

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DE INSERTOS ACETABULARES OBTIDOS POR RETRIEVAL ANALYSIS: RESULTADOS PARCIAIS.

Lucas K. de Azambuja [<https://orcid.org/0000-0002-0151-8456>], Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm), Centro Nacional de Análise de Explantes (CNAEx), kurth_azambuja@hotmail.com
Enrico B. Fava [<https://orcid.org/0000-0002-7772-2883>], Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm), Centro Nacional de Análise de Explantes (CNAEx), f.enrico27@gmail.com
Patricia C. Ortega [<https://orcid.org/0000-0001-9264-8004>], Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm), Centro Nacional de Análise de Explantes (CNAEx), p.ortega@ufsc.br
Gean V. Salmoria [<https://orcid.org/0000-0003-1377-6433>], Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm), gean.salmoria@ufsc.br
Carlos R. de M. Roesler [<https://orcid.org/0000-0002-9430-7059>], Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm), Centro Nacional de Análise de Explantes (CNAEx), r.roesler@ufsc.br

Resumo. *Insertos acetabulares manufaturados a partir de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) tem alta taxa de utilização em artroplastias totais de quadril (ATQ). O estudo destes insertos retirados de pacientes através de retrieval analysis é importante para avaliar como mudanças nas propriedades do material e o design afetam seu desempenho a longo prazo durante uso. Nesta pesquisa foram estudados sete (7) insertos acetabulares retirados de pacientes e enviados para o CNAEx, onde foram analisados seu grau de cristalinidade, oxidação e grau de inchamento, para avaliar suas propriedades físico-químicas após utilização in vivo. Os resultados indicaram que um dos insertos reticulados teve o maior tempo de implantação, enquanto outros insertos não reticulados apresentaram propriedades condizentes com a literatura para insertos retirados de pacientes.*

Palavras-chave: *Artroplastia total de quadril. Propriedades físico-químicas. Retrieval analysis. Insertos Acetabulares. PEUAPM.*

1. INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), no inserto acetabular, é amplamente usado nas cirurgias de artroplastia de quadril (ATQ). Suas propriedades como baixo coeficiente de atrito, biocompatibilidade e resistência a abrasão, fazem com que seja uma escolha versátil para substituição do acetábulo na articulação do quadril (Kurtz 2004).

A razão das boas propriedades biomecânicas do PEUAPM está relacionada a sua estrutura molecular, formada de cadeias longas e lineares, devido a otimização dos sistemas de síntese, que permite uma menor disponibilidade de vazios entre as cadeias, e assim, uma maior atração por forças de segunda ordem entre elas. Apesar disso, uma menor quantidade de espaços vazios diminui a movimentação das cadeias produzindo estruturas menos cristalinas que interfere nas propriedades mecânicas no polímero (Canevarolo Jr. 2006).

Ainda por volta dos anos 80, começaram a ser introduzidos no mercado os PEUAPM com estrutura reticulada. Essa técnica consiste na quebra de cadeias do PEUAPM, formando cadeias com radicais livres, os quais interagem com outras cadeias, formando uma rede de estruturas com peso molecular maior (P. Bracco et al. 2005). Porém, Apesar do PEUAPM possuir excelentes propriedades biomecânicas, esse material ainda não alcançou as mesmas características idealizadas para um substituto de articulação, sendo relatados diversos problemas como soltura de partículas, fratura das bordas, desgaste, dentre outros, após 10 anos de uso ou menos (Clohisey et al. 2004).

Alguns problemas relacionados ao PEUAPM estão relacionados com a interação com oxigênio, elemento presente no líquido sinovial que lubrifica a região do inserto. A interação do PEUAPM com oxigênio resulta na quebra de cadeias, e consequentemente reduz o peso molecular do PEUAPM e por sua vez reduz as propriedades mecânicas do inserto (Costa et al. 2002; Regis et al. 2014).

Embora a reticulação diminua o espaço para penetração do oxigênio na estrutura e diminua a interação do oxigênio com as cadeias, essa deve ser feita de forma controlada, pois caso contrário o mesmo pode piorar as propriedades do inserto (Pierangiola Bracco et al. 2017).

Existe uma variedade de métodos com o qual a reticulação pode ser feita, a mais comum é por meio de radiação gama em câmara a vácuo ou em atmosfera de EtO. Isso pois, quando a radiação gama interage com o inserto, essa quebra as estruturas e se no momento da cisão da cadeia houver a presença de oxigênio, esse interage preferencialmente com o radical livre formados, produzindo estruturas de peróxido, e assim, fragilizando o inserto (Taylor 2009).

Dessa forma, é visível que as propriedades físico-químicas do insertos tem uma importância no desempenho dele. Tendo isso em vista, a pesquisa avaliou insertos acetabulares explantados (retirados de pacientes) por meio da técnica de *retrieval analysis*, para observar as propriedades de oxidação, cristalinidade e reticulação.

2. METODOLOGIA

Foram coletados sete ($n=7$) insertos acetabulares, provenientes de cirurgias de revisão, realizadas no Hospital Governador Celso Ramos, em Florianópolis, assim como as informações dos pacientes submetidos aos procedimentos, isso aprovado pelo conselho de Ética do Hospital Governador Celso Ramos, processo sob número CAAE: 23933119.0.3001.5273 versão 2. A coleta dos explantes se deu seguindo a norma ASTM F561 - Standard Practice for Retrieval and Analysis of Medical Devices, and Associated Tissues and Fluids. Os insertos foram enviados para o Centro Nacional de Análises de Explantes (CNAEx), devidamente esterilizados em formaldeído por 24h e enxaguados com hipoclorito e água corrente.

Após limpeza, os insertos acetabulares foram seccionados transversamente, e posteriormente a seção transversal foi seccionada em 7 partes (Blocos), numeradas de 1 a 7. Os Blocos 2, 4 e 6 foram seccionadas em três lâminas de $150\mu\text{m}$, uma da superfície (S1), subcamada abaixo da superfície (S2) e do interior do bloco (S3), para realização de ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), de acordo com a norma ASTM F2102-17 - Standard Guide for Evaluating the Extent of Oxidation in Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants. Após análise de FTIR as lâminas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) de acordo com a ASTM D3418-15 - Standard Test Method For Transition Temperatures And Enthalpies Of Fusion And Crystallization Of Polymers By Differential Scanning Calorimetry. Os blocos 3 e 5 foram utilizados para realização do ensaio de inchamento para verificação da reticulação da estrutura de acordo com a ASTM D 2765-16 Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. O seccionamento do inserto pode ser visualizado na ilustração na Fig. (1).

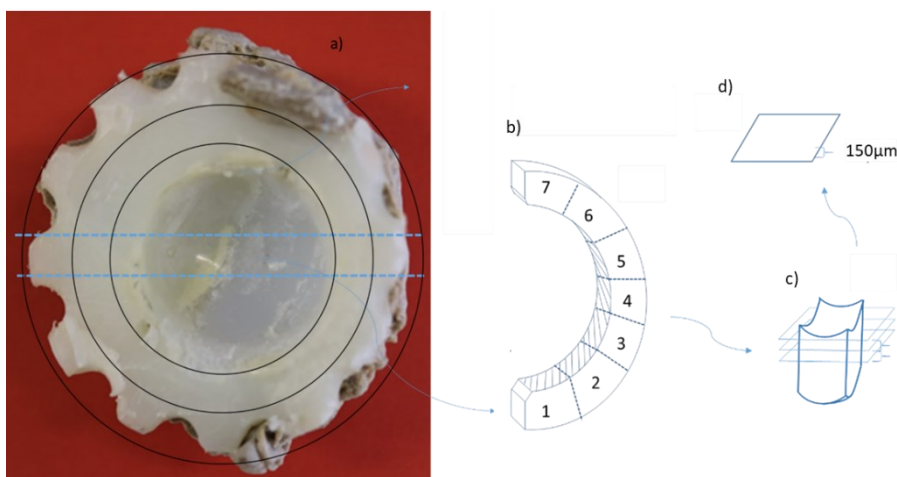


Figura 1. Seccionamento do inserto acetabular para análises físico-químicas.

2.1. Oxidação

As lâminas retiradas dos blocos dos insertos (Fig. 1) foram analisadas no modo de transmissão em um espectrômetro PerkinElmer Frontier (Waltham, Massachusetts, Estado Unidos), conforme estabelecido pela norma ASTM F2102-17. Trinta e duas (32) leituras foram coletadas por espectro, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} resolução de 4 cm^{-1} . De acordo com a norma, o IOX é calculado pela razão entre a área da região de absorção da ligação dupla entre um átomo de carbono e um átomo de oxigênio (C=O ou carbonila) com vibrações na região de 1720 cm^{-1} , pela área do pico de referência em torno de 1370 cm^{-1} , que corresponde ao movimento de deformação simétrica da metila.

2.2. Cristalinidade

Cada lâmina dos insertos foi analisada individualmente em um DSC, modelo PerkinElmer 6000 (Waltham, Massachusetts, Estado Unidos) com base na norma técnica ASTM D3418-15. As análises foram conduzidas em uma atmosfera de nitrogênio analítico, com 99,99% de pureza, a um fluxo de $19,8\text{ ml/min}$. O método experimental

consistiu nas seguintes etapas: (i) Isoterma a 30 °C por 2 minutos (ii) Aquecimento do material a partir de 30°C até 180°C utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min (iii) Isoterma a 180 °C durante 2 minutos.

2.3. Grau de inchamento

Conforme a norma ASTM D 2765-16, os blocos 4 e 5 dos inserts (Fig. 1) foram seccionados em quatro (n=4) partes iguais com o auxílio de uma lâmina de micrótomo. As partes seccionadas foram mensuradas em uma balança Shimadzu modelo AVW220d (Kyoto, Kansai, Japão) com 4 casas de precisão. As amostras, pesadas foram submersas, em recipientes herméticos, em xileno a uma temperatura monitorada por um termômetro laser, a 110,0 ± 0,5°C por 24 horas. Essas então, foram retiradas do banho de imersão, o excesso de solvente nas superfícies foi removido e as amostras inchadas com xileno, mensuradas em balança. Em seguida, as amostras foram colocadas em estufa à 60°C, por 48h, até que todo o xileno fosse removido. Após 48h as amostras foram retiradas da estufa, mensuradas e o valor coletado. Para o cálculo da concentração de gel utiliza-se a fórmula disponibilizada pela norma Eq. (1).

$$\text{Concentração de gel \%} = \left[\left(\frac{M_m - M_o}{M_o - (M_o - M_f)} \right) * K \right] + 1 \quad (1)$$

O qual:

M_o = peso original;

M_m = peso após imersa em Xilol;

M_f = peso após secagem;

K = razão de densidade do polímero para o solvente imerso em temperatura. Para o estudo, a razão é de aproximadamente 1,17 para UHMWPE a 110 °C.

3. RESULTADOS

Dentre os dados dos pacientes, coletou-se o tempo que cada inserto acetabular permaneceu no paciente (*in vivo*). Esse dado está apresentado na Tab. (1).

Tabela 1: Tempo de permanência *in vivo* para cada inserto acetabular analisado.

Inserto	Tempo in vivo (anos)
1	10,0
2	22,0
3	17,0
4	10,0
5	0,5
6	10,0
7	3,0

3.1. Oxidação

A Figura (2) apresenta os dados de oxidação para lâminas da superfície, subsuperfície e interior dos blocos 2, 4 e 6, para cada inserto analisado. Todos os inserts tiveram presença de oxidação em alguma camada. Destaque para o Bloco 6 do inserto 1 que possui índices de oxidação além da escala prevista por Kurtz (2004), que vai de 0 a 4, a maioria das análises estão nesta faixa de índice de oxidação. Além disso, a oxidação não foi uniforme nos inserts, mostrando um fenômeno local nas estruturas.

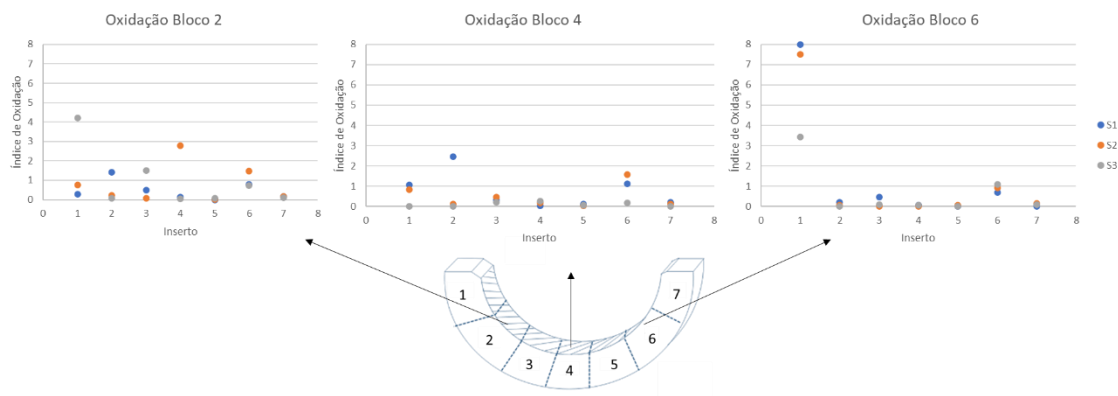


Figura 2. Dados de oxidação para lâminas da superfície (S1 - Azul), subsuperfície (S2 -laranja) e interior (S3- Cinza) dos blocos 2, 4 e 6 para cada inserto analisado.

Costa et al. (2002) e Kostov et al. (2004) afirmam que o PEUAPM em contato com o oxigênio presente na membrana sinovial produz uma desidrogenação da cadeia e consequentemente a produção de estruturas vinílicas que amarelam o inserto.

Ainda, Regis et al. (2014) correlacionou o aumento da oxidação do inserto devido à tensão gerada no par cabeça e inserto.

3.2. Cristalinidade

A Figura (3) apresenta os dados de cristalinidade para lâminas da superfície, subsuperfície e interior dos blocos 2, 4 e 6 para cada inserto analisado coletados através de análises de DSC. Na maioria dos casos a superfície apontou ter uma cristalinidade superior ao centro. Assim como para oxidação, a cristalinidade não se mostrou uniforme apresentando variações entre as regiões do inserto, isso demonstra também um fenômeno local.

De acordo com Choudhury et al. (2018) as estruturas cristalinas estão diretamente relacionadas com oxidação. Em um estudo realizado por Wannomae et al. (2006) relacionou-se a oxidação e a cristalinidade do polímero, revelando que polímeros com maiores níveis de oxidação apresentaram maiores cristalinidades. Isso, de acordo com os autores, ocorre devido à quebra de cadeia que quando analisadas em DSC tem maior mobilidade e apresentam maiores picos de fusão e consequentemente maior cristalinidade.

Takahashi et al. (2015) por outro lado analisou por espectroscopia Raman, confirmou que a aplicação de uma carga compressiva plástica resulta na recristalização e reorganização molecular da superfície ou da subsuperfície do polímero, ou seja, em um inserto acetabular sob esforço contínuo da cabeça femoral, suas estruturas tendem a rotacionar e se alinhar fora do eixo onde a carga foi aplicada, contudo paralelo a superfície do inserto. Segundo o estudo a aplicação de cargas aumenta a anisotropia, que nesse caso é a presença de estruturas amorfas e cristalinas, ou seja, existe um aumento do grau de cristalinidade do polímero.

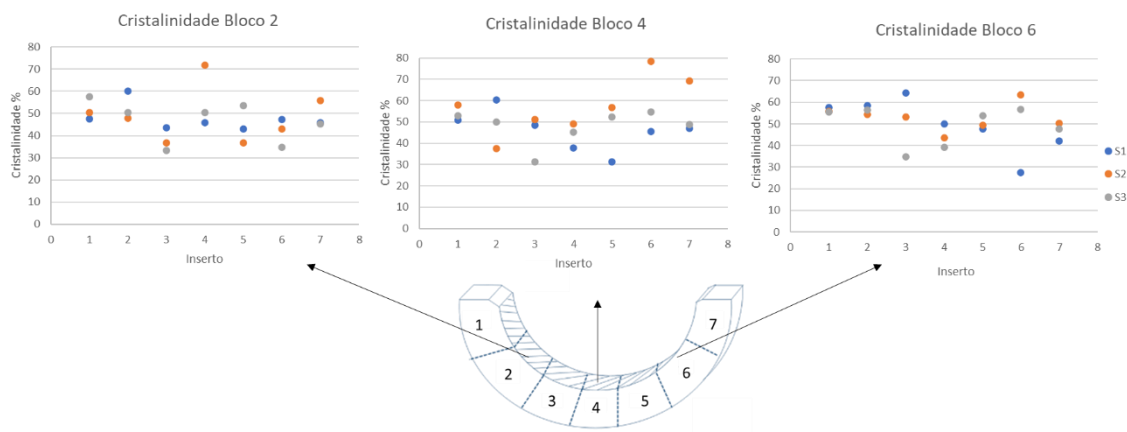


Figura 3. Dados de oxidação para lâminas da superfície (S1 - Azul), subsuperfície (S2 -laranja) e interior (S3- Cinza) dos blocos 2, 4 e 6 para cada inserto analisado.

3.3. Grau de inchamento

A Figura (4) apresenta o grau de inchamento calculado para cada inserto. Os insertos 2 e 5 foram o que apresentaram estruturas mais reticuladas enquanto os insertos 1, 3 e 4 apresentaram estrutura menos reticuladas.

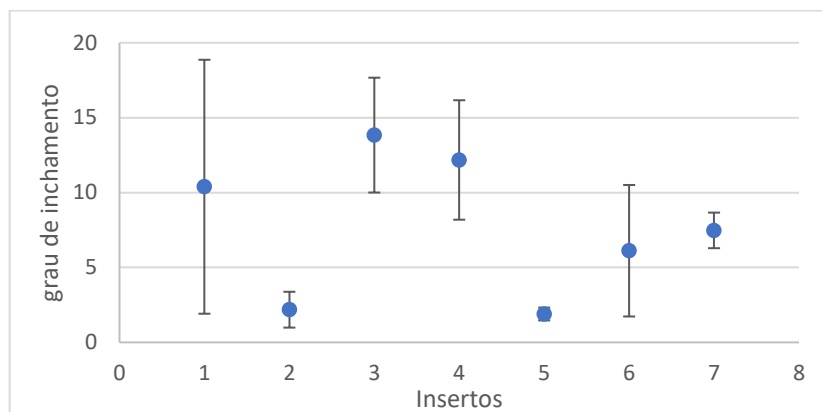


Figura 3. Grau de reticulação dos insertos acetabulares.

De acordo com Ries (2011) há diversas forma de realizar a reticulação em um inserto acetabular. De acordo com Morrison, Jani, e Parikh, (n.d.) as resinas não irradiadas o grau de inchamento é próximo de 15, enquanto para resinas irradiadas o grau de inchamento é de 5. Assim sendo, as resinas dos insertos 2 e 5 passaram por reticulação, enquanto as amostras 6 e 7 podem ter passado pelo processo. Em contrapartida, as amostras 1, 3 e 4 não passaram pela reticulação.

4. CONCLUSÃO

A partir da observação dos resultados experimentais e pelo apontado pela literatura, as regiões superficiais e subsuperficiais são as mais suscetíveis a mudanças em cristalinidade e oxidação após uso do inserto acetabular.

Os insertos 1, 4 e 6 apresentam o mesmo tempo de implantação de 10 anos, e segundo dados da literatura não passaram por técnicas de reticulação, enquanto os insertos 2 e 5 teriam passado, segundo os testes de inchamento. Apenas o inserto 1, na lâmina retirada da região central do acetábulo, apresentou taxas de oxidação acima do esperado. O inserto 2, que pelo teste de inchamento aparenta ser reticulado, teve o maior tempo de implantação com 22 anos, com resultados de oxidação e cristalinidade similares ao demais, inclusive ao inserto 5, também reticulado, com tempo de implantação de 6 meses.

A partir disso pode-se determinar que estudos de *retrieval analysis* como a presente pesquisa, em dispositivos ortopédicos contribuir para estabelecer a deterioramento das suas propriedades com o tempo, informação que pode permitir o aprimoramento destes produtos.

5. REFERÊNCIAS

- Bracco, P., V. Brunella, M.P. Luda, M. Zanetti, and L. Costa. 2005. "Radiation-Induced Crosslinking of UHMWPE in the Presence of Co-Agents: Chemical and Mechanical Characterisation." *Polymer* 46 (24): 10648–57. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2005.08.095>.
- Bracco, Pierangiola, Anuj Bellare, Alessandro Bistolfi, and Saverio Affatato. 2017. "Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review." <https://doi.org/10.3390/ma10070791>.
- Canevarolo Jr., Sebastião Vicente. 2006. "Ciência Dos Polímeros - Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros." *Ciência Dos Polímeros: Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, 139–68.
- Choudhury, Dipankar, Matúš Ranusa, Robert A. Fleming, Martin Vrbka, Ivan KrupkaA, Matthew G. Teeter, Josh Goss, and Min Zou. 2018. "Mechanical Wear and Oxidative Degradation Analysis of Retrieved Ultra High Molecular Weight Polyethylene Acetabular Cups." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 79 (March): 314–23. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.01.003>.
- Clohisy, John C., George Calvert, Frank Tull, Douglas McDonald, and William J. Maloney. 2004. "Reasons for

- Revision Hip Surgery: A Retrospective Review.” In *Clinical Orthopaedics and Related Research*. <https://doi.org/10.1097/01.blo.0000150126.73024.42>.
- Costa, L., K. Jacobson, P. Bracco, and E.M. Brach del Prever. 2002. “Oxidation of Orthopaedic UHMWPE.” *Biomaterials* 23 (7): 1613–24. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00288-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00288-5).
- Kostov, K. G., M. Ueda, I. H. Tan, N. F. Leite, A. F. Beloto, and G. F. Gomes. 2004. “Structural Effect of Nitrogen Plasma-Based Ion Implantation on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene.” *Surface and Coatings Technology* 186 (1-2 SPEC. ISS.): 287–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.03.033>.
- Kurtz, Steven M. 2004. *The UHMWPE Handbook : Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*. Edited by Academic Press. Academic Press.
- Morrison, Mark L, Shilesh Jani, and Amit Parikh. n.d. “Design of an Advanced Bearing System for Total Knee Arthroplasty,” 475–92. <https://doi.org/10.3390/lubricants3020475>.
- Regis, M, • P Bracco, • L Giorgini, • S Fusi, • P Dalla Pria, • L Costa, and • C Schmid. 2014. “Correlation between in Vivo Stresses and Oxidation of UHMWPE in Total Hip Arthroplasty.” *Material Science* 25: 2185–92. <https://doi.org/10.1007/s10856-014-5254-9>.
- Ries, Michael D. 2011. “Highly Crosslinked Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene in Total Hip Arthroplasty : No Further Concerns-Opposes.” *YSART* 22 (2): 82–84. <https://doi.org/10.1053/j.sart.2011.03.008>.
- Takahashi, Yasuhito, Takaaki Shishido, Kengo Yamamoto, Toshinori Masaoka, Kosuke Kubo, Toshiyuki Tateiwa, and Giuseppe Pezzotti. 2015. “Mechanisms of Plastic Deformation in Highly Cross-Linked UHMWPE for Total Hip Components-The Molecular Physics Viewpoint.” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.11.002>.
- Taylor, Publisher. 2009. “Impact of Dose-Rate on Rheology , Structure and Wear of Irradiated UHMWPE Access Details : Access Details : [Subscription Number 911061576],” no. May. <https://doi.org/10.1080/00222340902837824>.
- Wannomae, Keith K., Shayan Bhattacharyya, Andrew Freiberg, Daniel Estok, William H. Harris, and Orhun Muratoglu. 2006. “In Vivo Oxidation of Retrieved Cross-Linked Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Acetabular Components with Residual Free Radicals.” *The Journal of Arthroplasty* 21 (7): 1005–11. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2005.07.019>.

6. AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com a infraestrutura do Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBm) vinculado à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por meio do Centro Nacional de Explantes (CNAEx). As amostras foram recolhidas e disponibilizadas pelo Hospital Governador Celso Ramos (HGCR).

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.