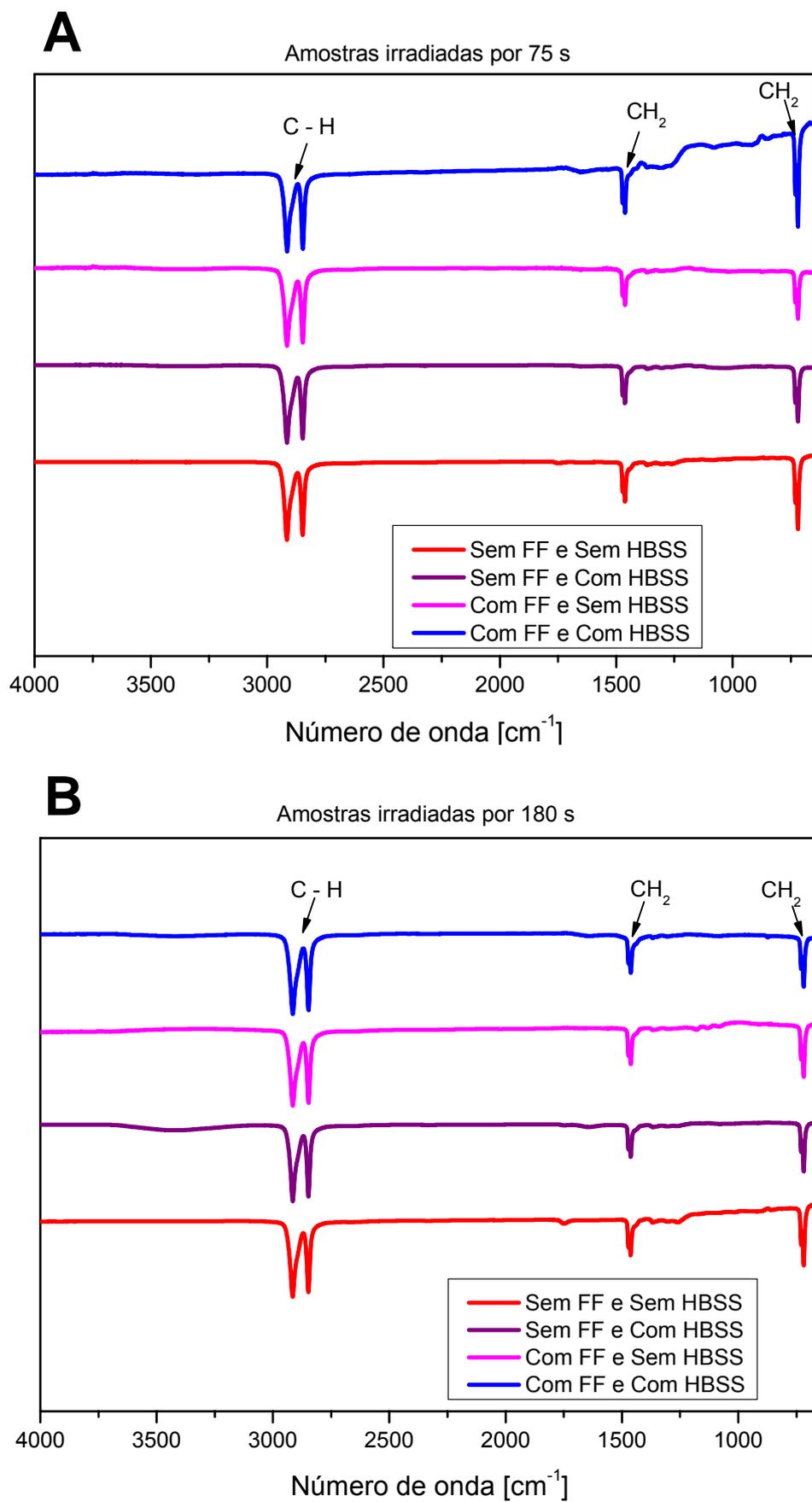


Figura 19: Espectros de FTIR com 75 exposições (A) e 180 exposições (B).

Observa-se nestes espectros que não ocorreram absorções visíveis contendo ligações com oxigênio. Estas absorções seriam de ácidos carboxílicos, ésteres, cetonas e álcoois e deveriam aparecer na região entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado equivale a resultados obtidos em trabalhos posteriores que mostraram que até três minutos ou cento e oitenta segundos de exposição não ocorreu nenhuma variação significativa na absorção de oxigênio pelo polietileno [1, 13, 14]. Por este motivo, não foi calculado o índice de oxidação (IO) para estas amostras.

#### 4.1.2. Nanodureza

Os resultados dos testes de dureza das sessenta e oito amostras mostraram que ocorreram alterações no valor de dureza do polietileno. A figura 20 mostra os resultados de dureza calculados para três profundidades:  $5\text{ }\mu\text{m}$  (superfície),  $10\text{ }\mu\text{m}$  (intermediário) e  $30\text{ }\mu\text{m}$  (profunda) das amostras sem filme fino no ar (A) e em HBSS (B), onde as linhas (retas) foram calculadas por ajuste linear usando o método de mínimos quadrados.

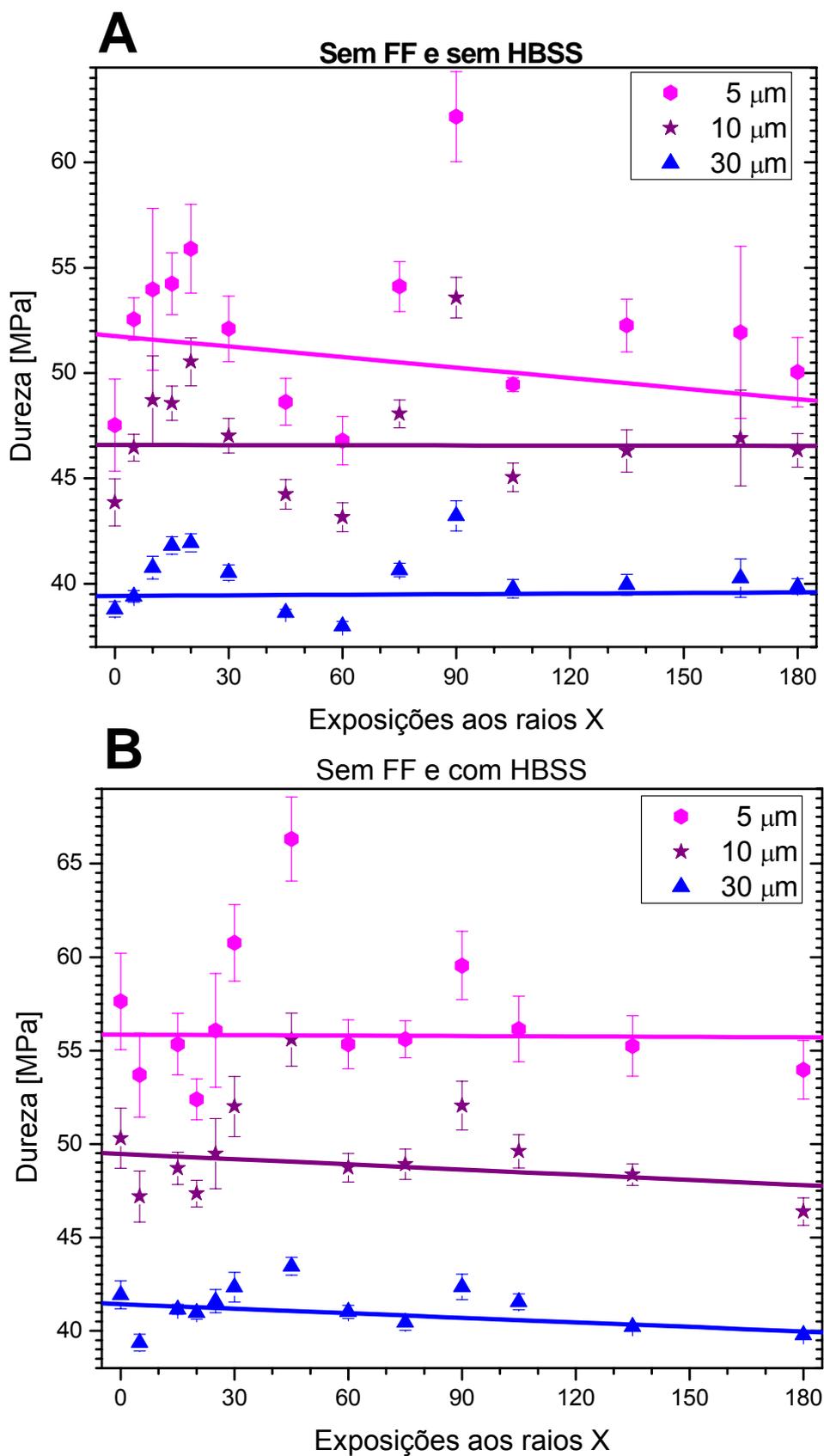


Figura 20: Dureza obtida pelo nano-indentador (do tipo Berkovich) para as amostras sem filme fino e no ar (A) e para as sem filme fino e na solução de *Hank's* (B).

As análises destas amostras mostram que não há homogeneidade dos valores de dureza. Para as amostras que estavam em ar e não tinham filme fino, fazendo uma correção linear dos valores, ocorreu uma tendência de diminuição do valor de dureza na região superficial (5  $\mu\text{m}$ ) mas não podemos considerar válida esta diminuição devido a grande flutuação de valores entre as amostras. Para as amostras que estavam em HBSS e não tinham filme fino, obteve-se uma reta constante, mas da mesma maneira é observado grande variação entre os pontos. Em uma comparação com os dois gráficos nota-se que o valor de dureza em zero exposições é de 5 à 10 MPa mais elevado para as amostras submersas em HBSS. Isto pode ter ocorrido devido a incorporação de cristais de NaCl ao polímero, mas, de qualquer maneira, ainda é uma questão em aberto que não será discutida neste trabalho.

Os resultados da dureza das amostras revestidas com filme fino de titânio são apresentados na figura 21:

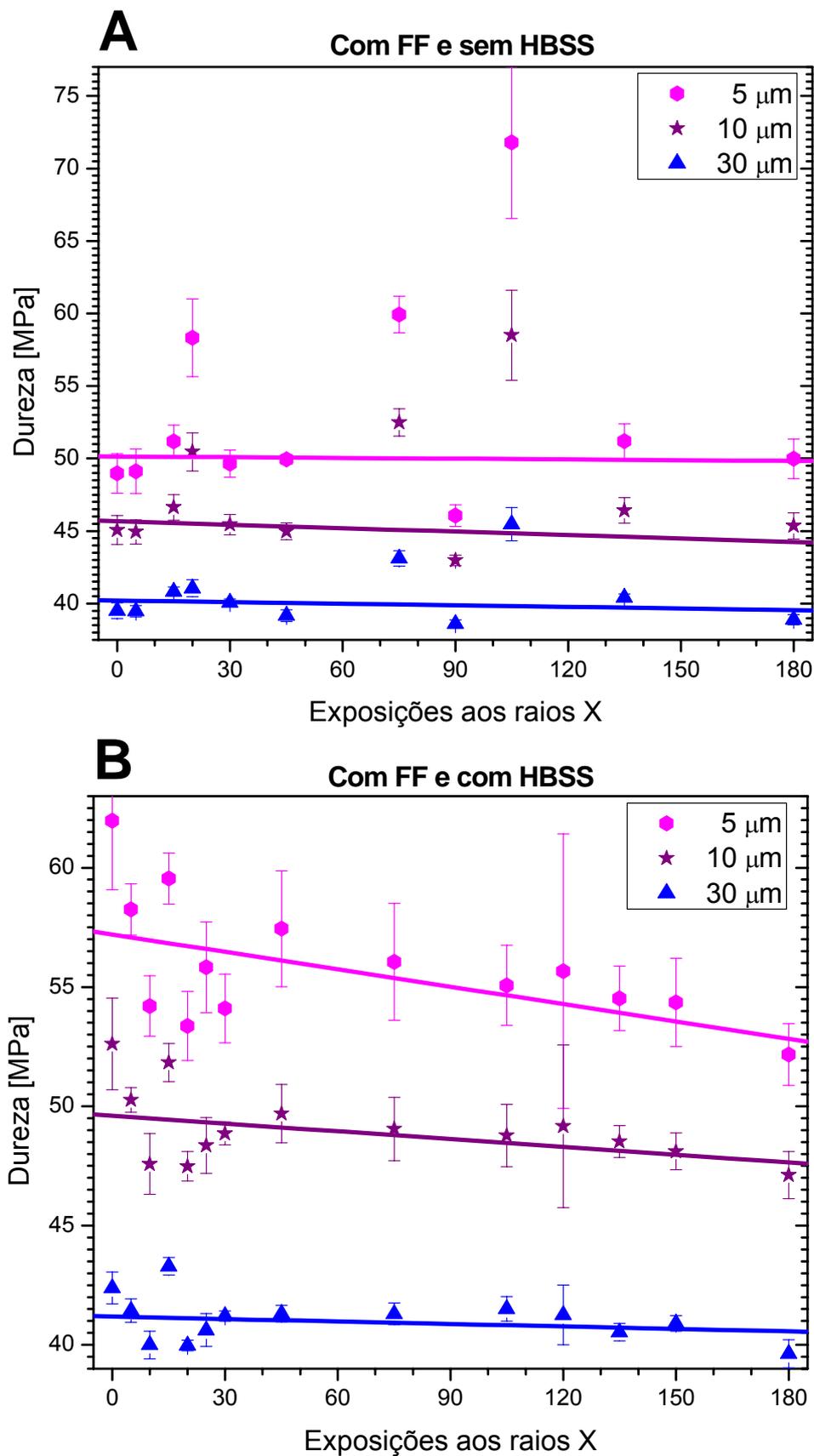


Figura 21: Dureza das amostras revestidas com filme fino de titânio obtidas pelo nano-indentador.

Observa-se novamente uma elevação significativa no valor de dureza, em zero exposições, para as amostras que foram submersas em HBSS. Verifica-se a não linearidade entre as amostras, principalmente para as amostras que não foram submersas a HBSS. As amostras revestidas com filme e submersas em HBSS apresentaram-se com uma maior homogeneidade, comparando-as com os três outros grupos. Estas amostras submersas em HBSS mostram um decréscimo significativo na dureza em sua região mais superficial (5  $\mu\text{m}$ ) e não se mostrando tão abrupto para as profundidades de 10  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ . Desta forma os resultados levam a avaliar que as propriedades mecânicas do UHMWPE não podem ser relacionadas com o número de exposições aos raios X devido a grande flutuação entre as amostras.

Este fato nos chamou a atenção, pois não foi possível reproduzir as propriedades mecânicas das amostras mesmo usando o mesmo procedimento de preparação e o mesmo lote de matéria prima. A estrutura lamelar frágil e de difícil acabamento deve ser motivo de pesquisas futuras com o objetivo de homogeneizar os resultados finais. No caso deste trabalho, este problema nos obrigou a criar a segunda parte da metodologia, onde a mesma amostra é avaliada em cada etapa da irradiação para evitar os erros devido a flutuação entre as amostras.

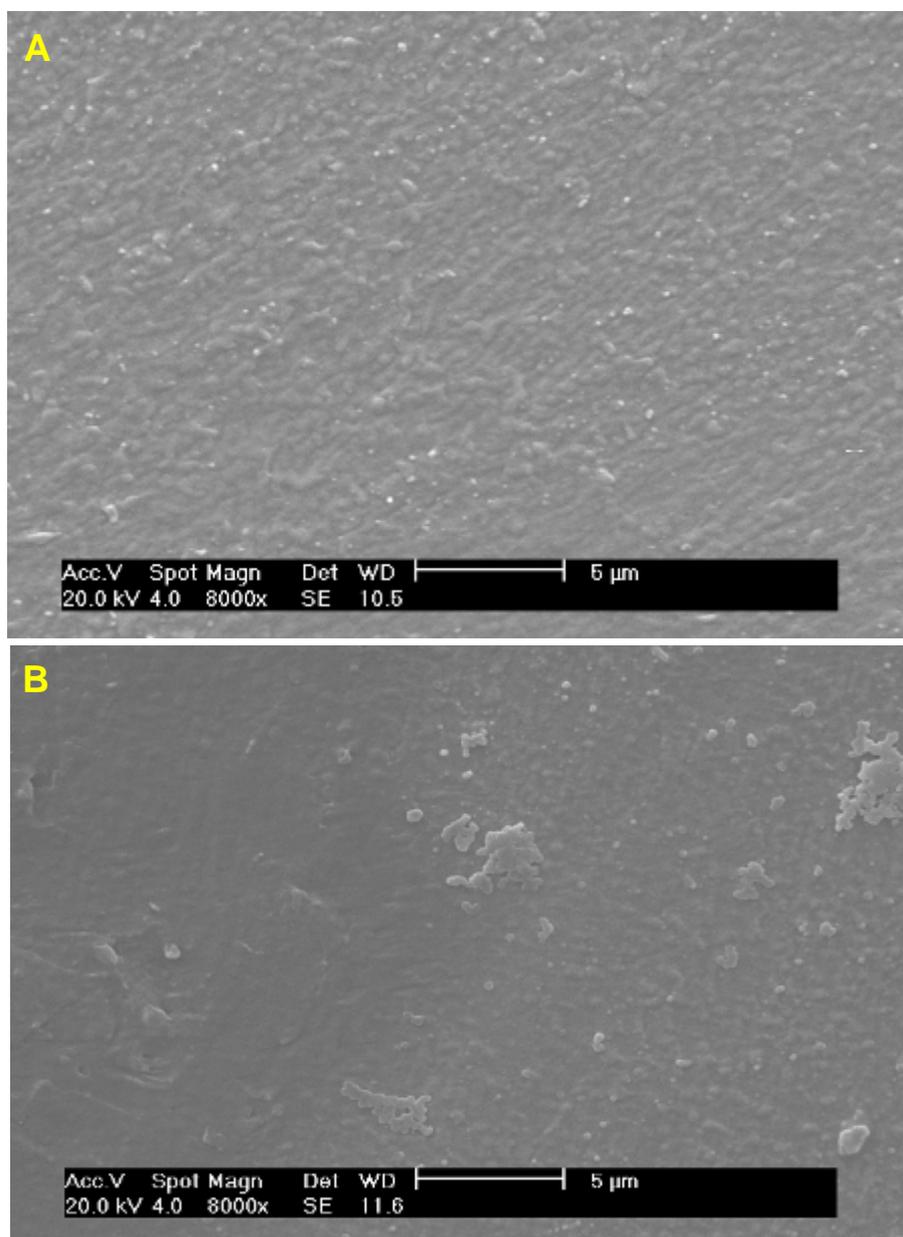
#### 4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Apresentaremos as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras padrões e as de cento e oitenta exposições aos raios X que estão descritas na tabela II. Para facilitar a análise das amostras, todas serão

apresentadas com magnificação de 8000 vezes e nas proximidades de alguma falha superficial.

O polietileno obtido pela indústria de implantes ortopédicos Baumer, com certificação para uso em seres humanos, após o polimento apresentou uma superfície com grande rugosidade e presença de particulados.

Na figura 22 são apresentadas as micrografia das amostras A1 e A34 que pertencem ao grupo das amostras que não foram banhadas em HBSS, sendo que a amostra A1 é a padrão deste grupo (zero exposições) e a amostra A34 que foi irradiada com cento e oitenta exposições.



**Figura 22: Micrografias das amostras A1 (A) e A34 (B) com magnificação de 8000 vezes.**

Após as cento e oitenta exposições aos raios X, a amostra A34 apresentou uma topografia superficial com um aumento na rugosidade, apresentando algumas escamações e particulados.

A figura 23 mostra as superfícies das amostras A2 e A18 que pertencem ao grupo das amostras que não tinham filme fino e foram submersas em solução de

HBSS por vinte quatro horas. A amostra A2 não foi exposta à radiação e foi submersa na solução de HBSS. Podemos observar na amostra A2 (figura 21-A) que a presença de fendas estão praticamente ausentes dando lugar a uma superfície ondulada e rugosa. Há também a presença de manchas na sua superfície indicando a formação de precipitados. Realizado um EDS nestas regiões foi constatado a presença de Na e Cl.

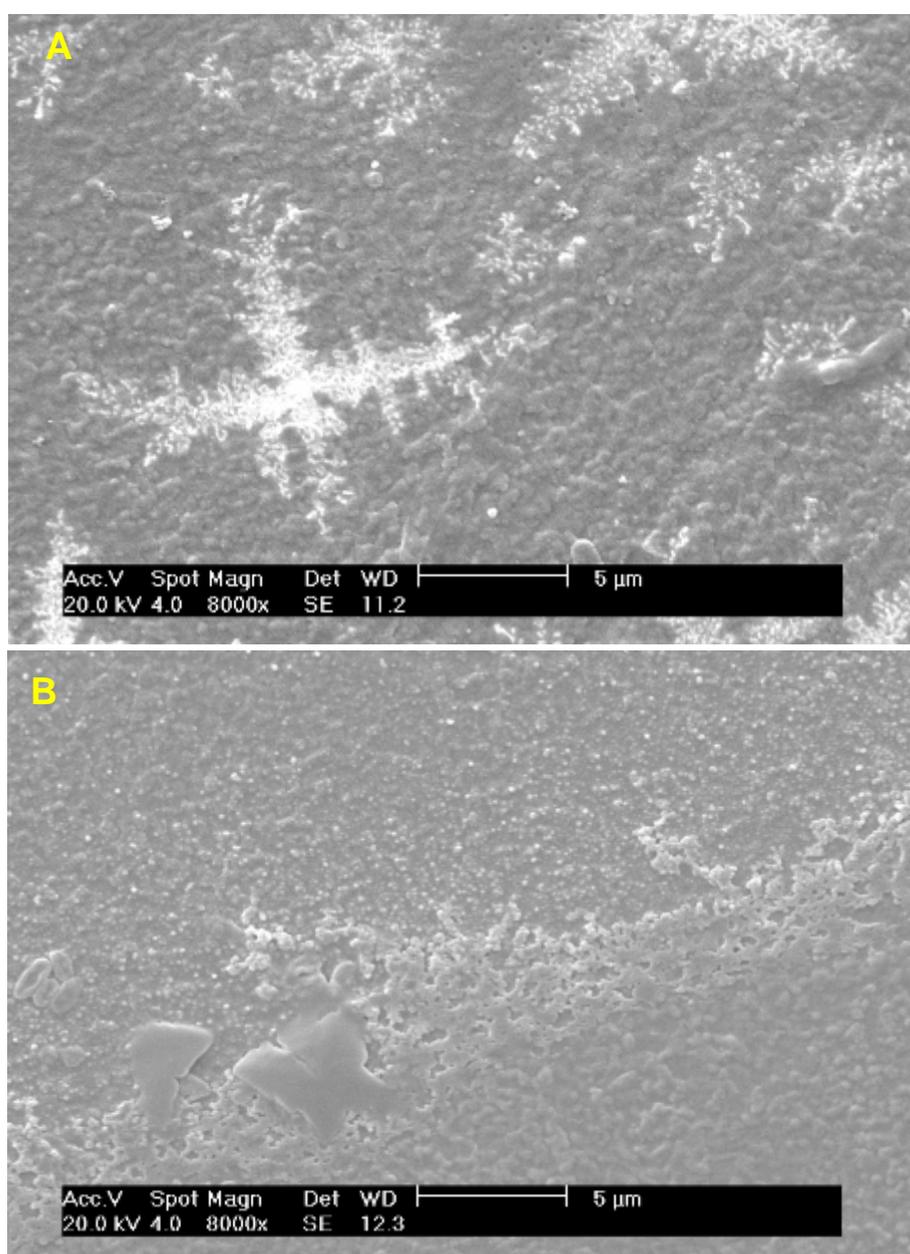
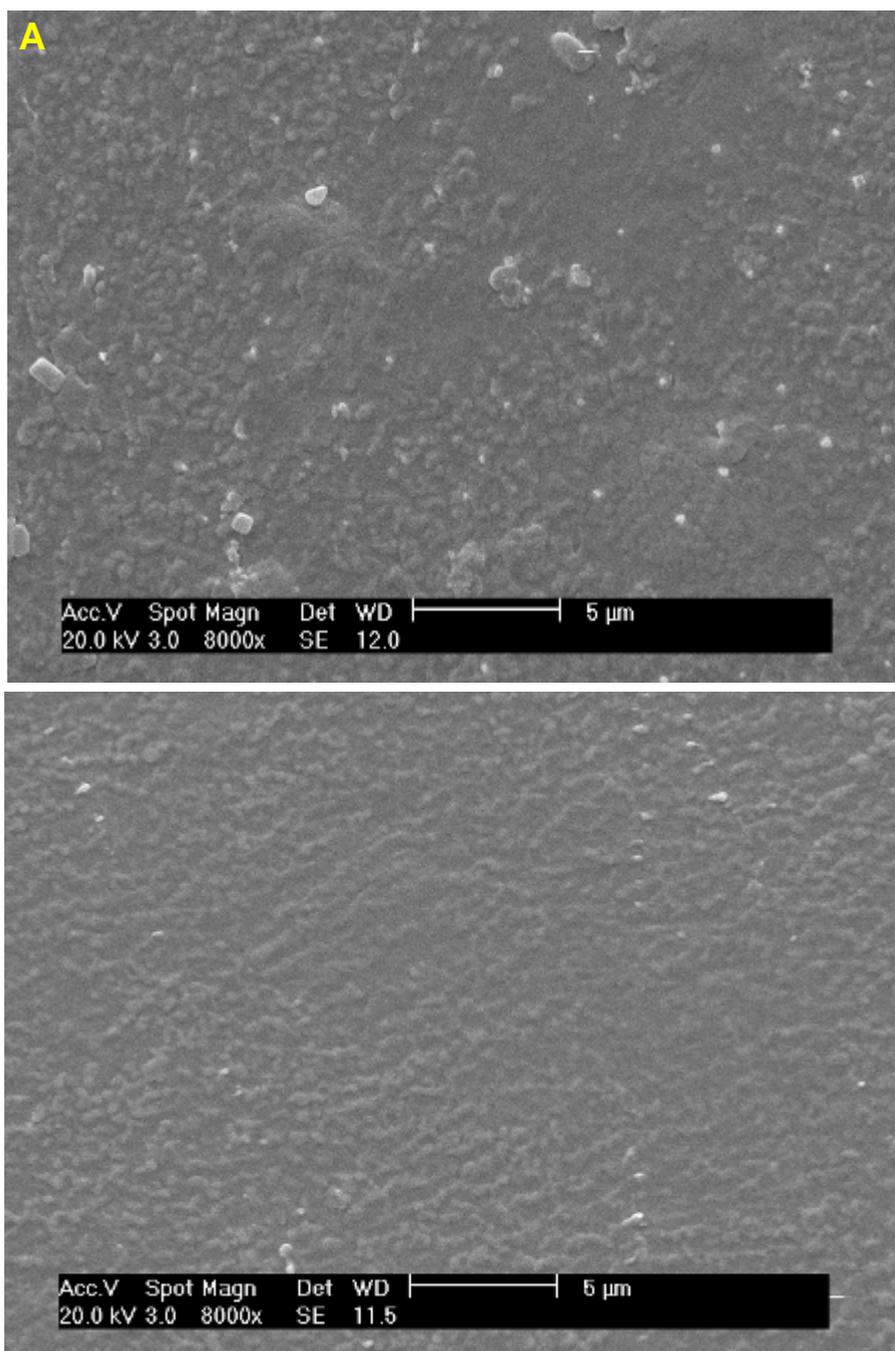


Figura 23: Micrografias das amostras A2 (A) e A18 (B) com magnificação de 8000 vezes.

Para a amostra que foi irradiada com até cento e oitenta segundos A18 (figura 21-B), é possível observar que as manchas se apresentam em forma de pontos por toda superfície da amostra. Verifica-se um desnível na região central que pode ter influenciado nos valores das medidas realizadas com o equipamento de nanodureza. Esta amostra continua com a sua superfície rugosa e com uma grande concentração de particulados de NaCl.

A figura 24 mostra as amostras A35 e A68 que foram revestidas com filme fino de titânio e expostas à radiação em ar. Sendo que a amostra A35 é a amostra padrão (zero exposições) e a amostra A68 chegou ao número máximo de exposições (cento e oitenta).



**Figura 24: Micrografias das amostras A35 (A) e A68 (B) com magnificação de 8000 vezes.**

A amostra A35, mostrada na figura 24-A, apresenta uma rugosidade superficial com uma grande quantidade de escamações sobre toda superfície da amostra. Após a irradiação com raios X, a amostra A68 (figura 24-B) não foi observado visivelmente danos na superfície do UHMWPE. Comprovando que a

utilização de um revestimento tipo filme fino foi eficiente para que não ocorresse uma danos devido a oxidação, proveniente dos fótons energéticos gerados pelos raios X.

A figura 25 apresenta as amostras que pertenciam ao grupo que foi revestido com filme fino e submerso em solução de *Hank's*.

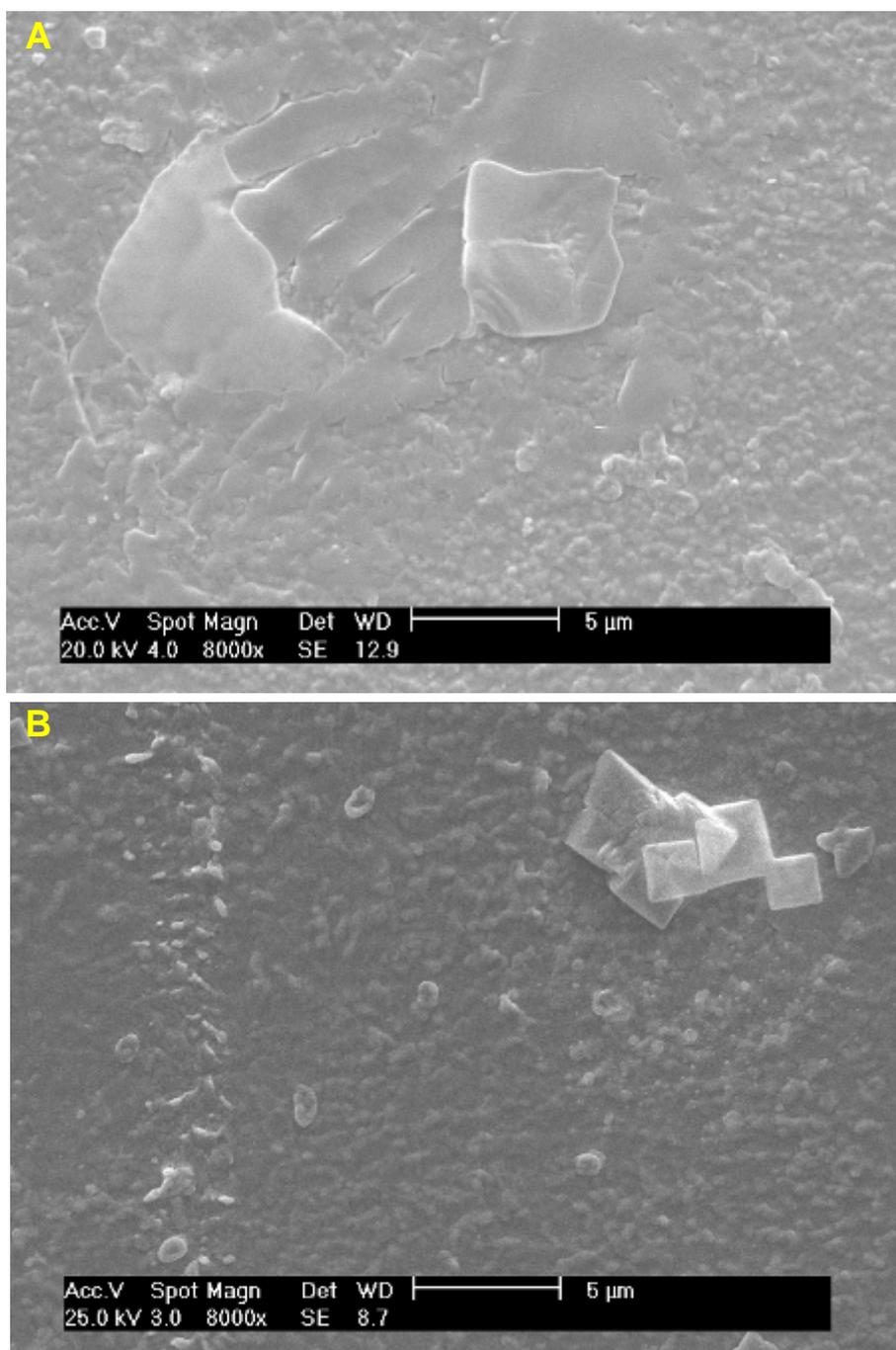


Figura 25: Micrografias das amostras A36 (A) e A52 (B) com magnificação de 8000 vezes.

A figura 25-A mostra a amostra A36 com filme fino e submersa em HBSS, que não recebeu raios X, onde é possível observar regiões em relevo sobre a sua superfície, assim como pequenas fendas. Na figura 25-B observamos a amostra A52 que foi revestida com filme fino e foi banhada com HBSS que recebeu cento e oitenta exposições, onde é possível observar novamente a presença de cristais de NaCl. A formação de cristais no lugar das manchas (figura 23-A) pode ter ocorrido devido a presença do revestimento protetor de titânio, que poderia impedir que a solução de HBSS penetrasse para o interior do polímero ocupando os espaços da estrutura lamelar.

De forma geral, foi observado em todas as micrografias uma grande rugosidade na superfície do UHMWPE. Isto é um fator preocupante, pois o desgaste deste polímero é o maior problema para os pacientes implantados com este material.

## 2.2. Segunda Parte

### 2.2.1. Infravermelho (FTIR-ATR)

Para as amostras irradiadas no equipamento de fluoroscopia, os espectros de FTIR não mostraram alterações visíveis entre as regiões de 1500 – 1000  $\text{cm}^{-1}$ , onde se espera encontrar modificações no espectro, como mostra a figura 26. Foi observado apenas uma diminuição da absorção dos picos na banda de 700 à 800  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a vibração do grupo funcional do metileno ( $\text{CH}_2$ ), para as amostras irradiadas, mas independente do número de exposições.

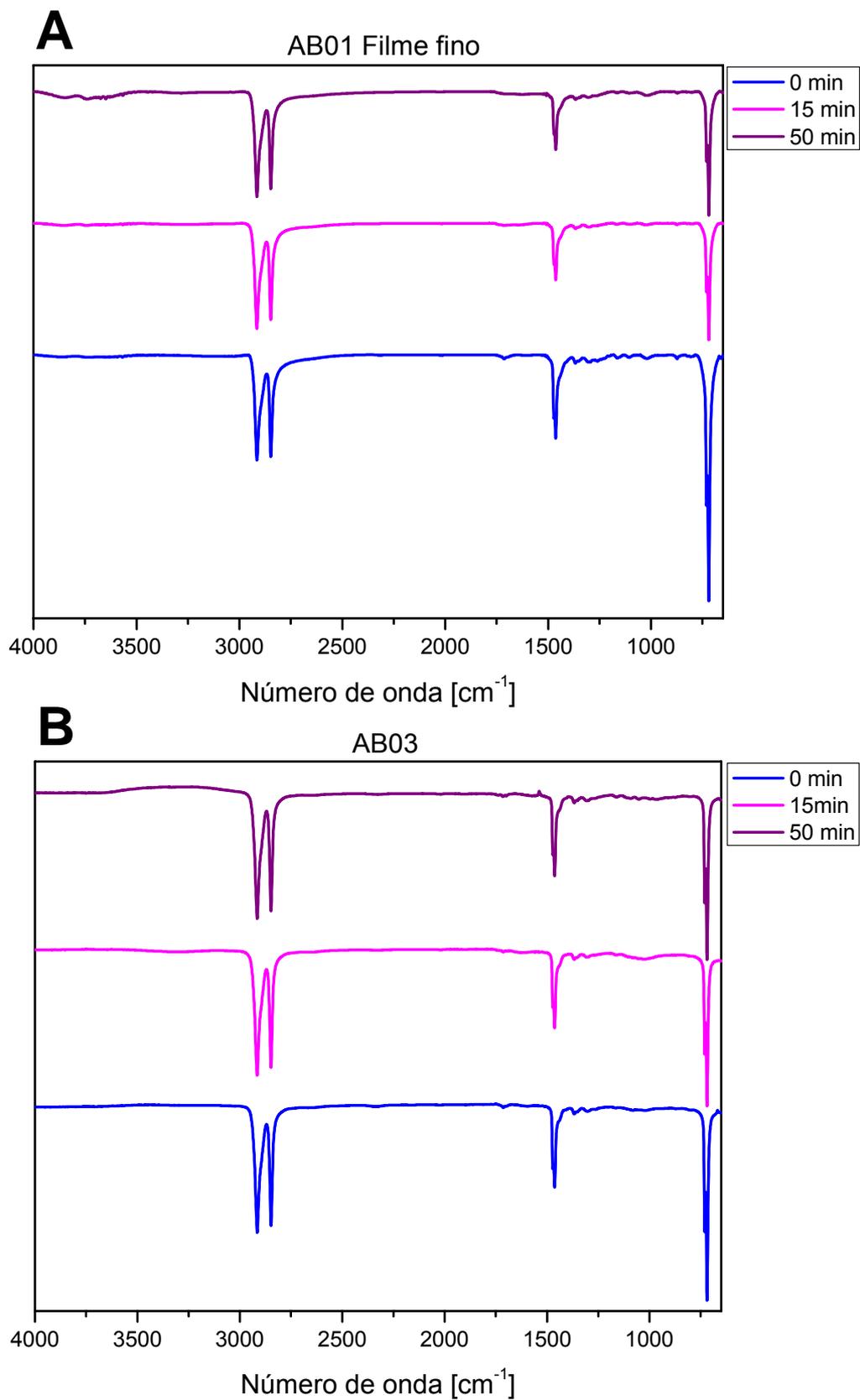
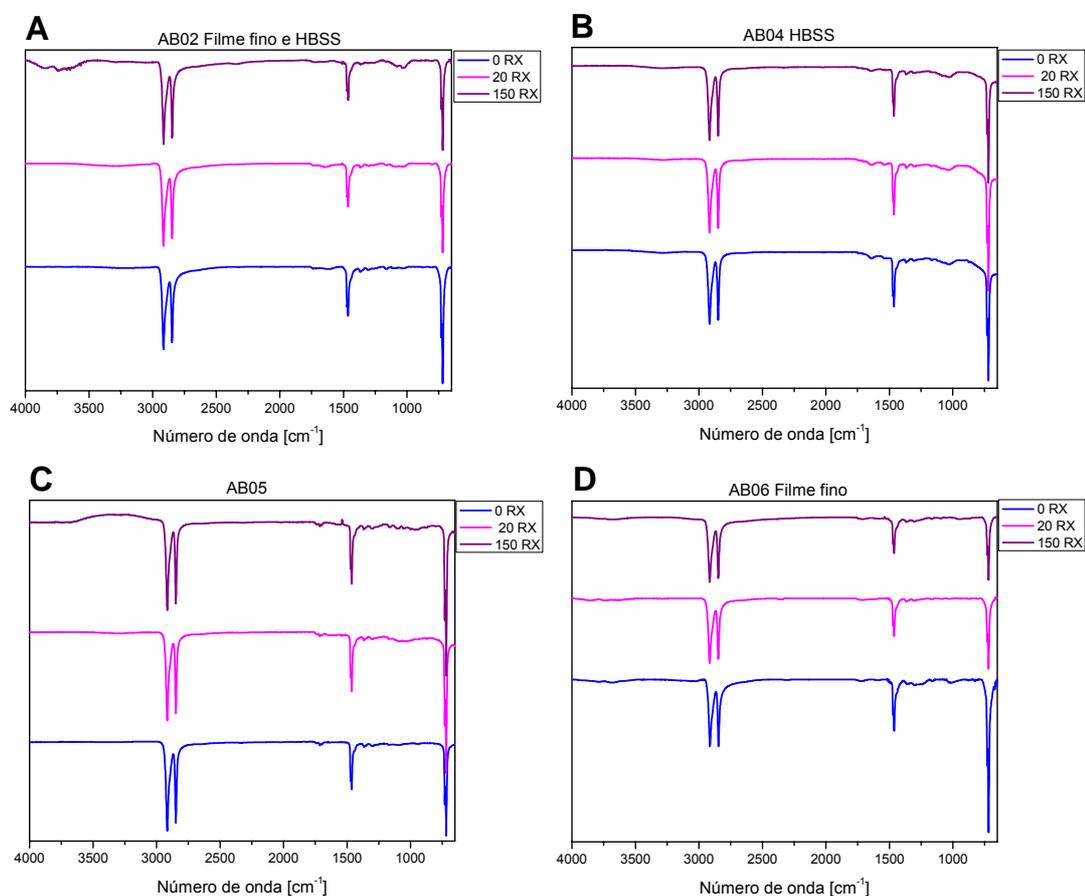


Figura 26: Espectro de FTIR-ATR das amostras de UHMWPE irradiadas na fluoroscopia. Amostra AB01 (A) que possuía filme fino de titânio e a amostra AB03 (B) que estava natural.

A figura 27 apresenta os espectros das amostras que foram irradiadas no raios X convencional, onde também não foram notadas absorções visíveis.



**Figura 27: Espectro de FTIR-ATR das amostras de UHMWPE irradiadas nos raios X convencional. Amostra AB02 (A) tinha filme fino e foi submersa em HBSS, amostra AB04 (B) foi submersa em HBSS, amostra AB05 (C) não possuía filme fino e ficou em ar e a amostra AB06 (D) tinha filme fino e ficou em ambiente atmosférico.**

Apesar dos espectros de FTIR não mostrarem visualmente absorções características da oxidação, foram calculados os índices de oxidação (IO) para todas as amostras da segunda parte do trabalho. A figura 28 mostra os índices de oxidação para as amostras irradiadas na fluoroscopia, onde as retas foram calculadas por um ajuste linear usando o método dos mínimos quadrados.

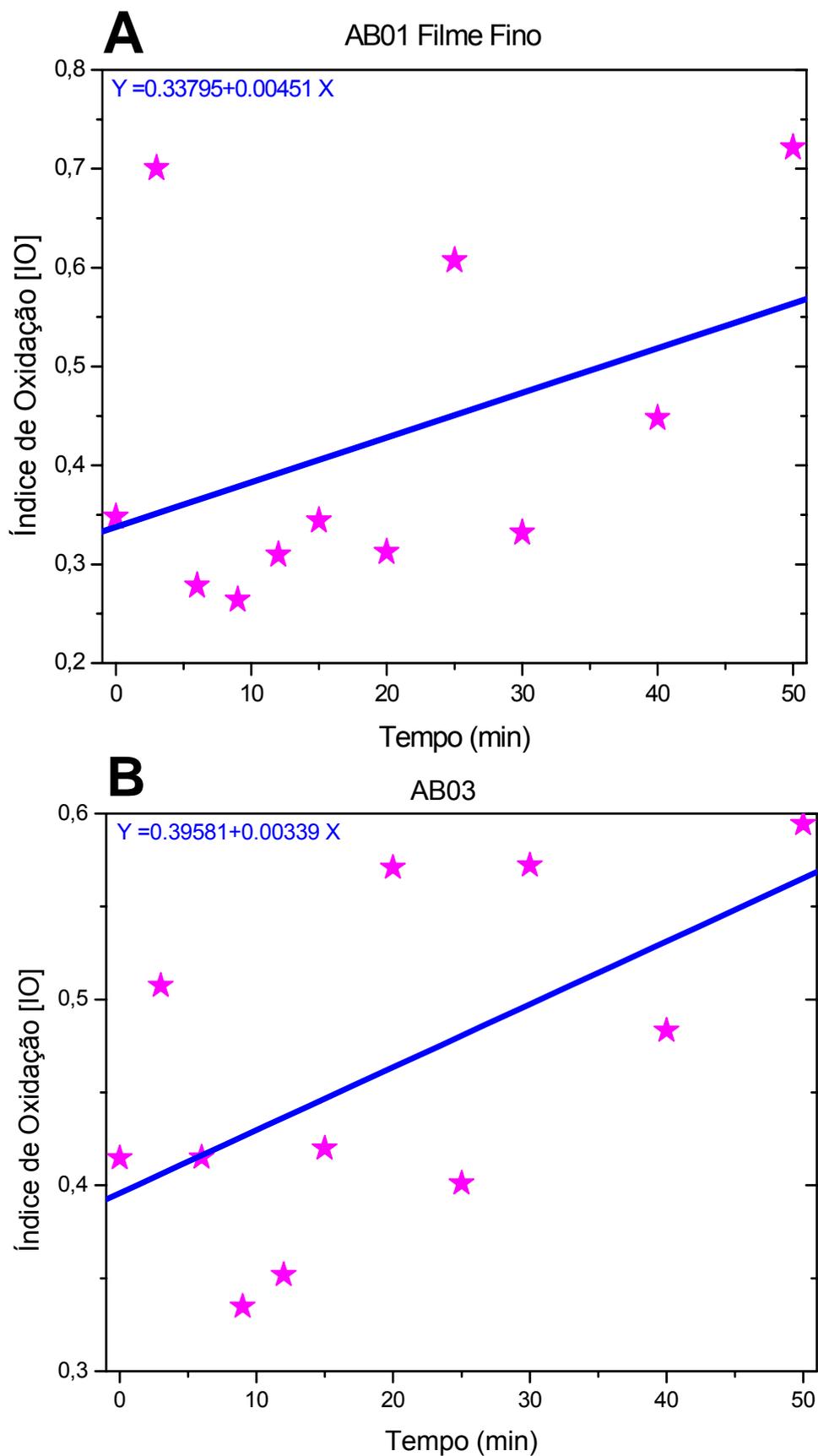


Figura 28: Índice de oxidação das amostras irradiadas na fluoroscopia. Amostra AB01 (A) que possuía filme fino e amostra AB03 (B) que estava ao natural.

Com o aumento do tempo de exposição as amostras apresentaram um acréscimo nos seus índices de oxidação (IO) segundo a função de ajuste. Para a amostra AB03 este aumento foi mais significativo, pois esta amostra não possuía filme fino estando sujeita, assim a uma maior interação com os fótons energéticos e com a atmosfera. Estas alterações (AB03) também são observadas nos resultados de nanodureza e microscopia eletrônica que serão apresentadas nas próximas seções. Este resultado mostra que para este caso, o revestimento com filme fino foi eficaz para evitar o aumento da oxidação no UHMWPE, porém apresenta um crescimento mais rápido do IO com o tempo de exposição que a amostra não revestida.

Para as amostra irradiadas com raios X convencional e submersas em HBSS, com o aumento da dose também ocorreram alterações nos índices de oxidação (IO), como mostra a figura 29.

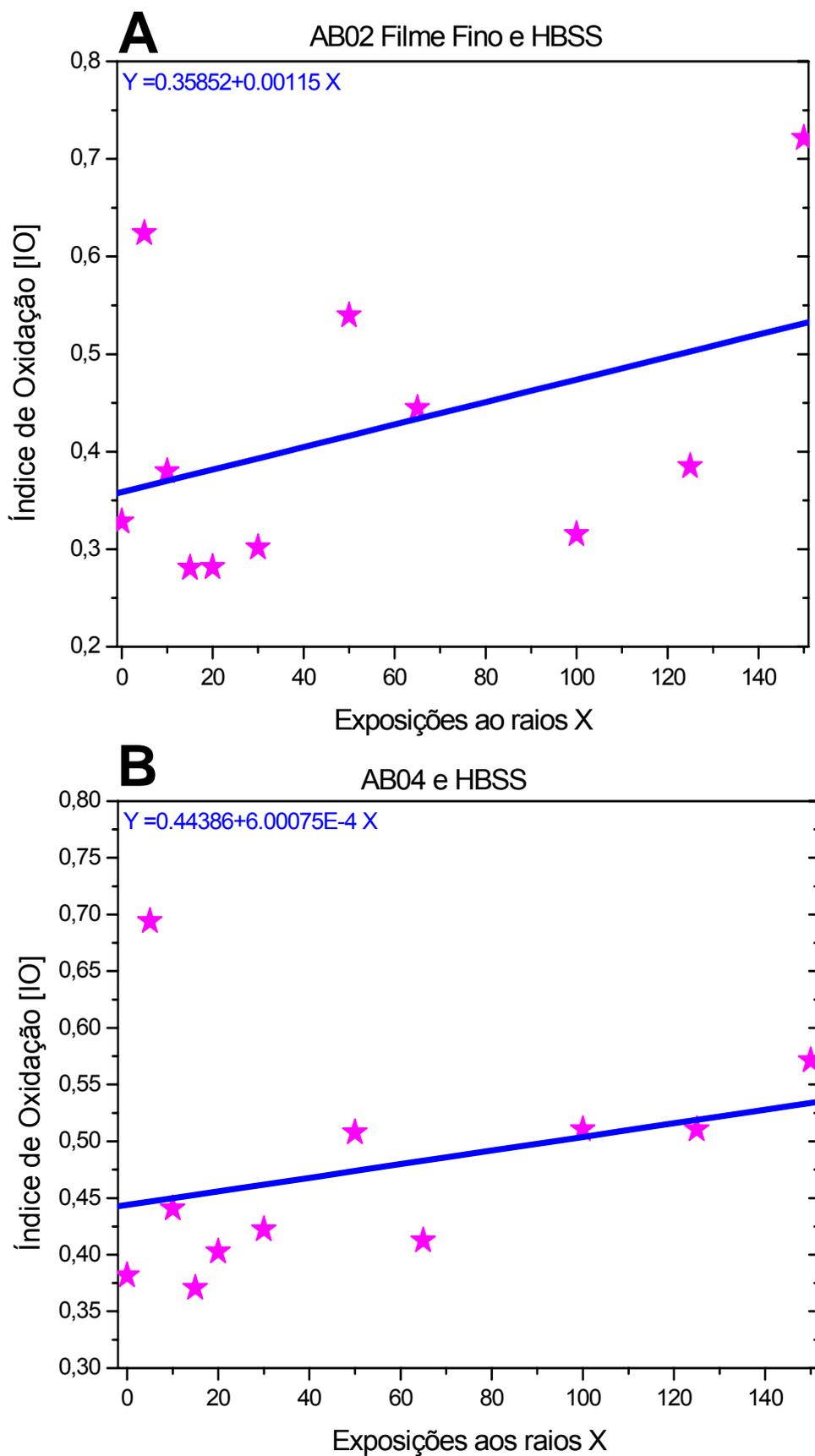


Figura 29: Índice de oxidação (IO) para as amostras irradiadas aos raios X diagnóstico e submersas em HBSS. Amostra AB02 (A) com filme fino e amostra AB04 (B) somente submersa.

Observa-se que para a amostra AB02 o revestimento com filme fino foi tão eficiente como para amostra AB01, apresentando valores de IO inferiores aos da amostra não revestida AB04. O fator que mais se destaca nestes resultados é a diminuição significativa da taxa de aumento do IO com o número de exposições que é quatro vezes menor que nas amostras expostas a fluoroscopia.

Para as amostras irradiadas nos raios X diagnóstico e expostas em ambiente atmosférico, os resultados mostram que ocorreu a incorporação de oxigênio ao polímero, como mostra a figura 30.

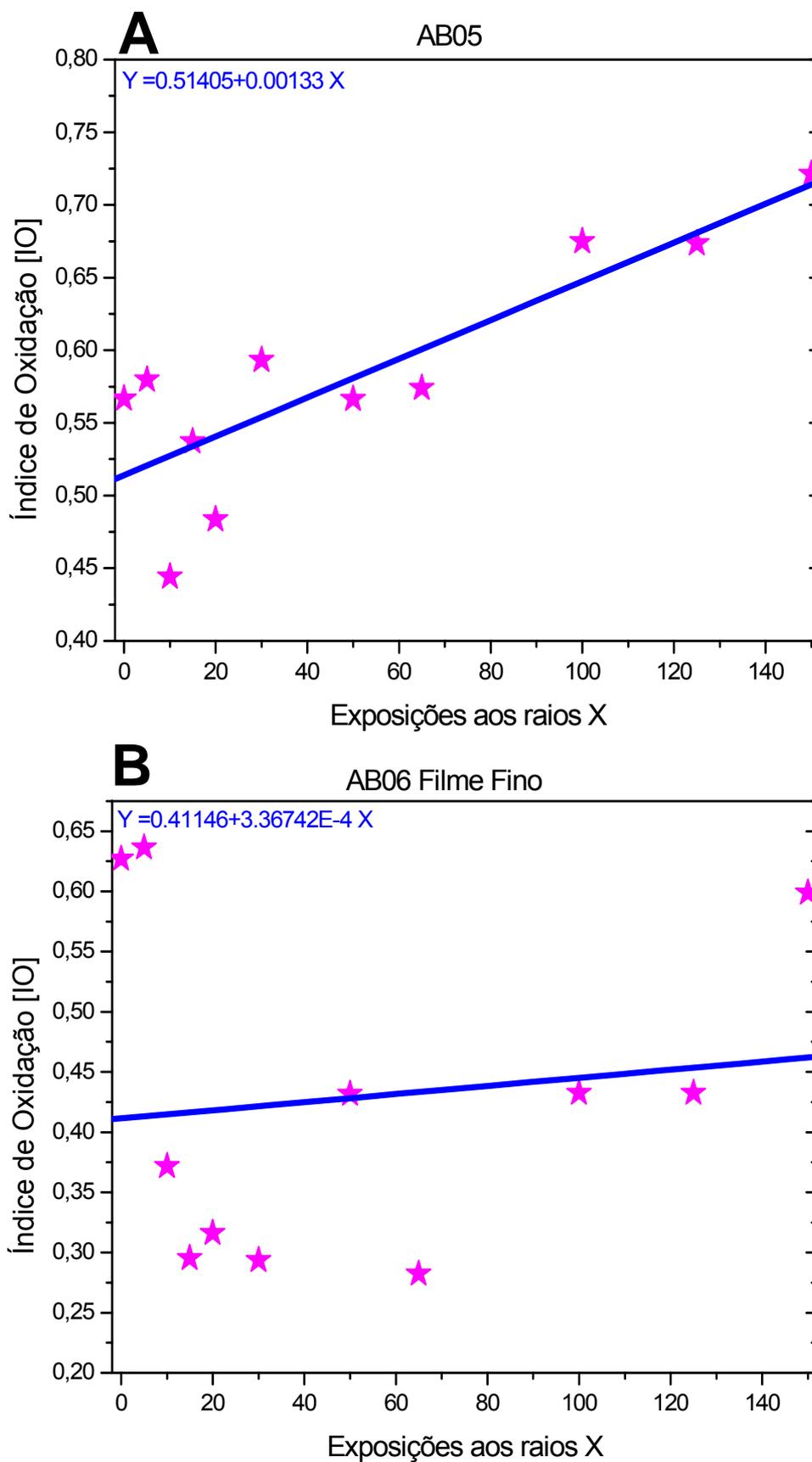


Figura 30: Índice de oxidação (IO) para as amostras irradiadas aos raios X diagnóstico e exposta em ambiente atmosférico. Amostra AB05 (A) ao natural e amostra AB06 (B) com filme fino.

Verifica-se que a amostra AB05 sofreu um aumento significativo no grau de oxidação o que não ocorreu para a amostra AB06 que teve um acréscimo muito pequeno, isto indica que o revestimento com filme fino para as amostras que foram expostas em ambiente atmosférico foi eficiente.

Ficou evidente que todas as amostras revestidas com filme fino apresentaram valores inferiores para o Índice de oxidação (IO) que as amostras não revestidas e que as amostras irradiadas no equipamento de fluoroscopia apresentaram uma taxa de crescimento do IO maior que as amostras expostas no equipamento de raios X convencional independentemente dos outros parâmetros.

As diferenças básicas entre os dois processos está na fluência dos fótons de raios X, 100 mA para a fluoroscopia e 500 mA para o raios X convencional e a dose total de fótons, pois as cento e oitenta exposições no raios X convencional equivalem aos primeiros quinze minutos da fluoroscopia. Estas diferenças ainda devem ser mais exploradas pois os resultados podem indicar uma dependência da oxidação do polímero com a fluência dos raios X ou que o processo não é linear e sim cumulativo, o que justificaria uma menor taxa de aumento de IO no início do processo.

### 2.2.2. Nanodureza

Os resultados dos testes de nanodureza das amostras irradiadas na fluoroscopia (AB01 e AB03) mostram alterações na dureza do UHMWPE, principalmente em profundidades menores como é apresentada na figura 31.

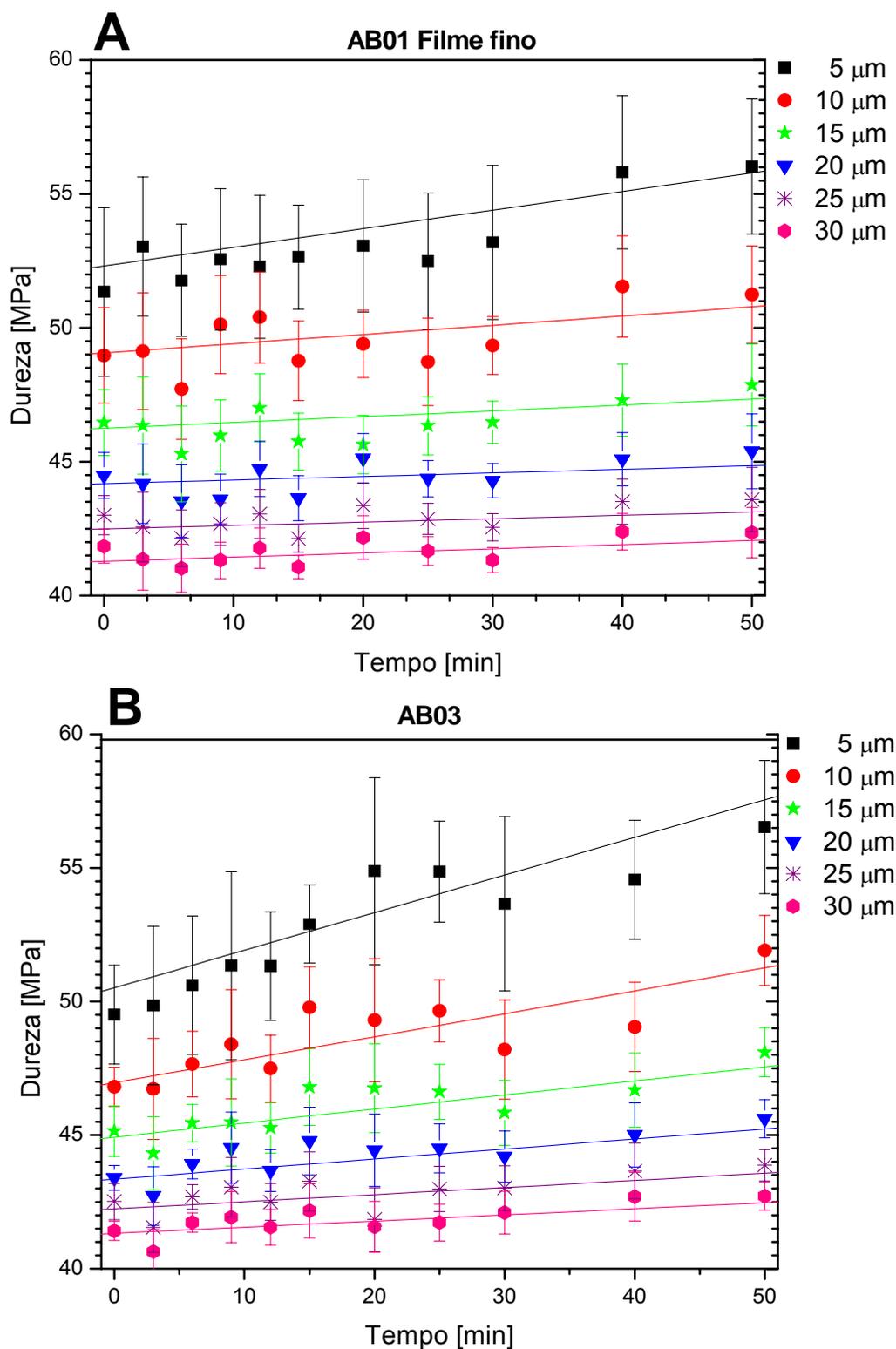


Figura 31: Dureza das amostras irradiadas em fluoroscopia (AB01 e AB03). Amostra AB01 (A) possuía filme fino de titânio e amostra AB03 (B) ao natural.

As análises destas duas amostras mostram que ocorreu um aumento significativo no valor de dureza na profundidade de 5  $\mu\text{m}$ , principalmente para a amostra AB03 que não possuía filme fino. Isto mostra que a interação com os fótons energéticos produzido pelos raios X foi maior para a amostra AB03 pois observa-se um aumento da dureza mesmo para profundidades maiores.

Os resultados de dureza dos polímeros que ficaram submersos em HBSS e irradiados com raios X de diagnóstico (AB02 e AB04) são apresentados na figura 32.

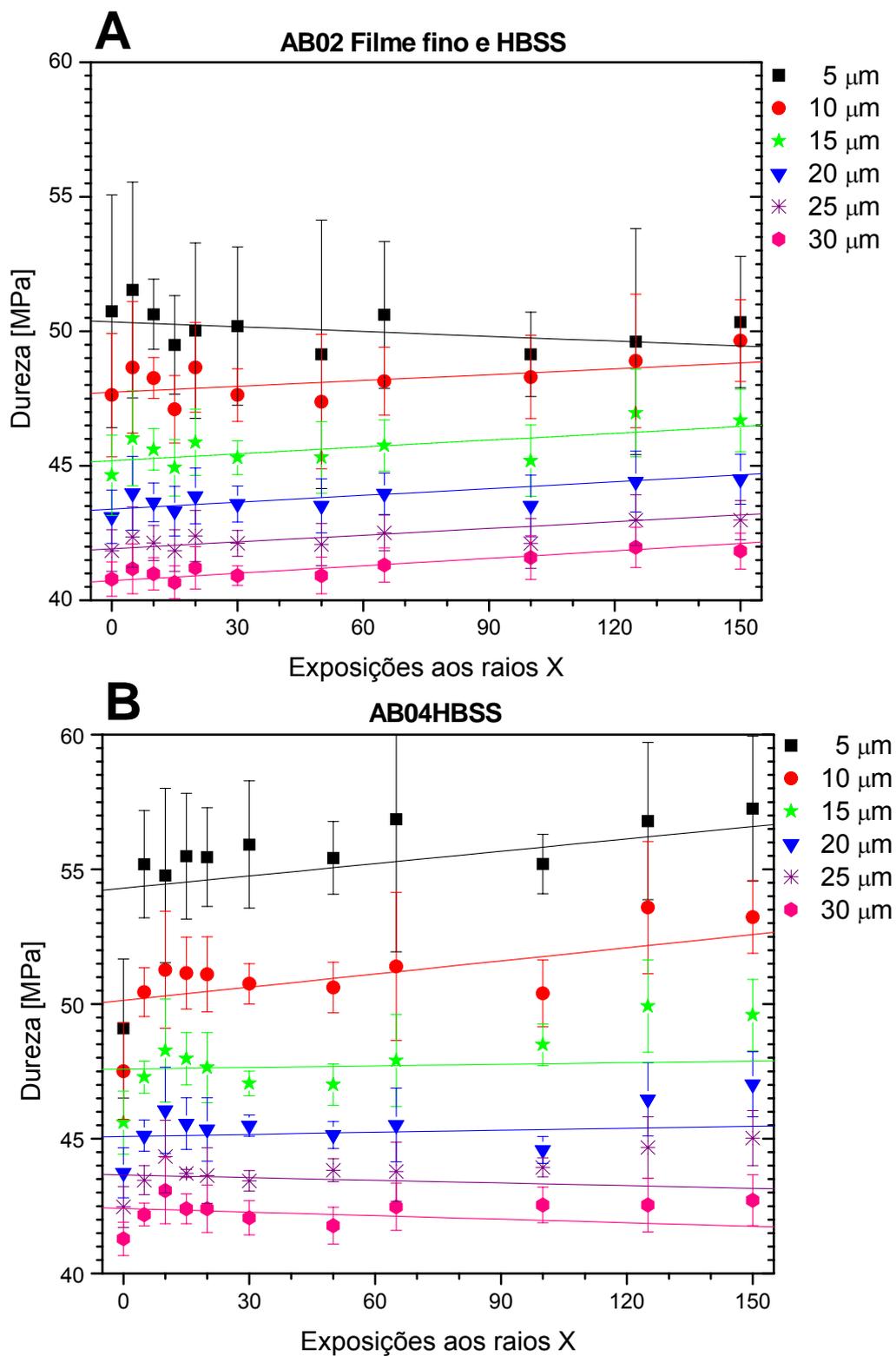


Figura 32: Dureza das amostras irradiadas no equipamento de raios X convencional. Amostra AB02 que tinha filme fino e estava em HBSS (A) e a amostra AB04 que estava submersa em HBSS (B).

Os valores de dureza para estas amostras, principalmente em profundidades menores, sofreram um decréscimo. Novamente, como observado na primeira parte do trabalho, ocorreu um aumento significativo no valor de dureza para a amostra AB04 logo após a imersão em HBSS. Este resultado reforça a teoria de uma reação entre a superfície do polímero e a HBSS, uma vez que a amostra AB02, que tinha o revestimento protetor não sofreu o efeito de endurecimento em sua superfície, como já havia sido observado na primeira fase.

A figura 33 mostra os resultados de dureza das amostras irradiadas no raios X diagnóstico (AB05 e AB06) e expostas em ambiente atmosférico.

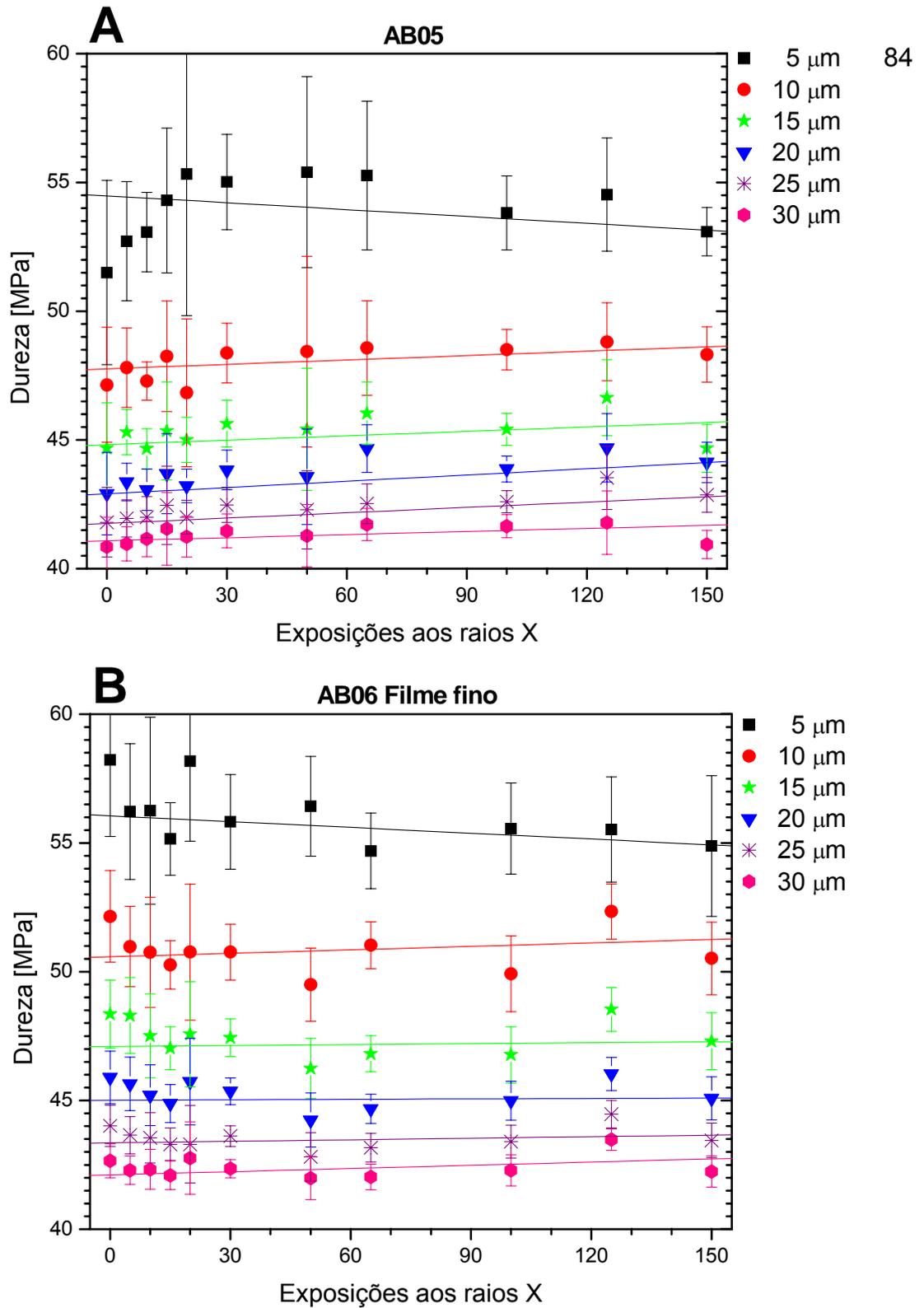


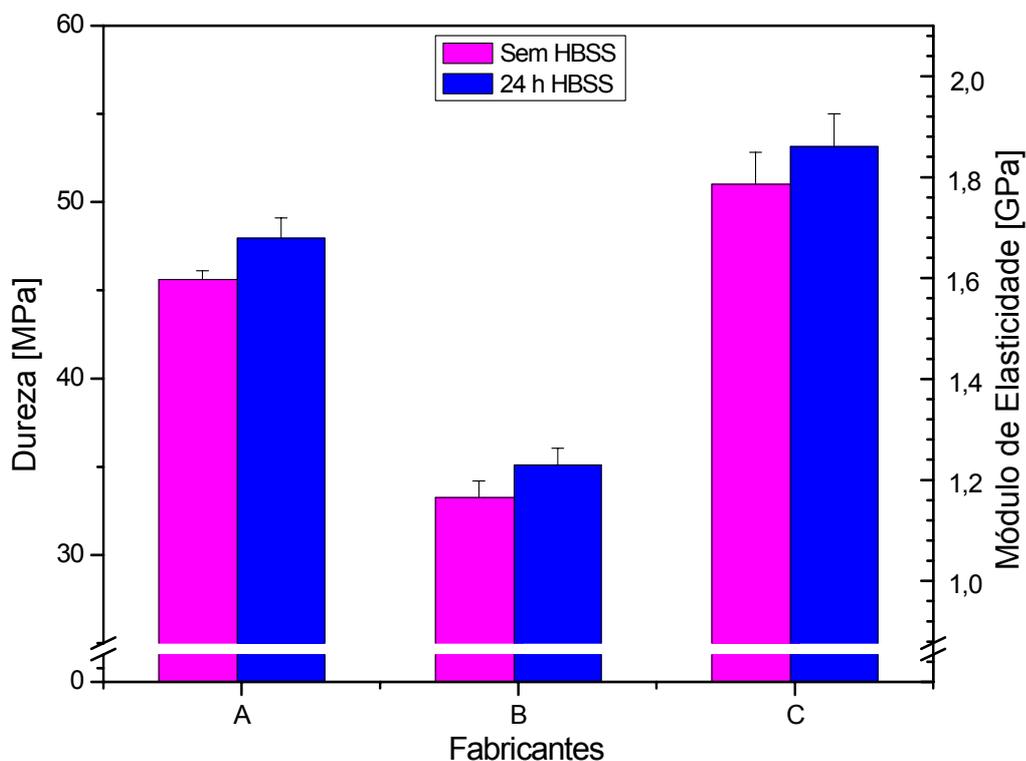
Figura 33: Dureza das amostras irradiadas no equipamento de raios X convencional. Amostra AB05 que estava em ar (A) e a amostra AB06 que tinha filme fino e foi exposta em ar (B).

Observa-se que estas amostras, assim como a amostra AB02, apresentou uma diminuição na sua dureza em superficial. Esta verificação pode

indicar que ocorreu uma reação de oxidação, uma vez que nas amostras com filme fino, a redução dos valores de dureza com o número de exposições foi quase nulo (amostra AB06) ou ocorreu um aumento (amostra AB04), indicando que a energia depositada pelos fótons foi usada principalmente na geração de ligações cruzadas.

Da mesma forma como foi discutido nas análises de FTIR, a diferença entre o comportamento das amostras irradiadas nos raios X convencional e no equipamento de fluoroscopia pode estar ligado a fluência dos fótons que é cinco vezes maior naquele.

Também ficou evidenciado o aumento significativo do valor de dureza das amostras em HBSS como pode ser observado na figura 32-b. Para melhor compreender este efeito, utilizamos três polímeros provenientes de três fabricantes de implantes nacional para avaliar o comportamento da dureza após o polimento e após vinte quatro horas submerso em HBSS sem nenhuma irradiação. As análises dos três polímeros de três diferentes fabricantes de implantes ortopédicos, apresentaram diferentes valores na dureza, como é mostrado na figura 34.



**Figura 34: Teste de dureza e módulo de elasticidade realizado com amostras de UHMWPE de três diferentes fabricantes como recebidos e após 24 horas em HBSS.**

É verificado que os três polietilenos possuem valores de dureza iniciais diferentes indicando que passaram por processos distintos de fabricação e pré-usinagem. Após 24 horas submersos em HBSS é constatado um aumento nos valores de dureza de aproximadamente 2 MPa. Este aumento da dureza pode ter ocorrido devido a incorporação de cristais de NaCl (que estão presentes na solução de HBSS) à superfície do polímero e ao preenchimento dos espaços vazios presentes na estrutura lamelar do UHMWPE pela solução de HBSS.

Este aumento na dureza dos polímeros depois de submersos em HBSS, justificaria o comportamento observado para as amostras não revestidas após a primeira irradiação com apenas cinco exposições no raios X convencional ou três minutos na fluoroscopia.

### 2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nesta seção apresentaremos as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para todas as amostras após irradiadas com cinquenta minutos e cento e cinquenta exposições aos raios X. Para facilitar a análise das amostras, todas serão apresentadas com magnificação de 8000 vezes e nas proximidades de alguma falha superficial.

Após cinquenta minutos de irradiação no equipamento de fluoroscopia, as amostra AB01 (que possuía filme fino) e AB03 apresentaram pouca alteração superficial comparando-as com as amostras irradiadas na primeira fase deste trabalho. A figura 35 mostra as micrografias das amostras AB01 e AB03.

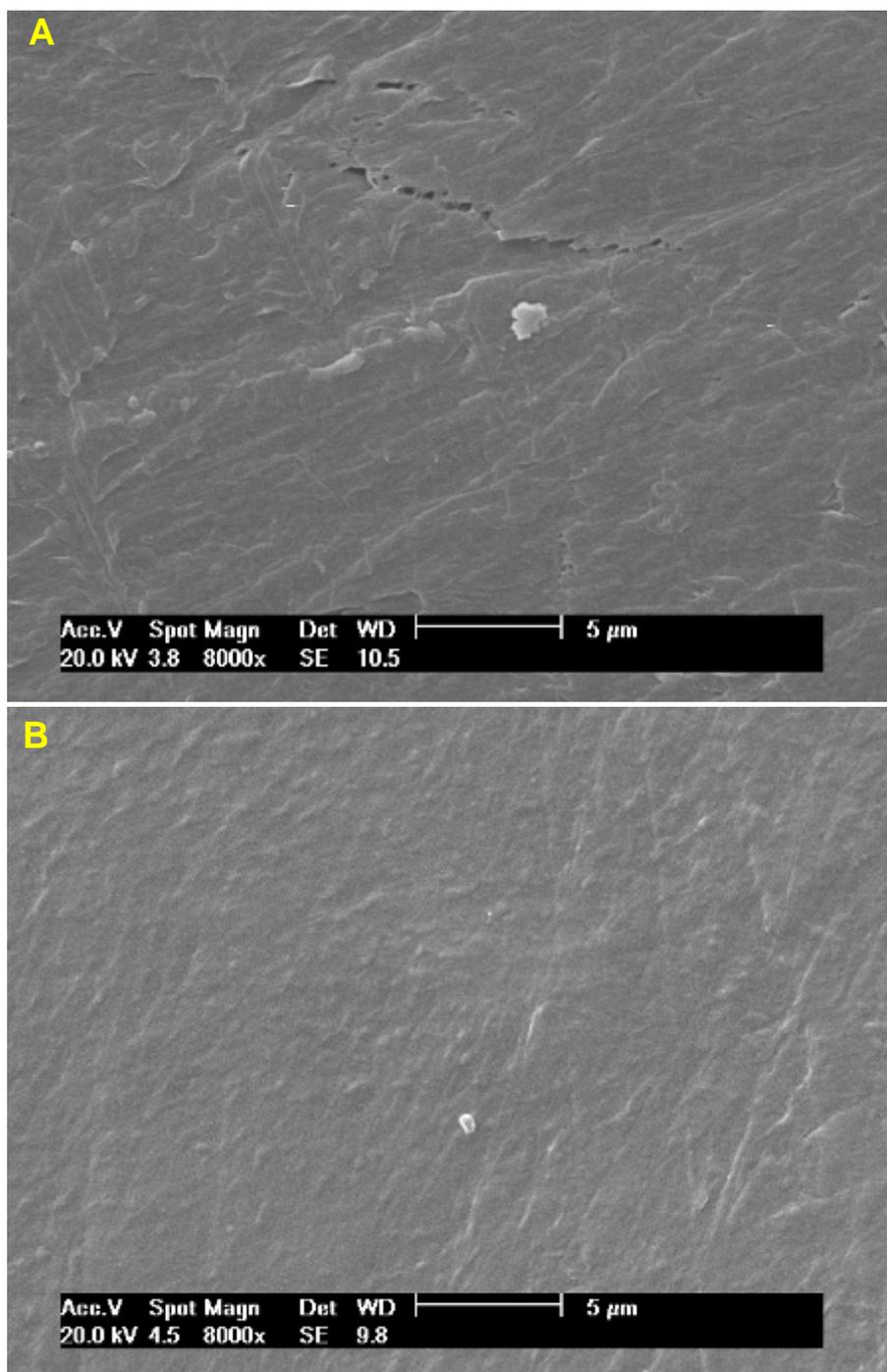
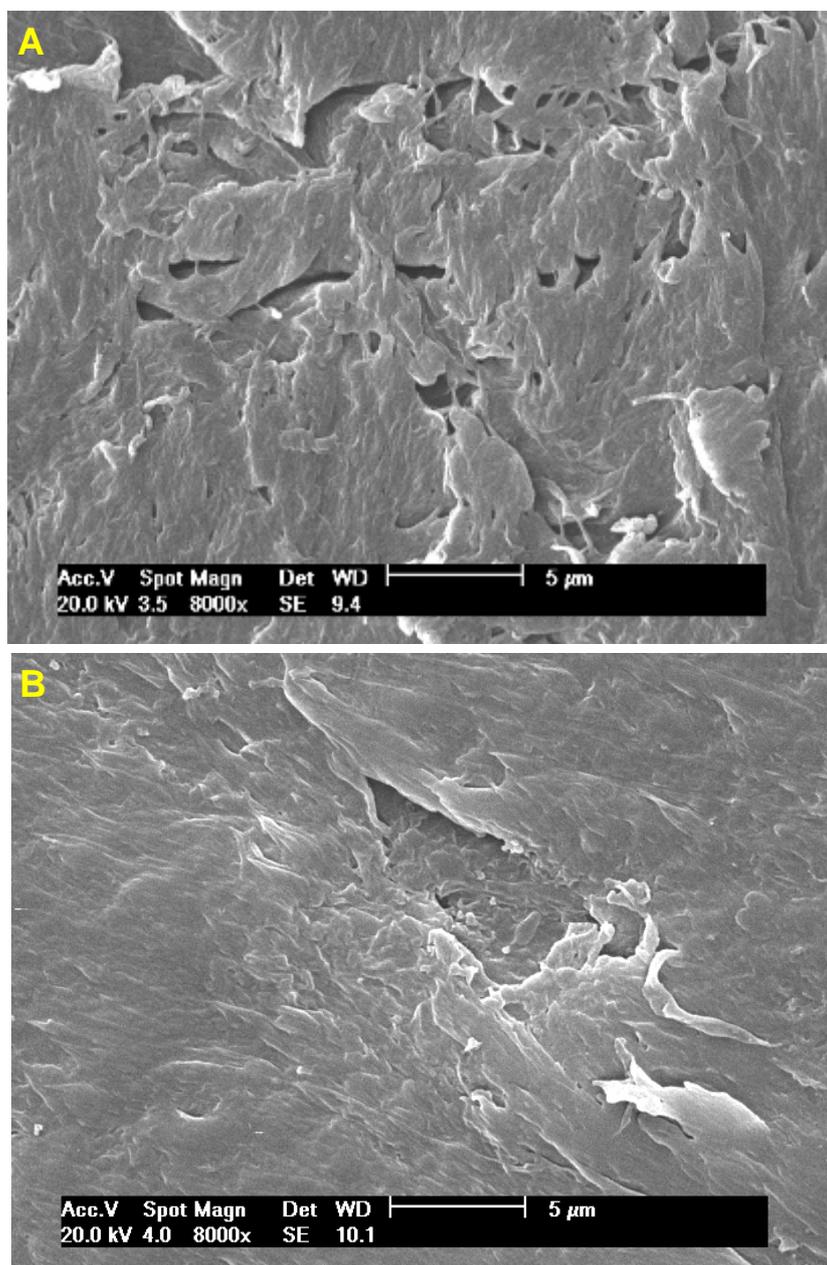


Figura 35: Micrografia das amostras AB01 (A) e AB03 (B) com magnificação de 8000 vezes.

Observa-se uma aparente ondulação superficial em ambas amostras e a presença de falhas expondo a estrutura lamelar para a amostra AB01. Este pequeno aumento de falhas na superfície do polímero pode justificar o aumento nos valores de dureza com o número de exposições.

Já para as amostras irradiadas com cento e cinquenta exposições no equipamento de raios X convencional e submersas em solução de HBSS, ocorreu

efeito inverso àquele observado nas amostras irradiadas na fluorocopia. A figura 36, mostra as amostra AB02 (que possuía filme fino) e AB04.

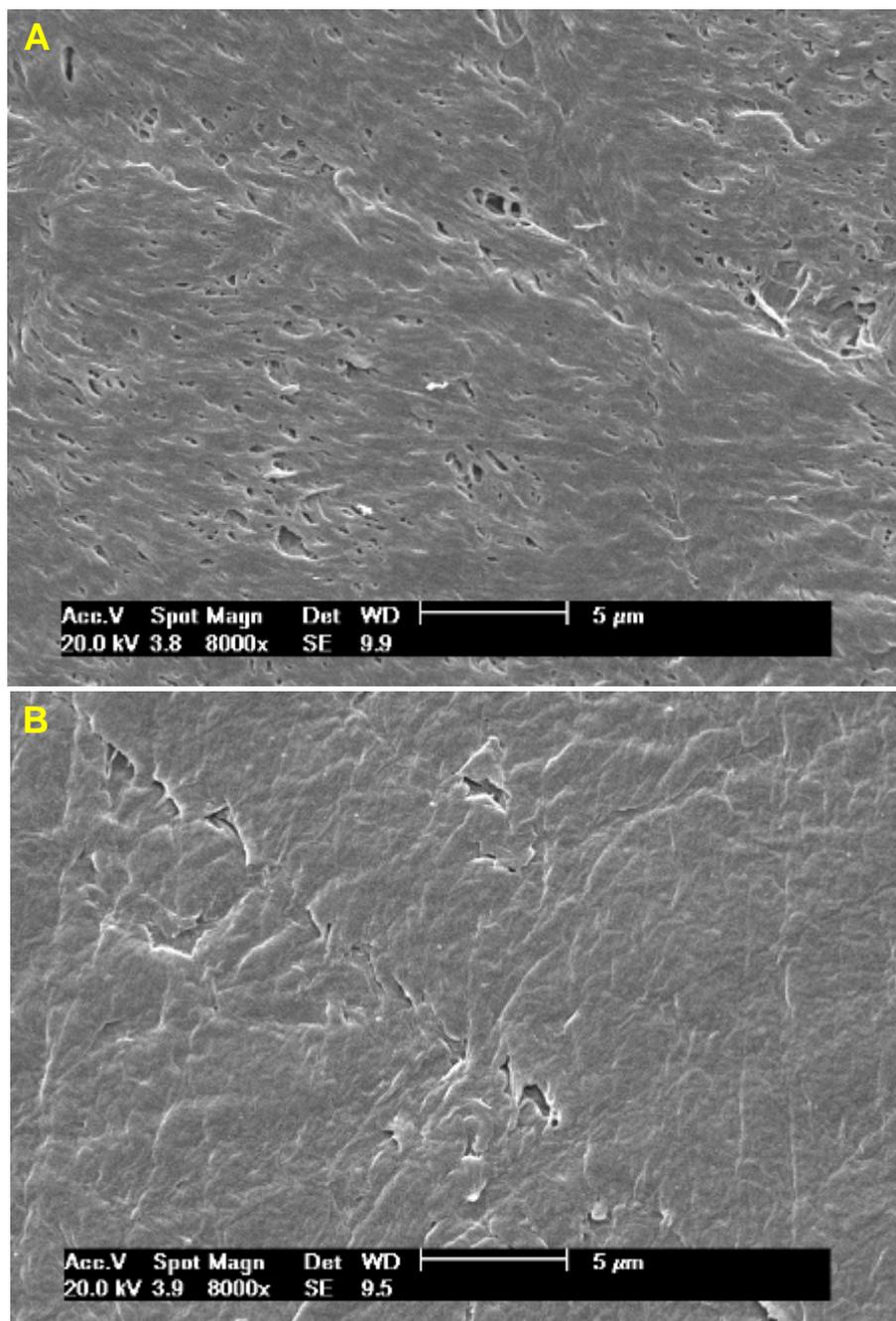


**Figura 36: Micrografia das amostras AB02 (A) e AB04 (B) com magnificação de 8000 vezes.**

É possível observar a presença de defeitos do tipo fenda nas duas amostras independente se há ou não revestimento com filme fino. Há a presença de escamações e ondulações em toda superfície, comprometendo a planicidade das

amostras. A perda de qualidade planar das superfícies irradiadas com uma fluência elevada acaba diminuindo o contato superficial que foi comprovado nas medidas de nanodureza, onde a amostra AB04, que apresenta menores danos superficiais, apresenta um comportamento similar as amostras da fluoroscopia.

Nesta seqüência de micrografias das amostras irradiadas no equipamento de raios X diagnóstico (AB05 e AB06) podemos notar o mesmo efeito. As amostras que foram irradiadas em ar são apresentadas na figura 37 abaixo.



**Figura 37: Micrografias das amostras AB05 (A) e AB06 (B) com magnificação de 8000 vezes.**

Novamente é verificada a presença de defeitos como pequenas fendas e escamações em toda superfície do UHMWPE. Como neste caso a quantidade de fótons energéticos entregue ao polímero foi maior do que nas amostras irradiadas na fluoroscopia os danos causados em sua superfície foram mais drásticos.

Para melhor compreender o efeito da fluência dos raios X com a qualidade superficial dos polímeros, um estudo das alterações das propriedades mecânicas do UHMWPE e da topografia em função da fluência de fótons mantendo a energia e a dose constantes se faz necessário.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho investigamos as alterações das propriedades mecânicas, composicionais e topográficas do UHMWPE, devido à irradiação com raios X. O estudo envolveu quatro grupos de amostras: Exposição em ar e em HBSS para as amostras com e sem revestimento de filme fino de titânio. Observa-se para todas as amostras irradiadas que o efeito de ligações cruzadas não ocorreu de forma significativa, como verificado para doses maiores como as utilizadas na esterilização dos componentes acetabulares. Contudo, após serem irradiadas as amostras utilizadas na primeira parte do trabalho, os resultados dos testes de nanodureza levaram a concluir que as propriedades mecânicas do UHMWPE variam de lote para lote e também com o processo de acabamento utilizado. As alterações nas propriedades mecânicas do UHMWPE devido a exposição aos raios X são menos significativas que as variações de lote para lote e em diferentes regiões da barra da matéria prima.

Verificou-se nos testes de nanodureza para as amostras utilizadas na segunda parte do trabalho que a variação da dureza com o aumento da dose de raios X, medido pela inclinação das retas de ajuste, é levemente inferior nas amostras com filme fino, mostrando uma menor influência das propriedades

mecânicas frente a exposição, indicando uma proteção do UHMWPE pelo revestimento.

Para as amostras imersas em HBSS ficou claro que a camada de filme fino superficial evitou o endurecimento das amostras. Este resultado é revelado quando comparamos o valor de dureza para as amostras com zero exposições e com cinco exposições. O comportamento das amostras antes e depois de imersas em HBSS varia significativamente mesmo sem receber irradiação por raios X como pode ser visto na figura 32.

Os resultados de FTIR mostraram que as alterações na composição dos polímeros foi mínima e apenas mensuráveis através do cálculo de índice de oxidação (IO) para cada amostra. As variações do IO reforçam os resultados obtidos nos testes de nanodureza, mostrando que as amostras revestidas com filme fino de titânio apresentaram valores de oxidação inferiores as amostras não revestidas. Foi observado, também, que as amostras revestidas apresentaram uma taxa de aumento do IO com o número de exposições aos raios maiores que as amostras não revestidas. Esta taxa foi verificada pela inclinação da reta de ajuste por mínimos quadrados. Contudo, este fato não é preocupante uma vez que, mesmo após cinquenta minutos de exposição (valor muito superior ao normalmente usado nos procedimentos), os valores do IO eram inferiores aos danos das amostras não revestidas.

As análises por MEV indicaram dois fatos claros: primeiramente que as amostras revestidas apresentavam uma qualidade superficial com menos danos que as amostras não revestidas em concordância com as análises de nanodureza e FTIR e, também, que os danos causados à superfície das amostras nos testes de

raios X convencional foram superiores aos causados na fluoroscopia indicando que a fluência elevada dos fótons pode ser um fator decisivo para causar defeitos superficiais.

Desta forma, com base nos resultados obtidos, podemos concluir que nossa hipótese inicial, de que uma fina camada de titânio pode diminuir a oxidação superficial do UHMWPE, é verdadeira. Ficou evidenciado pelos resultados deste trabalho que, mesmo de forma modesta, os polímeros revestidos apresentaram melhores resultados que os sem revestimento após a irradiação com raios X, em todas as situações testadas, alta ou baixa fluência de fótons com e sem solução de HBSS.

Para continuidade deste trabalho, seria importante realizar estudos que permitam desenvolver pesquisas mais avançadas sobre os seguintes tópicos:

- Expor o UHMWPE aos raios X diagnóstico variando a fluência que pode ser controlada pela corrente no equipamento. Uma pesquisa que já está em andamento, consiste em variar o tempo de exposição e a fluência em cada amostra com o objetivo de manter a dose total de raios X constante. Este trabalho permitirá estudar se os danos gerados nas amostras dependem principalmente da dose ou da fluência, o que poderia explicar o fato das amostras expostas na fluoroscopia (100 mAs) apresentarem resultados melhores que as expostas aos raios X de diagnóstico (500 mAs), mesmo com uma dose de raios X.
- Avaliar os componentes acetabulares poliméricos obtidos em cirurgias de revisão de pacientes que tenham passado por exames de cintilografia, uma

vez que, nestes exames, é injetado no paciente um radiofármaco (geralmente  $Tc^{99m}$  com energia de 140 keV e meia vida em torno de seis horas) com atividade de até 100 mCi ( $3,7 \times 10^9$  fótons/s). É de se esperar que os danos nestes casos, onde a exposição é de horas contra segundos dos raios X em exames de diagnóstico, sejam muito mais significativos. O resultado desta pesquisa poderia explicar a curta vida útil de alguns implantes e propor mudanças na metodologia de controle dos prontuários dos pacientes portadores de próteses, como por exemplo, criar um documento único com informações de todos os exames feitos pelo paciente, não apenas os solicitados pelo serviço de ortopedia.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VASCONCELLOS, L. A., Avaliação da degradação do UHMWPE usado em implantes ortopédicos devido a exposição ao raios X diagnóstico 2004. Trabalho de Conclusão (Bacharelado em Física com ênfase em Física Médica) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Roberto Hübler;
- [2] VASCONCELLOS, L. A.; HÜBLER, R. Estudo Comparativo para Avaliar a Eficácia e Segurança de Próteses Ósseas Femorais com Acompanhamento em Cirurgias de Revisão. In: IV SIMPÓSIO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS E ENGENHARIA DE SUPERFÍCIES, 2002, Gramado. Anais do IV Simpósio de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies-CDROM. Porto Alegre: LAMEF - UFRGS, (2002). v. 1, p. 89-94;
- [3] T. NIZEGORODCEW, G. GASPARINI, G. MACCAURO, A. TODESCA, E DE SANTIS, Massive osteolysis by high molecular weight polyethylene wear debris, International Orthopedic, (1997);
- [4] F. BUECHEL, D. DRUCKER, M. JASTY, W. JIRANEK, W. HARRIS, Osteolysis Around Uncemented Acetabular Components of Cobalt – Chrome Surface Replacement Hip Arthroplasty, Clinical Orthopedics and Related Research, nº 298, (1994);
- [5] J. D. BOBYN, J. J. JACOBS, M. TANZER, R. M. URBAN, R. ARIBINDI, D. R. SUMNER, T. M. TURNER, C. E. BROOKS, The Susceptibility of Smooth Implant Surfaces to Per implant Fibrosis and Migration of Polyethylene Wear Debris, Clinical Orthopedics and Related Research, nº 311, (1995);
- [6] L. A. LAGE, R. C. COSTA, R. N. VILLAR, A importância do “labrum” acetabular: revisão da literatura, Revista Brasileira de Ortopedia, Vol. 31, nº 10, (1998);
- [7] G. KORBELE, J. MIRANDA, E. YAMANAKA, A. L. S. GRAVA, W. D. BELANGERO, Fraturas do acetábulo: estudo dos resultados clínicos do tratamento cirúrgico precoce e tardio, Revista Brasileira de Ortopedia, (1998);
- [8] T. KNOP, L. H. P. SILVA, R. LAGHI, Fraturas acetabulares: resultados de tratamento cirúrgico, Revista Brasileira de Ortopedia, (1998);

- [9] P. G. C. ALENCAR, J. C. FERNANDES, E. C. OLIVEIRA, Lesões osteolíticas causadas por falha do componente acetabular modular não cimentado em prótese totais de quadril, *Revista Brasileira de Ortopedia*, (1998);
- [10] A. SARGEANT, T. GOSWAMI, Hip implants: Paper V. Physiological effects, *Materials and Design*, 27, (2006);
- [11] A.A. EDIDIN, C.M. RIMNAC, V.M. GOLDBERG, S.M. KURTZ, Mechanical behavior, wear surface morphology, and clinical performance of UHMWPE acetabular components after 10 years of implantation, *Wear*, 250, (2001);
- [12] A., BUFORD, T., GOSWAMI, Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I – General, *Materials and Design*, 25, (2004);
- [13] VASCONCELLOS, Leticia Araújo; BLANDO, Eduardo; HÜBLER, Roberto. Oxidation And Mechanical Degradation Of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Acetabular Component Caused By Clinical X-Ray Procedures. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS (COLAOB-2004), 2004, Campinas. Anais do III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 2004. v. 1, p. 1-7;
- [14] VASCONCELLOS, L. A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R. Study of mechanical degradation of UHMWPE acetabular components due to clinical x-ray procedures, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Artigo aceito para publicação, 2006;
- [15] MARIAM, A. A., MADI, N. K., NORA, J., MURAIKHI, M., TUROS, A. Mechanical and thermal properties of gamma-ray irradiated blends, *Vacuum Technology*, n<sup>o</sup>.: 70, (2003);
- [16] CLOUGH, R. L., High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n<sup>o</sup>.: 185, (2001);
- [17] PLACEK, V., BARTONÍČEK, B., HNÁT, V., OTÁHAL, B., Dose rate effects in radiation degradation of polymer-based cable materials, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n<sup>o</sup>.: 24023, (2003);
- [18] KURTZ, S. M., MURATOGLU, O. K., BUCHANAN, F., CURRIER, B., GSELL, R., GREER, K., GUALTIERI, G., JOHNSON, R., SHAFFNER, S., SEVO, K., SPIEGELBERG, S., SHEN, F. W., YAU, S. S., Interlaboratory reproducibility of standard accelerated aging methods for oxidation of UHMWPE, *Biomaterials*, n<sup>o</sup>.: 22, (2001);

- [19] COSTA, L., LUDA, M. P., TROSSARELLI, L., PREVER, E. M. B., CROVA, M., GALLINARO, P., Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterized by gamma radiation and ethylene oxide, *Biomaterials*, 19, (1998);
- [20] SERRO, A. P., SARAMAGO, B., Influence of sterilization on the mineralization of titanium implants induced by in various biological model fluids, *Biomaterials*, 24, (2003);
- [21] WANNOMAE, K., K., CHISTENSEN, S., D., FREIBERG, A., A., BHATTACHARYYA, S., HARRIS, W. H., MURATOGLU, O., K., The effect of real-time aging on the oxidation and wear of highly cross-linked UHMWPE acetabular liners, *Biomaterials*, 26, (2005);
- [22] SHIBATA, N., TOMITA, N., The anti-oxidative properties of  $\alpha$ -tocopherol in  $\gamma$ -irradiated UHMWPE with respect to fatigue and oxidation resistance, *Biomaterials*, 26, (2005);
- [23] LEE, A., W., SANTERRE, J., P., BOYNTON, E., Analysis of released products from oxidized UHMWPE incubated with hydrogen peroxide and salt solutions, *Biomaterials*, 21, (2000);
- [24] C., M., RIMNAC, S., M., KURTZ, Ionizing radiation and orthopaedic prostheses, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 236, (2005);
- [25] E., ORAL, E., S., GREENBAUM, A., S., MALHIA, W., H. HARRIS, O., K., MURATOGLU, Characterization of irradiated blends of  $\alpha$ -tocopherol and UHMWPE, *Biomaterials*, 26, (2005);
- [26] F., J., MEDELA, F., G., ALVAREZ, E. G., BARRENA, J., A., PUERTOLAS, Microstructure changes of extruded ultra high molecular weight polyethylene after gamma irradiation and shelf-aging, *Polymer Degradation and Stability*, 88, (2005);
- [27] S., M., KURTZ, L., A., PRUITT, C., W., JEWETT, J., R., FOULDS, A., A., EDIDIN, Radiation and chemical crosslinking promote strain hardening behavior and molecular alignment in ultra high molecular weight polyethylene during multi-axial loading conditions, *Biomaterials*, 20, (1999);
- [28] G., LEWIS, Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene, *Biomaterials*, 22, (2001);
- [29] O., K., MURATOGLU, C., R., BRAGDON, D., O., O'CONNOR, M., JASTY, W., H., HARRIS, R., GUL, F., MCGARRY, Unied wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE), *Biomaterials*, 20, (1999);

- [30] P., TADDEI, S., AFFATATO, C., FAGNANO, B., BORDINI, A., TINTI, A., TONI, Vibrational spectroscopy of ultra-high molecular weight polyethylene hip prostheses: influence of the sterilisation method on crystallinity and surface oxidation, *Journal of Molecular Structure*, 613, (2002);
- [31] S.,M., KURTZ, O.,K., MURATOGLU, F.,J., BUCHANAN, B., CURRIER, R., GSELL, F.,W., SHEN, S.,S., YAU, Interlaboratory studies to determine optimal analytical methods for measuring the oxidation index of UHMWPE, *Biomaterials*, 22, (2001);
- [32] S.,M., KURTZ, M.,L., VILLARRAGA, M.,P., HERR, J.,S., BERGSTROM, C.,M., RIMNAC, A., A., EDIDIN, Thermomechanical behavior of virgin and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements, *Biomaterials*, 23, (2002);
- [33] S.,M., KURTZ, O.,K., MURATOGLU, F., BUCHANAN, B., CURRIER, R., GSELL, K. GREER, G., GUALTIERI, R., JOHNSON, S., SCHAINER, K., SEVO, S. SPIEGELBERG, F.,W., SHEN, S.,S., YAU, Interlaboratory reproducibility of standard accelerated aging methods for oxidation of UHMWPE, *Biomaterials*, 22, (2001);
- [34] S., AFFATATO, G., BERSAGLIA, M., ROCCHI, P., TADDEI, C., FAGNANO, A., TONI, Wear behaviour of cross-linked polyethylene assessed in vitro under severe conditions, *Biomaterials*, 26, (2005);
- [35] CUNHA, S., História da Odontologia no Brasil, Editora Científica, 2<sup>a</sup> edição, (1968);
- [36] Internet: [www.ortopediars.com.br/site/content/historia/pg1.asp](http://www.ortopediars.com.br/site/content/historia/pg1.asp), retirado no dia 29 de Maio de 2005;
- [37] QUEIROZ,R., D., FRANCO, R., S., BORGER, R., A., TAKANO, M., I., Fixação do componente acetabular não cimentado na artroplastia total do quadril, *Técnicas em Ortopedia*, Vol.2, nº 1, (2002);
- [38] Fernanda M. B. Coutinho; Ivana L. Mello; Luiz C. de Santa Maria, Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, Instituto de Química, UERJ;
- [39] TENTARDINI, E. K. Construção de um Equipamento de Deposição tipo Magnetron Sputtering e sua Caracterização Através da Deposição de Filmes Finos de Metais e Compósitos. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Roberto Hübler;
- [40] BRUNDLE, C. R., EVANS JR., C. A., WILSON, S., *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thinfilms*, Butterworth-Heinemann, Boston,

(1992);

[41] Blando, E. Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza. 2005. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2005. Orientador : Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker. Co-Orientador : Prof. Dr. Roberto Hübler;

[42] BLANDO, E. Estudo de Técnicas de Indentação para caracterização de Materiais na região de Micro e Nano Dureza. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Roberto Hübler;

[43] SILVERSTEIN, R., M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Guanabara Koogan, (1994).

## **ANEXO A**

Artigo Publicado nos Anais do IV Simpósio de Tratamentos Térmicos e Engenharia de Superfícies-CDROM. Porto Alegre: LAMEF - UFRGS, 2002. v. 1, p. 89-94.













## **ANEXO B**

Artigo aceito para publicação nos anais do III COLAOB.

VASCONCELLOS, Leticia Araujo; BLANDO, Eduardo; HÜBLER, Roberto. OXIDATION AND MECHANICAL DEGRADATION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) ACETABULAR COMPONENT CAUSED BY CLINICAL X-RAY PROCEDURES. In: III CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS (COLAOB-2004), 2004, Campinas. Anais do III Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. 2004. v. 1, p. 1-7.

# **OXIDATION AND MECHANICAL DEGRADATION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) ACETABULAR COMPONENT CAUSED BY CLINICAL X-RAY PROCEDURES**

Letícia A. Vasconcellos, Eduardo Blando, Roberto Hübler

GEPSI – CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM FÍSICA -  
Faculdade de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - P.O.  
Box. 1429 – 90619-900 - Porto Alegre – Brazil

**Abstract.** The use of multi-component prosthetic femoral implants to replace the femur head and re-establish bone motion is widespread since the 70's. Frequently these implants have spherical metallic heads made of, for example, 316-L stainless steel or Cr-Co alloys, which allow rotational motion front to a polymeric component (UHMWPE). One of the major causes of implant rejection is the generation of UHMWPE debris on the surface between the implant head and the polymeric component. The use of gamma rays sterilization of the implants and the periodical x-ray medical control could contribute to the premature degradation of the polymeric surface, resulting in quick wear and short lifetime of the implant. In this work we study the degradation degree of the polymeric UHMWPE component as function of the dose of x-ray and alpha bombardment. The elastoplastic deformation and recovery were carried out by means of a nanohardness tester equipment and the polymer degradation was measured using a fast Fourier transform infra-red (FTIR) equipment. The results show the compromise among the irradiation doses, the surface oxidation and the mechanical properties of the samples.

**Keywords:** Polymer damage; Hardness; Surface oxidation; Orthopedic implants

## **INTRODUCTION**

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is the polymer of choice as the bearing material in hip and knee joint replacements mostly because of its resistance to wear, high strength and low frictional coefficient (SUTULA et al, 1995; COLLIER et al, 1996; TOOHEY et al, 2003; JASTY et al, 1993; MURATOGLU et al, 1999; CLOUGH, 2001; McKELLOP et al, 1999; WUNSCH et al, 1992; KURTZ et al, 1999). An UHMWPE molecule consists of numerous repeating units of ethylene monomers. The backbone structure of the molecule is the C-C covalent bond. The UHMWPE molecules are arranged in both ordered and disordered regions, i.e., crystalline and amorphous regions. In the crystalline region, the chains are folded with the chain axis. The area of the fold interface is much larger than the chain fold length, which generates a lamellar shape characteristic for each crystallite. In the amorphous region, there is no regular chain folding but adjacent chains are interconnected through random mechanical entanglements and occasionally chemical crosslinks. The connections between crystalline and amorphous regions are provided by tie molecules. The balance between crystalline and amorphous regions, the number and kind of tie molecules, the number and nature of connections within the amorphous region, i.e., the degree of mechanical entanglements and crosslinks, and the presence or absence of orientation of the crystallites determine the mechanical properties of UHMWPE (CLOUGH, 2001; WANG et al 1998).

Gamma irradiation has been used to sterilize orthopedic components, but it also alters the chemical structure of the polymer. During the irradiating process, hydrogen is stripped from the carbon backbone, leaving free radicals which can persist for years at room temperature or in vivo. Free radicals may react with oxygen as it diffuses into the polymer from the surroundings by breaking the carbon backbone, leaving carbonyl groups on the new ends of the chain fragments, compromising the polymer's high

molecular weight. In addition to oxidative scission, radicals may also be consumed through cross-linking, which occurs when the free radicals are able to react with one another instead of create links between chains. When oxidation occurs as a result of sterilization, the mechanical properties of the material are adversely affected, including lower ductility and lower strength (SUTULA et al, 1995; COLLIER et al, 1996) and a decreased wear resistance (TOOHEY et al, 2003). This deterioration can result in increased introduction of wear debris into the joint space, eventually leading to osteolysis and loosening of the acetabular component (JASTY et al, 1993). Crosslinking on the other hand eliminates free radicals before they oxidize, improving the wear performance of the polymer (MURATOGLU et al, 1999).

One can see in the literature a lot of papers explaining the damage induced in the polymers structure by bombardment with high energies ( $> 500$  keV) and doses ( $> 25$  kGy) of gamma rays and ions (SUTULA et al, 1995; COLLIER et al, 1996; TOOHEY et al, 2003; JASTY et al, 1993; MURATOGLU et al, 1999; CLOUGH, 2001; McKELLOP et al, 1999; WUNSCH et al, 1992; KURTZ et al, 1999; JOHNS et al, 1952; BLANCHET & BURROUGHS, 2001; SUN et al, 1995; PREMNATH et al, 1996; WANG et al, 1998) and recently, Buncick et al (2000) have mentioned damage of polymers by the x-ray flux in XPS measurements.

In this study, UHMWPE samples that have been exposed to clinical low energy x-ray ( $< 70$  keV) and doses ( $< 1.5$  Gy) will be analyzed in order to determine how the clinical procedure affects the extent of oxidation and crosslinking. In addition, nanohardness and Young modulus measurements will show the mechanical damage degree of the samples as function of depth. These results will be compared with samples bombarded with  $^{241}\text{Am}$  alpha particles ( $\sim 5.4$  MeV and fluences up to  $2 \times 10^{11}$  cm $^{-2}$ ).

## 2. EXPERIMENTAL METHODS

### 2.1. Materials and Processing

To develop this work, we used two commercial UHMWPE types of samples supplied by two prosthetic industries. Polymer from a 40 mm diameter rod was cut into disks 10 mm thick, to represent a typical thickness of the acetabular cups used in total hip replacements. The disks were cut into ten pieces that were polished using sandpaper from grade 100 to 4000. After the polishing procedure, the specimens were cleaned in ultrasound with isopropyl alcohol.

Shortly after preparation, five samples were irradiated using a 370 kBq  $^{241}\text{Am}$  alpha source (energy  $\sim 5.4$  MeV). The exposure time was calculated to obtain samples with doses between  $5.4 \times 10^8$  and  $1.8 \times 10^{11}$  alphas cm $^{-2}$ . Another set of five samples was irradiated with x-rays using a digital clinical equipment, model Siemens Polidoros-80. The distance between the emission tube and the sample was kept constant (50 cm). The applied voltage (kVp) was 80 kV and the samples were exposed during different irradiation periods at fluence of 100 mGy min $^{-1}$ . All alpha and x-ray irradiation were made in air at room temperature. The set of samples studied in this work are described in Table 1.

### 2.2 Sample Characterization

All the specimens were tested using the Fischrescope HV100 equipment of dynamical hardness test with the intention to assess the mechanical properties of the polymeric materials. The tests were performed based on dynamical load – unload cycles which provide a variety of information about the sample as hardness, elastic modulus, elastic – plastic behavior, among others. The cycles were made using a Berkovich indenter during a 2 minutes total period for each cycle, and at least ten valid measurements were carried out for each sample.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was carried out with the purpose of analyzing possible changes in hydrogen – carbon bonds, and polymer oxidation and crosslinking. All infrared spectra were obtained using a Perkin–Elmer Spectrum One spectrometer in the range of 4000-650 cm $^{-1}$  by the attenuated total reflection (ATR) technique, with a horizontal ATR device. Fifty scans were taken with 4

cm-1 resolution. The software provided by the equipment treated all the infrared spectra. The level of oxidation, defined as oxidation index (OI), was determined by the ratio of the peak areas for peaks containing the carboxyl and carbonyl groups relative to the area associated with methylene groups as presented by Lee et al (2000).

The influence of the oxidation index with the mechanical changes determined by the indentation method was studied according to the ASTM standards as described in Burroughs & Blanchet (2001) and ASTM D 2765 (2001).

TABLE 1 - Description of the UHMWPE polymer samples used in this work.

SAMPLE		Alpha Dose [x 10 <sup>9</sup> .cm-2 ]	X-Ray Dose [Gy]	
Polymer B	B0	0	---	370 kBq
	B1	0.54	---	
	B2	1.8	---	
	B3	36	---	
	B4	54	---	
	B5	180	---	
Polymer V	V0	---	0.0	100 mGy.min-1
	V1	---	0.3	
	V2	---	0.6	
	V3	---	0.9	
	V4	---	1.2	
	V5	---	1.5	

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the ATR-FTIR spectra of the samples irradiated with <sup>241</sup>Am alpha particles. One can see that the oxidation of the samples increase with the alpha fluence by observing the increase of the C=C / CH<sub>2</sub> ratio.

The hardening effect observed by the samples after bombardment is shown in Fig. 2 and can be explained by the damage of the samples surface due to the alpha impingement. This effect is stronger near the surface of the samples (< 10 μm ). On the other hand the Young modulus Fig. 2(a) and the hardness Fig. 2(b) show a normal bulk behaviour at deeper regions (~ 25 μm).

Fig. 3 refers to the samples irradiated with conventional x-ray photons (70 kV). The peak concerning the double bond region increases quickly with the x-ray dose indicating that the samples oxidation increases with the exposition time. This behaviour can be explained in terms of the reduced stopping-power for x-ray photons in UHMWPE so, at low doses, the conversion of free radicals into crosslink bonds is smaller than the oxidation process.

In the same way, the mechanical properties of the samples are affected by the surface oxidation as shown in Fig. 4. The Young modulus (Fig. 4-a) and the hardness (Fig. 4-b) of the samples decrease with the x-ray dose. This effect is stronger in the region near the surface, showing a degradation of the polymer and the mechanical properties due to the x-ray irradiation.

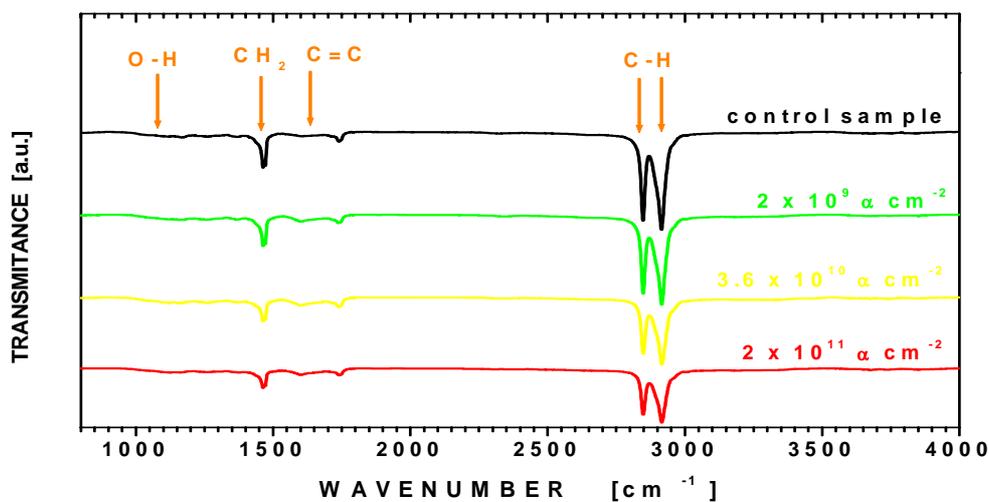


Fig. 1 - ATR - FT-IR spectra of the UHMWPE samples irradiated with 5.4 MeV alpha particles as described in Table 1.

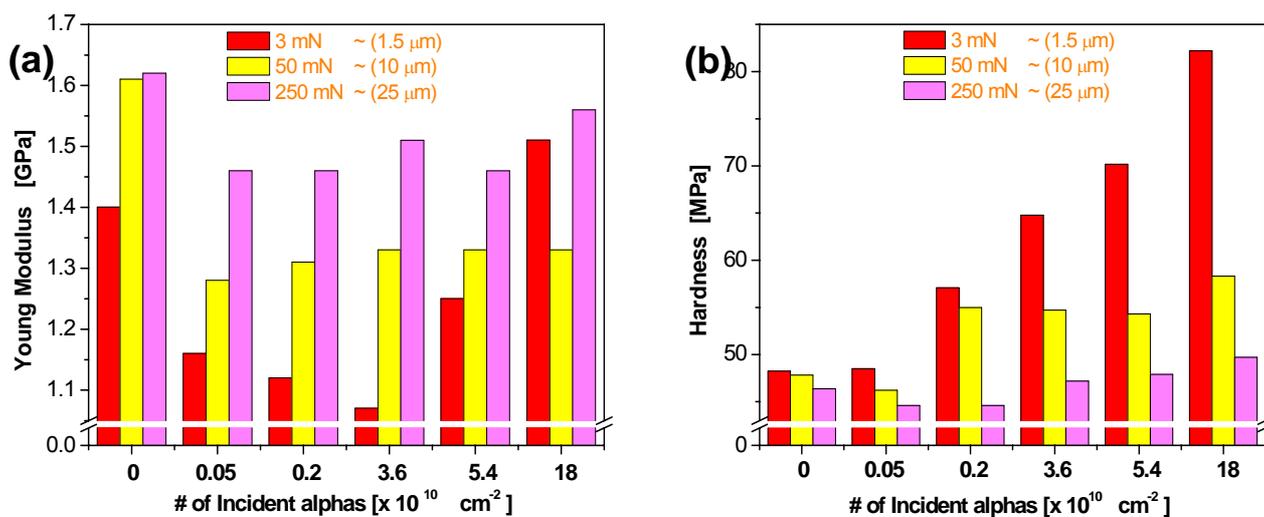


Fig. 2 – (a) Young modulus and (b) Hardness obtained with a nano-indenter using a berkovich tip in the unload cycle for the samples bombarded with alpha particles as function of the dose. The maximum load and depth of testing were 3 mN (~1.5  $\mu\text{m}$ ), 50 mN (~10  $\mu\text{m}$ ), and 250 mN (~25  $\mu\text{m}$ ).

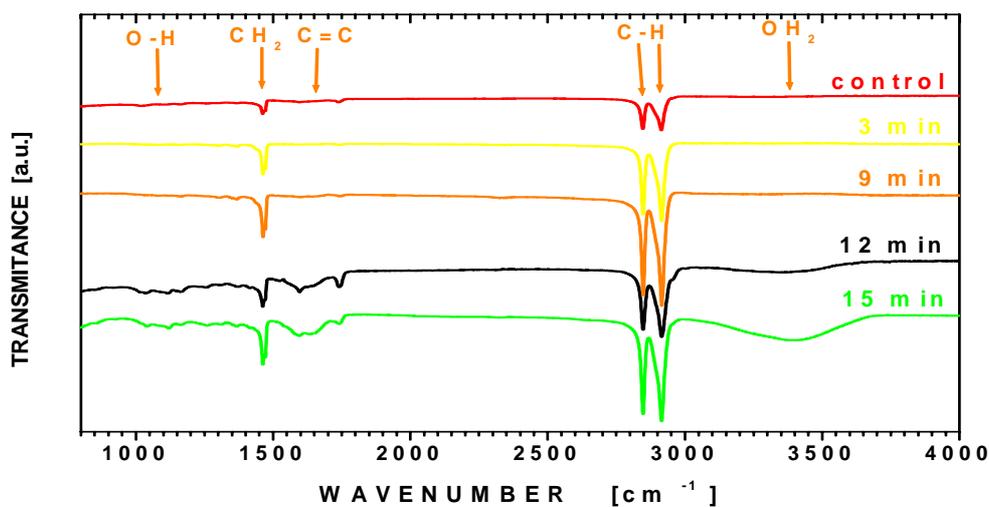


Fig. 3 - ATR - FT-IR spectra of the UHMWPE samples irradiated with 70 kV x-Ray using a conventional hospital equipment as described in Table 1. The time of exposition and doses were 3 min (0.3 Gy), 6 min (0.6 Gy), 9 min (0.9 Gy), 12 min (1.2 Gy), and 15 min (1.5 Gy).

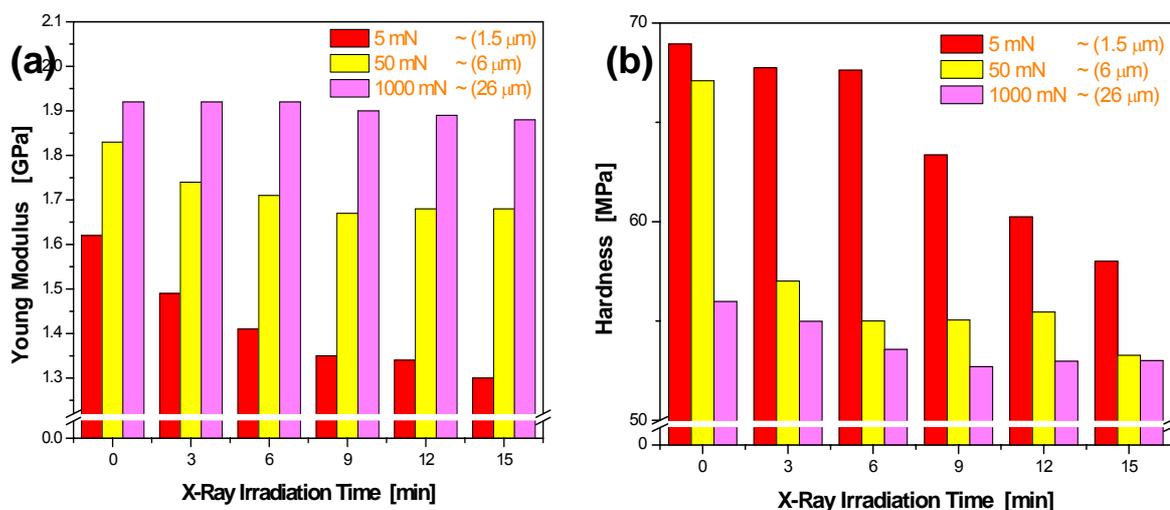


Fig. 4 – (a) Young modulus and (b) hardness obtained with a nanoindenter using a berkovich tip in the unload cycle for the UHMWPE samples irradiated with 70 kV x-Ray as function of the exposition time. The maximum load and depth of testing were 5 mN (~ 1.5 μm), 50 mN (~ 6 μm), and 1000 mN (~ 26 μm).

#### 4. CONCLUSIONS

As expected, the samples irradiated with alpha particles presented a drastic alteration of their surface, limited to some micrometers as shown by the indentation tests. The great increase of the hardness with the alpha fluence at low loads (depths up to 1.5 μm) and a uniform behavior at the higher loads indicate

that the effect is near the surface. The Young moduli present an irregular behavior indicating a significant surface roughness after the bombardment.

The samples irradiated with x-ray at low energy and doses show clearly that the samples hardness decreases with the exposition time and with the polymer oxidation degree. The samples oxidation occurs also at deeper layers because the x-ray photons can traverse all the sample thickness and the oxygen atom range, due to diffusion during exposition, can reach some micrometers.

The FTIR spectra show an increase in the O-H and C=C chemical bonding and a reduction of the CH<sub>2</sub> peak that is typical of the surface oxidation process. For the last three samples (time = 9, 12 and 15 min), a peak of OH<sub>2</sub> can be seen.

These results shows that, also with a clinical x-ray procedure, the surface of the polymeric component can be damaged and the production of debris must be investigated as function of the number of x-ray procedures of the patients up to the revision surgery. All the x-ray expositions were made in air, but the same behavior is expected when the UHMWPE are immersed in a sinuvial liquid environment.

## REFERENCES

- ASTM D 2765 (2001), "Standard test method for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics", Annual Book of ASTM Standards, vol. 8, 114–120.
- Blanchet, T. A.; Burroughs, B. R. (2001), *J. Biomed. Mater. Res.: Appl. Biomater.*, 58 (6), 684 – 693.
- Buncick, M. C.; Thomas, D. E.; McKinny, K. S.; Jahan, M. S. (2000), "Structural changes of ultra-high molecular weight polyethylene exposed to X-ray flux in X-ray photoelectron spectroscopy detected by valence band and electron spin resonance spectroscopy", *Applied Surface Science*, 156, 97 – 109.
- Burroughs, B. R.; Blanchet, T. A. (2001), *Tribology Transactions*, 44 (2), 215–223.
- Clough, R. L. (2001), "High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185, 8 – 33.
- Collier, J. P.; Sperling, D. K.; Currier, J. H.; Sutula, L. C.; Saum, K. A.; Mayor, M. B. (1996), *Journal of Arthroplasty*, 11 (4), 377 – 389.
- Jasty, M.; Harris, W. H. (1993), *Adv. Oper. Orthop.*, 1, 1 – 22.
- Johns, H. E.; Epp, E. R.; Cormack, D. V.; Fedoruk, S. O. (1952), *Journal of Radiology*, 25, 302 – 308.
- Kurtz, S. M.; Muratoglu, O. K.; Gsell, R.; Shen, F. W.; Cooper, C.; Buchanan, F. J.; Spiegelberg, S.; Yau, S. S.; Edidin, A. A.; (1999) "Interlaboratory validation of a standard for determining the oxidation index of UHMWPE", *Proceedings of the 45th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, 98.
- Lee, A. W.; Santerre, J. P.; Boynton, E. (2000), "Analysis of released products from oxidized ultra-high molecular weight polyethylene incubated with hydrogen peroxide and salt solutions", *Biomaterials*, 21, 851-861.
- McKellop, H.; Shen, F. W.; Lu, B.; Campbell, P.; Salovey, R. (1999), *Journal of Orthopedics Research*, 17, 157 – 167.
- Muratoglu, O. K.; Bragdon, C. R.; O'Connor, D. O.; Jasty, M.; Harris, W. H. (1999) "The mechanism of marked improvement of wear in highly crosslinked UHMWPEs", *Proceedings of the 45th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, 817.
- Premnath, V.; Harris, W. H.; Jasty, M.; Merrill, E.W. (1996), *Biomaterials*, 17, 1741 – 1753.
- Sun, D. C.; Schmidig, G.; Stark, C.; Dumbleton, J. H. (1995) "On the Origins of a subsurface oxidation maximum and its relationship to the performance of UHMWPE implants", *Proceedings of the 21st Annual Meeting Transactions of Society for Biomaterials*, 362.
- Sutula, L. C.; Collier, J. P.; Saum, K. A.; Currier, B. H.; Currier, J. H.; Sanford, W. M.; Mayor, M. B.; Wooding, R. E.; Sperling, D. K.; Williams, I. R.; Kasprzak, D. J. (1995), *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 319, 28 – 40.

Toohey, K. S.; Blanchet, T. A.; Heckelman, D. D. (2003), "Effect of accelerated aging conditions on resultant depth-dependent oxidation and wear resistance of UHMWPE joint replacement bearing materials", *Wear*, 255, 1076 – 1084.

Wang, A.; Essner, A.; Polineni, V. K.; Stark, C.; Dumbleton, H. H.; (1998), "Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements" *Tribology International*, 31, 17-33.

Wunsch, K.; Dalcolmo, H. J. (1992), "Structure-reactivity relationships in radiation-induced crosslinking of polyethylenes", *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 39 (5), 443 – 448.

## **ANEXO C**

Artigo submetido em 2005 e aceito em 2006 para publicação no *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*.

Letícia A. Vasconcellos<sup>1</sup>, Eduardo Blando<sup>1</sup>, André A. Souto<sup>2</sup>, Marília G. Oliveira<sup>3</sup>, Gilséia F. P. Woitchunas<sup>3</sup>, Roberto Hübler<sup>1</sup>, STUDY OF MECHANICAL DEGRADATION OF UHMWPE ACETABULAR COMPONENTS DUE TO CLINICAL X-RAY PROCEDURES, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006.

# STUDY OF MECHANICAL DEGRADATION OF UHMWPE ACETABULAR COMPONENTS DUE TO CLINICAL X-RAY PROCEDURES

Letícia A. Vasconcellos<sup>1</sup>, Eduardo Blando<sup>1</sup>, André A. Souto<sup>2</sup>, Marília G. Oliveira<sup>3</sup>, Gilséia F. P. Woitchunas<sup>3</sup>, Roberto Hübler<sup>1</sup>

<sup>1</sup>GEPSI – CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM FÍSICA – TECNOPUC

<sup>2</sup>FACULDADE DE QUÍMICA

<sup>3</sup>FACULDADE DE ODONTOLOGIA

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - P.O. Box. 1429 – 90619-900 - Porto Alegre – Brazil

**Abstract.** The use of multi-component femoral implants to replace the femur head and reestablish bone motion is widespread since the 70's. Frequently these implants have spherical metallic heads made of, for example, 316-L stainless steel or Cr-Co alloys, which allow rotational motion towards to a polymeric component (UHMWPE). One of the major causes of implant rejection is the generation of UHMWPE debris on the surface between the implant head and the polymeric component. The gamma rays sterilization of the implants and the periodical x-ray medical control could contribute to the premature degradation of the polymeric surface, resulting in a quick wear and short lifetime of the implant. In this work we study the degradation degree of the polymeric UHMWPE component as function of the x-ray dose. The elasto-plastic deformation and recovery were carried out by means of a nanohardness tester equipment and the polymer degradation was measured using a fast Fourier transform infra-red (FTIR) equipment. The results show the compromise among the irradiation doses, the surface oxidation and the mechanical properties of the samples.

**Keywords:** Polymer damage; Hardness; Surface oxidation; Orthopedic implants

## 1. INTRODUCTION

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is the polymer of choice as the bearing material in hip and knee joint replacements mostly because of its resistance to wear, high strength and low frictional coefficient (1-9). An UHMWPE molecule consists of numerous repeating units of ethylene monomers. The backbone structure of the molecule is the C-C covalent bond. The UHMWPE molecules are arranged in both ordered and disordered regions, i.e., crystalline and amorphous respectively. In the crystalline region, the chains are folded with the chain axis. The area of the fold interface is much larger than the chain fold length, which generates a lamellar shape characteristic for each crystallite. In the amorphous region, there is no regular chain folding, but adjacent chains which are interconnected through random mechanical entanglements and occasionally chemical crosslinks. The connections between crystalline and amorphous regions are provided by tie molecules. The balance between crystalline and amorphous regions, the number and kind of tie molecules, the number and nature of connections within the amorphous region, i.e., the degree of mechanical entanglements and crosslinks, and the presence or absence of orientation of the crystallites determine the mechanical properties of UHMWPE (1,10).

Gamma irradiation has been used to sterilize orthopedic components, but it also alters the chemical structure of the polymer. During the irradiating process, hydrogen is stripped from the carbon backbone, leaving free radicals which can persist for years in biological environment. Free radicals may react with oxygen as it diffuses into the polymer from the surroundings by breaking the carbon backbone, leaving carbonyl groups on the new ends of the chain fragments, compromising the polymer's high molecular weight (11). In addition to oxidative scission, radicals may also be consumed through cross-linking, which occurs when the free radicals are able to react one to another instead of create links between chains. When oxidation occurs as a result of sterilization, the mechanical properties of the material are adversely affected, including lower ductility and lower strength (2,6) and a decreased wear resistance (7). This deterioration can result in increased introduction of wear debris into the joint space, eventually leading to osteolysis and loosening of the acetabular component (3). Crosslinking on the other hand eliminates free radicals before they oxidize, improving the wear performance of the polymer (5)

One can see in the literature a lot of papers explaining the damage induced in the polymers structure by bombardment with high energies (> 500 keV) and doses (> 25 kGy) of gamma rays and ions (1-10,12-15) and recently, *Buncick et al* (16) have mentioned damage of polymers by low x-ray dose in XPS measurements.

During the surgery procedure to replace a femoral head, the patients are exposed to low energy x-ray fluoroscopy (80 keV – 100 keV) in order to find the correct functional position of the implant. Sometimes this procedure can spend several hours and the polymer is in contact with atmospheric air during the x-ray exposure. After the surgery several clinical x-ray examinations must be made periodically in order to observe the implant status and functionality. Both medical examinations, fluoroscopy and clinical x-rays, take place with the polymeric component in contact with an oxygen-rich interface, the atmospheric air and the synovial liquid respectively. The presence of oxygen in contact with the polymer surface during x-ray exposure can promote the oxidation of the free-radicals compromising the polymer mechanical behavior (11,17).

In this study, UHMWPE samples that have been exposed to clinical low energy x-ray and fluoroscopy (80 keV) will be analyzed in order to determine how the clinical procedure affects the extent of oxidation and crosslinking. In addition, nanohardness and Young modulus depth profile measurements will show the mechanical damage degree of the samples as function of depth and exposition time.

## **2. EXPERIMENTAL METHODS**

### *2.1. Materials and Processing*

To develop this work, we used a commercial UHMWPE sample supplied by a prosthetic industry. Polymer from a 40 mm diameter rod was cut into disks 10 mm thick, to represent a typical thickness of the acetabular cups used in total hip replacements. The disks were cut into six pieces that were polished using sandpaper from grade 100 to 4000. After the polishing procedure, the specimens were cleaned in isopropyl alcohol ultrasound bath.

Five samples were irradiated with X-rays in air, at room temperature using a digital clinical equipment, model Siemens Polidoros-80. The distance between the emission tube and the sample was kept constant at 50 cm and the applied voltage ( $kV_p$ ) was 80 kV. The set of samples studied in this work was exposed during 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, and 15 min. irradiation periods at fluence of  $100 \text{ mGy min}^{-1}$ .

## 2.2 Sample Characterization

All the specimens were tested using a Fischerscope HV100 nanohardness equipment with the intention to assess the mechanical properties of the polymeric materials. The instrumented hardness tests were performed using a Berkovich indenter based on dynamical load – unload cycles during a total period of 2 minutes for each, providing a variety of information about the sample as hardness, elastic modulus, elastic – plastic behavior, among others. At least ten valid measurements were carried out for each sample.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was carried out with the purpose of analyzing possible changes in hydrogen – carbon bonds, and polymer oxidation and crosslinking. All infrared spectra were obtained using a Perkin–Elmer Spectrum One spectrometer in the range of  $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  by the attenuated total reflection (ATR) technique, with a horizontal ATR device. Fifty scans were taken with  $4 \text{ cm}^{-1}$  resolution. The software provided by the equipment treated all the infrared spectra. The level of oxidation, defined as oxidation index (OI), was determined by the ratio of the peak areas which contains the carboxyl ( $800 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) and carbonyl ( $2700 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) groups relative to the area associated with methylene groups ( $1450 \text{ cm}^{-1} - 1480 \text{ cm}^{-1}$ ) as presented by *Lee et al (18)*.

The influence of the oxidation index with the mechanical changes determined by the indentation method was studied according to the ASTM standards as described in Burroughs & Blanchet and in the ASTM D 2765 (19-20).

Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the polymer surface morphology and the degradation of the surface quality by increase of roughness by breaking the lamellar structure. The samples exposed with x-ray were coated with gold and the micrographs were made using a Philips XL-30 equipment operating at 20 kV.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the ATR-FTIR spectra of the samples irradiated with 80 kV x-ray and the sample as polished (control). One can see that the oxidation index (OI) increases with the exposition time, especially at the carboxyl bonds ( $800 \text{ cm}^{-1} - 1300 \text{ cm}^{-1}$ ). The presence of crosslinks  $C = C$  ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) and the oxidation at the end of the polymer chains,  $C = O$  ( $1550 \text{ cm}^{-1} - 1850 \text{ cm}^{-1}$ ), also increases with the irradiation time ( $t > 9 \text{ min}$ ) but the conversion of free radicals into crosslink bonds is smaller than the oxidation process. The ATR-FTIR technique measures solid samples only near the surface where the oxidation process takes place and the crosslinks formed at deeper regions of the polymer was not computed in the spectra.

In the same way, the mechanical properties of the samples are affected by the surface oxidation as shown in Figure 2. The Young modulus (Fig. 2-a) and the hardness (Fig. 2-b) of the samples decrease with the x-ray dose. This effect is stronger in the region near the surface. The measurements at 1.5  $\mu\text{m}$  shows a reduction of hardness (18%) and elastic modulus (20%). In a deeper region (26  $\mu\text{m}$ ), this effect is reduced to 4% of hardness and 2% of elastic modulus, showing a degradation of the polymer and worsening of the mechanical properties due to the x-ray irradiation at the region near to the oxygen atmosphere.

Figure 3 shows the micrographs of the UHMWPE surface for the sample without irradiation and for the samples irradiated with x-ray during 6 minutes and 15 minutes. The micrographs indicate an increase of the surface roughness showing the polymer chain ends emerging out of the surface exposing the UHMWPE lamellar structure. This results confirm the worsening of the mechanical properties and the increase of the C = O and O – H bonds near the surface indicated by the hardness and ATR-FTIR tests. These results also show that the presence of polymer debris in the human tissue near the prosthetic implant may be generated by the surface deterioration due to the x-ray clinical examination.

The fall of hardness and elastic modulus values are clearly related to the damage verified to the polymers near surface. This surface alteration plays an important role on instrumented hardness assays, since the contact between sample and the indenter could be significantly damaged. One possible effect is a high hardening of the outer surface of the polymer, leading it to break. In this case the surface eruption probably exposes a softer polymer part, which is observed for the hardness results and SEM micrographs.

#### 4. CONCLUSIONS

The samples irradiated with x-ray at low energy and doses show clearly that the sample hardness decreases with the exposition time and with the polymer oxidation degree. The samples oxidation occurs also at deeper layers because the x-ray photons can traverse all the sample thickness and the oxygen atom range, due to diffusion during exposition, can reach some micrometers.

The FTIR spectra show an increase of the oxidation index with the exposition time, i.e., an increase of the O – H, C = O and C = C chemical bonding and a reduction of the CH<sub>2</sub> peak that is typical of the surface oxidation process. For the last three samples (time > 9 min), the oxidation effect can be clearly observed and correlated with the strong reduction of the sample hardness in the near surface region. The surface deterioration showed by SEM micrographs exposing the polymer lamellar structure and the presence of chain ends can also be explained by the C = O bonds that only occur at the polymer chain end, resulting an increase in roughness and, consequently hardness decrease.

These results shows that, also with a clinical x-ray procedure, the surface of the polymeric component can be damaged and the production of debris must be investigated as function of the number of x-ray procedures of the patients up to the

revision surgery. All the x-ray exposures were made in air, but the same behavior is expected when the UHMWPE are immersed in a synovial liquid environment. Patients that needs scintillography and radiotherapy procedures that uses high x-ray and gamma doses also must be carefully investigated.

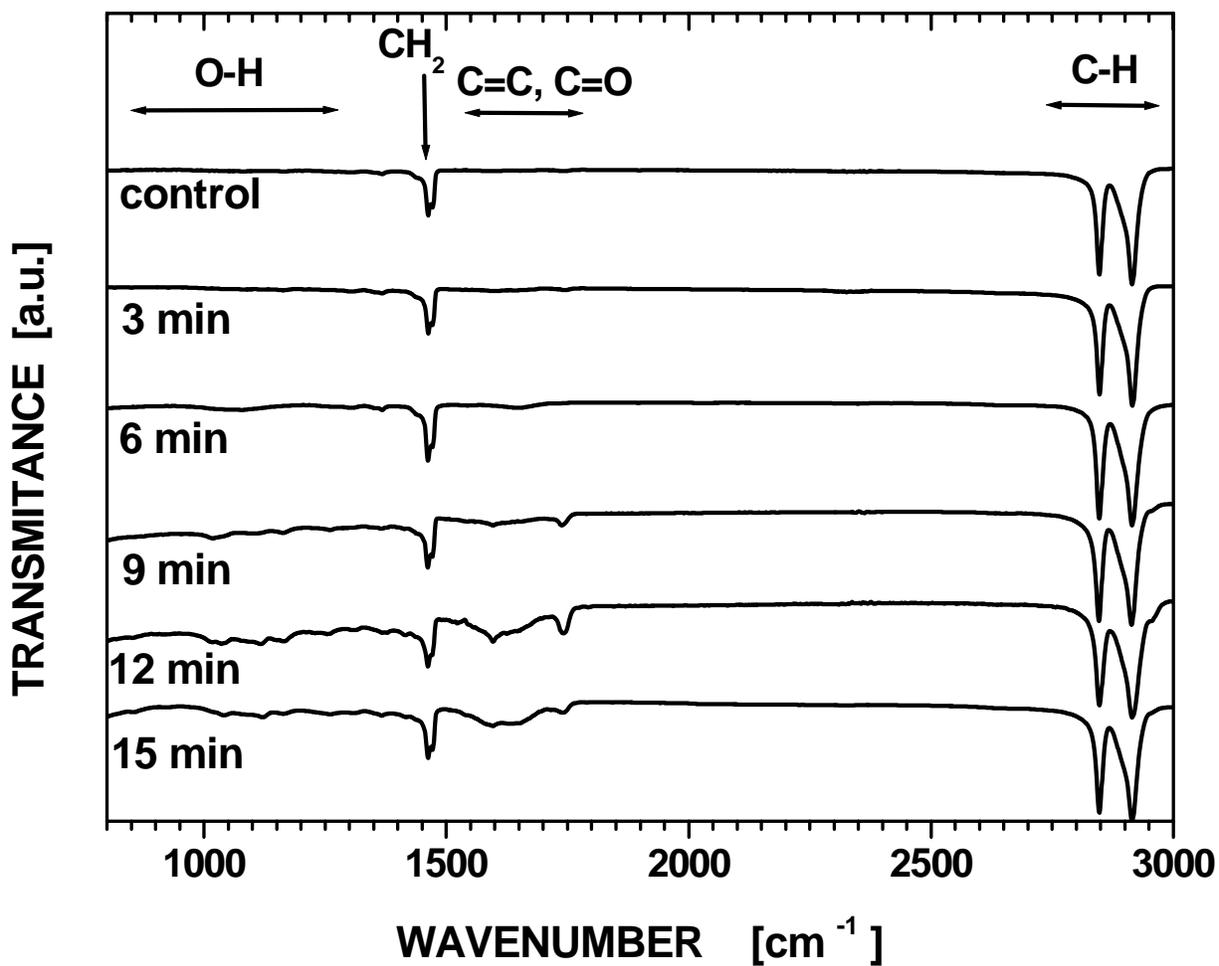
#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the Centro de Microscopia e Microanálises of the Catholic University for the SEM micrographs, the Hospital de Clínicas de Porto Alegre for the x-ray irradiations and BAUMER SA for the UHMWPE samples. We also tanks the Dr. Carlos A. Macedo for the skillfully discussions about the medical procedures.

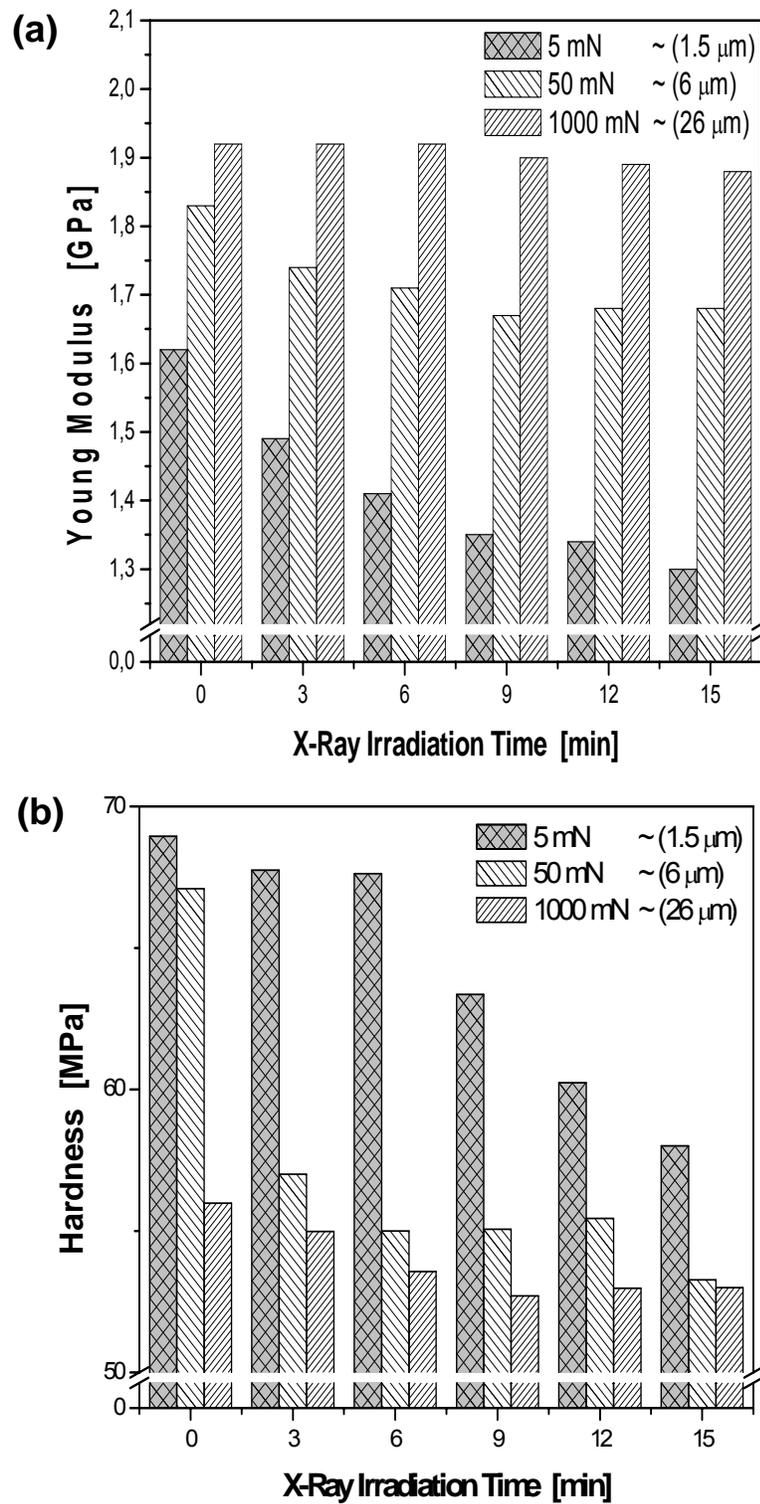
#### REFERENCES

1. Clough, R. L. "High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 185, 8 – 33 (2001).
2. Collier, J. P.; Sperling, D. K.; Currier, J. H.; Sutula, L. C.; Saum, K. A.; Mayor, M. B. *Journal of Arthroplasty*, 11 (4), 377 – 389 (1996).
3. Jasty, M.; Harris, W. H. *Adv. Oper. Orthop.*, 1, 1 – 22 (1993).
4. McKellop, H.; Shen, F. W.; Lu, B.; Campbell, P.; Salovey, R. *Journal of Orthopedics Research*, 17, 157 – 167 (1999).
5. Muratoglu, O. K.; Bragdon, C. R.; O'Connor, D. O.; Jasty, M.; Harris, W. H. "The mechanism of marked improvement of wear in highly crosslinked UHMWPEs", *Proceedings of the 45th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, 817 (1999).
6. Sutula, L. C.; Collier, J. P.; Saum, K. A.; Currier, B. H.; Currier, J. H.; Sanford, W. M.; Mayor, M. B.; Wooding, R. E.; Sperling, D. K.; Williams, I. R.; Kasprzak, D. J. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 319, 28 – 40 (1995).
7. Toohey, K. S.; 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*, 255, 1076 – 1084 (2003).
8. Wunsch, K.; Dalcolmo, H. J. "Structure-reactivity relationships in radiation-induced crosslinking of polyethylenes", *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 39 (5), 443 – 448 (1992).
9. Kurtz, S. M.; Muratoglu, O. K.; Gsell, R.; Shen, F. W.; Cooper, C.; Buchanan, F. J.; Spiegelberg, S.; Yau, S. S.; Edidin, A. A.; "Interlaboratory validation of a standard for determining the oxidation index of UHMWPE", *Proceedings of the 45th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, 98 (1999).
10. Wang, A.; Essner, A.; Polineni, V. K.; Stark, C.; Dumbleton, H. H.; "Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements" *Tribology International*, 31, 17-33 (1998).
11. Costa, L., Luda, M. P., Trossarelli, L., Prever, E. M. B., Crova, M., Gallinaro, P., "Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterized by gamma radiation and ethylene oxide, *Biomaterials*, 19, (1998).
12. Johns, H. E.; Epp, E. R.; Cormack, D. V.; Fedoruk, S. O., *Journal of Radiology*, 25, 302 – 308 (1952).
13. Blanchet, T. A.; Burroughs, B. R., *J. Biomed. Mater. Res.: Appl. Biomater.*, 58 (6), 684 – 693 (2001).
14. Sun, D. C.; Schmidig, G.; Stark, C.; Dumbleton, J. H. "On the Origins of a subsurface oxidation maximum and its relationship to the performance of UHMWPE implants", *Proceedings of the 21st Annual Meeting Transactions of Society for Biomaterials*, 362 (1995).
15. Premnath, V.; Harris, W. H.; Jasty, M.; Merrill, E.W., *Biomaterials*, 17, 1741 – 1753 (1996).
16. Buncick, M. C.; Thomas, D. E.; McKinny, K. S.; Jahan, M. S., "Structural changes of ultra-high molecular weight polyethylene exposed to X-ray flux in X-ray photoelectron spectroscopy

- detected by valence band and electron spin resonance spectroscopy”, *Applied Surface Science*, 156, 97 – 109 (2000).
17. Vasconcellos, L. A., Blando, E., Hübler, R., “Oxidation and mechanical degradation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) acetabular component caused by clinical x-ray procedures”, Proceedings of III Congresso Latino Americano de Órgãos artificiais e Biomateriais (III COLAOB), CD, BR139, (2004).
  18. Lee, A. W.; Santerre, J. P.; Boynton, E., “Analysis of released products from oxidized ultra-high molecular weight polyethylene incubated with hydrogen peroxide and salt solutions”, *Biomaterials*, 21, 851-861 (2000).
  19. Burroughs, B. R.; Blanchet, T. A., *Tribology Transactions*, 44 (2), 215–223 (2001).
  20. ASTM D 2765, “Standard test method for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics”, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 8, 114–120 (2001).



**Fig. 1** - ATR - FTIR spectra of the UHMWPE samples irradiated with 80 kV x-Ray using a fluoroscopy equipment. The exposition times were 3, 6, 9, 12 and 15 minutes.



**Fig. 2** – (a) Young modulus and (b) hardness obtained with a nanoindenter using a berkovich tip for the UHMWPE samples irradiated with 80 kV x-Ray as function of the exposition time. The maximum load and depth of testing were 5 mN (~ 1.5  $\mu\text{m}$ ), 50 mN (~ 6  $\mu\text{m}$ ), and 1000 mN (~ 26  $\mu\text{m}$ ).

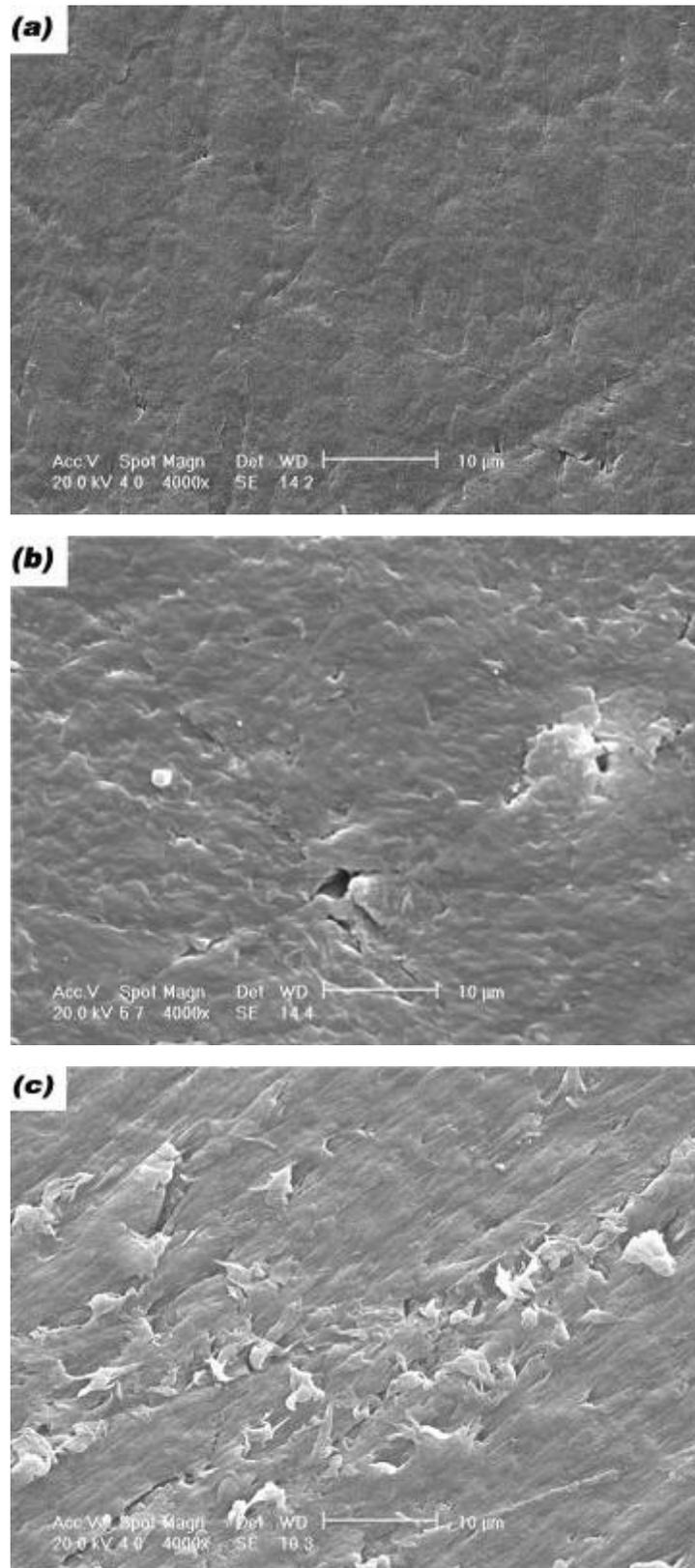


Fig 3.: Scanning electron micrographs at 20 kV and 4000 x magnification of the UHMWPE samples as polished without exposition (a), and irradiated during 6 minutes (b) and 15 minutes (c) with 80 kV x-Ray using a fluoroscopy equipment.

**ANEXO D**

Certificado de conformidade de acordo com a norma NBR ISO 5834/2.



# TEST CERTIFICATE



125

## Perplas PUR - 1020 Medical Grade UHMWPE

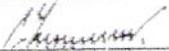
CERTIFICATE ACCORDING TO ISO 5834/2

Customer	BAUMER S.A.	Order Number	R GANDOLFO	Perplas Ref	M04982/1
Size	40mm dia x 1.2m	Number off or Rod No's	70 off. #1-30/32-34/36, 2 off each. #31/41, 1 off each.	Weight in Kgs	95kg
Powder Grade	GUR 1020	Date of Test			23/3/04
Batch No	0975M	ISO Classification	1	Powder Lot No	331468
				Invoice No	F08189

MATERIAL SUPPLIED AGAINST THIS CERTIFICATE HAS BEEN ANNEALED IN ACCORDANCE WITH PERPLAS QUALITY PROCEDURES SECTION Q8 P2.7  FLUID ANNEALING  AIR ANNEALING PRIOR TO TEST AND DESPATCH

Property	Units	Requirements	Test Result
Density	kg/m <sup>3</sup>	927/944	936
Ash	mg/kg	150 max	<150
Particle Count	Number	<10	2
Light Patch	Number		0
Double notched Izod	kJ/m <sup>2</sup>	126 min	164
Tensile Stress at Yield 23 °C	MPa	21 min	23.6
Tensile Stress at Break 23 °C	MPa	35 min	50.7
Elongation at Break 23 °C	%	300 min	410

This certificate does not affect the obligation to perform an incoming goods inspection. This certificate relates to semi-finished material. Date: 28-3-04

Signed   
CHRIS TURNER for Perplas