

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Vanessa Petrilli  
Bavaresco E APROVADA PELA  
COMISSÃO JULGADORA EM 26/07/2004  
Cecília A. Carvalho Zavaglia  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Estudo Tribológico de Hidrogéis Poliméricos  
para serem Utilizados como Cartilagem  
Articular Artificial**

Autora: Vanessa Petrilli Bavaresco  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup> Cecília A. Carvalho Zavaglia  
Co-orientador: Prof.Dr. Marcelo de Carvalho Reis

07/04

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

# **Estudo Tribológico de Hidrogéis Poliméricos para serem Utilizados como Cartilagem Articular Artificial**

Autora: Vanessa Petrilli Bavaresco  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Cecília A. de Carvalho Zavaglia  
Co-orientador: Prof. Dr Marcelo de Carvalho Reis

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Processos e Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004  
S.P. - Brasil

UNIDADE	Bc
Nº CHAMADA	TIUNICAMP
	B328e
V	EX
TOMBO BC/	69223
PROC.	16-86-96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	1100
DATA	10/3/05
Nº CPD	

Bib. id. 342810

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B328e

Bavaresco, Vanessa Petrilli

Estudo tribológico de hidrogéis poliméricos para serem utilizados como cartilagem articular artificial / Vanessa Petrilli Bavaresco.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadores: Cecília A. de Carvalho Zavaglia ,  
Marcelo de Carvalho Reis.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Colóides. 2. Mistura (Química). 3. Fricção. 4.  
Tribologia. I. Zavaglia, Cecília A. de Carvalho. II. Reis,  
Marcelo de Carvalho. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV.  
Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo Tribológico de Hidrogéis Poliméricos  
para serem Utilizados como Cartilagem  
Articular Artificial**

Autor: **Vanessa Petrilli Bavaresco**

Orientadora: **Profª Drª Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

Co-orientador: **Prof. Dr. Marcelo de Carvalho Reis**



**Profª. Drª. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas - FEM / DEMa**



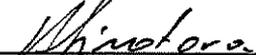
**Prof. Dr. Engênio José Zoqui**

**Universidade Estadual de Campinas - FEM / DEF**



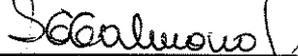
**Prof. Dr. José M. Ramos Gomes**

**Universidade do Minho / Portugal**



**Prof. Dr. Amilton Sinatora**

**Universidade de São Paulo / EPUSP**



**Profª. Drª. Sônia Maria Malmonge**

**Universidade Metodista de Piracicaba**

Campinas, 26 de julho de 2004

**Dedico,**

Magda (In memoriam) e Hélio *sempre...*

Alexandra, Pedro Paulo,

Mário, Gabriela

aos anjos Elisa e Murilo

e a querida Tia Ana

## **Agradecimentos**

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, pela orientação, amizade, apoio e confiança,

Ao Prof Dr Marcelo de Carvalho Reis pelo apoio, amizade, confiança, paciência, persistência e orientação em todas as etapas deste trabalho,

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luci Diva Brocardo Machado por ter me aberto os caminhos no IPEN/CNEN para desenvolvimento de parte deste trabalho mas acima de tudo pela sua amizade e confiança,

Ao Prof Dr José Ramos Gomes da Universidade do Minho – Portugal por ter me recebido para o desenvolvimento de parte deste trabalho e ter acreditado nele,

À Eng<sup>a</sup> Elizabeth S.R. Somessari e Eng. Carlos Gaia da Silveira pelas irradiações no acelerador de elétrons (IPEN/CNEN) e ao Sr Nelson Sales do Instituto de Física da UNICAMP pela ajuda.

Aos professores, funcionários e alunos da Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Materiais / UNICAMP, entre eles, em especial à Adriana, Alberto, Betina, Claudinete, Emília, Francisco, José Luis e Viviane,

À FAPESP pelo apoio financeiro,

*...muito obrigado, Vanessa.*

*Aprendi com a primavera a me deixar  
cortar para voltar sempre inteira*

*Cecília Meireles*

## **Resumo**

BAVARESCO, Vanessa Petrilli, *Estudo Tribológico de Hidrogéis Poliméricos para serem utilizados como Cartilagem Articular Artificial*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 143p. Tese (Doutorado)

O desenvolvimento de próteses articulares com superfície complacente, capaz de favorecer ou permitir a lubrificação entre os componentes das juntas artificiais, como acontece nas juntas naturais, vem despertando grande interesse visto que diminui o coeficiente de atrito entre as superfícies, favorecendo o deslizamento entre as mesmas e minimizando o desgaste. A proposta deste trabalho foi estudar e melhorar as propriedades mecânicas de hidrogéis poliméricos de poli (metacrilato de 2-hidroxietila) (pHEMA) e poli (álcool vinílico) (PVA) reconhecidamente utilizados no estudo de reparadores da cartilagem articular natural. Para tanto foram obtidos copolímeros de pHEMA e n-vinil pirrolidona (NVP) (polímero hidrofílico de reforço) variando-se a concentração de agente de reticulação e blendas de poliHEMA com o copolímero poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (75:25) enquanto que, os hidrogéis a base de poli (álcool vinílico) foram reticulados com radiação ionizante de feixe de elétrons. O estudo envolveu a caracterização térmica, mecânica e morfológica desses materiais bem como sua caracterização quanto ao desgaste em um equipamento do tipo PIN-ON-DISK com uma contra-superfície de metal em condições próximas à fisiológica com movimento relativo rotativo e, ainda, com movimento recíproco ou alternado.

*Palavras-chave:* Hidrogéis, Fricção, Tribologia, Desgaste.

## Abstract

BAVARESCO, Vanessa Petrilli, *Tribological Study of Polymeric Hydrogels for use as artificial articular cartilage*, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2004. 143p. Thesis (Doctorate)

There is an increasing interest in the development of soft layered articular prostheses, which favour sliding between components, as natural joints do, thus reducing contact stresses and wear. The purpose of this work was to characterize and improve the mechanical properties of poly (2-hydroxyethyl metacrylate) (pHEMA) and polyvinyl alcohol (PVA) hydrogels. These hydrogels are extensively studied for articular cartilage repair. Samples of pHEMA and n-vinyl pyrrolidone (NVP) copolymers with different amounts of trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMMA) crosslinking agent, and samples of pHEMA/poly (methyl metacrylate-co-acrylic acid) blends were prepared by thermal polymerization. Additionally, PVA based hydrogels were prepared by means of electron beam ionizing radiation. Hydrogel samples were characterized by indentation creep test, equilibrium water content (EWC) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The tribological characterization of hydrogels was performed under nearly loading physiological conditions at room temperature on a pin-on-disc equipment, Plint TE67, using a stainless steel 316L disc counter surface.

*Key Words:* Hydrogel, Friction, Tribology, Wear.

# Índice

Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
Abreviações	xiv
1 Introdução	1
1.1. Objetivo	3
2 Revisão da Literatura	4
2.1. As articulações humanas e a cartilagem articular natural	4
2.1.1. Propriedades Mecânicas da Cartilagem Articular Natural	7
2.2. Próteses articulares de quadril – O desgaste do PEUAPM	10
2.3. Hidrogéis Reparadores da Cartilagem Articular Natural	14
2.4. Propriedades dos Hidrogéis Poliméricos	16
2.4.1. Efeito da composição dos comonômeros	16
2.4.2. Efeito da densidade de reticulação	17
2.4.3. Efeito do grau de inchamento ou Capacidade de Absorção de Água	18
2.4.4. Efeito das condições de síntese	19
2.4.4.1. Obtenção de hidrogéis via radiação	19
2.5. Hidrogel de poli (álcool vinílico) – PVAI	22
2.5.1. Obtenção de Hidrogéis a partir de soluções aquosas de PVAI – processo via radiação ionizante	25
2.6. Hidrogel de poli (2-hidroxietil metacrilato) – pHEMA	29
2.7. Hidrogéis baseados em n-vinil-2pirrolidona – (NVP)	31

2.8. Tribologia	32
2.8.1. Atrito	33
2.8.2. Mecanismo de atrito em Polímeros	37
2.8.3. Desgaste	39
2.8.3.1. Propriedades de superfície	40
2.8.3.2. Propriedades volumétricas	41
2.8.4. Os Processos de Desgaste	42
2.8.4.1. Desgaste Adesivo	42
2.8.4.2. Desgaste Abrasivo	42
2.8.4.3. Desgaste por Fadiga	43
2.8.4.4. Desgaste por Corrosão, Oxidação ou Triboquímico e Desgaste Erosivo	43
2.8.5. Lubrificação – O Efeito dos Lubrificantes	45
2.8.5.1. Mecanismos de lubrificação	46
2.9. As características do agregado polimérico e seu comportamento quanto ao atrito e desgaste	49
2.10. Atrito gerado em géis poliméricos – Hidrogéis	52
3 Materiais e Métodos	54
3.1. Materiais	56
3.1.1. Material utilizado como substrato:	56
3.1.2. Hidrogéis:	56
3.2. Obtenção dos hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVAI)	56
3.2.1. Preparo da solução de PVAI	56
3.2.2. Obtenção de PVAI via radiação ionizante	57
3.2.3. Acetalização das amostras de PVAI	57
3.2.4. Irradiação das amostras de PVAI	57
3.3. Copolímero de 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) e N-vinil pirrolidona (NVP) - (pHEMA-co-NVP)	57
3.4. Blendas sIPN 2-hidroxietil metacrilato(HEMA) poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (75:25) - (pHEMA/poli(MMA-co-AA))	58

3.5. Caracterização dos hidrogéis	58
3.5.1. Capacidade de Absorção de Água – EWC	59
3.5.2. Ensaios de Fluência a Indentação - Comportamento Mecânico	59
3.5.3. Análise de fração gel, fração sol	60
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	60
3.6. Recobrimento dos Substratos Porosos de PEUAPM	61
3.6.1. Recobrimento dos substratos com os hidrogéis a base de pHEMA	61
3.6.2. Metodologia para obtenção dos substratos recobertos com PVAI	62
3.7. Ensaio Tribológico	63
3.7.1. Condições de ensaio	63
3.7.1.1. Movimento relativo de deslizamento rotativo convencional	63
3.7.1.2. Movimento relativo de deslizamento alternado (recíproco)	64
3.7.2. Metodologia para preparo dos corpos de prova	64
3.7.3. Preparo dos Discos da Contra-superfície	67
3.8. Caracterização	67
3.8.1. Taxa de desgaste e coeficiente de atrito	67
3.8.2. Mecanismo de desgaste	68
3.8.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	68
4 Resultados e Discussões	69
4.1. Caracterização físico-química de hidrogéis a base de PVAI	69
4.1.1. Obtenção das soluções de PVAI	69
4.2. Obtenção e caracterização dos hidrogéis de PVAI reticulados via radiação ionizante	70
4.2.1. Obtenção	70
4.2.2. Caracterização	72
4.2.2.1. Comportamento Mecânico: Ensaios de Fluência a Indentação e Capacidade de Absorção de Água	72
4.2.2.2. Análise de fração gel / fração sol	74

4.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	76
4.2.3. Caracterização físico-química de hidrogéis de pHEMA-co-NVP	78
4.2.3.1. Ensaio de fluência a indentação e Capacidade de Absorção de Água	78
4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	80
4.2.4. Caracterização físico-química de hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25)	81
4.2.4.1. Ensaio de fluência a indentação e Capacidade de Absorção de Água	81
4.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	81
4.3. Obtenção dos dispositivos de PEUAPM recobertos com hidrogel polimérico	82
4.3.1. Escolha dos hidrogéis utilizados no recobrimento dos substratos de PEUAPM	82
4.4. Comportamento mecânico de uma amostra de cartilagem hialina de cão e dos hidrogéis escolhidos par ao ensaio de desgaste	83
4.5. Estudo referente ao atrito e desgaste do par tribológico hidrogel polimérico contra aço inox 316L	86
4.5.1. Ensaio tribológicos para hidrogéis obtidos a base de PVAI	87
4.5.2. Ensaio tribológicos do tipo pin-on-disk com movimento do tipo rotativo	90
4.5.2.1. Discussão dos resultados dos ensaios para verificação da taxa de desgaste em função da condição PV	97
4.5.2.2. Análise dos mecanismos de desgaste por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	100
4.5.3. Ensaio tribológico do tipo pino-placa com movimento recíproco para os hidrogéis a base de pHEMA	120
4.5.3.1. Análise dos mecanismos de desgaste por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	121
5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	124
Referências Bibliográficas	127
Anexo I	140

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema de uma prótese de quadril.	11
Figura 2.2. Estrutura molecular da NVP.	31
Figura 2.3. Esquema a área real de contato entre duas superfícies (RABINOWICZ, 1965).	35
Figura 2.4. Esquema do mecanismo básico de desgaste de materiais poliméricos (BRISCOE, 1981).	39
Figura 2.5 – Esquema do mecanismo de desgaste do tipo abrasivo por dois (a) e três (b) corpos.	43
Figura 2.6 - Processos de desgaste primários.	45
	55
Figura 3.1. Etapas realizadas para desenvolvimento deste trabalho.	
Figura 3.2. Esquema do dispositivo utilizado no ensaio de indentação.	60
Figura 3.3. Molde de Teflon® vista superior (a), desenho com vista lateral (b).	62
Figura 3.4 -Substrato poroso de PEUAPM fraturado após início do ensaio de desgaste recoberto com hidrogel de poliHEMA.	65
Figura 3.5. Cilindro utilizado para proteção do pino de PEUAPM (a), suporte o qual é encaixado junto com o pino no tribômetro (b).	66
Figura 4.1. Figura 4.1. Amostra PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy. Observa-se a grande concentração de bolhas na superfície da amostra – Foto (a) tamanho natural (1x), (b) aumento de 5x.	70
Figura 4.2. Amostra PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy. Observa-se o aspecto denso e uniforme da amostra – Foto (a) tamanho natural (1x), (b)	71

aumento de 5x.

Figura 4.3 – Módulo de fluência a indentação (E (MPa)) *versus* EWC (%) em função da dose de radiação para hidrogéis obtidos com 15 % (p/p) (a) e 20 % (p/p) (b) de PVAI em solução. 73

Figura 4.4 - Comportamento da fração gel (FG) em função da dose de radiação para as amostras obtidas com 15 e 20% (p/p) de polímero em solução. 75

Figura 4.5 - Microscopia da fratura do hidrogel de PVAI 15% (p/p) não reticulada. 77

Figura 4.6 - Microscopias da fratura do hidrogel de PVAI 15% (p/p) reticulado com doses de: 5 (a), 15 (b), 25 (c) e 75kGy (d). 77

Figura 4.7 - Módulo de fluência a indentação (E (MPa)) e EWC (%) em função da concentração de agente de reticulação – p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) - 0, 5 e 10% (p/p) de TMPTMMA. 78

Figura 4.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra de p(HEMA-co-NVP) com 0% (p/p) (a), 5% (p/p) (b) e 10% (p/p) (c) de agente de reticulação – aumento de 100X. 80

Figura 4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) com 10% (p/p) de agente de reticulação. 81

Figura 4.10 – Deformação (mm) *versus* tempo (s) – Hidrogéis selecionados para o ensaio tribológico e cartilagem hialina de cão. 84

Figura 4.11 - Comportamento do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) *vs* distância de deslizamento (m) de hidrogel à base de PVAI  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$  e  $p = 0,25\text{MPa}$ . 89

Figura 4.12 - Micrografia da superfície de desgaste de uma amostra de hidrogel de PVAI reticulados via radiação ionizante de feixe de elétrons ( $v=0,16\text{ms}^{-1}$ ;  $p=0,25\text{MPa}$ ). 90

Figura 4.13 - Coeficiente de atrito *vs.* pressão de contato (MPa) (a) e taxa de desgaste *vs.* pressão de contato (MPa) (b) para hidrogéis à base de pHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de  $v=0,16\text{ms}^{-1}$  93

Figura 4.14 - Coeficiente de atrito *vs.* pressão de contato (MPa) (a) e taxa de

desgaste vs. pressão de contato (MPa) para hidrogéis à base de pHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$	95
Figura 4.15 - Coeficiente de atrito vs. pressão de contato (MPa) (a) e taxa de desgaste vs. pressão de contato (MPa) para hidrogéis à base de pHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$	96
Figura 4.16 - Taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ) em função da condição PV ( $\text{Kgf/cm}^2\text{m/min}$ ) para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-co-AA) e curva de tendência polinomial.	98
Figura 4.17 - Taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ) em função da condição PV ( $\text{Kgf/cm}^2\text{m/min}$ ) para os hidrogéis p(HEMA-co-NVP) e curvas de tendência polinomial.- (a) 0% AR, (b) 5% AR e (c) 10% (p/p) de AR.	99
Figura 4.18 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	101
Figura 4.19 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	102
Figura 4.20 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	102
Figura 4.21 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	103
Figura 4.22 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	104
Figura 4.23 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	104
Figura 4.24 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	105
Figura 4.25 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	106
Figura 4.26 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	106

Figura 4.27 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	107
Figura 4.28 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	107
Figura 4.29 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	108
Figura 4.30 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	108
Figura 4.31 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	109
Figura 4.32 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	109
Figura 4.33 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	110
Figura 4.34 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	110
Figura 4.35 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	111
Figura 4.36 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	112
Figura 4.37 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ). A seta maior indica o sentido do deslizamento.	112
Figura 4.38 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	113
Figura 4.39 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ). A direção e sentido do deslizamento é da esquerda para a direita.	113
Figura 4.40 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP)	

(10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	114
Figura 4.41 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	114
Figura 4.42 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	115
Figura 4.43 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	115
Figura 4.44 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	116
Figura 4.45 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	116
Figura 4.46 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	117
Figura 4.47 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	117
Figura 4.48 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	118
Figura 4.49 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	118
Figura 4.50 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=2,4 \text{ MPa}$ ).	119
Figura 4.51 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=4,0 \text{ MPa}$ ).	119
Figura 4.52 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ e $p=5,5 \text{ MPa}$ ).	120
Figura 4.53 - Gráficos dos valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) <i>versus</i> composição dos hidrogéis (a) e taxa de desgaste (b).	121
Figura 4.54 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de	

p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ; $p=4,0\text{MPa}$ ).	122
Figura 4.55 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ; $p=4,0\text{MPa}$ ).	122
Figura 4.56 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ; $p=4,0\text{MPa}$ ).	123
Figura 4.57 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de pHEMA-p(MMA-co-AA) (10% p/p) sintetizados com 10% (p/p) de AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ; $p=4,0\text{MPa}$ ).	123

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) estático para contatos não lubrificados.	37
Tabela 2.2 – Coeficientes de atrito estático e dinâmico de alguns sistemas (RABINOWICZ, 1965).	46
Tabela 2.3. Coeficiente de atrito dinâmico de diversos polímeros <i>versus</i> aço (YAMAGUCHI, 1990).	51
Tabela 3.1 - Condições de ensaio (REIS, 1997)	63
Tabela 4.1 – Módulo de fluência a indentação (dureza) e EWC (%) das amostras reticuladas via radiação ionizante: a) PVAI 15% (p/p); b) PVAI 20% (p/p).	73
Tabela 4.2 - Valores médios da fração gel (FG) em função da dose de radiação para as amostras obtidas com 15% (p/p) (a) e 20% (p/p) (b) de polímero em solução.	75
Tabela 4.3 – Dados do módulo de fluência a indentação e EWC (%) para as amostras de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) - 0, 5 e 10% (p/p) TMPTMMA.	79
Tabela 4.4 – Dados do módulo de fluência a indentação e EWC (%) para as amostras selecionadas para o ensaio tribológico e para uma amostra de cartilagem hialina de cães.	84

## Nomenclatura

$E$  – Módulo de fluência a indentação [ $\text{kgf}/\text{m}^2$ ]

$e$  – Espessura da amostra [cm]

$F_g$  - fração gel

$F_s$  - fração solúvel

$F_a$  - força de atrito

$F_c$  - força de reação

$h$  – Altura de indentação [cm]

$m_{i \text{ no gel}}$  – Massa de água absorvida pelo hidrogel

$m_{gel}$  – Massa da amostra de hidrogel inchada

$p$  – Carga [kgf]

$P_1$  - massa inicial da amostra seca

$P_2$  - massa de gel seco

$P_i$  - peso inicial do corpo de prova

$P_{\text{corrigido}}$  – peso corrigido

$P_{\text{eso final}} (P_f)$  – peso final

$P$  - tensão da interface

$P_{\text{inicial corpo de prova de controle}}$  – peso inicial do corpo de prova de controle

$P_{\text{final corpo de prova de controle}}$  - peso final do corpo de prova de controle

$r$  – Raio do indentador [cm]

$t$  – taxa de desgaste

$x$  - distância percorrida em metros

$\Delta_{\text{corpo de prova de controle}}$  – variação massa do peso de prova de controle

$W$  - carga normal aplicada

$W_{ab}$  - energia necessária para separar uma superfície de  $1 \text{ cm}^2$

$\mu$  - coeficiente de atrito

$\sigma$  - Tensão

$\gamma_a$  e  $\gamma_b$  - energia superficial

$\gamma_{ab}$  - energia da junção

$\mu_s$  - coeficiente de atrito estático

$\mu_D$  - coeficiente de atrito dinâmico

$\eta$  - viscosidade do lubrificante

## Abreviações

PM – peso molecular

HEMA – Metacrilato de 2-hidroxietila

MTS – Equipamento de ensaio universal

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PEUAPM/pHEMA – Substrato de PEUAPM recobertos com pHEMA reticulado

pHEMA – poli(2-hidroxi etil metacrilato)

PVAI – poli (álcool vinílico)

PVAc - poli (acetato de vinila)

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

sIPN – Rede polimérica semi-interpenetrante

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm - temperatura de fusão

TMPTMMA – Trimetacrilato trimetilolpropano

p(HEMA-co-NVP) – copolímero de poli(2-hidroxi etil metacrilato) e n-vinil pirrolidona

pHEMA/poli(MMAco-AA) – blenda de poli(2-hidroxi etil metacrilato) e poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (75:25

NVP - n-vinil-2-pirrolidona

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA - metacrilato de metila

AA -ácido acrílico

EWC - Capacidade de Absorção de Água (Equilibrium Water Content)

Cr-Co-Mb – liga metálica cromo-cobalto-molibdênio

Ti-6Al-4V – liga metálica titânio-6-alumínio-4-vanádio

sIPN - blendas de rede semi-interpenetrante

PVP - poli (n-vinil-2-pirrolidona)

## Capítulo 1

### Introdução

Uma articulação artificial consiste em um conjunto no qual, normalmente, a parte óssea é substituída por um elemento metálico de elevada resistência à corrosão e, a cartilagem articular, por um elemento polimérico (CORNWALL, 1997). Dentre os diferentes polímeros utilizados nos projetos de próteses artificiais o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é o de maior aplicação. Trata-se de um polímero reconhecidamente biocompatível e amplamente utilizado na confecção de componentes articulares de juntas artificiais, porém, nas condições de utilização das próteses, ainda é suscetível a desgaste. Os problemas gerados pela falência de próteses de juntas articulares, causados principalmente por este desgaste são comuns e traumatizantes para um grande número de pessoas (LEWIS, 1997).

A bioengenharia busca inovações que diminuam a probabilidade de soltura e reduzam o desgaste das próteses. Novos conceitos de engenharia e materiais alternativos estão sendo pesquisados continuamente, a fim de se obterem próteses resistentes ao desgaste por um longo período de tempo (SMEATHERS, 1990). Dentre estes novos conceitos, o desenvolvimento de próteses articulares com superfície complacente vem despertando grande interesse. O material utilizado como superfície complacente deverá ser capaz de favorecer ou permitir a lubrificação entre os componentes das juntas artificiais, diminuindo o coeficiente de atrito entre as superfícies, favorecendo o deslizamento entre as mesmas e minimizando o desgaste.

As vantagens encontradas nos novos projetos das próteses e seu sucesso estão relacionadas com o desenvolvimento da pesquisa de novos materiais, bem como da seleção daqueles que apresentam características similares às propriedades mecânicas do material natural que será substituído (SKINNER, 1987; SMEATHERS, 1990).

O estudo da lubrificação, atrito e desgaste das juntas naturais e artificiais tem permitido aumentar o conhecimento de como as juntas naturais funcionam e porque falham. Pesquisadores como Blamey (1991) verificaram que as juntas artificiais têm necessidade, assim como as naturais, de terem um filme fluído servindo como lubrificante entre as superfícies. Uma associação entre fatores bioquímicos e biomecânicos contribui para o colapso interfacial implante/tecido, sendo dependente do tipo de tecido que está sendo substituído. Quando o material sofre desgaste, desloca-se, alterando a distribuição da tensão local, acelerando a perda da prótese. Além disso, várias reações adversas entre o material e o meio fisiológico podem ocorrer, sendo agravadas se houver partículas de desgaste "soltas" no organismo. Ainda com relação à presença de partículas soltas entre as superfícies que formam a junta, sabe-se que estas podem acelerar o processo de desgaste à medida que podem promover um processo de abrasão por 3 corpos (RABINOWICZ, 1965; YAMAGUCHI, 1990). Este conhecimento tem proporcionado informações para o desenvolvimento de novos materiais a serem utilizados como superfície articular, os quais tentam mimetizar o comportamento da cartilagem articular natural.

Os hidrogéis poliméricos reticulados são materiais promissores para serem utilizados como superfície complacente em próteses articulares artificiais. A definição mais usada para os hidrogéis poliméricos é que são polímeros de "cadeia reticulada", capazes de absorver água sem se dissolverem, podendo ter origem natural ou artificial (BLOOR, 1994). Esta rede tridimensional é que confere ao material a propriedade de absorver água sem se dissolver (insolubilidade) e estabilidade, quando em presença de água (NETTI, 1993) e, sua característica hidrofílica se deve à presença de grupos que apresentam afinidades em ligar-se a moléculas de água (WILEY, 1989). Quando secos, os hidrogéis poliméricos tornam-se quebradiços, com aspecto de vidro e, quando inchados em água, tornam-se um gel elástico, preservando a sua forma original.

Algumas das propriedades dos hidrogéis poliméricos que os tornam promissores para serem utilizados como superfície complacente é sua biocompatibilidade, baixo coeficiente de atrito, além de não impedirem o fluxo de fluidos corpóreos contendo nutrientes e/ou metabólitos para as células. Todavia, para esta aplicação em que se faz importante que o hidrogel apresente uma elevada concentração de água para que haja o transporte de nutrientes, melhores propriedades interfaciais além de resistir aos altos níveis de tensão a que são submetidas tanto as juntas natural quanto as artificiais, a resistência mecânica desses materiais torna-se inadequada, limitando a sua aplicação. Os hidrogéis, quando inchados, apresentam baixa resistência mecânica, pois a água exerce um efeito plastificante. Uma das alternativas para minimizar este problema é a obtenção de blendas de rede polimérica semi-interpenetrante (sIPN), a copolimerização com monômeros hidrofóbicos, a obtenção de compósitos com matriz de hidrogel e adição de fibras como reforço ou mesmo a reticulação via radiação (HASSAN, 2000; KRUMOVA, 2000; CORKHILL, 1990; SMEATHERS, 1990; AMBROSIO, 1998; PEPPAS, 1987).

Estudos reafirmam a necessidade de pesquisas extensivas sobre procedimentos cirúrgicos e materiais alternativos que apresentem características mecânicas e físicas semelhantes as da região que estará sendo substituída ou reparada, nesse caso, que sejam capazes de atuar como juntas artificiais (MOW, 1992). As características físico-química e biológica de hidrogéis poliméricos são extensivamente estudadas porém pouco se sabe sobre seu comportamento quanto ao atrito e desgaste principalmente na área de biomateriais.

### **1.1. Objetivo**

O objetivo deste trabalho é realizar o estudo tribológico de hidrogéis poliméricos a base de PVAI e PHEMA para serem utilizados como superfície complacente em juntas artificiais. Para tanto, o estudo envolve modificar as propriedades físicas da rede polimérica destes hidrogéis através da síntese de copolímeros, blendas e reticulação via radiação ionizante de feixe de elétrons. Os hidrogéis foram caracterizados mecânica e morfologicamente, bem como quanto ao desgaste em um equipamento do tipo PIN-ON-DISK em condições próximas à fisiológica em dois tipos de movimento relativo: rotativo e recíproco

## **Capítulo 2**

### **Revisão da Literatura**

#### **2.1. As articulações humanas e a cartilagem articular natural**

O corpo humano pode ser brevemente definido como uma composição de esqueleto, músculos, gordura e pele. Em média, 200 ossos conectados uns aos outros por meio de articulações formam a base de toda a forma da superfície do corpo humano (KROH, 1990). As configurações anatômicas das articulações humanas determinam a capacidade de movimentos dos segmentos corporais articulados. Dentro da perspectiva dos movimentos realizados, existem três tipos principais de articulações (HALL, 1991):

1. Sinartroses – articulações fibrosas que podem absorver choques atenuando as forças aplicadas. Trata-se de articulações imóveis que permitem pouco ou nenhum movimento dos ossos articulados. Por exemplo, suturas do crânio;
2. Anfiartroses – articulações cartilaginosas (discos ou membranas de fibrocartilagem) que atenuam as forças aplicadas permitindo maior movimentação articular que as presentes nas sinartroses. São articulações levemente móveis ou, ainda, que permitem movimentos limitados. São exemplos as juntas da coluna vertebral.
3. Diartroses – são caracterizadas pela presença da cápsula sinovial que contém o líquido sinovial. A lubrificação fornecida por esse líquido, juntamente com as capas de cartilagem que revestem as extremidades dos ossos, permitem uma ampla capacidade de

movimentação tornando possível à locomoção e as atividades diárias (são articulações livremente móveis).

As diartroses (cotovelo, joelho, quadril, dedos, etc) representam o tipo de articulação mais comum encontrado no estudo do movimento humano. Uma articulação do tipo diartrose pode ser sub-classificada em quatro tipos básicos: deslizante, uniaxial, biaxial e poliaxial. Nesta classificação, parâmetros como a forma das extremidades ósseas, a quantidade de graus de liberdade e a orientação dos eixos de movimento são considerados (HALL, 1991). Do ponto de vista da engenharia, estas juntas articulares funcionam como verdadeiros mancais, uma vez que são submetidas a cargas elevadas.

Assim como nas articulações de um dispositivo mecânico, uma articulação óssea deve ser bem lubrificada para que as suas partes movam-se livremente com o menor desgaste possível entre si. No corpo humano, as superfícies ósseas das articulações sinoviais ou diartrosais são recobertas pela cartilagem articular. De um modo geral, a cartilagem articular é um tipo especial de tecido conjuntivo denso envolto pela membrana sinovial e unidas por ligamentos.

A cartilagem articular apresenta espessura variável de pessoa para pessoa atingindo um valor máximo de 4 a 5 mm no caso da patela e, quando sadia, têm duas funções importantes: primeiro; de distribuir a carga aplicada durante o movimento sob a articulação por uma área maior, fazendo com que a quantidade de estresse sobre qualquer ponto de contato entre os ossos seja reduzida. Segundo, permite a movimentação dos ossos da articulação pois, fornece uma lubrificação protetora o que também reduz o estresse máximo de contato sobre as superfícies permitindo a sustentação de cargas sem sofrer atrito e desgaste (HALL, 1991). Porém, quando lesada, por doenças, lesões ou fraturas a cartilagem articular natural apresenta pouca ou nenhuma capacidade de regeneração podendo evoluir para alterações degenerativas da articulação.

O entendimento da estrutura e das propriedades da cartilagem articular natural é essencial para compreender sua função e seus mecanismos de falha. A membrana sinovial é um tecido fibroso vascularizado formado por três camadas de células especializadas denominadas

células sinoviais. Essas células diferem-se em dois tipos: A e B. As células do tipo A são mais numerosas tendo atividade fagocitária através da produção de enzimas digestivas. As células do tipo B produzem o líquido sinovial que ajuda na lubrificação das juntas e na nutrição da cartilagem articular. Assim, a membrana sinovial tem como função a secreção de fluido sinovial, sua remoção, bem como a remoção de resíduos da região articular. O fluido, por sua vez, fornece os nutrientes para a cartilagem e, principalmente, forma um filme lubrificante entre as superfícies articulares (GHANDIALLY, 1983).

O tecido cartilaginoso, ou cartilagem apresenta rigidez intermediária entre a do tecido ósseo e a do tecido conjuntivo denso, não se dobra e é encontrado em poucos locais no corpo humano. Trata-se de um tecido sem vascularização, circulação linfática ou inervação sendo formado por uma matriz extracelular de fibras de colágeno, proteoglicanos e outras glicoproteínas, na qual se alojam as células cartilaginosas, os condrócitos. Sua matriz apresenta, ainda, uma grande quantidade de água a qual é responsável pelas suas propriedades mecânicas únicas (NEWMAN, 1998).

O componente orgânico presente em maior quantidade são as fibras de colágeno (15-22% em peso molhado) enquanto que os proteoglicanos constituem de 4 a 7% em peso molhado e, a água, em torno de 60 a 85%. O colágeno do tipo II é o que se apresenta em maior quantidade, além disso, encontram-se pequenas quantidades de proteínas de ligação e colágenos do tipo V, VI, IX e XI. A rede de colágeno é que proporciona dureza e resistência mecânica ao tecido, pois suas moléculas apresentam um elevado grau de organização e reticulação (TEMENOFF, 1999; NEWMAN, 1998).

As macromoléculas de proteoglicanos são hidrofílicas e contribuem significativamente para as propriedades físico-químicas e mecânicas da cartilagem articular. São formadas por uma proteína covalentemente ligada às cadeias de sulfato de condroitina e queratina (GRANDIALLY, 1993). Os espaços intermoleculares dentro dos tecidos são preenchidos com soluções de eletrólitos. A densidade de carga negativa fixa depende da concentração de íons dissolvidos no líquido intersticial e da organização da rede de colágeno. Aproximadamente 30% desta quantidade está contida nas regiões interfibrilares das fibras de colágeno, uma pequena

quantidade se encontra intracelularmente e, o restante, nos domínios das moléculas de proteoglicanos.

As propriedades mecânicas da cartilagem articular natural são determinadas não só por esta complexa associação de componentes estruturais como também pela presença de água. A água, a qual é o componente em maior concentração, apresenta uma grande influência no equilíbrio das suas propriedades mecânicas (MOW, 1997).

### **2.1.1. Propriedades Mecânicas da Cartilagem Articular Natural**

Como já apresentado, a cartilagem articular, quando normal, apresenta notável desempenho das suas funções nas juntas sinoviais: “reduz a tensão aplicada ao osso subcondral pelo aumento da área de contato entre as superfícies articulares distribuindo as cargas aplicadas de maneira uniforme promovendo uma superfície com baixo atrito e, conseqüentemente, mínimo desgaste”.

Vários autores (MOW, 1997, 1980; HOLMES, 1985) verificaram através de ensaios de fluência ou relaxação de tensão que o comportamento viscoelástico compressivo do tecido da cartilagem articular natural pode ser atribuído totalmente à resistência oferecida pela matriz sólida ao escoamento do fluido onde, o equilíbrio se dá, quando o escoamento intersticial cessa. No equilíbrio, a carga imposta é totalmente distribuída e suportada pela matriz sólida podendo-se, portanto, determinar seu comportamento quanto à tensão-deformação medindo-se a resposta carga-deformação do tecido no equilíbrio.

Vários ensaios têm sido propostos para caracterizar as propriedades mecânicas do tecido cartilaginoso natural (WOO, 1987; MOW, 1997). Porém, desde a década de 20, o método mais simples tem sido o da indentação *in situ* o qual relaciona um simples experimento de indentação com as teorias clássicas de contato entre corpos (HERTZ, 1981; ELMORE, 1963; HIRSCH, 1944). O método permite, ainda, a utilização de carregamento semelhante àqueles que o tecido é submetido em condições fisiológicas proporcionando o estudo das propriedades compressivas da cartilagem articular (HIRSCH, 1944) ou ainda utilizando-se de testes em solução, pode-se verificar a importância da água no comportamento da cartilagem

(HALL, 1991; GHANDIALLY, 1983). Em 1971, Kempson verificou uma grande vantagem no ensaio de indentação: o ensaio permite o mapeamento do comportamento da cartilagem ao longo da superfície articular e, assim, correlaciona os parâmetros mecânicos e bioquímicos do tecido. Embora a cartilagem seja um meio bifásico o qual apresenta um comportamento viscoelástico sob cargas compressivas devido ao escoamento de fluido contido no interior do tecido para sua superfície, em geral, para sua caracterização mecânica considera-se a cartilagem como um tecido constituído por uma única fase que apresenta um comportamento elástico (KEMPSON, 1971) ou viscoelástico (COLETTI, 1972).

O teste de fluência a indentação tem sido muito utilizado na avaliação biológica de tecidos quando se deseja realizar uma análise comparativa ao invés de se determinar às propriedades intrínsecas dos tecidos. Durante o ensaio uma carga é aplicada sobre o corpo de prova através de uma ponta cilíndrica ou esférica e a altura de indentação (penetração) da ponta é registrada ao longo do tempo. Kempson e colaboradores (1971) propõem o cálculo do módulo de fluência a indentação usando a equação inicialmente formulada por Waters (1965) para chapas finas de borracha natural vulcanizada. Na equação de Kempson (2.1) utiliza-se o valor da altura de indentação (h) dois segundos após a aplicação da carga, pois embora a cartilagem articular apresente um comportamento viscoelástico, para pequenas deformações seu comportamento pode ser aproximado a um modelo elástico uma vez que apresentam respostas rápidas as cargas aplicadas.

$$E = \frac{9 \cdot 10^4 p}{16\sqrt{r}} \left[ \frac{1 - \exp(-0.42 \cdot e / a)}{h} \right]^{3/2} \quad (\text{Equação 2.1})$$

E = módulo de fluência [kgf/m<sup>2</sup>]

p = carga [kgf]

r = raio do indentador [m]

e = espessura da amostra [m]

h = altura de indentação [m]

a =  $\sqrt{(2rh - h^2)}$  [m]

Outros ensaios de configuração mais simples para o estudo do comportamento mecânico da cartilagem articular natural são o ensaio de compressão confinada, de tensão e de cisalhamento (NEWMAN, 1998).

No ensaio de compressão confinada, uma carga compressiva é aplicada sobre uma amostra cilíndrica confinada sobre uma superfície porosa rígida. Quando a carga é aplicada, o espécime não exibirá nenhuma deformação instantânea, devido a exudação do fluido intersticial até atingir, novamente, seu equilíbrio.

Uma carga compressiva gera um aumento imediato na pressão do fluido intersticial, eventualmente, esse gradiente de pressão decai e o equilíbrio é alcançado quando a compressão da matriz de proteoglicanos gera um estresse suficiente para equilibrar a carga externa aplicada.

A resposta da cartilagem a uma carga aplicada em um ensaio de tração difere muito do ensaio de compressão. Se um espécime de cartilagem estiver tracionado, haverá um alinhamento imediato das fibras de colágeno enrijecendo-a e, estas suportarão o carregamento aplicado pela carga de tração. Ensaio de cisalhamento causam uma mudança na forma do corpo em lugar de uma mudança em volume como no caso do ensaio compressivo. Quando solicitados por cisalhamento, o colágeno e os proteoglicanos “respondem” de forma diferente; o colágeno resiste ao longo da extensão diagonal da matriz, enquanto que os proteoglicanos resistem a compressão e estabilizam a rede fibrosa (GRANDIALLY, 1993).

Embora esses ensaios apresentem configurações mais simples não são realizados *in situ* e, isso, torna-se um problema visto que a cartilagem articular é um tecido que apresenta espessura normalmente que não ultrapassa 2mm e se localiza em ossos os quais apresentam superfície curva, sendo assim, torna-se difícil a coleta de espécimes uniformes e representativos. Esse fato vem acrescentar a necessidade de desenvolvimento de ensaios que permitam o estudo da cartilagem *in situ* como descrito no ensaio de fluência a indentação (GRANDIALLY, 1993).

O desenvolvimento de procedimentos clínicos para reparo da cartilagem articular é um assunto que vem recebendo atualmente a atenção de muitos pesquisadores. Quando a lesão se encontra em estágios iniciais são adotadas terapias como modificações no estilo de vida visando diminuir a atividade da articulação, a aplicação de diferentes medicamentos e exercícios físicos que podem levar a diminuição dos sintomas sem alterar o curso da doença, além de outros procedimentos que visam adiar os procedimentos cirúrgicos muito traumáticos (TEMENOFF, 1999).

Porém, quando a junta articular já se encontra em estágio avançado no processo de degeneração seu reparo é realizado através de cirurgias ortopédicas pela sua substituição por próteses totais ou parciais ou, ainda, com o uso de enxertos biológicos o que leva ao alívio da dor e melhora a atividade articular. Todavia esses procedimentos ainda não permitem a restauração de uma superfície articular com propriedades mecânicas e durabilidade semelhante às da articulação natural limitando a vida útil das próteses.

## **2.2. Próteses articulares de quadril – O desgaste do PEUAPM**

Uma prótese articular de quadril consiste em um conjunto no qual, normalmente, a parte óssea é substituída por um elemento metálico de elevada resistência à corrosão e, a cartilagem articular, por um elemento polimérico (CORNWALL, 1997). Com a evolução dos projetos de próteses, alguns novos materiais estão sendo constantemente introduzidos como, por exemplo, os materiais cerâmicos em substituição a algumas superfícies ósseas, materiais metálicos como o aço inoxidável 316L, ligas metálicas como as de Cr-Co-Mb e a liga Ti-6Al-4V. Dentre os polímeros estudados o de maior sucesso são os polietilenos de alta densidade devido às melhores características de biocompatibilidade e propriedades mecânicas, notadamente a resistência ao desgaste.

Na Figura 2.1 pode-se observar o esquema de uma prótese de quadril cuja haste e epífese femoral são formadas por um elemento metálico não corrosível e o acetábulo é formado por um elemento polimérico, normalmente, o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).

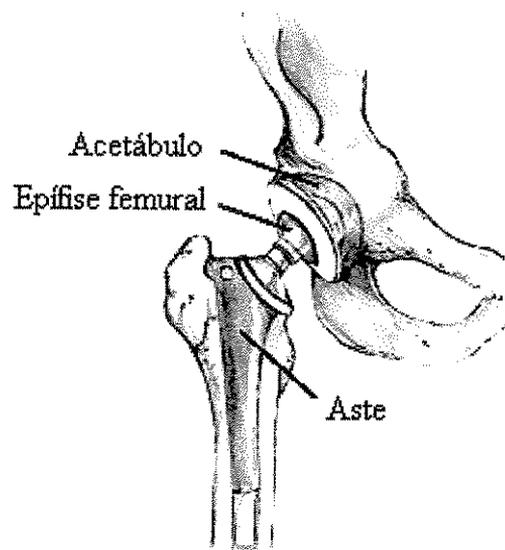


Figura 2.1. Esquema de uma prótese de quadril.

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é um homopolímero linear de etileno com densidade em torno de  $0,93\text{g/cm}^3$  e peso molecular acima de 1 milhão de gramas por mol. Trata-se de um termoplástico com estrutura molecular composta por ligações covalentes C-C e, quando em estado sólido, são semicristalinos. Além das características de superfície não aderente, baixo coeficiente de atrito e boa resistência química, que são típicas das poliolefinas, o PEUAPM apresenta uma alta resistência ao impacto devido as grandes extensões de regiões amorfas e, a mais alta resistência ao desgaste de todos os polímeros de engenharia. Esta excepcional resistência ao desgaste é devido, principalmente, ao grande tamanho das moléculas que compõem o polímero que possibilitam a dispersão das tensões aplicadas em um ponto isoladamente (WANG, 2000).

O PEUAPM é hoje praticamente a opção única em polímeros para uso nos acetábulos das próteses de juntas em articulações como juntas de joelho, tornozelo, ombro e cotovelo devido a sua alta resistência à abrasão e ao impacto, baixo atrito e densidade, biocompatibilidade e bioestabilidade (LEWIS, 1997; AMBROSIO, 1998).

Porém, a longo prazo, o PEUAPM sofre desgaste devido as superfícies das juntas artificiais serem muito rígidas o que impede a produção de filmes fluídos de ação elastohidrodinâmica similar à natural (HALL, 1997; BLAMEY, 1991; SMEATHERS, 1990). Este processo de desgaste libera no organismo, no período de um ano, mais de 50 bilhões de partículas poliméricas. Essa excessiva quantidade de partículas ativas é que induz a uma resposta biológica dos tecidos envoltórios das próteses, ocasionando reabsorção óssea, desenvolvimento de um processo de necrose e, conseqüentemente, a deterioração da interface do osso-implante e a falência das próteses (UDOFIA, 2003; AMBROSIO, 1996; LEARMONTH, 1997; McGEE, 1996; LEWIS, 1997).

Vários estudos relacionam o comportamento quanto ao desgaste do PEUAPM com suas propriedades intrínsecas (peso molecular, porcentagem de cristalinidade, número e natureza das ligações entre essas regiões, presença ou ausência da orientação dos cristalitos, etc) e com outras características do polímero, incluindo aspereza superficial, incidência de defeitos no PEUAPM consolidado, tipo de resina e/ou ainda com os mecanismos de lubrificação e os métodos de teste de desgaste, demonstrando, que a relação entre as propriedades mecânicas e a resistência ao desgaste do PEUAPM é bastante complexa (KESTERIS, 2003; LIAO, 2003; WANG, 1998; LEWIS, 1997; CORNWALL, 1997; FISHER, 1994).

Estudos como Ambrosio (1996) e Cornwall (1997) verificaram que tanto as reações de fratura quanto o aumento do desgaste nos componentes poliméricos das próteses podem ser conseqüências de mudanças nas propriedades do material quando submetido ao ambiente biológico. O desgaste é produzido por vários processos que podem ocorrer internamente e/ou na superfície da prótese durante o seu tempo de vida. Todo desgaste da superfície dos componentes da junta de PEUAPM pode ser influenciado pela alteração de suas propriedades físicas devido a técnica de processamento, esterilização e degradação *in vivo*, pelo design das próteses e, ainda, pelas características da contra-superfície (LEARMONTH, 1997).

Vale ressaltar que existem outros inúmeros fatores que provocam fraturas nas próteses. Dentre estes fatores podemos citar as infecções no osso que podem dificultar a aderência do tecido à prótese, o fato do implante poder falhar prematuramente devido à fratura do osso ou do

implante, ou ainda, o deslocamento da junta. Alternativamente, isto pode ser minimizado com uma boa prática cirúrgica e o uso de antibióticos, ou ainda, através de cirurgias reparatórias que apresentam normalmente, um aumento no seu grau de complexidade (BARBOUR, 1997).

Uma das alternativas para minimizar estes problemas quanto ao desgaste dos componentes articulares é o desenvolvimento de próteses com superfícies complacentes ("soft layered"). Neste caso finas camadas elastoméricas são aderidas ao acetábulo da prótese com o intuito de favorecer artificialmente a presença de um filme de lubrificação entre as superfícies articulares (CHANG, 1997; SMEATHERS, 1994; CARAVIA, 1993).

Vários estudos verificaram a importância da manutenção de um filme de lubrificação entre as superfícies articulares artificiais pois, assim como acontece na articulação natural, esse filme atua absorvendo a tensão aplicada e diminui a área de contato entre as superfícies promovendo um baixo atrito das mesmas, tornando-as resistentes ao desgaste. (PARK, 2003; GIGSBY, 1998; CARAVIA, 1995, 1993; YAO, 1994; AUGER, 1993; BLAMEY, 1991; GLADSTONE, 1990).

As vantagens encontradas nos novos projetos das próteses e seu sucesso estão relacionadas com o desenvolvimento da pesquisa de novos materiais, bem como da seleção daqueles que apresentam características similares às propriedades mecânicas do material natural que será substituído (SKINNER, 1987; SMEATHERS, 1990).

Os hidrogéis poliméricos apresentam-se como potenciais candidatos para serem utilizados como superfície complacente podendo ser utilizados na restauração da função de superfícies articulares. Esta aplicação se deve ao fato que estes materiais apresentam similaridades físicas e químicas com os tecidos moles do organismo, principalmente, quanto à capacidade de deformar-se quando comprimido, exudando fluido contido em seu interior, da mesma forma que ocorre com a cartilagem natural. Apresentam, ainda, ótimas propriedades superficiais como baixa tensão interfacial entre o gel e soluções aquosas, a habilidade do tecido natural em crescer para dentro das suas matrizes permeabilidade a fluídos e à moléculas grandes como metabólitos de tecido e

comportamento elastomérico (OKA, 2000, 1999; FREEMAN, 2000; SAWAE, 1996; CHANG, 1997; CARAVIA, 1993; NETTI, 1993; SASADA, 1988; KUDELA, 1990).

### **2.3. Hidrogéis Reparadores da Cartilagem Articular Natural**

Os hidrogéis poliméricos são definidos como polímeros de cadeia reticuladas capazes de absorver água sem se dissolver, podendo ter origem natural ou artificial (BLOOR, 1994; RATNER, 1976). Quando secos, tornam-se quebradiços, com aspecto de vidro e, quando inchados em água, tornam-se um gel elástico, preservando a sua forma original. Sua estrutura polimérica tridimensional, geralmente não cristalina, apresenta ligações covalentes fortes e forças coesivas fracas na forma de ligações iônicas. Esta rede tridimensional é que confere ao material a propriedade de insolubilidade e estabilidade quando em presença de água e, sua característica hidrofílica se deve à presença de grupos que apresentam afinidade em ligar-se a moléculas de água como -OH, -COOH, -CONH<sub>2</sub>, -CONH, -SO<sub>3</sub>H. Seus aspectos macio e elástico são determinados pelo monômero hidrofílico básico e pela concentração de agente de reticulação (NETTI, 1993; GONZALEZ, 1992; WILEY, 1989).

Os hidrogéis poliméricos constituem uma classe de materiais muito interessantes para aplicações como biomateriais (KUDELA, 1990). Embora os princípios que envolvem sua obtenção não sejam considerados de data recente, foi somente na década de 60, com o trabalho pioneiro de Wichterle (1961), que o potencial biomédico desses materiais começou a ser considerado. Características como a capacidade de proporcionarem a difusão livre de metabólitos importantes de baixo peso molecular e íons entre o implante e os tecidos, não são observadas com materiais duros e impermeáveis como os plásticos em geral (RATNER, 1976). Além disso, sua capacidade de baixa tensão interfacial entre as superfícies do hidrogel e a solução aquosa a que estará em contato no meio fisiológico inibe a formação de trombos ou outra rejeição biológica ocasionando uma satisfatória performance in vivo após implantação.

Os hidrogéis apresentam facilidade em serem sintetizados dentro de uma grande variedade de morfologias sem alterar suas propriedades físicas proporcionando uma vasta aplicação à medida que podem ser ajustadas de acordo com a aplicação específica que será utilizado. Dessa

forma, podem ser preparados na forma de esponjas, géis não-esponjosos, filmes opticamente transparentes, líquidos que podem ser polimerizados na forma de géis e como recobrimentos de substratos.

Hidrogéis poliméricos são geralmente obtidos por copolimerização e reticulação a fim de se obter materiais com melhores propriedades mecânicas. Nas sínteses por copolimerização, geralmente, um dos monômeros tem caráter hidrofóbico e o outro hidrofílico e, neste caso, a dissolução da rede polimérica é impedida devido à presença de ligações iônicas ou interações hidrofóbicas. Quando o hidrogel é obtido partindo-se do monômero, há a necessidade da presença de um iniciador que será responsável pela formação de radicais livres que permitirão a polimerização (GONZALEZ, 1992).

Os monômeros utilizados para a obtenção de hidrogéis se dividem em três categorias (GONZALEZ, 1992):

1. monômeros com substituintes laterais não ionizáveis. Por exemplo, n-vinil pirrolidona;
2. monômeros com grupos funcionais ionizáveis como o ácido acrílico, metacrílico, acrilamida entre outros. Os hidrogéis obtidos a partir destes monômeros absorvem, normalmente, grande quantidade de água apresentando, em geral, pobres propriedades mecânicas. Normalmente, para melhorar estas propriedades, utilizam-se copolimerizações com monômeros hidrofóbicos.
3. monômeros cujos grupos laterais, unidos à cadeia principal, consiste em dois grupos carregados.

Assim, as propriedades finais dos hidrogéis poliméricos é uma função do monômero utilizado, do agente de reticulação e dos agentes modificadores das suas propriedades. A seleção do iniciador depende do tipo de monômero que será reticulado. No caso de copolimerizações, o iniciador deve reagir com todos os monômeros presentes na solução. Os hidrogéis podem ser obtidos por reticulação térmica, evaporação do solvente, irradiação (fotopolimerização),

tratamento térmico “freeze/thawing”, entre outros (HASSAN, 1999; MONDINO, 1999, ROSIAK, 1995, 1999).

## **2.4. Propriedades dos Hidrogéis Poliméricos**

Os hidrogéis poliméricos apresentam uma gama de propriedades que podem ser estudadas. Dentre elas, podemos citar sua permeabilidade a fluídos, propriedades mecânicas, superficiais, biocompatibilidade e, a mais importante: a capacidade de inchamento a qual caracteriza sua habilidade em absorver água sem se dissolver.

A capacidade de inchamento ou de absorção de água está relacionada com a composição química e a densidade de reticulação da rede polimérica. A pressão de inchamento é resultado de seu inchamento osmótico oposto à contração elástica da rede tridimensional e, quando alcançado o equilíbrio, aquela pode ser expresso em peso ou volume.

As propriedades mecânicas de um hidrogel podem ser melhoradas quando o monômero for capaz de formar ligações por ponte de hidrogênio, além disso, seu comportamento elástico e sua rigidez dependem de sua estrutura molecular, densidade de reticulação, formação de ligações covalentes e fortes ligações do tipo iônicas, polares ou, ainda, impedimentos estéricos. Ainda, o estudo do tamanho, tipo, arranjo espacial e interações entre as cadeias poliméricas podem caracterizar certas características destes materiais (GONZALEZ, 1992).

Alterar a composição dos comonômeros, a concentração do agente de reticulação, as condições de síntese ou, ainda, capacidade de absorção de água da rede polimérica são alguns dos métodos para melhorar as propriedades mecânicas/ térmicas e/ou químicas dos hidrogéis (KRUMOVA, 2000). A seguir serão apresentadas algumas considerações neste sentido.

### **2.4.1. Efeito da composição dos comonômeros**

Uma das primeiras e mais simples mudanças que podem alterar o desempenho mecânico de um hidrogel é a adição de comonômeros. O aumento relativo da quantidade de componentes fisicamente fortes na sua rede polimérica gera melhores propriedades mecânicas, geralmente,

pelo aumento de dureza e tenacidade da matriz polimérica. Isto pode ser obtido pela alteração da hidrofiliabilidade do polímero substituído. Mudanças adicionais da composição de comonômeros podem incluir variação na sua concentração ou tipo de agente de reticulação.

Muitos trabalhos verificaram o efeito da variação de comonômeros sobre as propriedades mecânicas dos hidrogéis de poli (2-hidróxi etil metacrilato) (pHEMA), n-vinil-2-pirrolidona (NVP) entre outros (ANSETH, 1996; LUSTIG, 1991; DAVIS, 1989). Dentre eles, Lustig (1991) verificou que a adição de metil metacrilato (MMA) em (2-hidróxi etil metacrilato) HEMA contribuiu muito para o aumento da resistência mecânica do hidrogel sem perda significativa de sua capacidade de absorção de água. Estudo similar verificou que a copolimerização de NVP com MMA e HEMA gera uma diminuição do módulo de Young em duas vezes de magnitude e um aumento em sua capacidade de absorção de água quando a concentração de NVP varia de 40 a 85% (p/p). Esse comportamento ocorre devido ao caráter altamente hidrofílico da NVP gerando o aumento da capacidade de absorção de água do hidrogel obtido quando comparado com HEMA ou MMA puro (DAVIS, 1990).

#### **2.4.2. Efeito da densidade de reticulação**

A resistência mecânica de um hidrogel é devida a, principalmente, seu sistema de reticulação. Nos casos onde “obstáculos” físicos são quase inexistentes é verificado que sua resistência aumenta drasticamente com o aumento da concentração do agente de reticulação até ao limite que este aumento possa comprometer a flexibilidade do hidrogel deixando-o frágil ou quebradiço. Isto ocorre porque com o aumento da concentração de agente de reticulação ocorre o aumento da força de ligação intramolecular e o encurtamento das ligações o que reflete diretamente na diminuição da capacidade de movimentação intracadeiais, ou seja, os hidrogéis tornam-se menos elásticos e fraturam de modo frágil.

Observando as propriedades de polímeros de um modo geral verifica-se que o aumento da concentração do agente de reticulação aumenta sua resistência mecânica, sua temperatura de transição vítrea e seu módulo de cisalhamento. Neste último caso, o aumento se dá quando a concentração do agente de reticulação é em torno de 5% (p/p). Essa observação é muito relevante especialmente para aplicações de hidrogéis que necessitam de grande capacidade de absorção de

água sem perda de sua resistência mecânica. Porém, vale ressaltar que quando a densidade de agente de reticulação da rede polimérica é alterada, outras mudanças nas propriedades mecânicas podem ocorrer (ANSETH, 1996).

Moussaid (1994) verificou que embora a resistência mecânica de hidrogéis aumenta com o aumento da concentração do agente de reticulação, heterogeneidades podem ser geradas quando a concentração de agente de reticulação é superior a 5% (p/p) obtendo-se a redução no número de reticulações na rede polimérica. Dentro destas heterogeneidades o agente de reticulação forma um grande número de ligações que não alteram significativamente a resistência mecânica dos hidrogéis. Em outros casos em que hidrogéis apresentam grupos hidroxila como, por exemplo, o poli (álcool vinílico) (PVAI), a introdução de um agente de reticulação diminui o número destes grupamentos ocasionando a diminuição de sua dureza (KRUMOVA, 2000). Desse modo, o efeito do aumento da densidade de reticulação deve ser avaliado de acordo com o sistema estudado.

#### **2.4.3. Efeito do grau de inchamento ou Capacidade de Absorção de Água**

O grau de inchamento está intimamente relacionado com a resistência dos hidrogéis. A maioria dos métodos apresentados para alterar sua resistência mecânica (mudança na composição, aumento da densidade de reticulação, mudança nas condições de síntese) atua reduzindo o grau de inchamento e, dessa forma, geram a melhoria nas propriedades mecânicas do material. Tipicamente, quando os hidrogéis são inchados o solvente atua como plastificante diminuindo sua temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade. Abaixo de certas condições, esses efeitos podem ser intensificados transformando um polímero vítreo sólido, como o ácido poliacrílico, em um gel fraco apenas com a adição de água.

O controle do grau de inchamento pode ser realizado através de variações das condições externas como pH, resistência iônica, temperatura, tipo de agente de reticulação ou do tipo de monômeros e métodos de síntese. Além disso, para certos hidrogéis, são desenvolvidas teorias as quais predizem o grau de inchamento baseado na temperatura e peso molecular entre suas reticulações (ANSETH, 1996).

#### **2.4.4. Efeito das condições de síntese**

As condições de síntese também alteram as propriedades finais de hidrogéis poliméricos. As variações que podem ocorrer nos processos de síntese dizem respeito ao tempo e temperatura reacional e, ainda, a concentração e o tipo de solvente.

Uma particular importância deve-se dar ao tipo e concentração do solvente utilizado durante o processo de polimerização, pois o agente de reticulação poderá formar ligações cíclicas ao invés de reticulações. A formação destas ligações reduz o efeito do aumento da concentração de agente de reticulação, abaixando, e não mais aumentando, a resistência mecânica do material.

Baker (1994) mostrou através do estudo da copolimerização de HEMA e 2-dimetil amino etil metacrilato a relação entre as condições de polimerização e as propriedades finais dos hidrogéis. Foi verificado que variando as condições de pH e da concentração de solvente foram obtidos hidrogéis com razões de inchamento entre 2.1 e 12.6%. O aumento do pH favoreceu a diminuição de sua capacidade de absorção de água enquanto que o aumento da fração de solvente resultou no aumento de 400% na concentração de água presente (inchamento).

A relação tempo e temperatura durante o processo de polimerização é outro fator que influencia nas propriedades mecânicas dos hidrogéis. A variação destes parâmetros reacionais pode favorecer ou não a reação com grupos funcionais ou a formação de duplas ligações modificando, assim, a densidade de reticulação (ANSETH, 1996). Desta forma, um outro método que pode ser eficiente na melhoria das propriedades mecânicas de hidrogéis é o tratamento térmico pós-reação.

##### **2.4.4.1. Obtenção de hidrogéis via radiação**

O uso da radiação para a obtenção e modificação de hidrogéis na área biomédica resolve alguns problemas que, normalmente, os polímeros apresentam no que diz respeito à esterilização. O processo permite, ainda, a obtenção do produto final de um modo simples e rápido se comparado ao convencional, pois todo o processo (obtenção e esterilização) ocorre em uma única etapa. A técnica também permite obter materiais com elevado grau de pureza sem contaminação

por resíduos de agente de reticulação ou de iniciadores químicos, eliminando uma possível citotoxicidade. Outra vantagem, é que os processos de iniciação e terminação da reticulação ocorrem simplesmente pela introdução e remoção do material da fonte de radiação, além da facilidade de se modificar as propriedades físicas e químicas dos hidrogéis além de melhorar sua resistência mecânica somente pela modificação do tipo de radiação, pelo ajuste da intensidade e/ou do tempo de exposição do material a ela (dose de radiação) (DONG, 1999; GÜVEN, 1999; KROH, 1996; PIKAEV, 1995; ROSIAK, 1994, 1995; CARENZA, 1993, HOFFMAN, 1977).

Sabe-se que os hidrogéis, quando inchados e no equilíbrio são flexíveis e elásticos podendo ser formados por sistemas mono ou multicomponentes dentre os quais um, pelo menos, tem caráter hidrofílico. Suas redes tridimensionais são denominadas de cadeias reticuladas por serem obtidas através de processos de reticulação, por meio de interações do tipo ponte de hidrogênio, forças de Van der Waals, dipolo-dipolo, etc, sendo assim, denominados de hidrogéis “físicos” (ROSIK, 1993, 1995). Porém, quando a radiação ionizante interage com os hidrogéis, suas cadeias reticuladas são conectadas umas nas outras por meio de ligações fortes do tipo covalentes, aumentando sua resistência ao calor ou a qualquer solvente. Em consequência da interação da radiação com a matéria, produtos reativos intermediários como íons e radicais livres são formados. Se estes radicais estiverem localizados em posições favoráveis na cadeia polimérica poderá haver recombinação destes e, como resultado, desse novo processo, novas ligações covalentes entre as cadeias serão formadas. A melhoria das propriedades mecânicas dos hidrogéis induzida pela radiação ionizante é devido a essas reações de reticulação promovidas por aqueles produtos reativos intermediários (MATHUR, 1996; CARENZA, 1993; ROSIAK, 1993, 1994, 1995). Dessa forma, a formação de hidrogéis por meio de radiação pode ser simplesmente explicada como resultado de uma mutua recombinação de macroradicais.

A interação da radiação com a matéria promove eventos físico-químicos a nível atômico que podem ser divididos em três etapas distintas e consecutivas: a etapa física, a físico-química e a química.

A etapa física é caracterizada pela ação da radiação sob a matéria gerando transferência de energia. Essa energia gera excitações moleculares e ionizantes. Nesta etapa, são formadas

espécies primárias instáveis com alta energia que sofrem reações secundárias tanto espontaneamente, quanto por colisões com moléculas vizinhas. Na etapa físico-química, são geradas espécies secundárias reativas como o hidrogênio (H), radicais livres e espécies excitadas e iônicas. Estas podem se originar de uma única reação ou de uma sucessão complexa de reações. Por fim, a etapa química se inicia quando o sistema restabelece o equilíbrio térmico alterado pela transferência de energia pelo processo de radiação. Nesta etapa, as espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas (ROSIK, 1993, 1994; O' DONNELL, 1991).

Os radicais poliméricos que irão gerar a reticulação, são formados na etapa físico-química como consequência direta ou indireta de sua interação com a radiação. Quando a interação é direta com as moléculas poliméricas elas se excitam na etapa física e a cisão homolítica de ligações C – H e de ligações C – C ocorrem na etapa físico-química. Quando os radicais poliméricos são formados pela ação indireta da radiação (por exemplo, pelo processo de radiólise<sup>1</sup>), radicais R•, H• e OH• com alta energia cinética colidem com as moléculas poliméricas e retiram destas, átomos de hidrogênio formando outros radicais H•. Estas reações em cadeia dão continuidade ao processo de reticulação (ROSIK, 1993, 1994; IVANOV, 1992).

Os hidrogéis podem ser obtidos via radiação através da irradiação do polímero no estado sólido ou em solução ou, ainda, através da irradiação de seu monômero (em solução ou não). O primeiro método apresenta algumas desvantagens em relação aos demais, pois para que o polímero seja irradiado sob a forma sólida (seca), normalmente, são necessárias altas doses de radiação se comparadas com as irradiações de polímeros em solução. Isto se dá devido ao fato da mobilidade das cadeias poliméricas no estado sólido ser limitada, especialmente nas áreas cristalinas das moléculas diminuindo a recombinação entre os macroradicaís e o rendimento da densidade de reticulação. Outra dificuldade é promover a remoção do oxigênio que, se presente, pode resultar em uma série de reações secundárias indesejáveis que podem gerar a degradação do polímero (CHARLESBY, 1985; HOFFMAN, 1981).

---

<sup>1</sup> A radiólise é um processo que ocorre pela interação da radiação sob as moléculas de água onde fótons ou elétrons podem "arrancar" um elétron da molécula da água ionizando-a na etapa física formando radicais H• e OH• (ROSIK, 1993, 1994, ULANSKI, 1994).

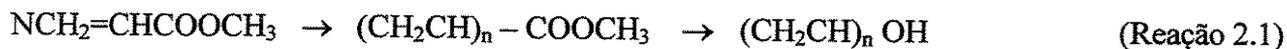
No método de irradiação do monômero a polimerização ocorre em uma primeira etapa e a reticulação das cadeias se faz posteriormente. Neste caso, muitas vezes o monômero, contrário do polímero formado, pode ser tóxico e, caso a polimerização não seja completa haverá a necessidade da purificação do polímero para a extração de monômeros residuais.

Quando um polímero em solução é submetido à radiação ionizante espécies reativas intermediárias são formadas das macromoléculas. Isto pode ser um resultado direto da ação da radiação da cadeia polimérica ou um efeito indireto, por exemplo, de reações intermediárias devido aos radicais  $H^{\bullet}$  e  $OH^{\bullet}$  gerados pela ionização da água (radiólise) que interage entre si e com as moléculas poliméricas. Uma vez que a fração de energia absorvida por cada componente do sistema polímero-água é proporcional à fração de elétrons, o efeito que predomina na reticulação em soluções de concentrações diluídas a moderadas é o efeito indireto. Nosso estudo envolve a radiação do poli (álcool vinílico) (PVAI) em solução e, portanto, iremos abordar um pouco sobre a irradiação em solução deste polímero.

## 2.5. Hidrogel de poli (álcool vinílico) – PVAI

O poli (álcool vinílico) (PVAI) é caracterizado quimicamente como um polihidróxido sintético. Hermann & Haehnel em 1924 foram os pioneiros na sua obtenção, mas somente após a II Guerra Mundial que pesquisadores japoneses estudaram extensivamente suas propriedades básicas e aplicações, principalmente, na tecnologia de filmes e fibras. Sua produção e caracterização em grande escala se deu mais tarde com pesquisadores americanos e russos.

Seu monômero, o álcool vinílico, não existe na forma estável. O PVAI é comercialmente produzido através da polimerização do acetato vinílico a poli (acetato de vinila) designado PVAc, posteriormente, o polímero é hidrolisado à PVAI seguindo a reação 2.1:



A polimerização do acetato vinílico pode gerar três diferentes estruturas de PVAI

estereoregulares: isotática, sindiotática e atática. O PVAI comercial apresenta alto grau de hidrólise (acima de 98,5%) sendo formado pela mistura de diferentes tipos estereoregulares com forma, predominante, atática. Suas propriedades químicas e físicas se relacionam com sua estereoregularidade que é função de seu método de obtenção. A concentração de grupos acetato presentes ou, ainda, de seu grau de hidrólise modificam suas propriedades químicas, solubilidade e cristalinidade.

O PVAI altamente hidrolisado não se dissolve facilmente em água em temperaturas abaixo de 70°C, por isso que as soluções de PVAI são comumente obtidas a temperaturas acima desta. Grupos acetato residuais são essencialmente hidrofóbicos os quais enfraquecem as ligações intra e intermoleculares entre os átomos de hidrogênio adjacentes a grupos hidroxila. O PVAI completamente hidrolisado possui ponto de fusão entre 210 e 240°C e temperatura de transição vítrea em torno de 85°C.

É sabido que o PVAI apresenta normalmente de 20 a 35% de cristalinidade mas após tratamento térmico acima de sua T<sub>g</sub>, esta pode ser aumentada em 70% melhorando significativamente suas propriedades mecânicas (PEPPAS, 1987).

Hidrogéis de PVAI não reticulados são solúveis em água. Géis insolúveis podem ser obtidos pela reação com qualquer agente bifuncional que seja capaz de reagir com grupos hidroxila orgânicos. Dentre os diferentes agentes reticulantes químicos podemos citar o glutaraldeído, acetaldeído, formaldeído, outros monoaldeídos, ácido maléico ou oxálico, dimetil uréia, ácido clorídrico e diisocianatos. A reticulação do PVAI também pode ser obtida pela hidrólise de copolímeros de acetatos vinílicos com metacrilatos glicerídicos. Agentes complexantes como titânio, alumínio, manganês e cobre também são eficientes como reticulantes do PVAI. Hidrogéis de PVAI também podem ser reticulados utilizando-se de luz ultravioleta na presença de iniciadores, por radiação gama e/ou feixe de elétrons, por tratamento térmico ou luz em presença de compostos de cromo. A obtenção de hidrogéis de PVAI para uso médico através do uso de fontes de elétrons e radiação gama está se tornando uma prática cada vez mais utilizada

frente às vantagens que o método apresenta (KRUMOVA, 2000; BODUGÖZ, 1999; PEPPAS, 1999, 1987; RATNER, 1976).

Recentemente, uma gama de aplicações biomédicas tem sido estudada utilizando-se de hidrogéis de PVAI, dentre elas, podem-se citar materiais para cirurgias de reconstrução de juntas como cartilagens articulares sintéticas, membranas de diálise, tubos e outros artefatos que devam estar em contato com o sangue (com heparina imobilizada), crescimento de tecido, dispositivos controladores de liberação de drogas e laringe artificial (KOBAYASHI, 2003; DARWIS, 2002; OKA, 2000; HASSAN, 1999; RATNER, 1981). Dessa forma, o PVAI é um hidrogel reconhecidamente utilizado em aplicações biomédicas devido a sua alta capacidade de absorver água e sua excelente compatibilidade com tecidos vivos porém, apresentam como os demais hidrogéis, certas limitações devido a sua baixa resistência mecânica quando inchados e/ou submetidos a cargas. Várias técnicas estão sendo estudadas para melhorar as propriedades mecânicas dos hidrogéis, dentre elas, podemos citar a síntese de blendas de rede semi-interpenetrante (sIPN) e interpenetrante, tratamentos térmicos, reticulações utilizando-se de radiação ou de agente de reticulação (STAMMEN, 2001; GIMÉNEZ, 1999; PEPPAS, 1977a).

Bray & Merryl (1973) sugeriram hidrogéis poliméricos de poli (álcool vinílico) (PVAI), em um projeto para desenvolvimento de material sintético a ser utilizado em cirurgias de reconstrução de juntas articulares. Mais tarde, dando continuidade ao trabalho, Peppas & Merryl (1977), utilizando técnicas de tratamento térmico, melhoraram as propriedades mecânicas desse material caracterizando a viabilidade da sua utilização como cartilagem articular artificial.

Sasada (1988), desenvolveu um projeto usando hidrogel de poli (acetato de vinila) (PVAc) de baixo módulo para ser utilizado como superfície elastomérica em próteses. O material apresentou boas propriedades de atrito, embora ainda existam dúvidas quanto a sua resposta ao processo de desgaste quando submetida ao uso durante longos períodos de tempo. Além disso, algumas propriedades químicas também precisam ser estudadas quanto ao estímulo a uma resposta biológica favorável, devido à interação com a interface da prótese (SMEATHERS, 1990).

Outros autores como Sawae (1996) têm estudado o hidrogel de PVAI como cartilagem articular artificial em próteses totais de joelho. Uma camada de hidrogel é colocada sobre a superfície articular de tíbias e sua propriedade de lubrificação é avaliada por um teste de simulador de juntas de joelho. Neste trabalho, borracha de silicone e polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) também foram testados quanto ao desgaste, sendo comparados com o hidrogel de PVAI, que apresentou um comportamento adequado quanto ao desgaste, se comparado com a cartilagem articular natural.

Oka e colaboradores (1990) estudam o desenvolvimento de uma cartilagem articular artificial sob o ponto de vista biomecânico das juntas onde os mecanismos naturais e artificiais de lubrificação e de suporte de carga são comparados. Neste estudo, verificaram que o hidrogel de polivinil álcool (PVAI) apresenta uma excelente biocompatibilidade e propriedade mecânica como lubrificante e absorvedor de impacto apresentando-o como outro hidrogel promissor a ser usado como material artificial para reparo de cartilagem articular. Zheng-Qiu e colaboradores (1998) utilizando técnicas de tratamento térmico também verificaram melhorias nas características mecânicas do hidrogel de PVAI indicando-o como promissor para ser utilizado como reparador da cartilagem natural.

### **2.5.1. Obtenção de Hidrogéis a partir de soluções aquosas de PVAI – processo via radiação ionizante**

Um dos métodos mais convenientes para a obtenção de hidrogéis de PVAI para a aplicação médica é através da técnica de irradiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons). Este método possibilita o controle da concentração de sítios de reticulação no hidrogel; um parâmetro que influencia na capacidade de absorção de água (inchamento), nas propriedades mecânicas e na presença e tamanho dos poros da rede polimérica (ULANSKI, 1994).

O processo de radiação pode levar a reticulação ou degradação do polímero. Ao contrário da reticulação, a degradação gera a cisão das cadeias de modo randômico e, assim, a diminuição do peso molecular do polímero. Em geral, para polímeros vinílicos, se o átomo de carbono da cadeia principal levar consigo um outro átomo de carbono da cadeia polimérica, o polímero que

deveria reticular irá sofrer o processo de degradação. A presença de oxigênio durante o processo de radiação também pode gerar um mecanismo de degradação polimérica, pois o oxigênio pode reagir com grupos  $\text{HO}^{2-}$  e  $\text{OH}^{\cdot}$  formando ligações peróxidos e levando à degradação (WANG, 2000).

Os processos de reticulação e de cisão da cadeia polimérica (degradação) coexistem durante o processo de radiação e, a predominância de um deles, depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições de irradiação. Normalmente, polímeros que sofrem cisão são aqueles que têm grupamentos volumosos que, geralmente, impedem a aproximação das cadeias como o poliisobutileno. Por outro lado, em polímeros contendo grupamentos  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  como é o caso do PVAI ocorre, preferencialmente, a reticulação, isto é, ocorre a cisão homolítica da ligação C-H e conseqüente ligação cruzada entre as cadeias (Von SONNTAG, 1999).

A influência da água na reticulação polimérica é uma questão que há 30 anos está sendo estudada à medida que além de se comportar como um plastificante, a presença de água promove a radiólise. Um grande número de trabalhos mostra como a radiação induz a formação de reticulações no PVAI e subseqüente formação do hidrogel em solução aquosa (BRAY, 1973; IKADA, 1977; CHEN, 1985; ULANSKI, 1994). Quando hidrogéis de PVAI são obtidos via radiação ionizante a dose de gelatinização ( $D_g$ )<sup>2</sup> decresce linearmente com a diminuição da concentração do polímero até um valor crítico. Com a diminuição da concentração do polímero em solução a concentração de radicais  $\text{H}^{\cdot}$  e  $\text{OH}^{\cdot}$  produzidos pela radiólise da água aumenta enquanto que a reticulação é promovida. Esses radicais reativos combinam-se com átomos de hidrogênio de grupos  $\text{CH}(\text{OH})$  e/ou  $\text{CH}_2$  da molécula do PVAI formando radicais poliméricos que podem interagir com outros se combinando e formando reticulações inter e intramoleculares (WANG, 2000).

---

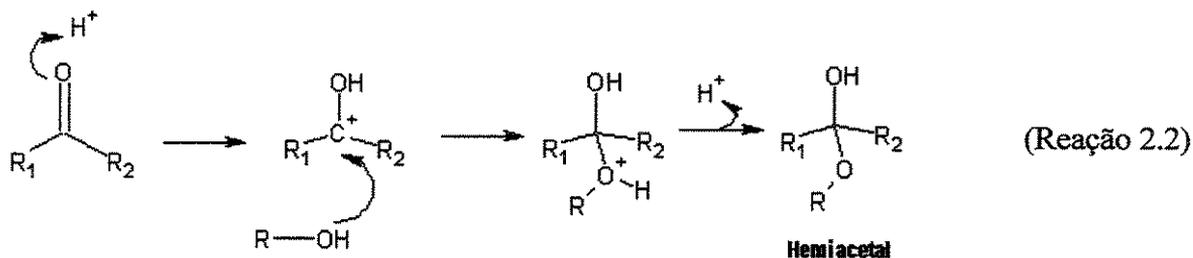
<sup>2</sup>  $D_g$  - dose mínima de radiação necessária para o início da fase gel na fase sol do polímero em solução.

Assim, quando soluções aquosas de PVAI são irradiadas com feixe de elétrons ou raios gama a reticulação ocorre e a solução é transformada em um hidrogel transparente homogêneo contendo uma quantidade de água dependente da dose de irradiação aplicada (ZHEN, 2001).

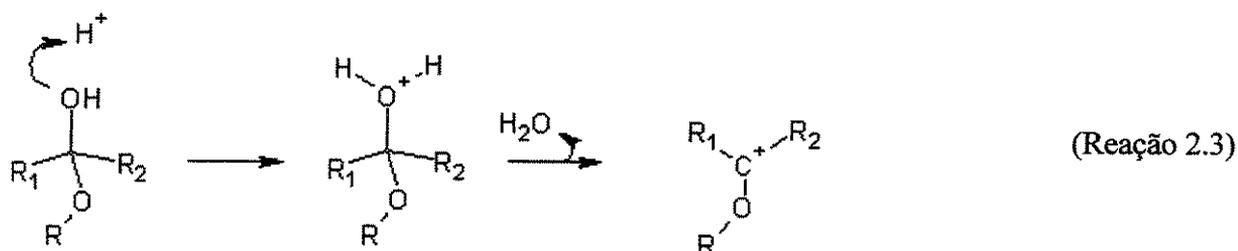
Conforme descrito em Peppas (1987) quando a estrutura reticulada de PVAI é obtida via radiação ionizante as cadeias poliméricas estão alinhadas formando regiões orientadas de alta densidade. Estas regiões (cristalitos) atuam como reticulações adicionais distribuindo a tensão aplicada na rede não somente entre as reticulações iniciais, mas também, entre os novos cristalitos. O mecanismo dominante da irradiação de soluções aquosas de PVAI segue as etapas de ativação, formação de radicais, formação de gás (H<sub>2</sub>), recombinação, transferência de energia, transferência de radicais, reticulação e degradação.

Normalmente, quando soluções aquosas de PVAI são reticuladas via radiação ionizante sem que haja nenhum tipo de tratamento obtém-se um hidrogel mais resistente mecanicamente que aqueles reticulados via processo químico. Porém, devido à liberação de gás hidrogênio durante o processo, obtém-se uma estrutura macromolecular porosa o que diminui sua resistência mecânica a compressão e tração. Vários tratamentos térmicos e químicos como, por exemplo, o processo de acetalização, podem ser utilizados como alternativa para melhorar as propriedades mecânicas destes materiais.

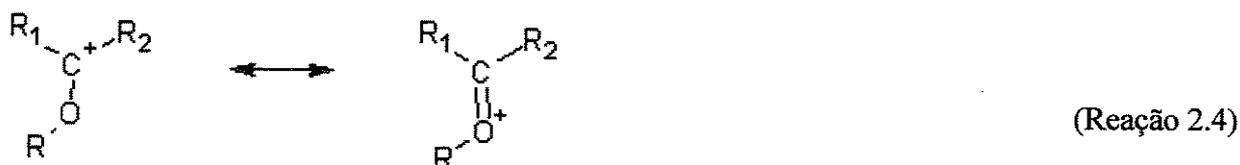
O processo de acetalização é a formação de diéteres (acetais) através da reação de aldeídos com álcoois sob condições de catálise ácida. O primeiro passo é o ataque (catalisado por ácido) do aldeído por uma molécula de álcool, num processo bastante semelhante ao ocorrido na hidratação (reação 2.2):



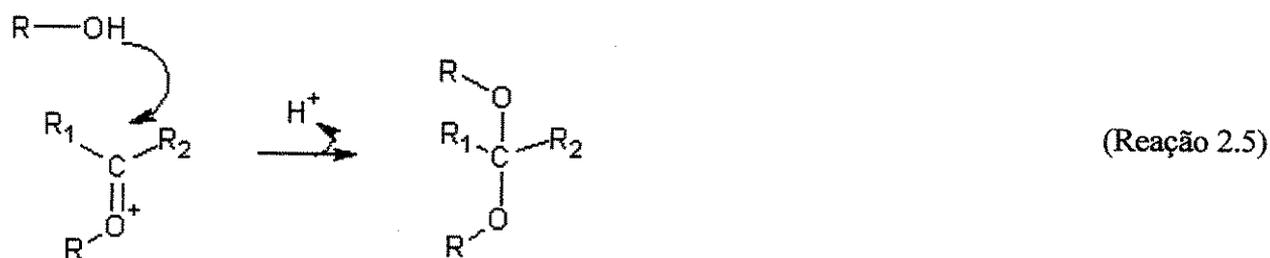
Nas condições ácidas da sua formação, o hemiacetal é convertido num carbocatião (reação 2.3):



Este carbocatião é estabilizado por ressonância, devido à presença dos pares de elétrons não-ligantes do oxigênio (reação 2.4):



O acetal é formado por reação do carbocatião com outra molécula de álcool (reação 2.5):



O aumento da resistência à tração de hidrogéis de PVAI através de processos de acetalização podem ser atribuídas a reticulação intermolecular formada pelas ligações C-O-C geradas na formação de acetais.

Rosiak (1999, 1995) estudou a resistência à tensão de hidrogéis de PVAI obtidos pela combinação de irradiação de feixe de elétrons e acetalização. Foi verificado, após o tratamento de acetalização, que a resistência à tensão do filme de hidrogel aumentou de 1 à 10MPa e sua alongação ou deformação aumentou em 300%. Desta forma, observou-se que as características físicas dos hidrogéis dependem principalmente do grau de acetalização.

Yoshii (1995) mostrou o efeito da irradiação após o tratamento de acetalização onde amostras de PVAI apresentaram um aumento de resistência à tensão de 12 à 20MPa com o aumento de tempo de acetalização de 12 para 24h. Mondino (1999), pelo mesmo processo, estudou soluções aquosas de PVAI nas concentrações de 10, 12 e 15% (p/p) irradiadas utilizando-se de fonte de  $^{60}\text{Co}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ . Observou-se que a resistência à tensão aumenta com o tempo de acetalização até um limite de 24h de tratamento. Ikada (1977) verificou que filmes de hidrogéis inchados em presença de água, acetilizados e irradiados apresentam uma resistência à tensão de 10MPa. Hidrogéis de PVAI apresentaram, pelo mesmo processo, um aumento da resistência à tensão de 3 a 4MPa por irradiação gama de 20kGy em atmosfera de  $\text{N}_2$  (IKADA, 1986).

## **2.6. Hidrogel de poli (2-hidroxietil metacrilato) – pHEMA**

O poli (2-hidróxi etil metacrilato) (pHEMA)), é um hidrogel da classe dos hidroxialquil metacrilatos ou acrilatos. São hidrogéis altamente estáveis quanto a sofrer hidrólise e altamente hidrofílicos devido à presença de grupos ésteres.

O hidrogel de pHEMA foi primeiramente descrito e sintetizado por Lim e Wichterle por volta de 1960 (RATNER, 1976). Wichterle em 1961 desenvolveu o primeiro hidrogel para ser utilizado como lente de contato sendo, até hoje, um grande sucesso. O hidrogel de pHEMA também é utilizado como dispositivo de liberação controlada de drogas, revestimento de cateteres, na área odontológica, e, mais recentemente, vem sendo estudado como material substituinte de cartilagem articular (BAVARESCO, 2003a, 2001, 2000; HUTCHEON, 2001; MALMONGE, 2000; RATNER, 1976).

Os hidrogéis a base de pHEMA são os mais estudados para aplicações biomédicas, devido a sua biocompatibilidade, alta permeabilidade (também à macromoléculas), alta hidrofiliicidade e insolubilidade devido às reticulações (RATNER, 1976).

Uma propriedade vantajosa particular do pHEMA para aplicação biomédica é seu alto grau de estabilidade química. Géis de pHEMA são resistentes à hidrólises ácidas e reações com aminas, além disso, são relativamente estáveis em solução aquosa e neutra ou quase neutra podendo ser esterilizados sem danos ao material e, por isso, estudos biomédicos utilizando pHEMA são numerosos. Outras propriedades que conferem a esse material a aplicação biomédica são sua biocompatibilidade, alta permeabilidade (também a macromoléculas), alta hidrofiliicidade e insolubilidade devido as reticulações (RATNER, 1976). A avaliação tecidual frente ao pHEMA utilizando testes em animais mostram boa tolerância do organismo ao polímero. Em alguns casos é relatado a ocorrência de invasão celular e vascularização para dentro de esponjas macroporosas de pHEMA (CHIRILA, 1993).

Porém, para aplicações como reparador da cartilagem articular natural onde se faz necessário uma elevada concentração de água, sua resistência mecânica torna-se inadequada limitando sua aplicação. Uma das alternativas é a obtenção de blendas ou copolimerizações com polímeros com caráter hidrofóbico (BAVARESCO, 2003a, 2003b, 2003c; HUTCHEON, 2001; MALMONGE, 2000; CORKHILL, 1990).

Nagaoka (1989) verificou que é possível obter um hidrogel a base de pHEMA com maior transparência, concentração de água e com melhor resistência mecânica através da incorporação de n-vinil-2-pirrolidona (NVP) em presença de acetato de celulose. Malmonge (1997) e Malmonge & Zavaglia (1997) apresentaram um estudo com hidrogel obtido a partir de um blenda sIPN de pHEMA/poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (pHEMA/poli(MMA-co-AA) para reparo de defeitos de cartilagem articular, com resultados promissores. Neste caso, o ácido acrílico foi incorporado ao hidrogel para resultar em grupamentos negativos fixos na rede macromolecular na tentativa de mimetizar o comportamento resultante destes grupamentos à matriz extracelular da cartilagem articular, pois segundo estudiosos da cartilagem articular, os grupamentos negativos são determinantes do comportamento mecânico da mesma.

Em outro estudo, uma serie de hidrogéis foram preparados pela copolimerização de HEMA com vários monômeros cíclicos derivados de cis e trans-1,2-dehidroxixiclohexa-3,5-dieno obtendo-se melhores propriedades mecânicas se comparados com o HEMA puro (TIGHE, 1998).

Bavaresco (2000) verificou que a incorporação de polímeros lineares de reforço como o acetato butirato de celulose ou o poli (etil celulose) no pHEMA puro resultou na melhoria dos valores de módulo de fluência a indentação ou dureza, sem perda significativa da sua capacidade de absorção de água.

Recentemente para aplicações em revestimento de válvulas cardíacas, Duncan (2001) obteve hidrogéis de pHEMA imobilizado com heparina diminuindo a formação de trombos superficiais com o tempo.

## 2.7. Hidrogéis baseados em n-vinil-2pirrolidona – (NVP)

A n-vinil-2-pirrolidona (NVP), é um hidrogel da classe das lactanas, solúvel em água e em muitos outros solventes. Sua forte interação com a água gera vantagens e desvantagens com respeito à formação do hidrogel. Na Figura 2.2 está representada a estrutura molecular da NVP.

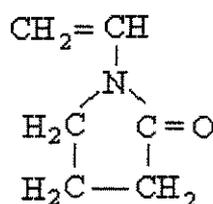


Figura 2.2 – Estrutura molecular da NVP.

Hidrogéis contendo apenas NVP necessitam, geralmente, de altas concentrações de agente de reticulação (5-20%). A exceção é a reticulação de comonômeros hidrofóbicos como o metil metacrilato com 2,2-(p-fenilenediox) dietil dimetacrilato onde concentrações de apenas 0,5% (p/p) são suficientes para se obter alta resistência a tensão com 76% (p/p) de água.

Geralmente, a copolimerização com NVP gera materiais com propriedades mecânicas

elevadas quanto à tensão e absorção de água. A NVP é, provavelmente, o comonômero mais efetivo utilizado para aumentar a habilidade do hidrogel de pHEMA em absorver água. A razão do HEMA em NVP varia, mas a tendência é sempre o HEMA em maior proporção possivelmente devido ao fato de que, dessa forma, a concentração de agente de reticulação deve ser menor. Compostos de NVP também podem ser polimerizados termicamente a 80°C em presença de amônia melhorando a estabilidade destes hidrogéis.

A NVP pode ser, ainda, co-polimerizada com grupos ionizáveis como o ácido metacrílico, com macromoléculas ou oligômeros ou com comonômeros hidrofóbicos para melhoria de suas propriedades mecânicas. O mais comum comonômero para a NVP é o metil metacrilato especialmente para obtenção de lentes de contato (BERKOWSKI, 1987).

A poli (n-vinil-2-pirrolidona) (PVP) é um polímero único que na sua forma não reticulada é solúvel em água e em muitos solventes polares e apolares. Devido a essa sua forte hidrofiliidade é utilizado para a obtenção de géis que devem apresentar altas concentrações de água. Deste modo, são de grande interesse em aplicações biomédicas pois não apresenta reações tóxicas nem a formação de trombos podendo ser utilizado em contato direto com o sangue. Géis de PVP reticulados são utilizados em membranas de hemodiálise, dispositivos de liberação de drogas e materiais de reforço para hidrogéis reparadores da cartilagem articular (AMBROSIO, 1998, GONZALEZ, 1992, RATNER, 1976).

## **2.8. Tribologia**

Tribologia – termo com origem na palavra grega “Tribus” que significa escorregamento - denomina a ciência ou a tecnologia das superfícies que interagem em movimento relativo. O estudo da resistência ao escorregamento de um sólido sobre o outro já era conhecido desde o início da civilização, porém só no final de 1930 e início de 1940 que Philip Bowden e David Tabor (1950) formaram as bases modernas para a compreensão da interação entre superfícies relacionando os problemas do atrito, desgaste e lubrificação de forma integrada.

O estudo tribológico de um sistema ou tribossistema envolve o entendimento do “par-tribológico” usualmente denominado de superfície e contra-superfície. Este estudo faz referência às características intrínsecas de cada material, às suas propriedades mecânicas, físico-químicas e superficiais (rugosidade, energia superficial, etc) bem como às condições de carregamento, velocidade de deslizamento, presença ou não de meio interfacial (lubrificante) e/ou resíduos do próprio processo.

A utilização de procedimentos de ensaios mecânicos é usual para a compreensão do comportamento de materiais em condições determinadas, visando sua utilização em engenharia. A simulação tribológica tem a função de caracterizar o comportamento de materiais ao atrito e desgaste não de um modo isolado, mas sim, dentro de um sistema ou tribossistema, que analisa os materiais envolvidos, suas características superficiais como, por exemplo, rugosidade e reatividade química, as tensões de contato e tensões superficiais, sua dureza e as velocidades relativas (REIS, 1997). Dessa forma, os parâmetros como coeficiente de atrito estático e cinético e resistência ao desgaste, são considerados características do tribossistema e não como uma propriedade intrínseca dos materiais em contato.

Neste trabalho caracterizamos o atrito e o desgaste sofrido pelo par tribológico hidrogel (um polímero hidrofílico reticulado) *versus* aço inox 316L em presença de lubrificante. Desta forma, iremos apresentar alguns conceitos dos fenômenos do atrito e do desgaste de materiais poliméricos além de alguns dos fatores que os afetam.

### 2.8.1. Atrito

A resistência ao movimento que ocorre quando um corpo sólido desliza sobre o outro é denominado *atrito* (RABINOWICZ, 1965).

São três as leis básicas que regem os fenômenos de atrito:

1. a força de atrito é proporcional à carga normal aplicada entre dois corpos;
2. a força de atrito é independente da área aparente de contato;
3. a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

Na prática, todas as três leis podem não expressar o comportamento quanto ao atrito dependendo das condições encontradas. Vários estudos (YAMAGUCHY, 1990; CHICHINADZE, 1984; RABINOWICZ, 1965) mostraram que a relação entre a força normal e a força de atrito, proposta segundo a primeira lei, é válida apenas para condições específicas de tipos de materiais, condições das superfícies entre outras variáveis.

A primeira lei estabelece a constante de proporcionalidade ou coeficiente de atrito ( $\mu$ ) que relaciona a carga normal ( $W$ ) aplicada e a força de atrito ( $F$ ) (equação 2.2):

$$F = \mu \cdot W \quad \text{ou,} \quad \mu = F / W \quad (\text{Equação 2.2})$$

O coeficiente de atrito é uma constante para apenas um determinado par de materiais e para um determinado conjunto de condições de contato.

As superfícies, normalmente, estão longe de serem perfeitamente lisas, apresentando uma distribuição aleatória de picos e vales o que se denomina rugosidades ou asperezas e que caracterizam a rugosidade superficial. Como a geometria e a distribuição destas irregularidades variam aleatoriamente, é usual caracterizar a topografia superficial através de parâmetros estatísticos. Geralmente, para tanto, utiliza-se um rugosímetro sendo que, o valor da rugosidade, é obtido pela média aritmética dos desvios das irregularidades em relação à linha média e, este valor, é representado por  $R_a$  (HUTCHINGS, 1992).

Como as superfícies, de modo geral, apresentam irregularidades, o contato entre elas se faz, na realidade, apenas nestes pontos. A somatória destas pequenas áreas, geradas pelos inúmeros picos que se tocam, formam a área real de contato. Assim, a área real de contato é uma pequena proporção da área aparente de contato, e aumenta com o aumento da carga aplicada devido a deformações de caráter elástico e plástico das irregularidades. O conceito de área real e aparente de contato foi descrito inicialmente por Bowden e Tabor tornando-se um elemento básico para a compreensão dos processos de atrito e desgaste adesivo (HUTCHINGS, 1992; RABINOWICZ,

1965). A Figura 2.3. mostra o esquema do contato entre duas superfícies definindo a área real de contato.

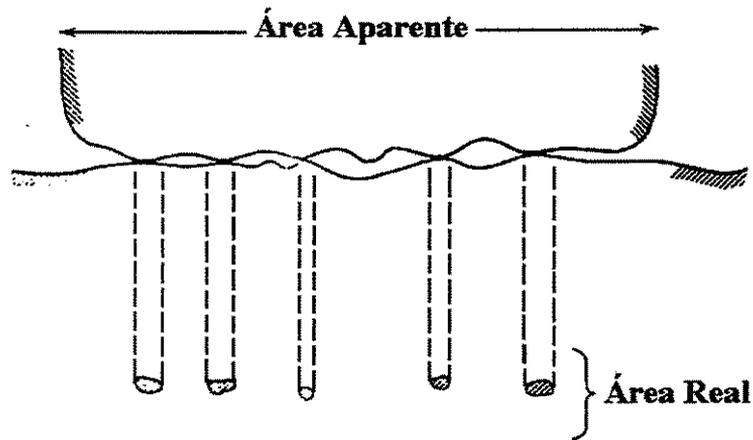


Figura 2.3. Esquema a área real de contato entre duas superfícies (RABINOWICZ, 1965).

Parâmetros como módulo de elasticidade e tensão limite de escoamento têm importante influência na formação da área real de contato. Quanto maior o módulo de elasticidade, menor será a deformação no contato entre os picos das superfícies para um mesmo nível de tensão aplicada. A formação da área real de contato passa pela deformação elástica dos pontos de contato podendo atingir a deformação plástica. Quanto maiores as tensões limites de escoamento maior será a capacidade em suportar tensões com deformação elástica. Os níveis de tensão existentes nos pontos de contato são, portanto, influenciados conjuntamente pelo módulo de elasticidade e pela tensão limite de escoamento (RABINOWICZ, 1965).

Várias teorias procuram com base em modelos físicos e matemáticos simples explicar os mecanismos do atrito e quantificar o coeficiente de atrito ( $\mu$ ). Existem diversos modelos para sua determinação baseados na previsão de quais mecanismos estão envolvidos. Bowden e Tabor (1950) propuseram a teoria da adesão baseando-se no fato de que o contato entre as superfícies se faz apenas nos picos das irregularidades e que, devido à carga normal aplicada, ocorre deformação plástica nestes pontos até que a resultante das pressões de contato se equilibre com a carga normal. Porém, a teoria da adesão, que relaciona o valor de  $\mu$  em termos das propriedades mecânicas dos materiais, não é suficiente para explicar o comportamento quanto ao atrito. Por exemplo, seguindo somente a teoria da adesão para pares de materiais metálicos, o valor do

coeficiente de atrito será aproximadamente constante e igual a  $1/6$  independente dos materiais envolvidos. Porém, observações experimentais permitiram verificar que  $\mu$  varia com o tipo de material em contato. Desta forma, embora se verifique o processo de adesão entre as superfícies, esta não explica por si só o fenômeno do atrito (YAMAGUCHY, 1990; RABINOWICZ, 1965).

No final da década de 50 a teoria da deformação plástica do material “ploughing” foi desenvolvida. Esta teoria explica o mecanismo do atrito apenas em termos das características de rugosidade das superfícies, desta forma, prevê que no contato entre um material duro e um macio, as irregularidades do material duro, durante o deslizamento, penetram no material macio abrindo sulcos neste devido a sua deformação plástica (RABINOWICZ, 1965).

Normalmente, uma teoria composta entre o fenômeno de adesão e de deformação plástica se dá nos casos em que ocorre o contato entre um par de materiais com diferentes durezas, como por exemplo, quando os polímeros deslizam sobre outros materiais (metálicos ou não) de maior dureza. Nestes casos, o atrito tende a ser determinado pelas características do material polimérico e, os fenômenos de adesão e de deformação plástica contribuem conjuntamente para o atrito, em maior ou menor grau dependendo das condições em que se deu o contato (BRISCOE, 1981; RABINOWICZ, 1965).

Uma extensão da teoria da adesão é a teoria do crescimento da junção que admite que a área da junção aumenta devido à deformação plástica quando é aplicada uma força tangencial para iniciar o deslizamento de um corpo sobre o outro. O aumento da área real de contato tem como consequência a diminuição da tensão normal do contato. O início do deslizamento se dá quando a combinação da tensão tangencial aplicada com a pressão de contato atinge um valor igual a tensão limite de cisalhamento. Esta característica explica os baixos coeficientes de atrito que se verificam em condições de lubrificação limite (RABINOWICZ, 1965).

É legítimo admitir que todos os mecanismos podem contribuir simultaneamente para o atrito muito embora esta contribuição varie conforme o caso. A Tabela 2.1 apresenta alguns valores de coeficiente de atrito sem lubrificação para algumas combinações de materiais.

Tabela 2.1- Coeficiente de atrito ( $\mu$ ) estático para contatos não lubrificados (REIS, 1997).

<b>Materiais</b>	<b>Coeficiente de atrito (<math>\mu</math>)</b>
PTFE/PTFE	0.04
PTFE/aço	0.04
Grafite/Aço	0.1
Aço/Aço	0.8

### 2.8.2. Mecanismo de atrito em Polímeros

O contato entre polímeros ou entre um polímero e um material mais rígido (material de dureza e módulo de elasticidade superiores aos dos polímeros) é, muitas vezes, predominantemente de caráter elástico (HUTCHINGS, 1992). Este é um fator fundamental que difere o atrito de materiais poliméricos do atrito de materiais metálicos.

Outro fator que tem papel importante no comportamento mecânico de materiais poliméricos é sua forte dependência com o tempo e temperatura. Esta dependência representa a principal diferença no tocante ao comportamento, na relação tensão *versus* deformação entre os materiais de comportamento clássico, como os metais e as cerâmicas, e os polímeros (HUTCHINGS, 1992).

O efeito das propriedades mecânicas dependentes do tempo é principalmente importante para os polímeros termoplásticos que são viscoelásticos, ou seja, exibem características de sólidos elásticos e líquidos viscosos.

O atrito entre polímeros, assim como nos metais, pode ser atribuído a dois mecanismos básicos: o de deformação e o de adesão. Porém, a característica viscoelástica dos polímeros difere significativamente estes materiais dos metais e cerâmicas no aspecto tribológico, tanto em relação ao atrito quanto na resistência ao desgaste. Isto porque, as variações de temperatura que apresentam significativa importância no comportamento de materiais poliméricos podem ser praticamente desprezíveis para os materiais metálicos e cerâmicos. Além disso, as tensões de contato e as velocidades de escorregamento apresentam grande importância no comportamento

mecânico dos materiais poliméricos (HUTCHINGS, 1992; BRISCOE, 1981).

Diante dos mecanismos básicos de atrito para os polímeros: adesão e deformação, autores como Briscoe (1981) e Hutchings (1992) entre outros, sugerem dois mecanismos básicos de desgaste para os polímeros quando uma aspereza dura desliza contra uma superfície polimérica: o desgaste interfacial e o coesivo (YAMAGUCHI, 1990; LANCASTER, 1990; LUDEMA, 1966).

O desgaste interfacial gerado pelo mecanismo de adesão, envolve a dissipação do trabalho gerado pelos processos de atrito em regiões de espessuras muito reduzidas a partir da superfície (não ultrapassa espessuras de 10nm), resultando em elevadas densidades de energia. Nesta região, as forças que regem o mecanismo de adesão são aquelas de ligação fracas do tipo Van der Waals e eletrostáticas presentes na superfície dos polímeros. A componente de adesão relaciona-se com a força necessária para romper ou cisalhar as junções formadas no contato devido a ação destas forças superficiais ou ainda, para movimentar as cadeias poliméricas em regiões sub-superficiais (HUTCHINGS, 1992; BRISCOE, 1981).

Para o desgaste coesivo, onde predomina o mecanismo de deformação, a energia dissipada provém do processo de atrito mas para maiores volumes em camadas mais profundas do material. Neste caso, há a dissipação completa de energia em volta da área de contato, provocando o sulcamento. Este mecanismo possui forte dependência com a rugosidade do contracorpo. A Figura 2.4. mostra o modelo de desgaste interfacial e coesivo quando há o deslizamento de uma aspereza dura contra uma superfície polimérica.

O estudo do processo de desgaste está relacionado intimamente com as propriedades dos materiais estudados. Normalmente, processos mistos ocorrerão mais rapidamente quando os ensaios realizados incluem dois tipos de materiais com características distintas, como é o caso deste trabalho: ensaios de metal contra polímero. O que se espera deste ensaio é a ocorrência de um misto de mecanismos de desgaste envolvendo os processos de adesão e de abrasão por dois e três corpos.

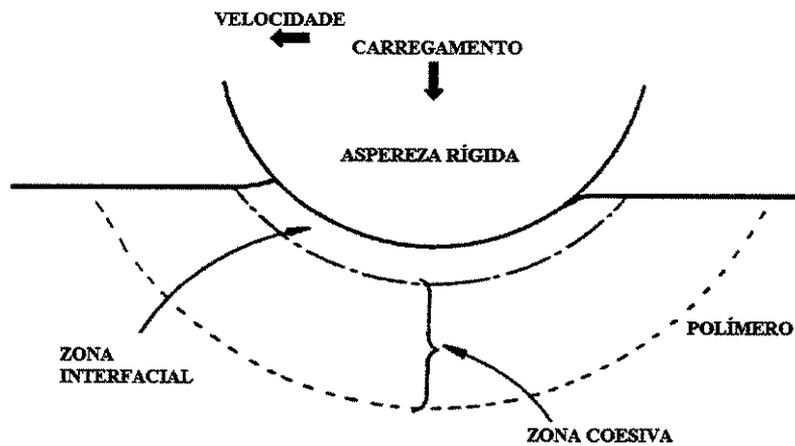


Figura 2.4. Esquema do mecanismo básico de desgaste de materiais poliméricos (BRISCOE, 1981).

### 2.8.3. Desgaste

A OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) define desgaste como a perda progressiva de material superficial como resultado de um movimento (contato) relativo entre superfícies. O processo de desgaste ocorre como consequência natural deste movimento relativo podendo ser controlado mas não completamente eliminado.

O fenômeno de desgaste, assim como no fenômeno de atrito, pode ser analisado se entendermos de que forma a energia imposta no sistema é absorvida e qual o dano que esta provoca nos materiais envolvidos. Como já abordado no item 2.8.2. no caso do processo de desgaste polimérico, os mecanismos de atrito provenientes das forças de adesão superficiais e o de deformação são os responsáveis pelos diferentes mecanismos de desgaste que envolve fenômenos superficiais e sub-superficiais, sendo designados, respectivamente por desgaste do tipo adesivo (processo interfacial) ou abrasivo (processo coesivo) ou, ainda, desgaste interfacial e desgaste por deformação volumétrica (LANCASTER, 1990).

Vários fatores como a presença ou ausência de películas lubrificantes, temperatura, carga, propriedades superficiais, entre outros, podem influenciar o desempenho de materiais quanto ao desgaste porém, este número pode ser reduzido em função dos tipos de materiais e das

características do sistema tribológico estipulado. Tais fatores terão influência isoladamente ou/e em conjunto podendo apresentar efeitos sinérgicos mais ou menos notáveis, de acordo com as propriedades intrínsecas e interações interfaciais dos materiais envolvidos e dos mecanismos de desgaste predominantes. Assim, as propriedades intrínsecas dos materiais que, certamente, irão influenciar nas interações superficiais são muito importantes para avaliar os fenômenos de atrito e desgaste (RABINOWICZ, 1965). Tais propriedades são divididas, basicamente, em dois grupos: as propriedades de superfície e as volumétricas.

### 2.8.3.1. Propriedades de superfície

A possibilidade de ocorrer adesão ou, ainda, a formação e deposição de filmes de produtos de reação entre os materiais em contato são delimitados pela reatividade química das superfícies em questão. Quando o sistema tribológico é formado por materiais quimicamente idênticos ou semelhantes, a mútua solubilidade entre eles irá ocorrer proporcionando a troca de elétrons e formação de algum tipo de ligação o que aumenta significativamente a força de adesão entre as superfícies. A formação e deposição de filmes superficiais influenciarão de uma forma ou de outra no comportamento tribológico do sistema podendo funcionar em uma primeira etapa como lubrificante ou película protetora o que irá gerar diminuição no valor de coeficiente de atrito até, em uma segunda etapa, tornar-se um elemento agressivo adicional ao sistema.

A energia superficial é relacionada à tensão superficial e seu cálculo é feito através da determinação do calor latente de evaporação. Isto porque quando uma molécula está em contato com uma superfície só não há a possibilidade de ligações em uma das seis direções possíveis. A energia superficial é, então, calculada como sendo um sexto (1/6) da energia de evaporação (energia necessária para evaporar o material, que está no estado líquido), ou seja, aquela referente a esta única ligação não realizada pela molécula.

As características de atrito entre pares de superfícies (sejam elas, "a" e "b") foram propostas pela relação apresentada na equação 2.3 (RABINOWICZ, 1965). Nesta equação, relaciona-se a energia necessária para separar uma superfície de  $1 \text{ cm}^2$  ( $W_{ab}$ ) entre materiais de energia superficial ( $\gamma_a$  e  $\gamma_b$ ) e energia da junção  $\gamma_{ab}$ .

$$W_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (\text{Equação 2.3})$$

A energia interfacial  $\gamma_{ab}$  é determinada adotando-se como regra a hipótese de que esta ficará entre 1/2 e 1/4 da soma de  $\gamma_a + \gamma_b$ . Quanto mais compatíveis forem os materiais em contato menor será o valor de  $\gamma_{ab}$ .

A interatividade entre superfícies ou destas com o meio pode ser determinada pelo quociente dentre a energia superficial ( $\gamma$ ) e o valor de dureza (H) (RABINOWICZ, 1965). Quando o quociente  $\gamma/H$  é baixo, ou seja, quando a energia superficial é baixa ou o valor de dureza é alto ou, ainda, com ambos, a interatividade química da superfície também será baixa.

Óxidos aderidos em uma das superfícies podem influenciar na diminuição da adesão interfacial, pois estes estão, geralmente, aderidos fracamente ao substrato, se soltando sem provocar o arrancamento de material da base.

### 2.8.3.2. Propriedades volumétricas

O comportamento mecânico entre os diferentes tipos de materiais pode ser substancialmente diferente não podendo ser explicado somente pela variação de apenas alguns dos valores quanto às suas propriedades específicas. De modo geral, a capacidade de absorção de energia e a interação das suas propriedades são os principais fatores que explicam o comportamento quanto ao desgaste dos materiais.

Podemos citar como propriedades mecânicas volumétricas que influenciam no comportamento tribológico de materiais o módulo de elasticidade, a tensão limite de escoamento, a tenacidade, resiliência, tensão máxima de ruptura e alongamento na ruptura. As mudanças de temperatura geram variações e alterações nas características mecânicas destes materiais pois atuam diretamente sobre suas propriedades volumétricas.

Durante o processo de fricção ocorre a elevação da temperatura nos pontos localizados nas

superfícies de contato. Esta elevação será dependente, em intensidade, das características de condutibilidade térmica dos materiais em contato e das características do sistema tribológico (presença ou não de lubrificantes, controle de temperatura, etc). Para os polímeros, materiais que apresentam grande dependência da temperatura com suas propriedades mecânicas, características térmicas como condutibilidade, temperatura de fusão, ponto de amolecimento Vicat e temperaturas de transição vítrea também exercem um papel muito importante no seu desempenho tribológico.

#### **2.8.4. Os Processos de Desgaste**

Os processos de desgaste são, geralmente, classificados de acordo com os mecanismos básicos envolvidos. Desta forma, pode-se classificar o desgaste por adesão, abrasão, fadiga, corrosão e erosão (YAMAGUCHY, 1990; RABINOWICZ, 1965)

##### **2.8.4.1. Desgaste Adesivo**

Trata-se da forma mais comum de desgaste existente. Quando duas superfícies são colocadas em contato e, estabelecem-se forças interatômicas e intermoleculares de intensidade dependente da interação atrativa ou repulsiva, ou ainda, da pressão exercida sobre os materiais, poderá ocorrer a adesão entre as regiões de contato real. Quando se inicia o movimento relativo de uma superfície sobre a outra tais pontos aderidos rompem-se. Este rompimento pode se dar na interface não gerando o desgaste ou, quando a resistência da interface for superior a de qualquer uma das superfícies, o rompimento se dará em um plano próximo a ela originando o arrancamento de material de uma das superfícies gerando o processo de desgaste. Com o tempo, estes fragmentos podem retornar à superfície de origem, permanecerem aderidos na contra-superfície ou, ainda, tornarem-se partículas soltas no meio atuando como um corpo capaz de iniciar um processo de desgaste abrasivo (RABINOWICZ, 1965).

##### **2.8.4.2. Desgaste Abrasivo**

O processo de desgaste do tipo abrasivo ocorre devido à penetração das irregularidades de uma superfície dura sobre outra mais macia ou, ainda, pode ser gerada devido a partículas solta proveniente do desgaste adesivo e/ou corrosivo ou, ainda, por partículas de poeira provenientes

do ambiente. Desta forma, este tipo de desgaste pode ser gerado por dois e/ou três corpos.

Na abrasão por dois corpos, a superfície abrasiva provoca sulcos na superfície macia, porém, o material desgastado não é arrancado, permanecendo preso ou aderido à superfície. Na abrasão por três corpos as partículas abrasivas estão soltas no sistema, formando um terceiro elemento, que irá provocar um efeito de desgaste. O desenho apresentado na Figura 2.5 representa o mecanismo de desgaste do tipo abrasivo por dois (a) e três (b) corpos.

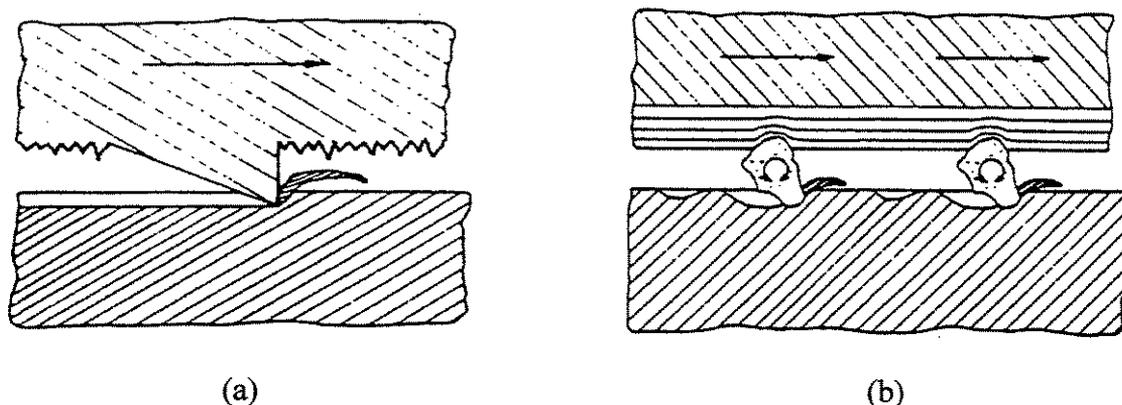


Figura 2.5 – Esquema do mecanismo de desgaste do tipo abrasivo por dois (a) e três (b) corpos.

#### 2.8.4.3. Desgaste por Fadiga

Outro processo de desgaste conhecido é o gerado por fadiga. Este processo pode ocorrer mesmo que as superfícies estejam completamente separadas por um lubrificante como acontece em rolamentos e engrenagens. Embora, nestes casos, não ocorra o contato direto as superfícies estão sujeitas a tensões cíclicas extremamente elevadas. Este tipo de processo de desgaste se dá ao fim de um número crítico de ciclos de funcionamento sendo caracterizado inicialmente pela picagem (*pitting*) e depois pelo lascamento da superfície dando origem aos fragmentos de desgaste.

#### 2.8.4.4. Desgaste por Corrosão, Oxidação ou Triboquímico e Desgaste Erosivo

O desgaste originado pela interação por reação química entre o ambiente e as superfícies em deslizamento é denominado desgaste por corrosão, oxidação ou triboquímico. Este tipo de desgaste ocorre se houver um ambiente quimicamente reativo e o deslizamento por atrito. Neste

processo, haverá a formação de produtos provenientes de reações entre as superfícies de contato, como por exemplo, óxidos. Estes “produtos” poderão ser removidos durante o movimento mas com a continuação do contato serão continuamente renovados. Uma forte interação química entre as superfícies em deslizamento também pode gerar este processo de desgaste sendo fortemente influenciado pela cinética de formação das camadas superficiais e pelas propriedades que determinam sua resistência a remoção como, por exemplo, à ductilidade, a resistência mecânica e a adesão ao substrato. Finalmente, o desgaste por erosão é definido como a perda de material de uma superfície quando há o contato com um fluido (líquido ou gás, com ou sem partículas sólidas) em movimento.

A maior dificuldade na previsão do comportamento dos materiais quando ao desgaste é a diversidade dos tipos de processos que podem ocorrer ao longo do tempo de funcionamento do sistema tribológico. É possível que o desgaste se inicie por um único processo podendo, ao longo do tempo, desencadear outros. Por exemplo, seja um certo par tribológico que sofra desgaste do tipo adesivo. A liberação de partículas de quaisquer das superfícies pode gerar o fenômeno de desgaste abrasivo, ou ainda, estas partículas podem, devido ao encruamento, apresentarem maior dureza que a superfície de origem funcionando como um elemento gerador de abrasão a três corpos. Podemos dizer, então, que o sistema em estudo é um processo misto de desgaste. Vale ressaltar que o tempo para que se inicie mais de um processo de desgaste é de difícil previsão, sua ocorrência não se restringe apenas a adesão e a abrasão podendo ser relacionada a mudanças acentuadas nas propriedades mecânicas e químicas do sistema estudado (RABINOWICZ, 1965).

Várias teorias e estudos predizem que os mecanismos de desgaste são considerados como uma função importante da interação superficial que envolve as propriedades intrínsecas do par tribológico em estudo, do meio e do tipo de lubrificante e da topografia das superfícies. As condições de ensaio como velocidade de movimento relativo, carga aplicada, tipo de movimento e do meio e tipo de lubrificante que pode ou não estar presente (ZHANG, 1998; HUTCHINGS, 1992; RABINOWICZ, 1965)

A presença de fluido lubrificante é importante porque previne a aglomeração de partículas de desgaste, impedindo que haja o transporte dessas partículas para a interface submetida ao

ensaio. Na Figura 2.6 podem-se observar os possíveis processos de desgaste gerados quando duas superfícies estão em contato.

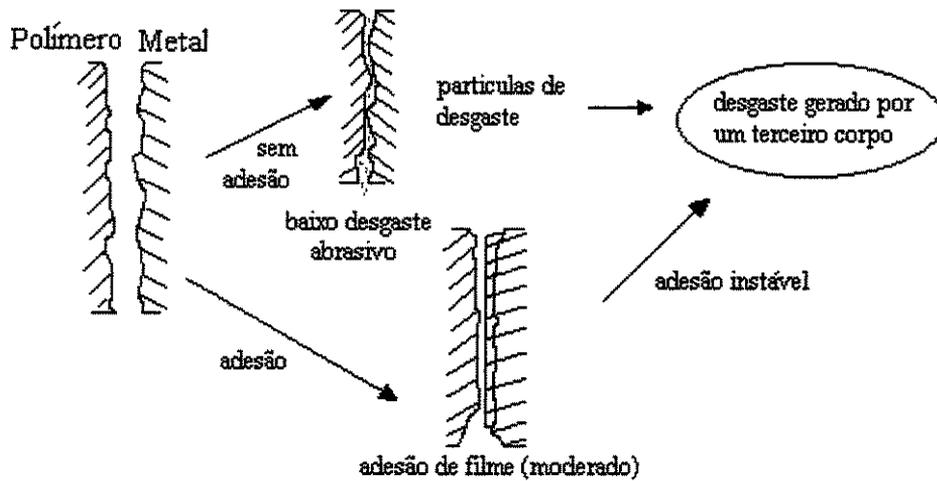


Figura 2.6 - Processos de desgaste primários.

### 2.8.5. Lubrificação – O Efeito dos Lubrificantes

Existe uma tendência natural que conclui que um bom regime de lubrificação gera baixas taxas de desgaste. Infelizmente isso não é o caso geral, devido às grandes diferenças entre os processos que geram as forças de atrito e as partículas de desgaste. Para um processo de desgaste particular e isolado um bom sistema de lubrificação pode reduzir a taxa de desgaste; porém, quando há um processo de desgaste misto, que é o que ocorre na grande maioria dos casos, diferentes taxas intrínsecas de desgaste ocorrem tornando complexo o sistema de lubrificação (RABINOWICZ, 1965).

Na Tabela 2.2 pode ser observado o efeito dos lubrificantes nos valores de coeficiente de atrito estático ( $\mu_s$ ) e dinâmico ( $\mu_D$ ). O que pode ser observado ao analisarmos a Tabela 2.2 é que a introdução de um fluido entre as superfícies formadoras da junta reduz os valores de  $\mu_s$  e  $\mu_D$ . Esta é a idéia básica da lubrificação: interpor um material entre dois sólidos minimizando a interação entre eles. É desejado que o lubrificante tenha uma baixa força de cisalhamento tal que o movimento cisalhante acontecerá dentro do filme de lubrificante em lugar da superfície. Porém, em alguns casos, fluidos com baixa força cisalhante (baixa viscosidade) podem escoar para fora das superfícies, de forma que o regime de lubrificação passa a não mais atuar de forma efetiva.

Tabela 2.2 – Coeficientes de atrito estático e dinâmico de alguns sistemas (RABINOWICZ, 1965).

Combinação de materiais	Coeficientes	
	$\mu_s$	$\mu_D$
Borracha de pneu/concreto (seco)	1.0	0.7
Borracha de pneu /concreto (água)	0.7	0.5
Madeira/couro	0.5	0.4
Aço/aço		0.5
Co-Cr/Co-Cr (solução salina)		0.35
PEUAPM/aço (serum bovino)	0.35	0.07 - 0.12
PEUAPM/aço (fluido sinovial)	0.07	0.04 - 0.05
PEUAPM/Co-Cr (serum)		0.05 - 0.11
PEUAPM/Ti6Al4V (serum bovino)		0.05 - 0.12
Al2O3/ Al2O3 (solução salina)		0.09
PEUAPM/ Al2O3 (solução salina)		0.05
Junta quadril (natural) (solução salina)		0.005 - 0.01
Junta quadril (natural) (fluido sinovial)		0.002

### 2.8.5.1. Mecanismos de lubrificação

A espessura do filme de lubrificação formado entre duas superfícies depende do parâmetro  $\phi$  que é determinado em função da viscosidade do lubrificante ( $\eta$ ), da velocidade relativa das duas superfícies ( $V$ ) e da tensão da interface ( $P$ ) visto como uma pressão na fase de lubrificante. (equação 2.4):

$$\phi = \eta \cdot V/P \quad (\text{Equação 2.4})$$

Este parâmetro reflete ou caracteriza o mecanismo de lubrificação por seu efeito entre as duas superfícies e, indiretamente, no coeficiente de atrito dinâmico.

Existem quatro tipos principais de mecanismos ou regimes de lubrificação que são dependentes da natureza do movimento relativo e do tipo de lubrificante utilizado: hidrodinâmico, elasto-hidrodinâmico, misto e *boundary* (limite) (RABINOWICZ, 1965).

**Regime hidrodinâmico** – este é um mecanismo de lubrificação presente em muitas áreas da engenharia, como em motores elétricos, máquinas de combustão interna e turbinas.

Quando o movimento das superfícies acontece, há a formação de uma pressão tal sob o lubrificante que as superfícies entre si separam-se e, assim, toda a deformação de cisalhamento acontece no filme lubrificante. Se forem utilizados lubrificantes em superfícies muito lisas, tanto o seu coeficiente de atrito dinâmico ( $\mu_D$ ) quanto a sua taxa de desgaste serão baixos. Neste regime, a espessura típica do filme lubrificante encontra-se entre  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  cm.

**Boundary (limite)** – neste regime baixos valores do parâmetro  $\phi$  são encontrados permitindo o contato entre as superfícies. Neste caso o filme lubrificante apresenta viscosidade mínima e a lubrificação não acontece através de cisalhamento no lubrificante, mas pela modificação das propriedades de sua superfície. Para que um material, líquido ou sólido, seja um lubrificante do tipo *boundary* eficiente, é necessário que ele interaja com a superfície. Moléculas de cadeias longas com regiões quimicamente ativas, como ácidos gordurosos, são altamente efetivas neste caso reagindo com superfícies formando sabões. Porém, seus coeficientes de atrito e suas taxas de desgaste são relativamente altos comparado-o com outros regimes de lubrificação.

**Elastohidrodinâmico** – neste regime, o lubrificante impede que as superfícies interajam diretamente, porém a pressão interna gerada no lubrificante pode produzir deformações elásticas superficiais que passam a formar novas asperezas. Para minimizar tal efeito utilizam-se filmes lubrificantes mais viscosos ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  cm). O resultado é uma lubrificação excelente, com baixas taxas de desgaste e com coeficiente de atrito dinâmico ( $\mu_D$ ) ligeiramente mais alto que nos regimes de lubrificação hidrodinâmico puro.

**Misto** – neste caso o filme lubrificante é descontínuo formando um regime misto entre o regime elastohidrodinâmico e do tipo *boundary*. Este regime não é muito eficiente e, normalmente, é acompanhado por taxas de desgaste mais altas do que os outros três.

Além destes quatro regimes de lubrificação clássicos, existem mais 3 processos de lubrificação importantes:

**Hidrostático** – ocorre em algumas aplicações de engenharia onde uma fonte de pressão externa é provida para manter a lubrificação sobre algum limite crítico produzindo mais baixos valores de  $\mu_D$ .

**Exudação** – este regime de lubrificação é um dos propostos para explicar os mecanismos de lubrificação em juntas. Neste caso as superfícies são porosas e deformáveis durante o movimento relativo sofrido há a exudação do lubrificante para fora das superfícies aumentando o volume do filme de lubrificação. Este é um mecanismo altamente eficiente e acredita-se que seja um fator que contribui para os baixos coeficientes de fricção observados nas cartilagens das juntas articulares humanas. Vale ressaltar que esses mecanismos ainda geram grandes discussões. Acredita-se que o regime de lubrificação de uma junta articular natural seja a combinação do regime do tipo *boundary* e elastohidrodinâmico. A lubrificação em juntas articulares artificiais é, principalmente, do tipo elastohidrodinâmica, neste caso, espera-se que haja a presença do fluido semelhante ao da junta natural lubrificante natural da junta (líquido sinovial) que deverá ser produzido da regeneração de tecidos responsáveis pela sua produção.

**Filme comprimido** – neste caso, certas estruturas podem ser usadas nas superfícies para impedir a perda do fluido lubrificante para fora da interface corrigida quando estas estiverem sob a influência da pressão aplicada. Isto produz um regime dinâmico de lubrificação hidrostático, sem a necessidade de uma fonte de pressão externa.

## **2.9. As características do agregado polimérico e seu comportamento quanto ao atrito e desgaste**

Quando é aplicada sobre um polímero uma tensão, esta se distribui entre as suas cadeias moleculares emaranhadas, provocando um deslizamento entre as mesmas. A facilidade com que essas cadeias deslizam umas sobre as outras irá influenciar as propriedades mecânicas frente ao desgaste e o valor do coeficiente de atrito desses materiais. Dessa forma, o comportamento ao atrito e desgaste para os plásticos é dependente de fatores relacionados às características do agregado polimérico que são: morfologia e orientação das cadeias poliméricas, peso molecular e sua distribuição e grau de cristalinidade. As características quanto à composição do material e reatividade química, que incorpora itens como estabilização e degradação, configuram outro grupo de importantes fatores que influenciam no comportamento tribológico. As pressões de contato, velocidades de deslizamento, temperatura do meio e a rugosidade das superfícies formam os parâmetros do sistema tribológico e fecham os grupos de elementos determinantes quanto ao comportamento dos polímeros para o atrito e desgaste (YAMAGUCHI, 1990; HUTCHINGS, 1992).

A presença de grupos laterais e seu tamanho dificultam a capacidade de movimento relativo entre as cadeias poliméricas à medida que aumentam o volume livre (impedimento estérico) e a possibilidade de emaranhamento. Desse modo, a morfologia das cadeias é um parâmetro importante para determinar com que facilidade uma molécula pode deslizar sobre a outra. Pela análise da Tabela 2.3 podem-se verificar como os valores de coeficiente de atrito são influenciados pelas diferentes estruturas dos polímeros.

O peso molecular dos materiais poliméricos e sua distribuição é outro fator que influencia no comportamento quanto ao atrito e desgaste destes materiais. O aumento do peso molecular gera um aumento no número de emaranhamentos entre as cadeias poliméricas. Com isso, pode-se esperar um crescimento dos coeficientes de atrito, devido à menor possibilidade de deslizamento entre as cadeias poliméricas. Entretanto, uma maior concentração de entrelaçamentos resulta, também, na melhoria da resistência ao desgaste pois, a distribuição das tensões aplicadas ocorre entre um número maior de pontos envolvendo uma superfície maior do sólido. Isto é verificado

experimentalmente onde ocorre uma melhora considerável na resistência ao desgaste para o processo de abrasão com o aumento do peso molecular (ANDERSON, 1982).

Ainda, a distribuição do peso molecular relaciona-se com a existência de oligômeros livres que podem funcionar como um lubrificante no movimento relativo entre as cadeias do polímero diminuindo o processo de adesão entre as superfícies e, conseqüentemente, alterando fortemente as características quanto o atrito e desgaste.

O grau de cristalinidade e a morfologia das regiões cristalinas também afetam as propriedades tribológicas de materiais poliméricos. Modificações na percentagem de regiões cristalinas e amorfas, para um mesmo material, são funções do método de processamento, do processo de cristalização e da estrutura molecular do agregado, sendo influenciados pela presença ou não de grupos laterais, sua quantidade e tamanho, taticidade, ramificações das cadeias poliméricas (FATOU, 1990).

Vários estudos e teorias tentam explicar o comportamento ao desgaste em função do grau de cristalinidade dos agregados poliméricos (BARBOUR, 1985; BELLOW, 1993). O que foi verificado é que não existe um comportamento padrão quanto ao atrito e desgaste entre diferentes polímeros gerado pela diferença de morfologia e das características do agregado polimérico. Verificou-se que a interatividade do plástico com o material da contra-superfície e com o meio é um dos fatores importantes na formação de pontos de adesão e, conseqüentemente, no desgaste.

A composição química e reatividade dos polímeros também exercem forte influencia na qualidade da adesão superficial: materiais com maior afinidade química e, ainda a presença de contaminantes, aumentam a força de adesão entre a superfície e contra-superfície. As elevadas pressões existentes na área real de contato fazem com que as moléculas dos corpos em contato apresentem um elevado grau de proximidade o que torna forças secundárias fracas como interações do tipo Van der Waals relevantes. Vale ressaltar que estas forças fracas tornam-se significativas apenas a distâncias muito pequenas (1nm) atuando realmente nos pontos de contato

real entre as superfícies.

Tabela 2.3 - Coeficiente de atrito dinâmico de diversos polímeros *versus* aço (YAMAGUCHI, 1990).

Tipo de Polímero	Coeficiente de atrito dinâmico	Estrutura Química
Poliétileno	0,124	$\left[ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   \\ \text{---C---} & \text{C---} & \text{C---} \\   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
Nylon 6	0,148	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C(=O)---NH---}$
Policarbonato	0,331	$\text{---O---C(=O)---O---C}_6\text{H}_4\text{---C(CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}$
Poliestireno	0,442	$\text{---C(H)---C(H)(C}_6\text{H}_5\text{)---}$
Poliéster insaturado	0,470	$\text{---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$
Polimetilmetacrilato	0,476	$\text{---CH}_2\text{---C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)---}$

A umidade relativa em sistemas tribológicos envolvendo materiais plásticos podem modificar fortemente o seu comportamento quanto ao desgaste. Para as poliamidas a presença de água gera inchamento do polímero podendo ocasionar queda da resistência mecânica ao desgaste. Já no estudo tribológico de hidrogéis a base de pHEMA em sistema lubrificado foi verificado que o inchamento do material favoreceu a formação de um regime de lubrificação que melhorou suas propriedades quanto ao atrito e desgaste (BAVARESCO, 2003a, 2003b, 2003c, 2003d).

## **2.10. Atrito gerado em géis poliméricos – Hidrogéis**

Anteriormente nos referimos às propriedades intrínsecas dos materiais (que se relacionam diretamente com suas propriedades superficiais), como sendo um fator muito importante no entendimento dos processos de atrito e desgaste. Os hidrogéis, géis poliméricos, devido a sua estrutura específica, exibem uma variedade única de propriedades como transição de fase, propriedades químico-mecânicas, concentração de água, efeito de memória de forma, etc, fazendo com estas propriedades intrínsecas se tornem ainda mais importantes para o entendimento de seu comportamento tribológico (GONG, 2002).

Gong (2002; 1999) e Kagata (2001) comprovaram, assim como para os polímeros em geral, que a força de atrito relativa aos hidrogéis não é descrita segundo a primeira Lei que rege os fenômenos de atrito ( $F = \mu.W$  - aplicada para atrito entre superfícies de materiais sólidos) devido à estrutura específica dos géis poliméricos apresentando comportamento diferenciado quando uma carga normal é aplicada. A força de atrito obtida no deslizamento entre géis e, de géis contra superfícies sólidas e, sua dependência com a carga aplicada, varia significativamente com a sua estrutura química, com suas propriedades superficiais e da contra-superfície e com as condições de ensaio, tornando-se, mais complexo que a análise da força de atrito entre superfícies tribológicas sólidas.

Os hidrogéis poliméricos são complacentes, apresentando um efeito de absorção de choque variável, dependendo de seu grau de reticulação. Além disso, dependendo de sua estrutura química poderão interagir atrativa ou repulsivamente com a contra-superfície (GONG, 1999). Esses fatores (complacência do gel - dureza, grau de reticulação), interação entre as superfícies

(atrativa ou repulsiva), além da concentração de água presente e da velocidade de deslizamento, fazem com que o valor da carga aplicada exerça uma influência direta no aumento ou na diminuição da área aparente de contato podendo se tornar variável mesmo durante o movimento. Gong (1999) mostraram ainda a importante contribuição na diminuição dos valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) com o aumento da concentração de água absorvida pelo gel e a dependência deste comportamento com o aumento da velocidade de deslizamento, sugerindo a ocorrência de lubrificação hidrodinâmica. Assim, a força de atrito observada nos hidrogéis mostra uma dependência específica com a carga aplicada totalmente diferente da que ocorre entre sólidos.

O comportamento do atrito em géis poliméricos pode ainda ser explicado em termos da interação interfacial atrativa ou repulsiva entre sua superfície e a da contra-superfície sólida. Quando houver uma interação do tipo atrativa, as superfícies e a camada de gel será adsorvida pela camada sólida. Quando a interação for do tipo repulsiva, a formação de uma película de fluido lubrificante se dará mais facilmente e conseqüentemente, obtêm-se menores valores de  $\mu$ . Um dos modelos que descreve a força de atrito gerada quando um gel desliza sobre uma superfície sólida tem relação com o ponto de solvatação do polímero e isso que irá caracterizar o mecanismo de repulsão ou atração entre as superfícies (GONG, 2002).

Assim, a análise da força de atrito resultante do par tribológico composto por um gel polimérico (hidrogel) e uma superfície sólida, tornam-se mais complexa devido à estrutura e às propriedades específicas destes materiais, sendo que a força de atrito dependerá das características químicas e físicas do material, da interação entre as superfícies (atrativa ou repulsiva), da carga aplicada e da velocidade de deslizamento.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, que compreende as etapas de síntese e caracterização (morfológica e mecânica) de hidrogéis, o desenvolvimento da metodologia do recobrimento dos substratos porosos de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) com os hidrogéis com melhor desempenho mecânico e, finalmente, os ensaios tribológicos do corpo de prova obtido (substrato mais recobrimento) em um tribômetro do tipo pino-disco em movimento relativo de deslizamento do tipo rotativo convencional e alternado (recíproco).

Tendo em vista o objetivo deste trabalho, foram utilizados substratos porosos de PEUAPM, polímero utilizado como componente acetabular de próteses ortopédicas comerciais, recobertos com hidrogéis a base de poli (álcool vinílico) (PVAI) e a base de poli(2-hidroxi etil metacrilato) (pHEMA).

As etapas de síntese e caracterização dos hidrogéis à base de PVAI envolveram o estudo de seu método de reticulação por radiação ionizante enquanto que, para os hidrogéis a base de pHEMA, foi realizado o estudo da concentração de agente de reticulação e da obtenção de copolímeros pHEMA-co-n-vinil pirrolidona p(HEMA-co-NVP) e blendas do tipo redes semi-interpenetrantes (sIPN) utilizando como agentes de reforço o copolímero de metacrilato de metila (MMA) e ácido acrílico (AA). A Figura 3.1 apresenta um fluxograma com um resumo das etapas

deste trabalho.

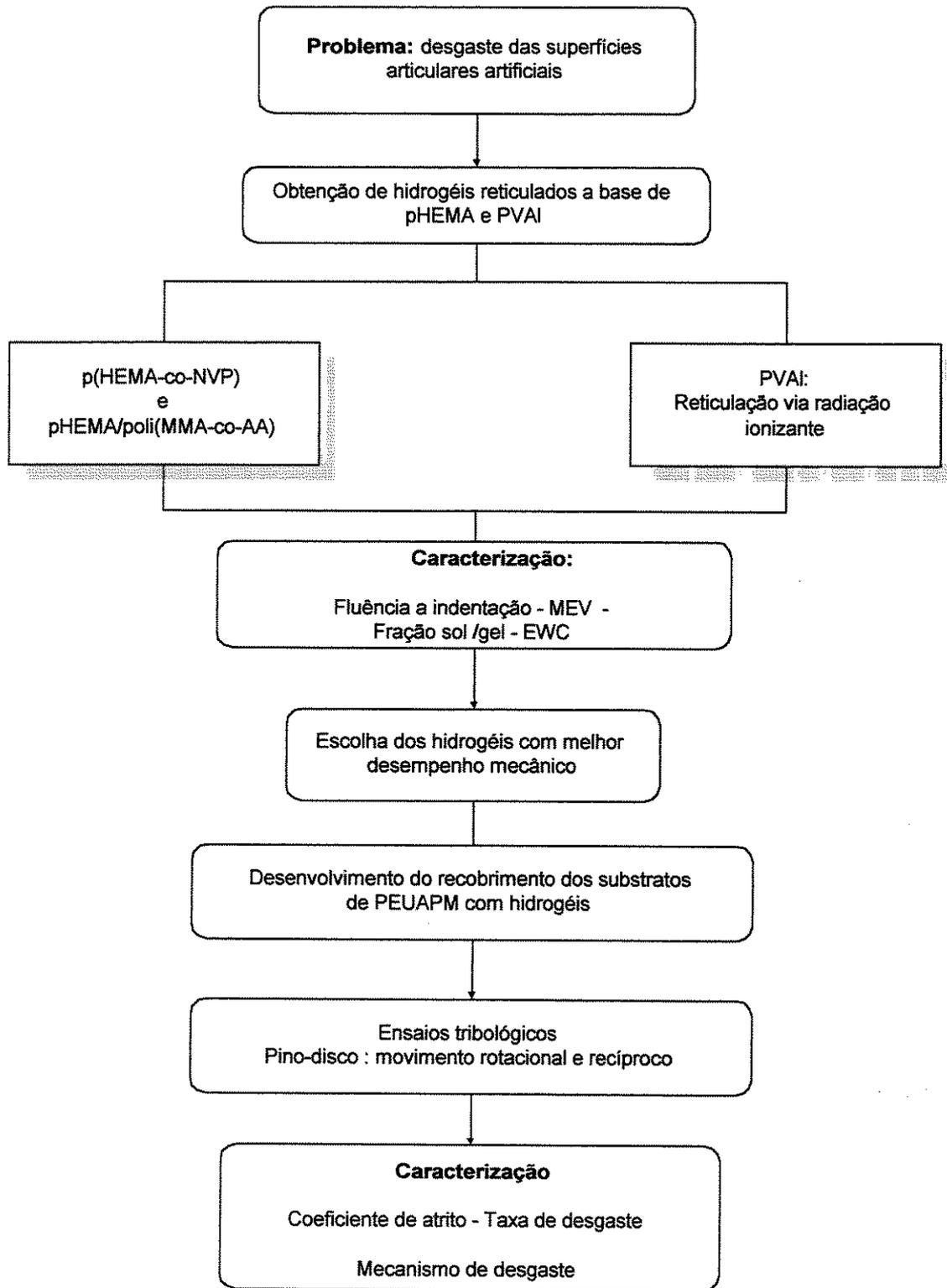


Figura 3.1. Etapas realizadas para desenvolvimento deste trabalho.

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Material utilizado como substrato:

Blocos porosos de PEUAPM comercial fornecido pela Polialden Petroquímica S.A. (PM = 2,5 milhões g/mol, densidade de 0,6g/cm<sup>3</sup>).

#### 3.1.2. Hidrogéis:

- ✓ **Hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVAI)** em quatro concentrações de polímero em solução - 10, 15, 20 e 25% (p/p). Foram obtidos hidrogéis reticulados via radiação ionizante onde foram utilizadas 10 doses diferentes de radiação: 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125 e 150kGy. Os detalhes experimentais são apresentados no item 3.2.
  
- ✓ **Copolimerização de poli(2-hidroxi etil metacrilato) e n-vinil pirrolidona (10% p/p) (p(HEMA-co-NVP))** com 0, 5 e 10% (p/p) de agente de reticulação (trimetacrilato trimetilopropano (TMPTMMA) (Retilox)), obtidos conforme procedimento descrito no item 3.3.
  
- ✓ **Blenda SIPN de poli(2-hidroxi etil metacrilato) e poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25)) (10% (p/p))** com concentração de 10% (p/p) de agente de reticulação (trimetacrilato trimetilopropano (TMPTMMA) (Retilox)), obtidos conforme procedimento descrito no item 3.4.

### 3.2.Obtenção dos hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVAI)

#### 3.2.1.Preparo da solução de PVAI

Foram obtidas soluções aquosas de PVAI (Aldrich Mw 89000-98000 g/mol, 99% hidrolisado) em quatro concentrações de polímero em solução – 10, 15, 20 e 25% (p/p). Para tanto, o polímero foi pesado, transferido para um balão volumétrico e foi adicionada água destilada até completar o peso desejado para que fossem obtidas as soluções nas concentrações acima citadas. As soluções foram aquecidas em banho-maria a 95°C até total homogeneização e, após resfriamento, foram armazenadas sob refrigeração.

### **3.2.2. Obtenção de PVAI via radiação ionizante**

As amostras foram obtidas utilizando-se placas de Petri de 10cm de diâmetro. Em cada placa foi vertido 20ml de solução de PVAI obtidas conforme descrito no item 3.2.1. As placas foram deixadas em temperatura ambiente durante uma semana para que o solvente evaporasse.

### **3.2.3. Acetalização das amostras de PVAI**

Após o período de secagem as amostras agora em forma de placas foram submetidas a um tratamento químico de acetalização através da sua imersão por 24 horas em uma solução a 60°C contendo formaldeído (Aldrich), ácido sulfúrico (Aldrich) e sulfato de sódio anidro (Aldrich) na proporção de 60:50:300g, respectivamente. As placas após tratamento foram lavadas em água destilada corrente por um período de 24h para remoção de resíduos da solução de acetalização sendo acondicionadas inchadas em água destilada em geladeira até serem submetidas à irradiação (MONDINO, 1999; YOSHII, 1995).

### **3.2.4. Irradiação das amostras de PVAI**

As amostras de PVAI foram reticuladas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) utilizando-se radiação ionizante de feixe de elétrons (electron beam - EB) emitido por acelerador de elétrons Dynamitron (E = 1,5 MeV) produzido pela Radiation Dynamis, Inc. Foram obtidas amostras de PVAI irradiadas com 10 doses (5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125 e 150kGy).

## **3.3. Copolímero de 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) e N-vinil pirrolidona (NVP) - (p(HEMA-co-NVP))**

As soluções foram obtidas misturando-se o monômero 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) (Aldrich) com n-vinil pirrolidona (Aldrich) na concentração necessária para se obter a concentração de 10% (p/p) de NVP em HEMA.

A esta solução foi adicionado o iniciador (peróxido de benzoíla) e o agente de reticulação trimetil propano trimetacrilato (TMPTMMA - Retilox) nas concentrações desejadas: 0, 5 e 10% (p/p). As amostras foram obtidas na forma de placas de 2 mm de espessura vertendo-se a mistura

em um molde e, a seguir, foram submetidas à polimerização térmica a temperatura de 75 - 80°C durante 4,0 horas. O molde era formado por duas placas de Petri separadas por espaçadores de 2 mm de espessura. Após o resfriamento, as amostras foram deixadas em água destilada para a remoção dos resíduos de monômero e iniciador.

### **3.4. Blendas SIPN de 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) e poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (75:25) - (pHEMA/poli(MMA-co-AA))**

As soluções foram obtidas misturando-se o monômero 2-hidroxi etil metacrilato (HEMA) (Aldrich) com 10% em peso de poli(MMA-co-AA) (75:25), o peróxido de benzoíla como iniciador e 10% (p/p) de TMPTMMA como agente de reticulação.

O poli(MMA-co-AA) (75:25) é um copolímero de metacrilato de metila (MMA) e ácido acrílico (AA), sintetizado por polimerização térmica a partir da mistura de monômeros de MMA (Aldrich) e AA (Rhom Haas), na proporção MMA:AA de 75:25. Para a obtenção dos hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA), o copolímero de reforço foi inicialmente dissolvido em solvente adequado (álcool etílico - Aldrich) e adicionado à solução de monômero (HEMA), iniciador (peróxido de benzoíla) e agente de reticulação (trimetil propano trimetacrilato (TMPTMMA - Retilox)) nas concentrações desejadas (MALMONGE, 1997).

Do mesmo modo que para os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP), as amostras foram obtidas na forma de placas de 2 mm de espessura vertendo-se a mistura nas placas de Petri e, a seguir, foram polimerizadas termicamente (75 - 80°C) durante 4,0 horas. Após o resfriamento os hidrogéis foram deixados em água destilada para a remoção dos resíduos de monômero e iniciador.

### **3.5. Caracterização dos hidrogéis**

As seguintes técnicas foram utilizadas para caracterização dos hidrogéis poliméricos:

- Gravimetria – caracterização da capacidade de absorção de água (Equilibrium Water Content - EWC),

- Ensaios de fluência a indentação - caracterização do comportamento mecânico à compressão
- Análise de fração gel/fração sol – caracterização da densidade de reticulação dos hidrogéis a base de PVAI reticulados via radiação de feixe de elétrons.
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - avaliação da morfologia.

### 3.5.1. Capacidade de Absorção de Água – EWC

Para a caracterização quanto à capacidade de absorção de água (EWC), pequenas amostras secas e pesadas foram imersas em água destilada até atingirem peso constante, ou seja, até que a sua capacidade máxima de absorção fosse atingida. Assim, EWC foi determinado como uma média entre cinco determinações.

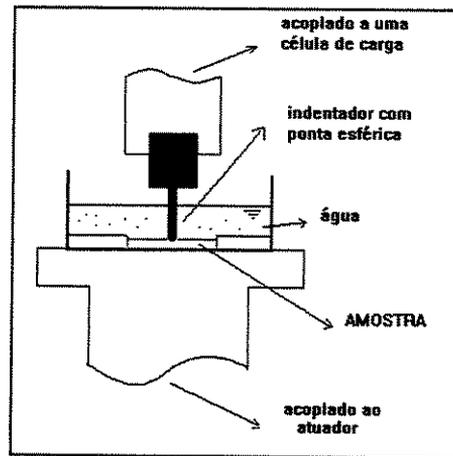
$$EWC = m_{i \text{ no gel}} / m_{\text{gel}} \quad \text{onde,}$$

$m_{i \text{ no gel}}$  é a massa da amostra de hidrogel inchada menos a massa da amostra de hidrogel seca.

$m_{\text{gel}}$  é a massa da amostra de hidrogel inchada

### 3.5.2. Ensaios de Fluência a Indentação - Comportamento Mecânico

O ensaio de fluência a indentação foi realizado utilizando-se uma ponta esférica de raio 1,6 mm. A carga utilizada foi de 4,935 N (0,5kgf) durante 180 segundos sendo imediatamente retirada. Os ensaios foram realizados em triplicata sendo registrada a altura da indentação (h) ao longo do tempo (t). O módulo de fluência a indentação foi calculado utilizando o modelo de KEMPSON (1971). O esquema do dispositivo utilizado no ensaio de indentação está apresentado na Figura 3.2.



MALMONGE, 1997.

Figura 3.2. Esquema do dispositivo utilizado no ensaio de indentação.

### 3.5.3. Análise de fração gel, fração sol

Esta caracterização foi realizada para avaliar a densidade de reticulação que o PVAI atingiu após o processo de irradiação. Os dados foram obtidos por meio da extração da fração solúvel em solvente (água, no caso do PVAI) sendo que a fração reticulada é insolúvel. Os hidrogéis após serem submetidos à extração em água fervente por 36 horas foram secos até peso constante.

Para obter-se a fração gel e a fração solúvel as seguintes relações foram utilizadas:

$$F_g = P_2 / P_1 \quad e,$$

$$F_s = 1 - F_g$$

onde:

$P_1$  = massa inicial da amostra seca

$P_2$  = massa de gel seco

$F_g$  = fração gel

$F_s$  = fração solúvel

### 3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, fixadas em suporte metálico e recobertas

com uma camada de ouro utilizando o equipamento Sputer Coater BAL-TEC SCD. A morfologia das amostras fraturadas foi observada utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV JEOL JXA 860A).

### **3.6. Recobrimento dos Substratos Porosos de PEUAPM**

Conforme apresentado no item 3.1.1, os substratos utilizados neste trabalho foram blocos porosos de PEUAPM comercial. Foram utilizados substratos porosos de PEUAPM (PM = 2,5 milhões g/mol). Os substratos foram usinados na forma de cilindros com 5mm de diâmetro e 28mm de altura sendo que a altura dos recobrimentos foi obtida em torno de 2mm, dessa forma, a altura total dos espécimes obtidos era de 30mm de acordo com as especificações do tribômetro pino-disco utilizado para os ensaios.

#### **3.6.1. Recobrimento dos substratos com os hidrogéis a base de pHEMA**

O recobrimento foi feito pela polimerização do hidrogel na presença do substrato poroso, isto é, pelo recobrimento do substrato pela mistura de monômero, iniciador e agente de reticulação e posterior tratamento térmico para polimerização do hidrogel. Desta forma, o hidrogel foi formado não apenas na superfície do substrato, mas também no interior de seus poros, garantindo fixação por embricamento mecânico.

Os substratos foram colocados em um molde confeccionado em Teflon® (material inerte) (Figura 3.3 a). O molde era formado por duas partes (Figura 3.3 b): a parte inferior era composta por furos não passantes onde os substratos de PEUAPM (28mm de altura) eram fixados e, a parte superior era formada por furos passantes que eram encaixados sobre os substratos. O tamanho total dos furos era de 30mm. Logo em seguida, a solução foi preparada conforme descrita nos itens 3.3. e 3.4. sendo, posteriormente, vertida sobre os substratos preenchendo o molde até a borda. O conjunto era levado à estufa para a polimerização por 4 horas a 75-80°C. Após o resfriamento, todo o molde era colocado em água destilada/deionizada para a remoção de monômeros e iniciador residual.

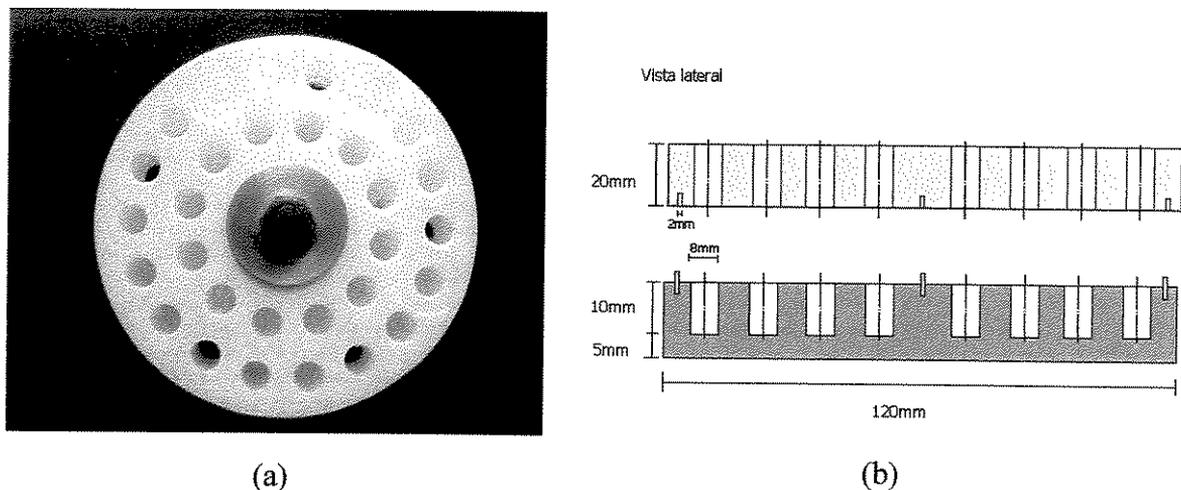


Figura 3.3. Molde de Teflon® vista superior (a), desenho com vista lateral (b).

### 3.6.2. Metodologia para obtenção dos substratos recobertos com PVAI

O substrato de PEUAPM foi usinado sob a forma de placas de 20 cm de diâmetro e 17 mm de espessura. Após lavagem e secagem, as placas foram colocadas dentro de um molde de vidro e a solução de PVAI a ser reticulada foi vertida sobre elas. O conjunto foi deixado em ambiente controlado de umidade e temperatura para que o PVAI secasse. Após completamente seco, o conjunto foi levado para tratamento químico de acetalização conforme apresentado no item 3.2.3 (MONDINO, 1999; YOSHII, 1995).

De acordo com as caracterizações físico-químicas / mecânicas / morfológicas foram escolhidos para o recobrimento os hidrogéis à base de PVAI com a seguinte composição:

- ✓ PVAI 15% (p/p) – reticulado via radiação de fonte de elétrons com dose de 25kGy.

Após o processo de radiação a placa de PEUAPM agora recoberta com PVAI reticulado era retirada do molde de vidro. Logo em seguida, os pinos utilizados nos ensaios de desgaste eram obtidos por usinagem. Para tanto foi utilizando um cortador cuidadosamente afiado. As placas eram colocadas embaixo deste cortador que estava acoplado em uma prensa e sob pressão os dispositivos (PEUAPM recoberto com PVAI) foram obtidos.

### 3.7. Ensaio Tribológico

#### 3.7.1. Condições de ensaio

##### 3.7.1.1. Movimento relativo de deslizamento rotativo convencional

A caracterização tribológica foi realizada à temperatura ambiente no tribômetro do tipo pino-disco, Plint TE67, usando como contra-face um disco de aço inoxidável 316L. O tribômetro foi utilizado no Laboratório de Órgãos de Máquinas e Tribologia do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Pólo de Guimarães, Portugal. O equipamento apresenta: prato rotativo porta-discos em aço inox, braço porta-pinos em aço inox com regulação de altura, taça em aço para contenção do lubrificante, célula de carga e sistema de aquisição de dados.

O deslizamento ocorreu em presença de água destilada utilizando-se a combinação de 3 diferentes velocidades de deslizamento e de 3 diferentes pressões de contato. Desta forma, foram realizados ensaios em 9 diferentes condições e com 3 repetições para cada condição a partir das quais foram determinados os resultados médios de cada uma delas. As condições utilizadas nos ensaios são apresentadas na tabela 3.1. As condições de ensaio escolhidas se justificam por se apresentarem como médias daquelas encontradas em uma articulação de quadril (REIS, 1997).

Tabela 3.1 - Condições de ensaio.

<b>Velocidades de deslizamento (<math>\text{ms}^{-1}</math>)</b>	<b>0.16</b>	<b>0.33</b>	<b>0.50</b>
<b>(m/min)</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Pressões de contato (MPa)</b>	<b>2.4</b>	<b>4.0</b>	<b>5.5</b>
<b>(Kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>24</b>	<b>40</b>	<b>55</b>

Condições PV resultantes (Kgf/cm<sup>2</sup>.m/min): 240, 400, 480, 550, 720, 800, 1100, 1200, 1650.

As taxas de aquisição de dados registradas pelo equipamento de ensaio foram em uma frequência de 10Hz, ou seja 10 valores de atrito por cada segundo. As distâncias totais percorridas para cada composição de hidrogel foram determinadas por ensaios preliminares onde se determinou: 250 m para os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) em todas as condições de síntese o

que equivale a 900 ciclos e, de 500 m (1800 ciclos) para os hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25). Devido à baixa adesão dos hidrogéis obtidos a base de PVAl no substrato de PEUAPM foi determinada, para estes espécimes, uma distância de deslizamento de 25m (90 ciclos).

### **3.7.1.2. Movimento relativo de deslizamento alternado (recíproco)**

A caracterização tribológica com modo de movimento alternado (recíproco) também foi realizada à temperatura ambiente no equipamento do tipo pino-disco Plint TE67 com módulo de movimento recíproco, usando como contra-face um disco de aço inoxidável 316L. O ensaio ocorreu em presença de água destilada utilizando-se como pressão de contato de 4.0MPa, frequência de oscilação de 1 Hz, a qual para um curso de 50mm corresponde a uma velocidade máxima (no ponto médio do curso) de  $0.2 \text{ ms}^{-1}$ . As taxas de aquisição de dados registradas pelo equipamento de ensaio foram uma frequência de 10Hz, ou seja 10 valores de atrito por cada segundo. As distâncias totais percorridas para cada ensaio foram de 50m para todas as condições dos hidrogéis. Estas condições de ensaios seguem às limitações do tribômetro utilizado.

### **3.7.2. Metodologia para preparo dos corpos de prova**

Como os ensaios foram realizados em presença de lubrificante e os hidrogéis estudados absorvem umidade do ambiente, foi utilizado, para cada ensaio, um corpo de prova de controle. Desta forma, todo o procedimento aqui descrito para o preparo dos pinos foi realizado paralelamente para o corpo de prova de controle.

Os corpos de prova (PEUAPM recoberto com hidrogel polimérico) foram lavados em água destilada utilizando ultrassom por 10 minutos, a seguir, foram colocados em recipiente seco e limpo e submetidos à secagem por passagem de ar quente por 15 minutos. Os corpos de prova foram deixados estabilizar em temperatura ambiente. Após este período, foram submetidos à pesagem (5 determinações) em balança analítica tomando o cuidado de anotar o valor de umidade ambiente (RH).

Foi verificado nos ensaios preliminares, que os substratos porosos de PEUAPM não apresentavam resistência mecânica a solicitação do equipamento de desgaste pino-disco com a pressão de contato e velocidade utilizada, isto por causa da espessura do substrato (cilindro de 5 mm de diâmetro) que foi fixado só em uma extremidade. A Figura 3.4 apresenta o esquema da fixação do pino no braço do equipamento com o detalhe de onde o substrato quebrava (a) e uma amostra do substrato de PEUAPM poroso recoberto com hidrogel a base de pHEMA quebrado (b). Observe que o recobrimento foi ideal e que não apresentou indícios de arrancamento no início do ensaio.

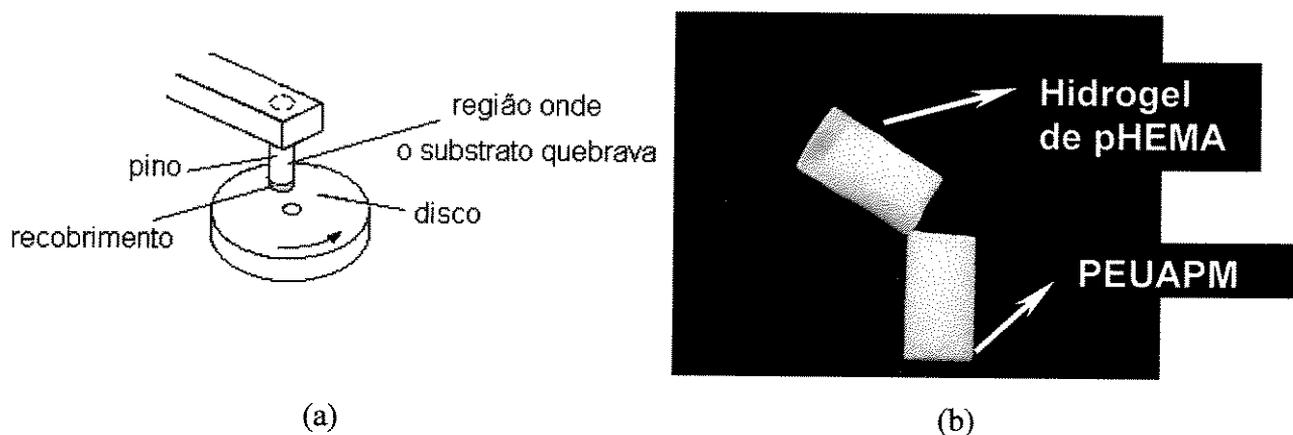


Figura 3.4 -Substrato poroso de PEUAPM fraturado após início do ensaio de desgaste recoberto com hidrogel de pHEMA.

O corpo de prova foi, portanto, protegido para impedir sua quebra por um cilindro oco de aço. Na Figura 3.5 pode-se observar o cilindro utilizado onde o pino de PEUAPM foi encaixado (a). Verifica-se também, o suporte o qual é encaixado junto com o pino no tribômetro (Figura 3.5 b).

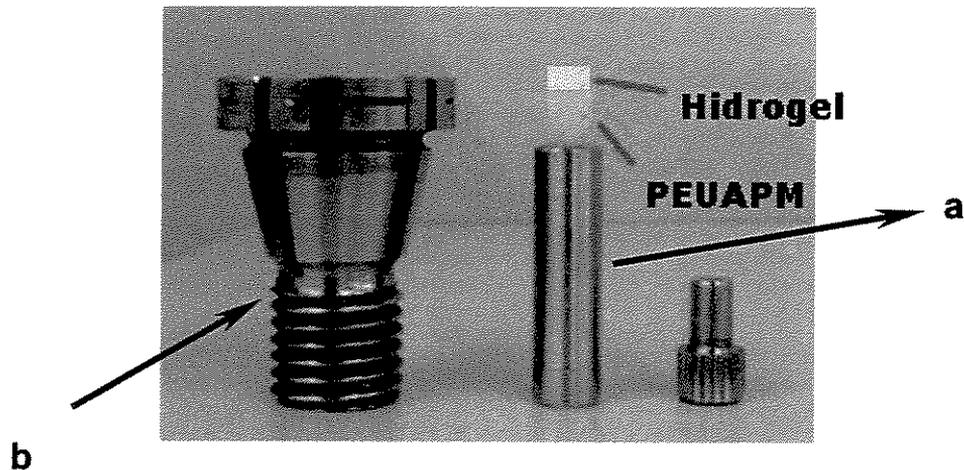


Figura 3.5. Cilindro utilizado para proteção do pino de PEUAPM (a), suporte o qual é encaixado junto com o pino no tribômetro (b).

Desta forma, o corpo de prova submetido ao ensaio foi posicionado dentro do pino de metal e, agora, o conjunto foi fixado no tribômetro. O “braço” do tribômetro foi abaixado dentro do dispositivo que continha o lubrificante (água destilada) fazendo com que a superfície de hidrogel ficasse em contato com a água destilada para que fosse atingido o equilíbrio de inchamento. Paralelamente o corpo de prova de controle foi imerso em água destilada em um béquer. O período de inchamento foi de aproximadamente 30min de acordo com avaliações preliminares onde se observou que este tempo é suficiente para que o equilíbrio de inchamento fosse atingido. Antes do início do ensaio tomou-se o cuidado de suspender o braço do tribômetro por um instante e após abaixá-lo novamente a fim de se evitar a adesão do hidrogel com a superfície do disco. As cargas necessárias para o ensaio foram colocadas manualmente e, logo em seguida, o ensaio foi iniciado.

Após o ensaio, o corpo de prova mais o corpo de prova de controle eram lavados em ultrassom por 10 min e secos por passagem de ar quente por 15 minutos. Os corpos de prova eram deixados estabilizar em temperatura ambiente por 12h e pesados em balança analítica digital Metler AE 240, onde eram feitas 5 determinações.

### 3.7.3. Preparo dos Discos da Contra-superfície

A preparação da superfície de ensaio dos discos foi realizada através de polimento com circulação de água, em uma politriz metalográfica. Foram utilizadas lixas com as seguintes granulometrias: 100, 200, 320, 400, 600 e 1200 e, por fim, pasta de diamante. Após o polimento, cada disco foi lavado, primeiro com detergente e água corrente, em seguida com álcool etílico absoluto e secado em fluxo de ar quente (REIS, 1997).

Foram feitas medidas de rugosidade para um lote de cinco discos no rugosímetro MAHR PERTHEN modelo S5P, equipado com uma unidade de avanço do tipo PRK. As medidas foram realizadas no sentido radial dos discos e o Ra determinado foi 0.03 micrometros para todos os casos.

## 3.8. Caracterização

### 3.8.1. Taxa de desgaste e coeficiente de atrito

Devido ao fato dos ensaios terem sido realizados em presença de lubrificação e de tanto o substrato quanto o recobrimento absorverem o lubrificante foi necessário utilizar um pino de controle aqui denominado como “corpo de prova de controle”. Assim, os valores de taxa de desgaste eram obtidos da seguinte forma:

Variação do peso do corpo de prova:

$$\Delta p = P_i - P_{\text{corrigido}}$$

Onde :  $P_i$  = peso inicial do corpo de prova e,

$$P_{\text{corrigido}} = P_{\text{eso final}} (P_f) \pm \Delta_{\text{corpo de prova de controle mas}},$$

$$\Delta_{\text{corpo de prova de controle}} = P_{\text{inicial corpo de prova de controle}} - P_{\text{final corpo de prova de controle}}$$

$$\text{se } \Delta_{\text{corpo de prova de controle}} = \begin{cases} \text{positivo} - \text{subtrai-se ao valor do peso final } (P_f) \\ \text{negativo} - \text{soma-se ao valor do peso final } (P_f) \end{cases}$$

Assim, a taxa de desgaste será :

$$t = \Delta p / x \text{ [gr/m]} \text{ onde, } x = \text{distância percorrida em metros.}$$

As pesagens eram feitas em balança analítica digital Metler AE 240. O tribômetro permitiu o acompanhamento da evolução do coeficiente de atrito ao longo do tempo. Os valores de coeficiente de atrito foram determinados conforme descrito no item 2.10.1. Obteve-se o valor do coeficiente de atrito pela média de três determinações dos valores obtidos durante o regime estacionário do ensaio, ou seja, após o período de estabilização denominado de *running-in*.

### **3.8.2. Mecanismo de desgaste**

O mecanismo de desgaste predominante foi avaliado pelo estudo de sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir da análise das superfícies e, com o conhecimento das forças de atrito desenvolvidas, foram determinadas as características da adesão do hidrogel com os substratos utilizados.

#### **3.8.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

Os mecanismos de desgaste dominantes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV no equipamento JEOL JXA 860A. As superfícies analisadas foram fixadas em suporte metálico e recobertas com ouro utilizando-se o equipamento Sputter Coater BAL-TEC SCD.

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussões**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às etapas de obtenção e caracterização físico-química / morfológica dos hidrogéis a base de PVAI e pHEMA e o estudo da mecânica de desgaste do par tribológico hidrogel polimérico contra aço inoxidável 316 L.

#### **4.1. Caracterização físico-química de hidrogéis a base de PVAI**

##### **4.1.1. Obtenção das soluções de PVAI**

A caracterização físico-química / morfológica de hidrogéis a base de PVAI envolveu tanto a avaliação da concentração do polímero em solução a qual influencia diretamente na viscosidade da solução obtida, quanto o método de reticulação do polímero. Neste trabalho, hidrogéis de PVAI reticulados foram obtidos via radiação utilizando-se radiação ionizante de feixe de elétrons (Electron Beam - EB) em dez diferentes doses de radiação.

Inicialmente, foram obtidas soluções aquosas de PVAI nas concentrações de 15, 20 e 25% (p/p). Embora Burczak e colaboradores (1994) já tenham verificado que soluções aquosas de PVAI em concentrações elevadas não prejudicam o processo de reticulação pois, as interações por ponte de hidrogênio em qualquer concentração são lábeis, ou seja, as ligações são desfeitas e refeitas inúmeras vezes, observou-se que as soluções obtidas em maior concentração de polímero, principalmente acima de 20% (p/p), apresentaram problemas devido à grande formação de bolhas nas amostras secas. Isto se deve ao fato de que a velocidade de difusão das bolhas em soluções mais concentradas é menor que a velocidade de secagem das soluções. As bolhas são “vazios” na rede o que certamente diminui a resistência mecânica dos materiais obtidos. Diante disto, optou-

se por dar continuidade ao estudo com concentrações de PVAI em solução aquosa de 15 e 20% (p/p).

## 4.2. Obtenção de hidrogéis de PVAI reticulados via radiação ionizante

### 4.2.1. Obtenção

As amostras de PVAI foram irradiadas na forma de placas de 2mm de espessura. As amostras foram obtidas pela secagem por 7 dias, em temperatura ambiente da solução aquosa de PVAI nas concentrações desejadas de polímero. A seguir, as placas foram levadas à um dispositivo onde foi submetido à passagem de  $N_{2(g)}$  para a eliminação do oxigênio do ambiente de irradiação pois, durante o processo, a presença de oxigênio gera a degradação do PVAI. O dispositivo era, então, submetido às doses de irradiação desejadas no acelerador de elétrons. Observou-se que as amostras reticuladas deste modo apresentaram grande diminuição de seu volume superficial e muitas bolhas as quais geraram baixa resistência mecânica independente das doses de radiação e das concentrações de polímero em solução. Acredita-se que a formação de bolhas foi devido à liberação de gás hidrogênio que ocorre durante o processo de reticulação. Para ilustrar o aspecto das placas obtidas após este processo de irradiação foram realizadas algumas imagens em uma lupa (LEICA). Na Figura 4.1 é apresentado o aspecto geral de uma amostra de PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy onde se observa, nitidamente, a grande quantidade de bolhas.

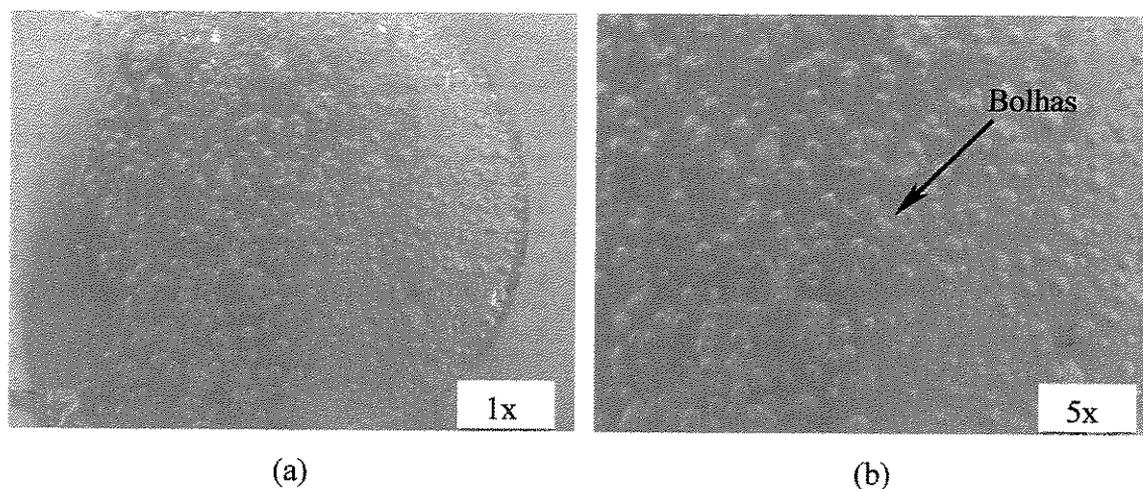


Figura 4.1. Amostra PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy. Observa-se a grande concentração de bolhas na superfície da amostra – Foto (a) tamanho natural (1x), (b) aumento de 5x.

Diante destes resultados para melhorar a resistência mecânica dos hidrogéis, estes, antes do processo de irradiação foram submetidos a um tratamento químico de acetalização. O processo de acetalização é a formação de diéteres (acetais) através da reação de aldeídos com álcoois sob condições de catálise. O aumento da resistência dos hidrogéis de PVAI pode ser atribuído a reticulação intermolecular formada pelas ligações C-O-C geradas na formação destes acetais (MONDINO, 1999; YOSHII, 1995). As amostras obtidas após a acetalização apresentaram um ótimo aspecto sem presença de bolhas em todas as condições experimentais. A Figura 4.2. apresenta uma amostra de PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy. Vale ressaltar que os artefatos observados na Figura 4.2 são reflexos da luz incidente devido as fotos terem sido obtidas utilizando-se uma lupa.

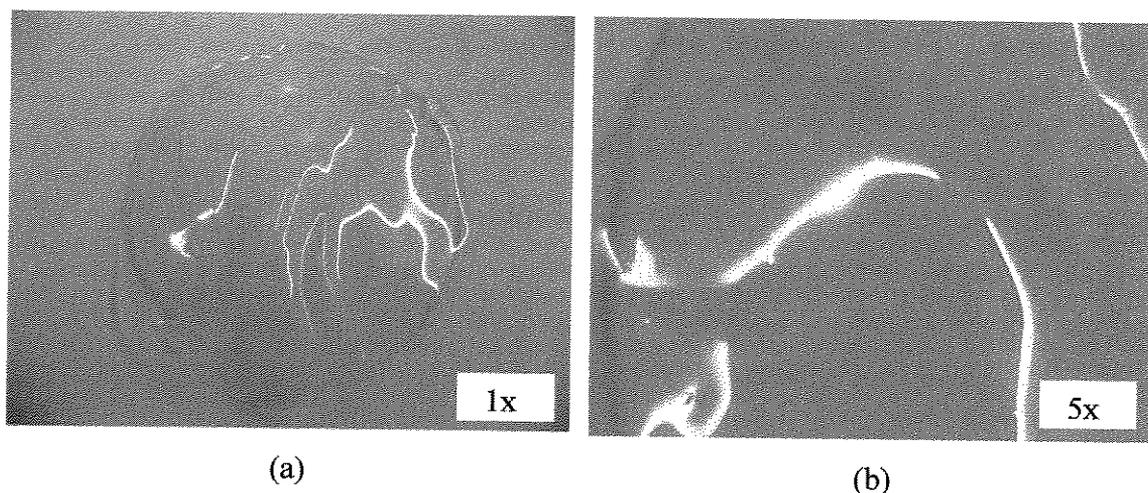


Figura 4.2. Amostra PVAI 15% (p/p) irradiada com dose de 50kGy. Observa-se o aspecto denso e uniforme da amostra – Foto (a) tamanho natural (1x), (b) aumento de 5x.

Verificou-se, portanto, que o tratamento de acetalização e irradiação proporcionou a obtenção de hidrogéis de PVAI sem a presença de bolhas e, conseqüentemente, com melhores propriedades mecânicas se comparados com as amostras obtidas somente pela reticulação via irradiação. Dessa forma, optou-se em dar continuidade ao trabalho com as amostras obtidas via tratamento de acetalização e irradiação.

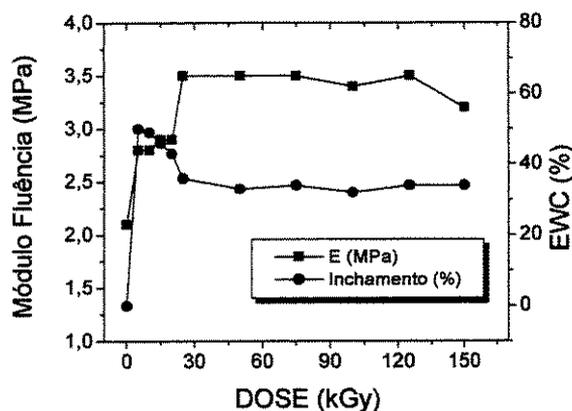
## **4.2.2. Caracterização de hidrogéis de PVAI reticulados via radiação ionizante**

### **4.2.2.1. Comportamento Mecânico: Ensaio de Fluência a Indentação e Capacidade de Absorção de Água**

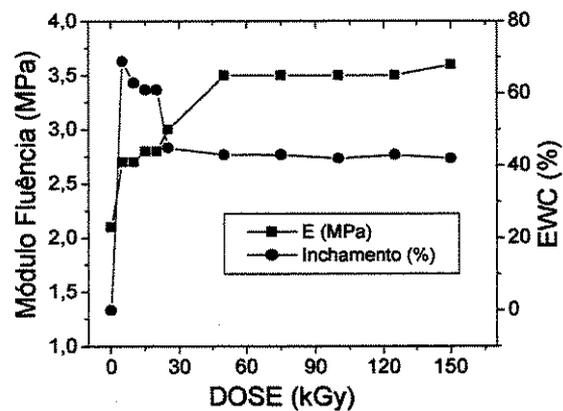
Podemos caracterizar sistemas reticulados através dos valores de módulo de fluência a indentação ( $E$  (MPa)) e do grau de equilíbrio de intumescimento ou capacidade de absorção de água (Equilibrium Water Content - EWC (%)) da rede polimérica (HODGE, 1996). Isto porque o aumento na densidade de reticulação gera uma diminuição na distância entre os pontos de reticulação, tendo o efeito de aumentar a força resistiva para a deformação da cadeia o que interfere diretamente no valor do  $E$  (MPa). Também o valor de EWC (%) de hidrogéis está relacionado com densidade de reticulação da rede polimérica, com a presença ou não de grupos hidrofílicos e com a porcentagem de regiões amorfas nas moléculas. Além disso, se o volume livre no polímero é suficientemente baixo, o volume de água que vai penetrar na matriz polimérica para iniciar o processo de intumescimento será menor (HODGE, 1996).

A análise dos gráficos da Figura 4.3 e de seus dados apresentados das Tabelas 4.1 (a) e (b), permitem verificar que o processo de reticulação se inicia em baixas doses (a partir de 5kGy) independente da concentração de PVAI em solução. Observa-se, ainda, um aumento dos valores de  $E$  (MPa) e diminuição dos valores de EWC (%) com o aumento da dose de radiação até 25kGy mantendo-se, praticamente constante, após esta dose. Isto evidencia que a reticulação se dá completamente em doses em torno de 25kGy.

Vale ressaltar que as amostras de PVAI não reticuladas (dose 0 - zero) são solúveis em água, portanto, nesta condição, a membrana se dissolve e, por isso, determinamos aqui o valor de EWC (%) como 0,0 (zero).



(a)



(b)

Figura 4.3 – Módulo de fluência a indentação (E (MPa)) *versus* EWC (%) em função da dose de radiação para hidrogéis obtidos com 15 % (p/p) (a) e 20 % (p/p) (b) de PVAI em solução.

Tabela 4.1 – Módulo de fluência a indentação (dureza) e EWC (%) das amostras reticuladas via radiação ionizante: a) PVAI 15% (p/p); b) PVAI 20% (p/p).

Dose (kGy)	E (MPa)	EWC (%)	Dose (kGy)	E (MPa)	EWC (%)
0	2,1 (± 0,4)	0	0	2,1 (± 0,4)	0
5	2,8 (± 0,5)	50 (± 0,5)	5	2,7 (± 0,5)	69 (± 0,5)
10	2,8 (± 0,4)	49 (± 0,4)	10	2,7 (± 0,5)	63 (± 0,4)
15	2,9 (± 0,5)	46 (± 0,4)	15	2,8 (± 0,4)	61 (± 0,5)
20	2,9 (± 0,5)	43 (± 0,5)	20	2,8 (± 0,5)	61 (± 0,5)
25	3,5 (± 0,5)	36 (± 0,5)	25	3,0 (± 0,4)	45 (± 0,5)
50	3,5 (± 0,6)	33 (± 0,5)	50	3,5 (± 0,5)	43 (± 0,4)
75	3,5 (± 0,4)	34 (± 0,4)	75	3,4 (± 0,5)	43 (± 0,5)
100	3,4 (± 0,5)	32 (± 0,6)	100	3,5 (± 0,4)	42 (± 0,4)
125	3,5 (± 0,5)	34 (± 0,5)	125	3,5 (± 0,5)	43 (± 0,4)
150	3,5 (± 0,6)	34 (± 0,4)	150	3,6 (± 0,4)	42 (± 0,5)

(a)

(b)

Comparando os resultados de EWC (%) entre as composições de polímero em solução (PVAI 15% e 20% (p/p)), verifica-se que houve um aumento na capacidade de absorção de água (EWC (%)) em função do aumento da concentração de PVAI em solução porém, observa-se que os valores do módulo de fluência a indentação (E (MPa)) não foram alterados significativamente. Acredita-se que devido ao aumento da concentração de grupos hidroxila, gerado pelo aumento da concentração de PVAI em solução, houve uma maior afinidade da rede polimérica com as moléculas de água o que resultou nos maiores valores de EWC (%). No entanto, este aumento na EWC (%) da rede polimérica não foi suficiente para alterar a força de ligação entre as cadeias poliméricas (reticulações) e, por isso, os valores do módulo de fluência a indentação não foram alterados. Isto porque, quando a rede reticulada de PVAI é obtida via radiação ionizante as cadeias poliméricas se alinham formando regiões orientadas de alta densidade. Estas regiões (cristalitos) atuam como reticulações adicionais distribuindo a tensão aplicada na rede não somente entre as reticulações iniciais, mas também, entre os novos cristalitos (PEPPAS, 1987).

#### **4.2.2.2. Análise de fração gel / fração sol**

A Figura 4.4 mostra o comportamento da fração gel (FG) em função da dose de radiação para as amostras obtidas com 15 e 20% (p/p) de polímero em solução e a Tabela 4.2 apresenta os dados.

Esses dados vêm confirmar as discussões anteriores quanto a EWC (%) e densidade de reticulação pois, observa-se que, independente da concentração de polímero em solução, o processo de reticulação se inicia a partir de 5kGy atingindo a maior densidade de reticulação em doses em torno de 25kGy. Isto é verificado pelos altos valores de densidade de reticulação obtidos na análise de fração sol/gel (Tabela 4.2 - Figura 4.4).

Tabela 4.2 - Valores médios da fração gel (FG) em função da dose de radiação para as amostras obtidas com 15% (p/p) (a) e 20% (p/p) (b) de polímero em solução.

Dose radiação (kGy)	FG	Dose radiação (kGy)	FG
0	Sem reticulação	0	Sem reticulação
5	0,29 ( $\pm 0,004$ )	5	0,31 ( $\pm 0,005$ )
10	0,31 ( $\pm 0,005$ )	10	0,38 ( $\pm 0,005$ )
15	0,43 ( $\pm 0,004$ )	15	0,50 ( $\pm 0,004$ )
20	0,60 ( $\pm 0,005$ )	20	0,73 ( $\pm 0,004$ )
25	0,96 ( $\pm 0,005$ )	25	0,97 ( $\pm 0,005$ )
50	0,97 ( $\pm 0,004$ )	50	0,97 ( $\pm 0,005$ )
75	0,98 ( $\pm 0,005$ )	75	0,97 ( $\pm 0,004$ )
100	0,97 ( $\pm 0,005$ )	100	0,97 ( $\pm 0,005$ )
125	0,97 ( $\pm 0,005$ )	125	0,97 ( $\pm 0,004$ )
150	0,96 ( $\pm 0,005$ )	150	0,96 ( $\pm 0,005$ )

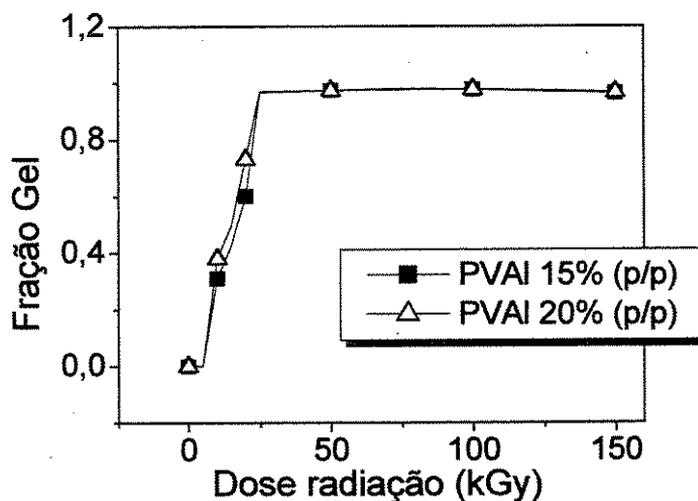


Figura 4.4 - Comportamento da fração gel (FG) em função da dose de radiação para as amostras obtidas com 15 e 20% (p/p) de polímero em solução.

A análise dos resultados até aqui apresentados e discutidos nos permitiu verificar que não

foram observadas mudanças significativas nas características quanto ao valor do módulo de fluência a indentação ( $E$  (MPa)), a capacidade de absorção de água (EWC (%)) e fração sol/gel dos hidrogéis à base de PVAI quando variamos a concentração de polímero em solução de 15 para 20% (p/p). Diante disto, para dar continuidade ao trabalho do desenvolvimento de recobrimentos de substratos rígidos de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) para posterior ensaio de desgaste, optou-se pelas amostras obtidas com menor concentração de PVAI em solução (15% (p/p)). Para o objetivo deste trabalho, soluções mais diluídas (menor viscosidade) apresentam vantagens pois, garantir um bom embricamento mecânico do hidrogel no substrato é interessante visto que a adesão do hidrogel no PEUAPM é um parâmetro muito importante para o sucesso do dispositivo desenvolvido.

#### **4.2.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foi realizada a caracterização morfológica da fratura de todas as amostras obtidas via radiação ionizante. As próximas Figuras apresentam as micrografias da fratura das amostras de PVAI 15% (p/p) não reticuladas e reticuladas com doses de radiação de 5 à 75kGy. Como o aspecto geral das micrografias principalmente acima de 50kGy foi o mesmo para todas as doses, foram selecionadas as amostras nas condições acima para serem apresentadas nesta discussão.

Pela análise da fratura das micrografias apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6 pode-se observar o aspecto vítreo dos hidrogéis caracterizando-os como amorfos. Observa-se nitidamente a mudança de morfologia à medida que o hidrogel é submetido ao processo de reticulação via radiação.

Na Figura 4.5 observa-se o aspecto denso de uma amostra de PVAI não reticulado. Quando a amostra é submetida a doses de radiação de 5 e 15kGy, (Figuras 4.6 (a) e (b)) observa-se a presença de bolhas que diminuem em tamanho e quantidade com o aumento da dose. Observa-se que em doses superiores a 25kGy (Figura 4.6 (c) e (d)) não há mais a presença de bolhas e a morfologia apresenta-se totalmente densa. Acredita-se que a morfologia obtida se deve a presença de água pois as amostras são irradiadas inchadas, à medida que a dose de radiação aumenta há, conseqüentemente, um aumento da temperatura sob a amostra eliminando a água presente.

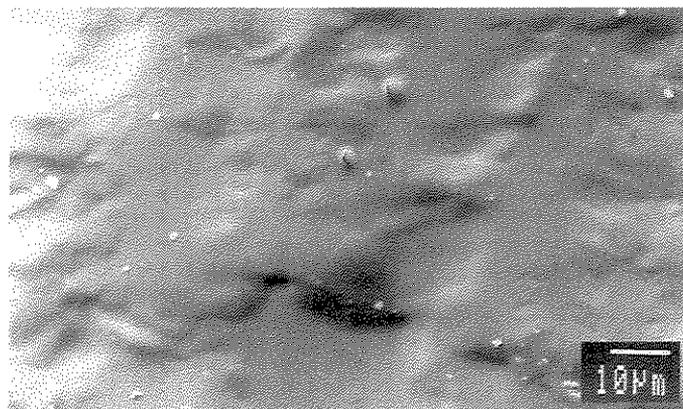
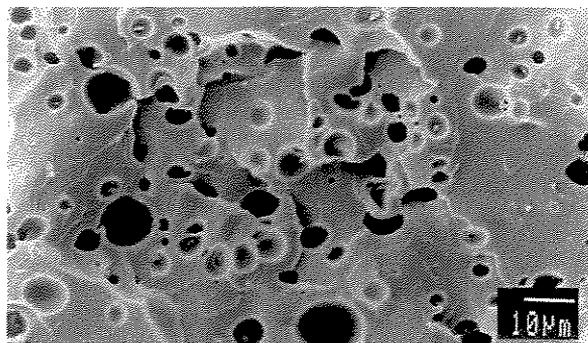
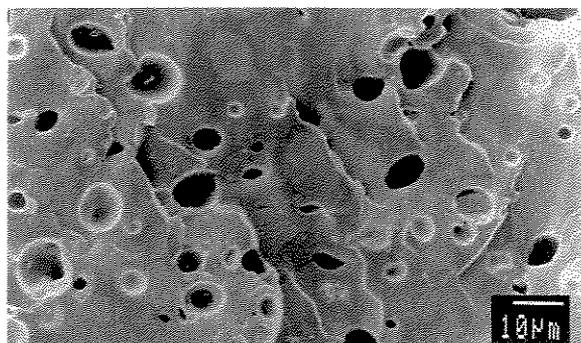


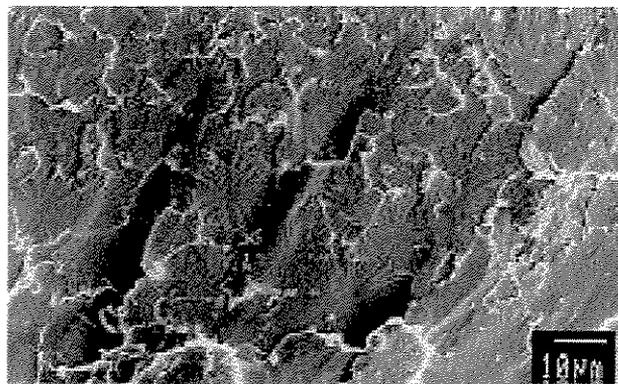
Figura 4.5 - Microscopia da fratura do hidrogel de PVAI 15% (p/p) não reticulada.



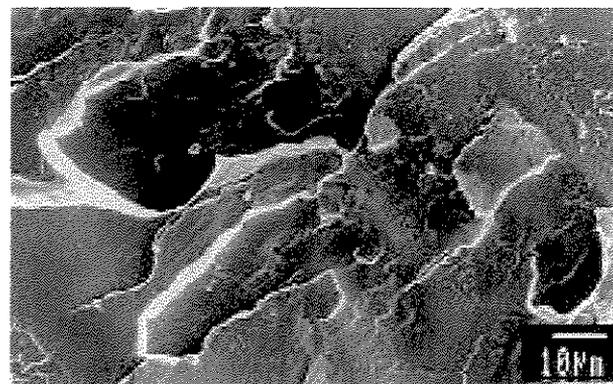
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 - Microscopias da fratura do hidrogel de PVAI 15% (p/p) reticulado com doses de: 5 (a), 15 (b), 25 (c) e 75 kGy (d).

Ao analisarmos as amostras irradiadas com doses de 25 a 75 kGy observam-se regiões de contornos de domínios que poderíamos caracterizar como regiões cristalinas porém acredita-se que não se trata disto visto que não foi observada por DSC a presença de temperatura de fusão característica da presença de regiões organizadas na macromolécula.

### 4.2.3. Caracterização físico-química de p(HEMA-co-NVP)

#### 4.2.3.1. Ensaio de fluência a indentação e Capacidade de Absorção de Água

Como mencionado no Capítulo 2 (item 2.7), muitos estudos verificaram que a NVP é o comonômero mais efetivo utilizado para aumentar a habilidade do hidrogel de pHEMA em absorver água sem perda de suas propriedades mecânicas quanto à tensão. A teoria prediz que a concentração de HEMA em NVP varia, mas a tendência é sempre o HEMA em maior proporção possivelmente devido ao fato de que, nesta condição, a concentração de agente de reticulação (AR) necessária para gerar redes poliméricas mais resistentes é menor (AMBROSIO, 1998; GONZALEZ, 1992; CORKHILL, 1990; BERKOWSKI, 1987; RATNER, 1976).

O gráfico da Figura 4.7 apresenta os dados de módulo de fluência a indentação (E (MPa)) e capacidade de absorção de água (EWC (%)) em função da concentração de AR para as amostras p(HEMA-co-NVP) (10% (p/p)) reticuladas com 0, 5 e 10% de agente de reticulação (TMPTMMA).

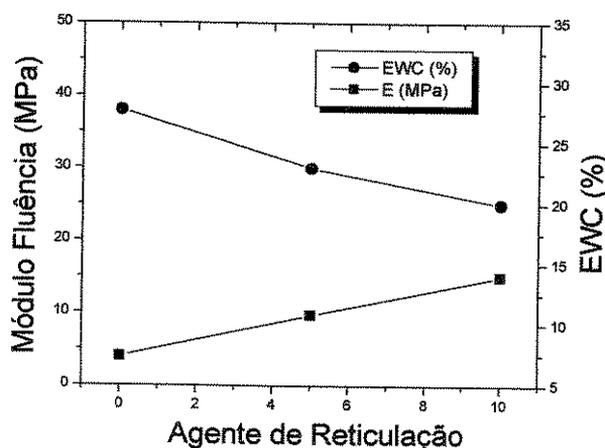


Figura 4.7 - Módulo de fluência a indentação (E (MPa)) e EWC (%) em função da concentração de agente de reticulação – p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) - 0, 5 e 10% (p/p) de TMPTMMA.

Na Tabela 4.3 estão relacionados os dados para as amostras de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) reticuladas com 0, 5 e 10% (p/p) de TMPTMMA.

Tabela 4.3 – Dados do módulo de fluência a indentação e EWC (%) para as amostras de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) - 0, 5 e 10% (p/p) TMPTMMA.

Concentração de AR p(HEMA-co-NVP) (10%)	E (MPa)	EWC (%)
0	4,0	38 ( $\pm$ 0,3)
5	9,7	30 ( $\pm$ 0,4)
10	15,0	25 ( $\pm$ 0,3)

Verifica-se pela análise do gráfico da Figura 4.7 e dos dados da Tabela 4.3 o efeito do aumento da densidade de reticulação nos valores de módulo de fluência a indentação (E (MPa)) e capacidade de absorção de água (EWC %) dos hidrogéis de p(HEMA-co-NVP). Observa-se que com o aumento da concentração de AR de 0 para 10% (p/p) houve um aumento nos valores do E (MPa) de 4,0 para 15,0MPa e uma diminuição nos valores de EWC de 38 para 25%. Este comportamento ocorre porque, com o aumento da concentração do agente de reticulação há um aumento no número de reticulações da rede polimérica deixando-a mais coesa, diminuindo sua flexibilidade, aumentando a dureza do material e, dessa forma, dificultando a absorção de água. Este resultado já era esperado tendo em vista o comportamento previsto para hidrogéis relatado extensivamente na literatura (ANSETH, 1996; KUDELA, 1990; PEPPAS, 1987; RATNER, 1981; PEDLEY, 1980). Se ainda compararmos os valores de E (MPa) e EWC (%) das amostras de HEMA copolimerizadas com NVP (Tabela 4.3) com hidrogéis de pHEMA obtidos por Bavaresco (2000) podemos verificar o efeito da incorporação do comonômero n-vinil pirrolidona sobre aqueles valores. O estudo de Bavaresco (2000) obteve amostras de pHEMA sem AR e com 5% (p/p) de AR (TMPTMMA) nas mesmas condições de polimerização realizadas neste trabalho. Os hidrogéis de pHEMA sem AR apresentaram valores de módulo de fluência a indentação em torno de 2MPa e EWC em torno de 36% enquanto que os hidrogéis reticulados com 5% de TMPTMMA apresentaram valores de E em torno de 10MPa e EWC em torno de 24%. Assim, comparando com os hidrogéis obtidos pela copolimerização com NVP verifica-se um aumento no

E de 2 para 4MPa (sem agente de reticulação) sendo que, o valor de EWC, não teve diminuição significativa. No caso da reticulação com 5% de TMPTMMA, o valor do módulo de fluência a indentação manteve-se praticamente o mesmo nas duas composições porém, a capacidade de absorção de água aumentou de 24% para 30% com a incorporação da NVP. Diante destes resultados pudemos verificar que a copolimerização da NVP ao pHEMA, resultou em hidrogéis com características finais desejadas para este trabalho, ou seja, que apresentem uma maior capacidade de absorção de água sem a perda significativa de sua resistência mecânica.

#### 4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A análise das micrografias apresentadas nas Figura 4.8 nos permite verificar a morfologia dos copolímeros de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) com 0, 5 e 10% (p/p) de agente de reticulação respectivamente. Observa-se que sua morfologia, em qualquer uma das concentrações de agente de reticulação, não variou significativamente apresentando aspecto denso e amorfo.

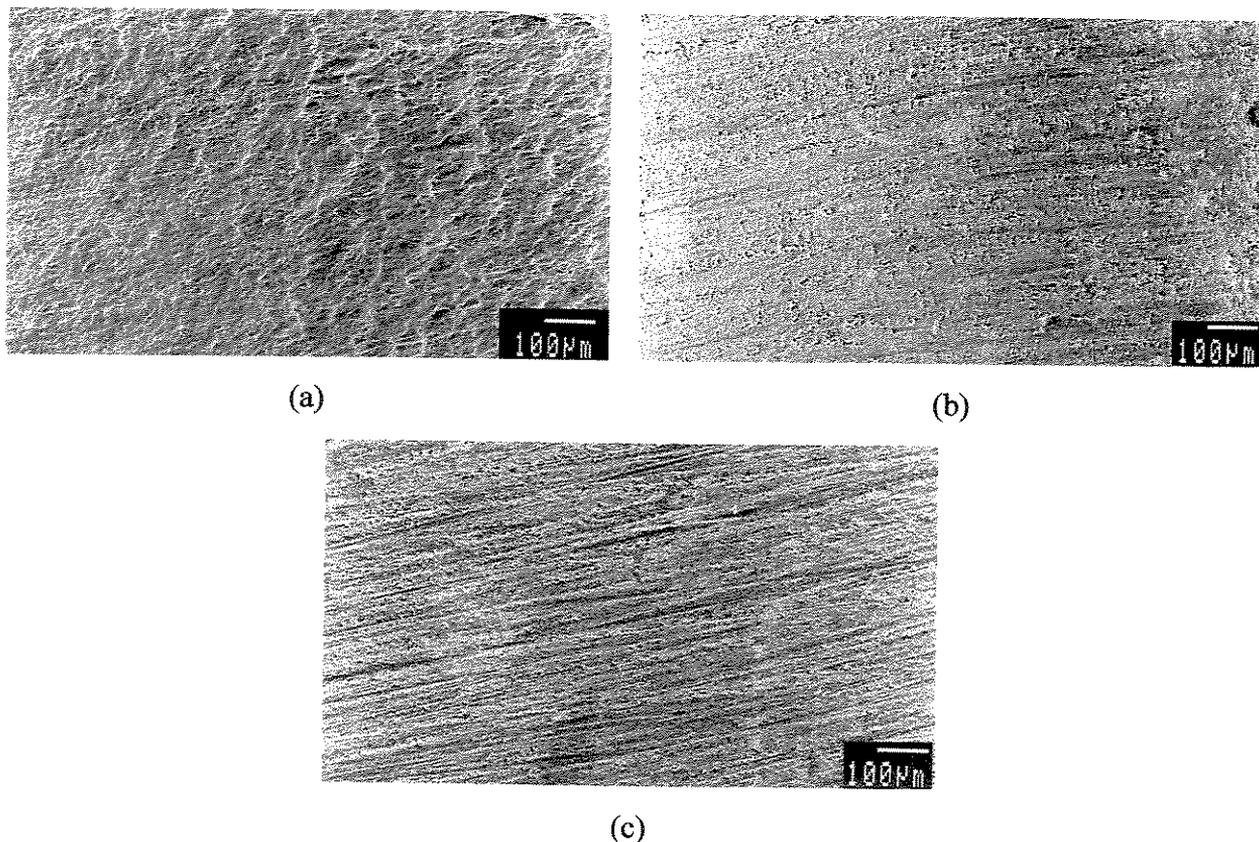


Figura 4.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra de p(HEMA-co-NVP) com 0% (p/p) (a), 5% (p/p) (b) e 10% (p/p) (c) de agente de reticulação – aumento de 100X.

#### 4.2.4. Caracterização físico-química de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25)

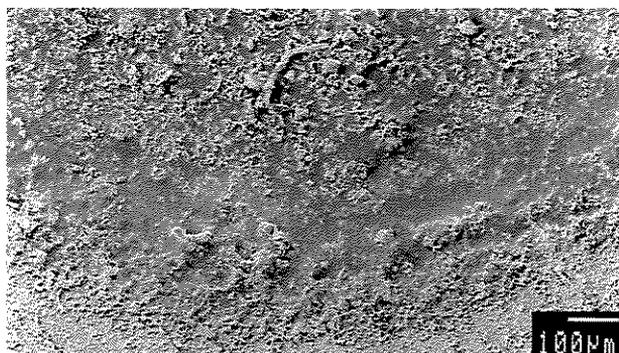
##### 4.2.4.1. Ensaio de fluência a indentação e Capacidade de Absorção de Água

Em trabalho recente Malmonge (1997) verificou que hidrogéis de pHEMA polimerizados com o copolímero poli(metacrilato de metila-co-ácido acrílico) (poli(MMA-co-AA)) apresentaram desempenho *in vivo* e *in vitro* promissor para ser utilizado como material substituinte da cartilagem articular natural. Neste trabalho, reproduzimos estes hidrogéis para serem submetidos à caracterização tribológica: uma nova etapa importante para a caracterização destes hidrogéis para serem utilizados como cartilagem articular artificial.

Verificamos que o hidrogel de pHEMA/poli(MMA-co-AA) aqui obtido apresentou valores de fluência a indentação ( $E$  (MPa)) e de capacidade de absorção de água (EWC) em torno de 4,0MPa e 32% respectivamente. Estes valores estão de acordo com a metodologia desenvolvida por Malmonge (1997).

##### 4.2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Observa-se pela análise da micrografia apresentada na Figura 4.9 que a morfologia da fratura do hidrogel de pHEMA/poli(MMA-co-AA) apresenta aspecto denso e amorfo o que está de acordo com Malmonge (1997).



(a)

Figura 4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a amostra de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) com 10% (p/p) de agente de reticulação.

### **4.3. Obtenção dos dispositivos de PEUAPM recobertos com hidrogel**

#### **4.3.1. Escolha dos hidrogéis utilizados no recobrimento dos substratos de PEUAPM**

Considerando o tipo de solicitação mecânica a que uma cartilagem articular está sujeita durante o movimento completo de uma junta articular, pode-se dizer que, além de uma solicitação de compressão gerada pelo peso do indivíduo, há ainda uma solicitação de cisalhamento gerada pelo contato entre as superfícies. Durante a compressão, a cartilagem articular natural exsuda o líquido sinovial que promove a lubrificação da articulação, e facilita o deslocamento entre as superfícies, reduzindo assim o atrito e, por decorrência, diminuindo as resultantes de cisalhamento (MOW, 1997; LIPSHITZ, 1985).

Para que um material seja utilizado como cartilagem articular artificial ele deve apresentar comportamento mecânico semelhante ao da cartilagem articular natural, resistindo à compressão com capacidade de exsudar fluidos que sirvam como lubrificante entre as superfícies em contato, ao mesmo tempo em que deve apresentar resistência aos movimentos cisalhantes.

Como mencionado no Capítulo 3 (item 3.4.5.), os ensaios de desgaste foram realizados em dispositivos formados por substratos porosos de polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) recobertos com hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) obtidos com 0, 5 e 10% (p/p) de agente de reticulação (AR) e de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (10% p/p) com 10% (p/p) de AR.

Dentre os hidrogéis de PVAI estudados, foram escolhidos para os ensaios de desgaste, aqueles obtidos com 15% (p/p) de polímero em solução reticulado com radiação ionizante de feixe de elétrons com dose de 25kGy. Foram escolhidos hidrogéis reticulados com 25kGy pois, verificou-se que, acima desta dose, os valores de E e EWC (%) mantiveram-se praticamente constantes caracterizando que o processo de reticulação se dá completamente em doses em torno de 25kGy (item 4.1).

A seguir apresentamos, comparativamente, o comportamento à fluência a indentação dos hidrogéis escolhidos para o ensaio tribológico com uma amostra de cartilagem hialina de cão cedida pelo Núcleo de Medicina e Cirurgia Experimental da Faculdade de Ciências Médicas da

UNICAMP.

#### **4.4. Comportamento mecânico de uma amostra de cartilagem hialina de cão e dos hidrogéis escolhidos par ao ensaio de desgaste**

A cartilagem articular natural é constituída por uma complexa matriz extracelular apresentando em sua composição constituintes macromoleculares agregados e reticulados com fibras de colágeno. Muitos estudos físico-químicos já comprovaram que, solvatado a essa rede de colágeno, há um polímero na forma de gel (hidrogel) que é o responsável pelo comportamento quanto ao atrito e desgaste da cartilagem articular natural (BROOM, 1998; MOW, 1997, 1984). A presença deste hidrogel resistente a cargas e que sob a ação destas, é capaz de exsudar líquido sinovial e promover um regime de lubrificação que confere às diversas articulações do corpo humano valores de coeficiente de atrito entre 0,003 e 0,06 (MOW, 1997).

Como apresentado no Capítulo 2 (item 2.1.1.), o comportamento viscoelástico da cartilagem articular natural não depende apenas das propriedades mecânicas intrínsecas da matriz extracelular mas, também, da resistência ao escoamento da água intersticial através da matriz quando o tecido é deformado. Devido ao fato de que, no equilíbrio, a carga imposta é completamente suportada e distribuída pela matriz sólida pode-se determinar o comportamento quanto a deformação da matriz da cartilagem através do ensaio de fluência a indentação (MOW, 1997, 1992, 1980; LIPSHITZ, 1985; HOLMES, 1985; ARMSTRONG, 1982).

Na Tabela 4.4 relacionamos os dados de módulo de fluência a indentação ( $E$  (MPa)) e capacidade de absorção de água (EWC (%)) dos hidrogéis selecionados para o ensaio tribológico e de uma amostra de cartilagem hialina de cães.

Na Figura 4.10 é apresentado o comportamento quanto a fluência a indentação dos hidrogéis à base de pHEMA e PVAI e da amostra de cartilagem hialina de cão. Vale ressaltar que o ensaio de indentação da cartilagem articular hialina foi realizado no mesmo dispositivo que os filmes de hidrogel para tanto, o osso subcondral foi retirado através de procedimento cirúrgico

realizado no Núcleo de Medicina e Cirurgia Experimental da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP.

Tabela 4.4 – Dados do módulo de fluência a indentação e EWC (%) para as amostras selecionadas para o ensaio tribológico e para uma amostra de cartilagem hialina de cães.

Composição hidrogéis	Concentração de TMPTMMA (%)	Módulo de Fluência Indentação (MPa)	EWC (%)
Cartilagem hialina - cães	-	5,5	$\pm 70^1$
p(HEMA-co-NVP)	0	4,0	38 ( $\pm 0,3$ )
p(HEMA-co-NVP)	5	9,7	30 ( $\pm 0,4$ )
p(HEMA-co-NVP)	10	15,0	25 ( $\pm 0,3$ )
pHEMA / poli(MMA-co-AA)	10	4,0	32 ( $\pm 0,3$ )
PVAI – 25kGy	-	3,5	36 ( $\pm 0,5$ )

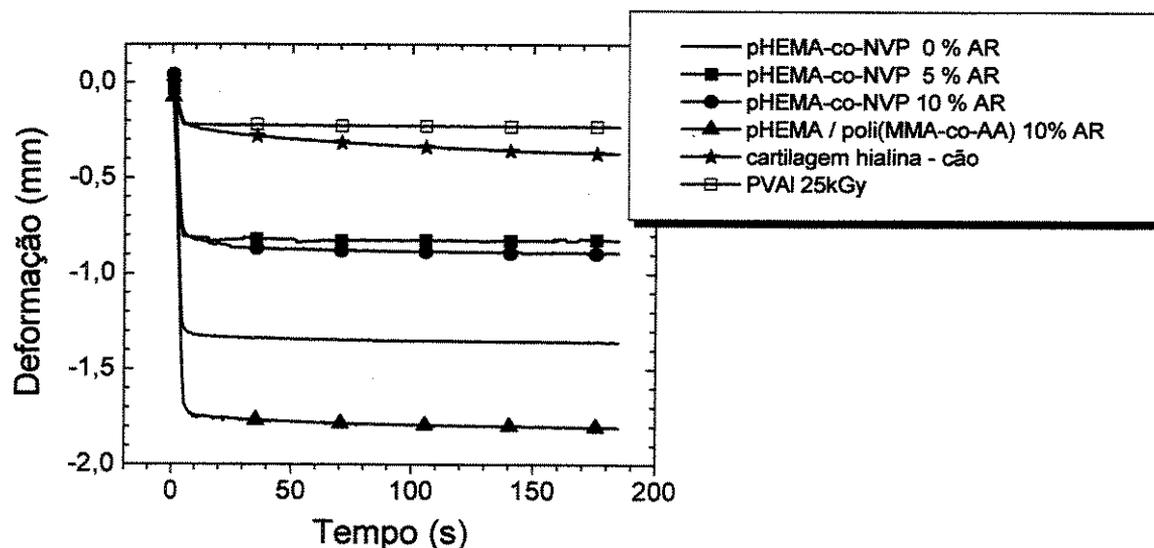


Figura 4.10 – Deformação (mm) *versus* tempo (s) – Hidrogéis selecionados para o ensaio tribológico e cartilagem hialina de cão.

<sup>1</sup> Valor médio da capacidade de absorção de água de uma amostra de cartilagem hialina natural (MOW, 1992).

É importante ressaltar que, *in vitro*, a cartilagem articular se comporta mecanicamente de modo diferente se comparada *in vivo*. Estudos comprovaram que a cartilagem *in vitro* não recupera o equilíbrio e sua dimensão original após a retirada da carga sob compressão. Isto porque, essa recuperação é resultado de uma série de fatores (concentração e tipos de íons dissolvidos na água intersticial, sua viscosidade, temperatura e conteúdo macromolecular) que governam a elasticidade e a capacidade de absorção de água de sua estrutura (MOW, 1992, 1980; LIPSHITZ, 1985). Dentre vários pesquisadores, Park (2003) comprovou, ainda, que a maior porcentagem de carga aplicada é suportada pelo líquido sinovial responsável pela lubrificação natural da junta articular e, depois, pela matriz extracelular (MOW, 1992, 1980). Nossa avaliação aqui foi realizada *in vitro*, portanto, acredita-se que o comportamento apresentado pelas curvas representa a característica da rede macromolecular sem o efeito do líquido lubrificante apesar do ensaio ter sido realizado em presença de água. Para que o efeito da compressão do líquido lubrificante fosse avaliado a aplicação da carga deveria ter sido feita de modo que o confinamento garantisse a manutenção da presença da água entre a superfície do indentador e a do hidrogel. Dessa forma, no caso da cartilagem, a curva resultante da deformação (mm) em função do tempo (s) (Figura 4.10), mostra o comportamento da matriz da cartilagem articular natural a qual, devido a sua estrutura complexa de uma associação de colágeno, proteoglicanos e outros componentes macromoleculares, absorve e distribui a carga aplicada com baixa deformação e de modo gradual. No caso dos hidrogéis, as curvas apresentadas no gráfico da Figura 4.10 representam a deformação da rede polimérica devido à força exercida pela penetração da ponta do indentador. Esta deformação está associada à força de ligação intermolecular e ao escoamento da água para fora da estrutura macromolecular do hidrogel. Da mesma forma que na cartilagem articular natural quando é aplicada sobre um polímero uma carga (neste caso na forma de compressão), esta se distribui, mas neste caso, entre as macromoléculas emaranhadas, provocando o deslizamento entre as mesmas. A facilidade com que se dá esse deslizamento intercadeias é influenciada pela estrutura polimérica ou, ainda, pela força de ligação entre as macromoléculas.

A análise do gráfico da Figura 4.10 nos permite verificar que o hidrogel que apresentou comportamento de fluência a indentação mais semelhante ao da cartilagem hialina de cão foi o obtido à base de PVAI reticulado via radiação ionizante na dose de 25kGy. Acredita-se que isto

se deve ao fato de que o processo de obtenção de hidrogéis via radiação favorece a obtenção de materiais com alta resistência a tensão refletindo a forte força de ligação entre as cadeias moleculares (ROSIK, 1999; 1995; 1994; 1993).

Observando o comportamento em resposta da aplicação da carga nos hidrogéis à base de pHEMA (Figura 4.10) verifica-se que o hidrogel que apresentou maior deformação (comparado ao da cartilagem hialina de cão) foi a blenda pHEMA / poli(MMA-co-AA) seguida pelo copolímero p(HEMA-co-NVP) obtido sem agente de reticulação (0% agente de reticulação (AR)). Os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) com 5 e 10 % de AR apresentaram deformações mais semelhantes entre si, porém, ainda maiores que a da cartilagem articular hialina de cão. Quando a densidade de reticulação da rede polimérica é baixa (0% de AR) sua deformação é maior devido a menor força de ligação (tanto em intensidade quanto em tamanho) e ao maior volume de água absorvido. À medida que a concentração de agente de reticulação aumenta, a densidade de reticulação da rede polimérica também aumenta refletindo em menores deformações macromoleculares e maior valor de módulo de fluência a indentação.

#### **4.5. Estudo referente ao atrito e desgaste do par tribológico hidrogel polimérico contra aço inox 316L**

A resistência mecânica de hidrogéis poliméricos reticulados está intimamente relacionada com seu processo de obtenção, com o tipo de polímero de reforço e com sua densidade de reticulação a qual pode ser modificada em função da concentração de agente de reticulação (AR) (GONG e col., 2002, 1999; PEPPAS, 1987).

Neste item iremos avaliar o comportamento tribológico do par hidrogel / aço inox 316L em presença de lubrificante relacionando-o com as condições de ensaio (velocidade de deslizamento e pressão de contato) e com as propriedades superficiais e físico-químicas dos hidrogéis escolhidos para este estudo: PVAI reticulado via radiação, pHEMA/poli(MMA-co-AA) (10 % de AR) e p(HEMA-co-NVP) com 5 e 10 % de AR.

A tribologia é a ciência que estuda o atrito, a lubrificação e o desgaste de superfícies de

materiais de engenharia tendo como objetivo entender as interações entre os materiais em contato, podendo, assim, maximizar a sua aplicação. Nesta ciência leva-se em consideração tanto as propriedades macro e microgeométricas, mecânicas e físico-químicas dos materiais em contato (superfície e contra-superfície) quanto às propriedades do meio como as condições de carregamento, temperatura, velocidade relativa, tipo de movimento, a presença ou não de um meio interfacial (lubrificante) e/ou resíduos provenientes do próprio processo de desgaste. Desta forma, para analisar as propriedades tribológicas de um par de materiais deve-se considerar as propriedades intrínsecas e superficiais destes materiais em contato, bem como todo o sistema tribológico envolvido (RABINOWICZ, 1976; HUTCHINGS, 1992).

A partir da medida da perda de massa dos corpos de prova ensaiados e, considerando o efeito da água no peso via o corpo de prova de controle, foram determinadas as variações reais de massa de cada corpo de prova submetido aos ensaios. As tabelas que apresentam as perdas em massa de cada corpo de prova nas diferentes condições de ensaio são apresentadas no Anexo I. As taxas de desgaste foram determinadas de acordo com a definição já exposta no Capítulo 3.

#### **4.5.1. Ensaio tribológicos para hidrogéis obtidos a base de PVAI**

A avaliação tribológica do par hidrogel (PVAI) e aço inox 316L permitiu verificar outro parâmetro importante no estudo: a adesão da interface do substrato (polietileno de ultra alto peso molecular - PEUAPM) com o recobrimento (hidrogel de PVAI reticulado via irradiação).

Inicialmente, verificou-se que, aparentemente o hidrogel não resistia ao movimento relativo independente da carga (pressão de contato) e da velocidade de deslizamento aplicada. O primeiro ensaio realizado foi com aplicação de baixos valores de pressão de contato e de velocidade de deslizamento ( $p = 2,4\text{MPa}$  e  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$ ). Observou-se, nesta condição, que o hidrogel foi parcialmente arrancado do substrato finalizando o ensaio no primeiro minuto. A seguir, foram alterados alguns parâmetros no que diz respeito ao tempo de inchamento do hidrogel (um maior tempo de inchamento gera uma maior absorção de água e, espera-se que esta promova uma lubrificação superficial) e, a cuidados no início do movimento, pois com o inchamento a adesão do hidrogel à contra-superfície é mais forte. Para tanto, além de se tomar o cuidado de levantar o

braço do tribômetro antes do início do ensaio, este foi realizado sem carga aplicando-a gradualmente já com o disco em rotação.

Assim, o ensaio iniciou-se só com 3N de carga normal aplicada (pressão de contato  $p = 0,15\text{MPa}$ ) o que corresponde ao peso do mandril e aperto do pino. Em seguida, de 15 em 15seg, a carga foi aumentada gradualmente até o valor final 40N ( $p = 2,0\text{MPa}$ ). Verificou-se que neste regime transitório de aplicação de carga o hidrogel manteve-se aderido ao substrato. Porém, uma vez toda a carga aplicada, o hidrogel resistiu apenas alguns instantes sendo arrancado do substrato e o ensaio foi interrompido após uma distância total de 70m, incluindo o período de aplicação gradual da carga.

Na etapa seguinte do estudo, para verificar se o aumento da velocidade de deslizamento seria favorável na obtenção de um regime de lubrificação e, se esse, ajudaria na manutenção da adesão entre o hidrogel e o substrato, foram realizados os ensaios com velocidades de deslizamento de  $0,33\text{ ms}^{-1}$ . Observou-se que, também neste caso, o hidrogel se soltou logo de imediato no início do deslizamento resultando em um aumento contínuo nos valores de coeficiente de atrito até 0,15 que se deu no contato entre o substrato (PEUAPM) com a contra – superfície (aço inox 316L).

Como foi verificado que o ponto crítico era a interface hidrogel/substrato, optou-se por obter outras amostras e dar continuidade aos ensaios. Foram realizados ensaios com carga normal de 5N ( $p=0,25\text{MPa}$ ) e  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$  onde foi verificado que o hidrogel resistiu a aproximadamente 250m sem ser arrancado do substrato, porém este comportamento não teve reprodutibilidade, ou seja, o ensaio, neta condição, não foi realizado em triplicata. Apenas a fim de ilustrar o comportamento tribológico do hidrogel de PVAI apresentamos na a Figura 4.11 o gráfico do comportamento do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) em função da distância de deslizamento (m) para os ensaios com  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$  e  $p = 0,25\text{MPa}$  (valores obtidos em um único ensaio).

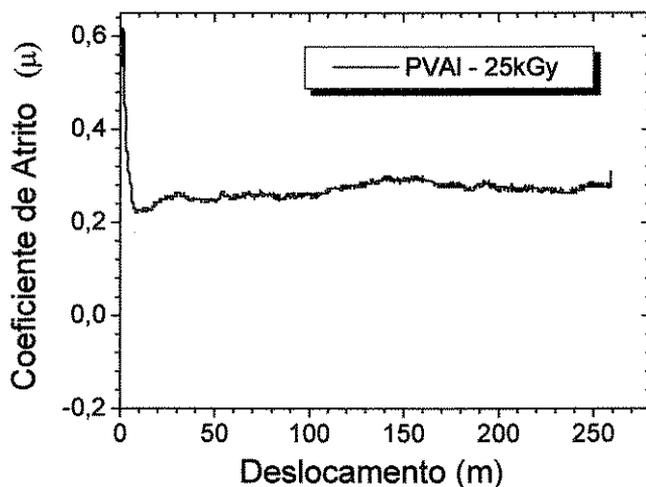


Figura 4.11 - Comportamento do coeficiente de atrito ( $\mu$ ) vs distância de deslizamento (m) de hidrogel à base de PVAI  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$  e  $p = 0,25\text{MPa}$ .

Observa-se pela análise do gráfico da Figura 4.11 que os valores de coeficiente de atrito obtidos foram extremamente elevados ( $\mu = 0,20$ ) o que, durante o ensaio potencia o seu arrancamento do substrato devido a forte sollicitação tangencial ao movimento. Portanto, utilizando-se as condições de ensaio que foram aplicadas aos hidrogéis a base de pHEMA, a interface hidrogel PVAI / aço inox 316L não resiste devido ao seu alto valor de coeficiente de atrito.

Devido ao fato do hidrogel de PVAI não ter tido boa adesão ao substrato de PEUAPM e sendo que não se conseguiu uma boa reprodutibilidade entre os ensaios em todas as condições de estudadas a taxa de desgaste não foi determinada. Devido a este fato também não foram realizados os ensaios com movimento relativo alternado.

Apresentamos na Figura 4.12 apenas de modo ilustrativo a micrografia desta amostra do hidrogel de PVAI que resistiu ao ensaio referente ao gráfico da Figura 4.11. Pela análise da micrografia pode-se observar um comportamento de mecanismo de adesão sem a presença de sulcos de abrasão caracterizando o comportamento dúctil da amostra.

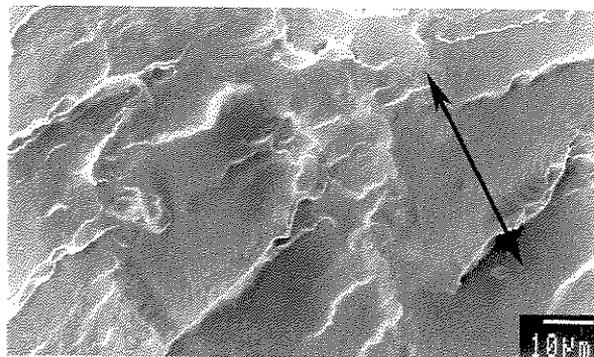


Figura 4.12 - Micrografia da superfície de desgaste de uma amostra de hidrogel de PVAI reticulados via radiação ionizante de feixe de elétrons ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ ;  $p=0,25\text{MPa}$ ).

#### 4.5.2. Ensaio tribológico do tipo pin-on-disk com movimento do tipo rotativo para os hidrogéis a base de PHEMA.

Quando polímeros deslizam sobre outros materiais (metálicos ou não) chamados rígidos (dureza e módulo de elasticidade muito maiores que os dos polímeros), o atrito tende a ser determinado pelas propriedades do material polimérico. Este fato, não exclui a significativa parcela de contribuição das características superficiais (mecânicas, térmicas e físico-químicas) do contra-superfície rígida (YAMAGUCHI, 1990).

Diante da extensa revisão bibliográfica realizada neste trabalho foi verificado que poucos grupos de pesquisa desenvolvem estudos tribológicos envolvendo hidrogéis poliméricos. Dentre estes poucos trabalhos, Gong e colaboradores (2002, 1999) mostraram que as propriedades tribológicas de hidrogéis em contato com superfícies rígidas são complexas, pois são fortemente dependentes da sua capacidade de absorção de água bem como de sua estrutura molecular, de propriedades específicas (características químicas e físicas), de sua interação (atrativa ou repulsiva) com as regiões de contato superficiais além das condições de ensaio como valores de pressão de contato e velocidade de deslizamento.

O efeito da mudança do polímero de reforço e da densidade de reticulação dos hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) e de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) nos valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) e taxa de desgaste para as diferentes condições de pressão de contato ( $p=2,4$ ;  $p=4,0$  e  $p=5,5$

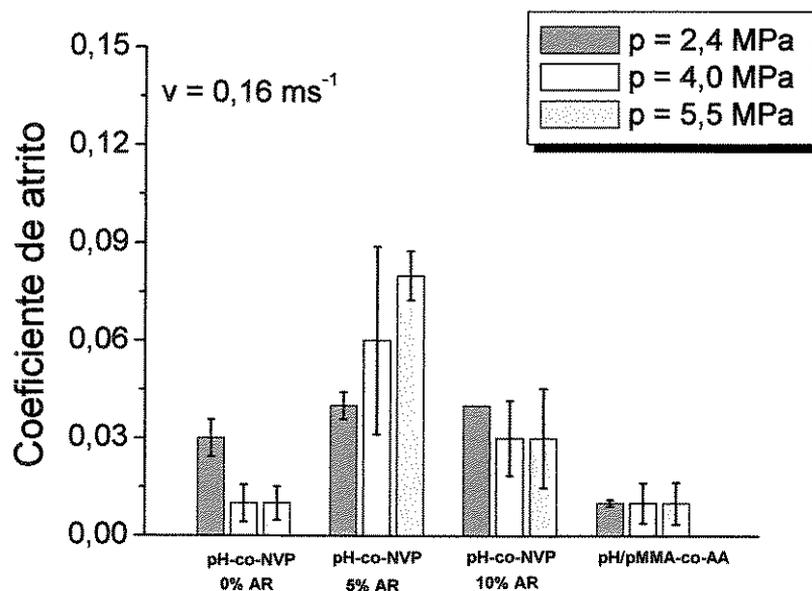
MPa) e de velocidade de deslizamento ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ ,  $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$ ) é apresentado nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

Observando as Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, verifica-se que, independente das condições de ensaio, o hidrogel pHEMA/poli(MMA-co-AA) apresentou baixos valores de coeficiente de atrito ( $\mu \approx 0,01$ ) (Figuras 4.13 (a), 4.14 (a) e 4.15 (a)) e taxa de desgaste da ordem de  $10^{-6} \text{ gm}^{-1}$  (Figuras 4.13 (b), 4.14 (b) e 4.15 (b)). Apesar de comparativamente com os demais hidrogéis e mesmo com a cartilagem articular natural, seu módulo de fluência a indentação ter sido menor (resultado de uma alta deformação de sua rede polimérica) este hidrogel foi o que apresentou melhor comportamento tribológico para este estudo. Acredita-se que a incorporação de grupos ácidos ( $\text{COO}^-$ ) proveniente do ácido acrílico, gerou um aumento na concentração de carga iônica negativa fixa à superfície o que, provavelmente, dificultou a perda de água da rede polimérica. Esta mudança superficial pode ter gerado um efeito repulsivo entre as superfícies em contato (hidrogel / aço inox 316L) durante o movimento relativo que, associado com a concentração de água presente no hidrogel favoreceu a formação de um regime de lubrificação hidrodinâmico resultando em baixos valores de coeficiente de atrito independente da condição de ensaio.

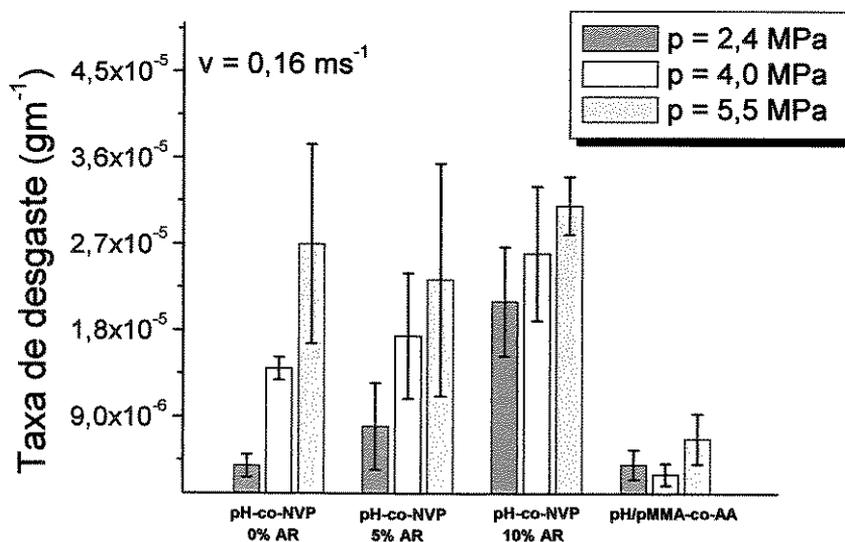
Ainda analisando a Figura 4.13 (a) e (b), verifica-se que quando os hidrogéis copolimerizados com NVP (p(HEMA-co-NVP)) são submetidos a baixa velocidade de deslizamento ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ ) aqueles obtidos sem agente de reticulação (p(HEMA-co-NVP) – 0% AR) apresentaram comparados com as demais composições de p(HEMA-co-NVP), menores valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ). Acredita-se que como são materiais mais complacentes (menor módulo de fluência a indentação) apresentam maior capacidade de absorção da carga normal aplicada deslizando sobre a contra-superfície resultando em menores valores de coeficiente de atrito. Observa-se, ainda, que nesta composição (p(HEMA-co-NVP) – 0% AR) e na condição de p(HEMA-co-NVP) – 10% AR, à medida que há o aumento da carga aplicada ocorre uma diminuição do  $\mu$  (Figura 4.13 a) porém um aumento da taxa de desgaste (Figura 4.13 b).

Nesta mesma velocidade de deslizamento ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ ) observa-se que independente da densidade de reticulação do hidrogel e do coeficiente de atrito, com o aumento da pressão de

contato, houve um aumento da taxa de desgaste. Porém, tanto o hidrogel mais complacente (p(HEMA-co-NVP) – 0% AR) quanto ao mais reticulado (p(HEMA-co-NVP) – 10% AR) apresentaram, com o aumento da pressão de contato, uma diminuição do coeficiente de atrito enquanto que o hidrogel reticulado com 5% de AR apresentou aumento de  $\mu$  e com aumento da pressão de contato.



(a)



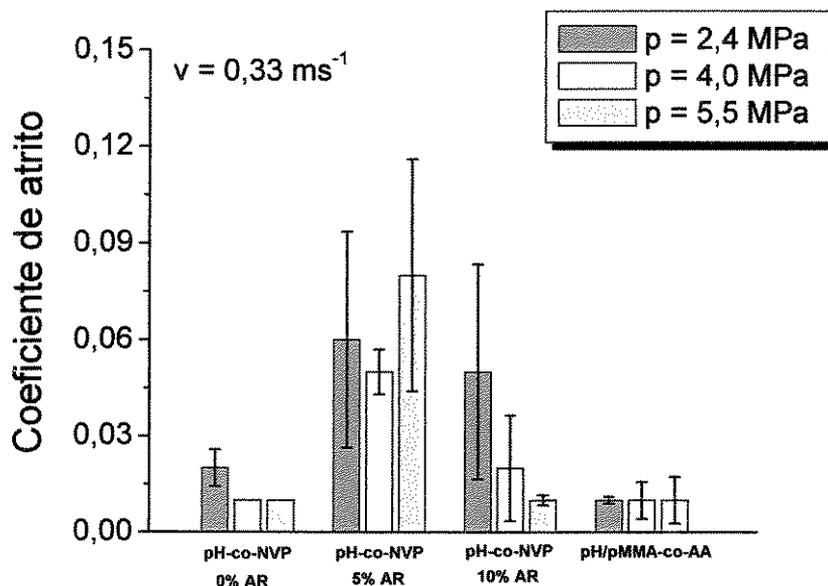
(b)

Figura 4.13 - Coeficiente de atrito vs. pressão de contato (MPa) (a) e taxa de desgaste vs. pressão de contato (MPa) (b) para hidrogéis à base de pHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de  $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$

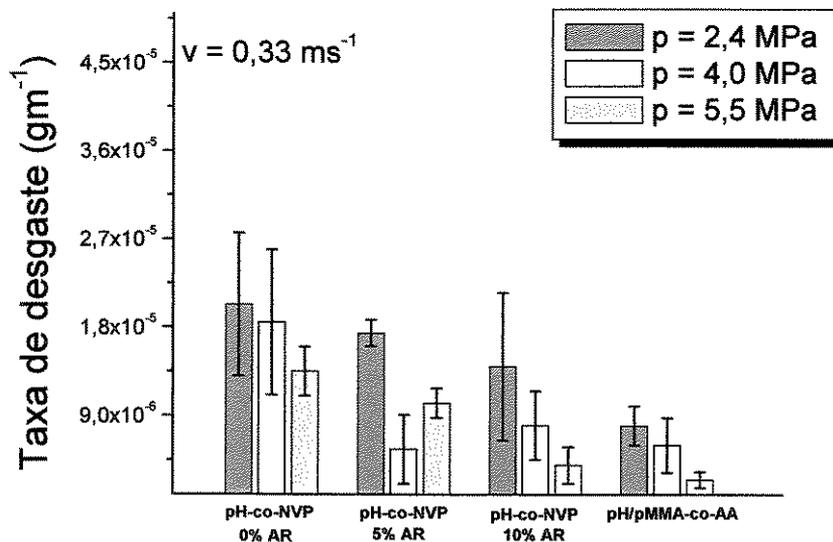
Analisando os gráficos que apresentam o comportamento quanto ao atrito e desgaste dos hidrogéis submetidos ao ensaio tribológico na condição intermediária de velocidade de deslizamento ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$ ) (Figura 4.14 (a) e (b)) verifica-se que os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) reticulados com 5% de AR apresentaram novamente um comportamento diferenciado quanto ao coeficiente de atrito se comparado com as demais composições (p(HEMA-co-NVP) 0 e 10% AR). Observa-se que com o aumento da carga aplicada houve uma diminuição nos valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste para as composições de p(HEMA-co-NVP) 0 e 10% AR). Sendo que o hidrogel mais complacente (p(HEMA-co-NVP) 0%AR) apesar de ter apresentado os menores valores de  $\mu$ , teve maiores valores de taxa de desgaste.

Para velocidades de deslizamento mais altas ( $0,50 \text{ ms}^{-1}$  Figura 4.15 (a)) os valores de coeficiente de atrito diminuíram com o aumento da pressão de contato para todas as composições de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP). Sendo que o hidrogel que apresentou menor taxa de desgaste foi o obtido com 10% de AR independente do coeficiente de atrito.

Acredita-se que o aumento da velocidade de deslizamento associado à concentração de água presente na estrutura macromolecular dos hidrogéis favoreceu o estabelecimento de um regime de lubrificação hidrodinâmico (UDOFIA, 2003; FISHER, 1993) o que não ocorreu nas condições de baixas velocidades de deslizamento. Neste caso, o efeito hidrodinâmico foi insuficiente para gerar um filme lubrificante efetivo entre as superfícies causando o contato direto durante o movimento de deslizamento. Estes efeitos, junto com o aumento da densidade de reticulação, explicam a redução da taxa de desgaste do hidrogel mais resistente à compressão (p(HEMA-co-NVP) – 10%AR) independente de seu valor de coeficiente de atrito. (BAVARESCO, 2003a, 2003b, 2003c, 2003d) (Figuras 4.14 (b) e 4.15 (b)).

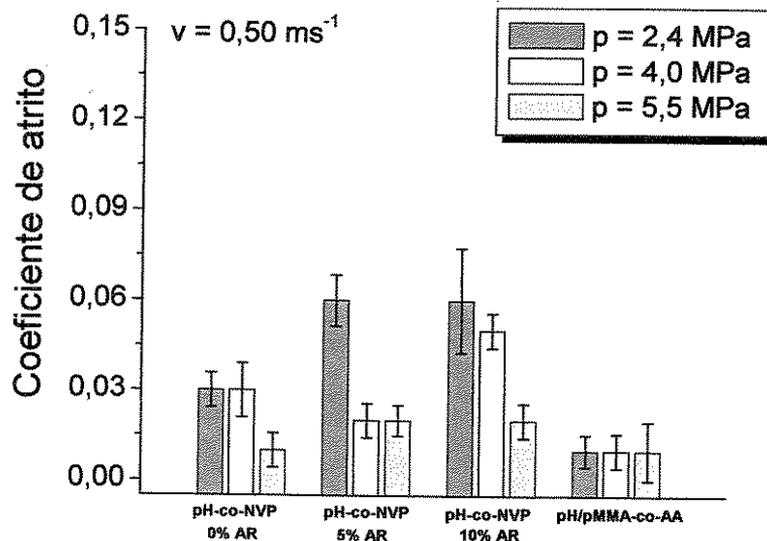


(a)

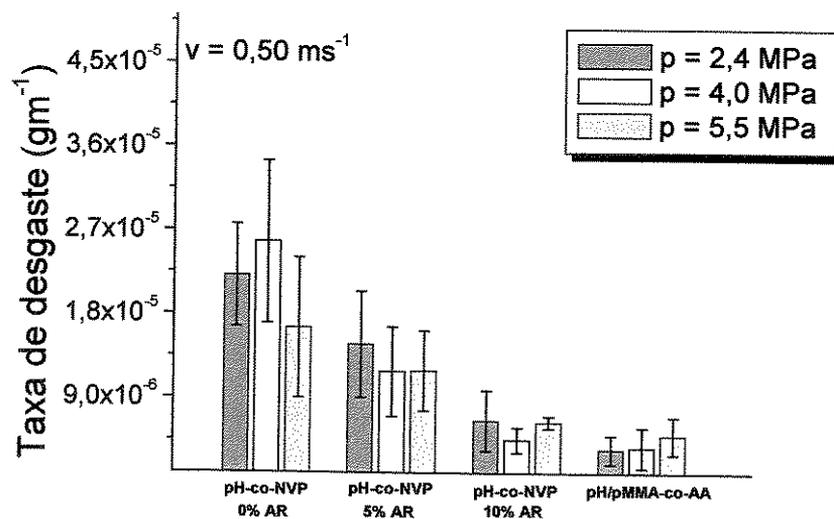


(b)

Figura 4.14 - Coeficiente de atrito vs. pressão de contato (MPa) (a) e taxa de desgaste vs. pressão de contato (MPa) para hidrogéis à base de PHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de  $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$



(a)



(b)

Figura 4.15 - Coeficiente de atrito vs. pressão de contato (MPa) (a) e taxa de desgaste vs. pressão de contato (MPa) para hidrogéis à base de pHEMA submetidos à velocidade de deslizamento de  $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$

Yamaguchi (1990) busca associar a dificuldade de escorregamento entre as macromoléculas com o valor de coeficiente de atrito onde a presença de grupamentos laterais, o maior enovelamento das cadeias poliméricas e a maior densidade de reticulação geram maiores valores de coeficiente de atrito. Verificamos que estes parâmetros podem sim alterar o comportamento quanto ao atrito porém esta relação não é linear quando trabalhamos com hidrogéis poliméricos onde a concentração de água em sua estrutura altera significativamente o comportamento esperado. Outros efeitos podem também estar atuando nos comportamentos aqui observados. Por exemplo, na condição de velocidade de deslizamento baixa (Figura 4.13) onde se acredita que o regime de lubrificação não esteja atuando, os hidrogéis mais complacentes (p(HEMA-co-NVP) - 0% (p/p) de AR) devido a maior concentração de água em sua estrutura deslizam sobre a contra superfície resultando em menores valores de coeficiente de atrito porém em altas taxa de desgaste. Por outro lado, com o aumento da velocidade de deslizamento para  $0,50\text{ms}^{-1}$  a presença de um regime de lubrificação diminui o contato entre as superfícies e o hidrogel mais reticulado e mais resistente (maior módulo de fluência a indentação) (p(HEMA-co-NVP) - 10% (p/p) de AR) passa a apresentar a menor taxa de desgaste independente do valor de coeficiente de atrito (Figura 4.15).

Observa-se, portanto, que os copolímeros obtidos com NVP apresentaram, em todas as concentrações de AR, comportamento tribológico significativamente dependentes com a velocidade de deslizamento e com a pressão de contato o que não foi verificado na composição de hidrogel de pHEMA/poli(MMA-co-AA) devido, principalmente, as mudanças superficiais geradas pela presença de grupamentos ácidos na superfície do gel.

#### **4.5.2.1. Discussão dos resultados dos ensaios para verificação da taxa de desgaste em função da condição PV**

A condição PV (produto dos valores de pressão de contato ( $\text{Kgf/cm}^2$ ) *versus* velocidade de deslizamento (m/min)) é muito utilizada para a definição das condições limites de funcionamento em atrito. A geração e a dissipação de calor são os fatores que determinam a condição PV limite em função das propriedades térmicas do polímero (YAMAGUCHI, 1990).

Reis (1997) verificou que o tamanho da área real de contato é função do módulo de elasticidade  $e$ , a força de fricção, da tensão limite de cisalhamento  $e$ , que, dessa forma, com o aumento da temperatura a área real de contato tende a aumentar o que pode significar maiores valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ). Porém, a queda da resistência ao cisalhamento tende a gerar menores  $\mu$ , ou seja, a relação do aumento da temperatura com o  $\mu$  é complexa e de difícil previsão. Para as taxas de desgaste o mesmo raciocínio leva a concluir que estas devem aumentar com o aumento da temperatura, uma vez que, nesta condição, a adesão também aumenta e a resistência do polímero diminui (REIS, 1997).

O comportamento da taxa de desgaste para as diferentes composições de hidrogéis a base de pHEMA em função da condição PV são apresentados nas Figuras 4.16 (pHEMA / poli(MMA-co-AA)) e 4.17 (p(HEMA-co-NVP) - 0, 5 e 10% (p/p) de AR) e são concordantes com a discussão mencionada acima de Reis (1997). Nestes gráficos estão relacionados os resultados de taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ) com suas respectivas nove diferentes condições PV onde foi possível propor uma curva a partir de um ajuste polinomial. Este ajuste polinomial foi obtido via aplicativo computacional matemático (ORIGIN 6.0).

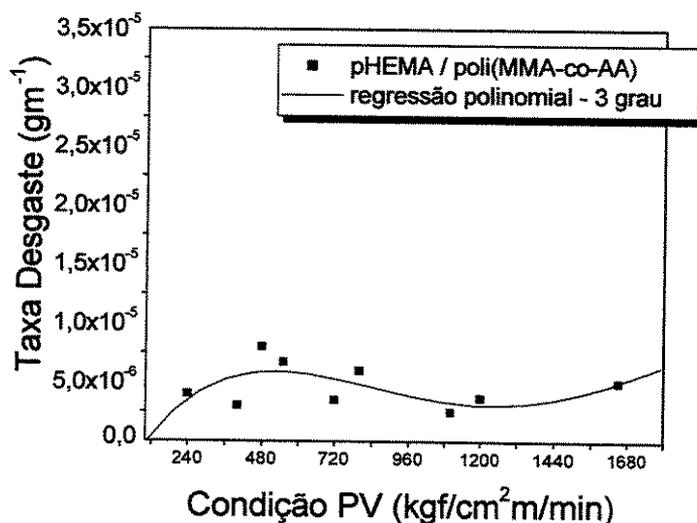
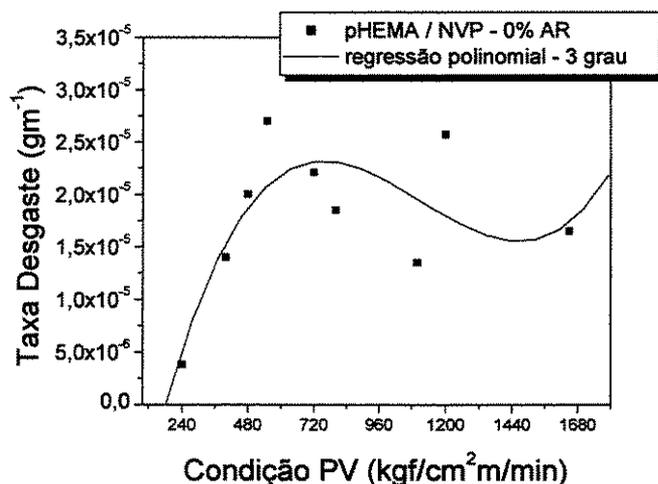
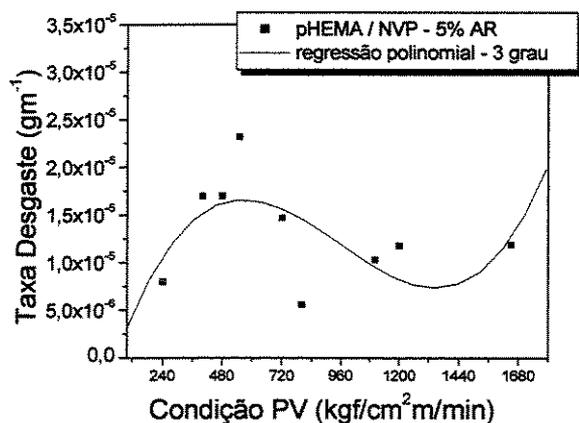


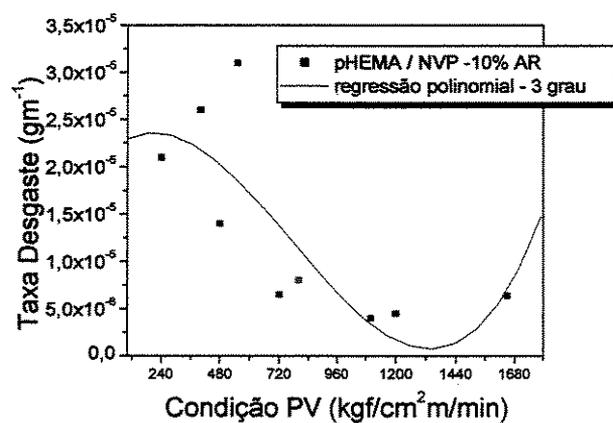
Figura 4.16 – Taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ) em função da condição PV ( $\text{Kgf/cm}^2\text{m/min}$ ) para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-co-AA) e curva de tendência polinomial.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17 – Taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ) em função da condição PV ( $\text{Kgf/cm}^2\text{m/min}$ ) para os hidrogéis p(HEMA-co-NVP) e curvas de tendência polinomial.- (a) 0% AR, (b) 5% AR e (c) 10% (p/p) de AR.

Comparando as curvas para os hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (Figura 4.16) com os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (Figura 4.17), segundo o ajuste polinomial, pode-se observar que estes apresentaram um comportamento de maior dependência dos valores de taxa de desgaste em função da condição PV em todas as condições de AR. Isto vem a confirmar o que o foi

observado no item 4.5.1.1: que o hidrogel de pHEMA/poli(MMA-co-AA) foi o que apresentou as melhores propriedades tribológicas independente das condições de ensaio. Além disso, esta relação de dependência dos copolímeros de NVP com a velocidade de deslizamento e com a pressão de contato já foi verificada nas análises dos gráficos de taxa de desgaste *versus* pressão de contato (item 4.5.1.1).

Para os hidrogéis mais complacentes (p(HEMA-co-NVP) – 0% AR – Figura 4.17 (a)) observa-se um crescimento linear na taxa de desgaste em função do aumento da pressão de contato em baixas velocidades de deslizamento (condições PV de 240 até 550). À medida que a velocidade de deslizamento aumenta, a taxa de desgaste tende a cair independente da pressão de contato. Observa-se o mesmo comportamento para os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) obtidos com 5% de AR (Figura 4.17 (b)).

Ainda dentro da discussão do comportamento PV dos hidrogéis de p(HEMA-co-NVP), a Figura 4.17 (c) mostra que, para hidrogéis obtidos com 10% de AR, o aumento da velocidade de deslizamento, independente da pressão de contato, gera uma menor taxa de desgaste (condições PV = 720, 1200 e 1650 - 30 m/min x 24 Kgf/cm<sup>2</sup>; 30 m/min x 40 Kgf/cm<sup>2</sup> e 30 m/min x 55 Kgf/cm<sup>2</sup> respectivamente). Na condição de velocidade de deslizamento menor (10m/min) a taxa de desgaste aumenta com o aumento da pressão de contato (condições PV = 240, 400 e 550 - 10 m/min x 24 Kgf/cm<sup>2</sup>; 10 m/min x 40 Kgf/cm<sup>2</sup> e 10 m/min x 55 Kgf/cm<sup>2</sup> respectivamente).

Acredita-se que o que confere este comportamento a esta composição de hidrogel é a formação de um regime de lubrificação em velocidades maiores o que diminui a dependência da taxa de desgaste com a condição PV.

#### **4.5.2.2. Análise dos mecanismos de desgaste por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV**

As características morfológicas do processo de desgaste gerado no hidrogel p(HEMA-co-NVP) quando submetido a velocidades de deslizamento e pressão de contato baixa ( $v=0,16\text{ms}^{-1}$ ,  $p=2,4\text{ MPa}$ ) e sintetizado com 0, 5 e 10% (p/p) de AR são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20. A direção e o sentido do deslizamento estão indicados nas micrografias

com setas maiores.

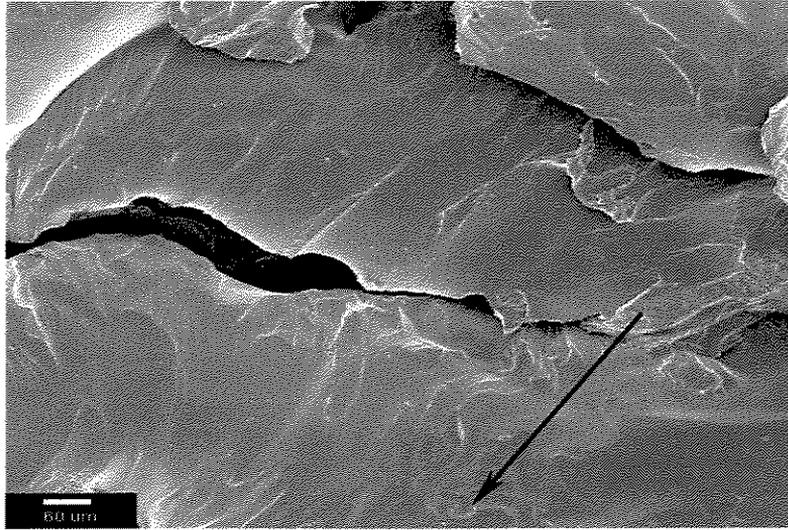


Figura 4.18 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

A micrografia apresentada na Figura 4.18 é da região central do corpo de prova submetido ao ensaio de desgaste. Trata-se do hidrogel mais complacente (não reticulado) caracterizado pela alta deformação plástica onde se observam características de desgaste adesivo com a presença de fissuras geradas no sentido do deslizamento e sem a presença de sulcos de abrasão. Porém, com o aumento de dureza (hidrogéis com maior densidade de reticulação - 5% e 10% (p/p) de AR Figuras 4.19 e 4.20 respectivamente), o processo de desgaste abrasivo começa a ser importante sendo caracterizado por sulcos de abrasão

Observa-se na micrografia apresentada na Figura 4.19 a presença de fissuras formando um ângulo de  $45^{\circ}$  com o sentido do deslizamento e trincas transversais a ele (representados pela seta maior).

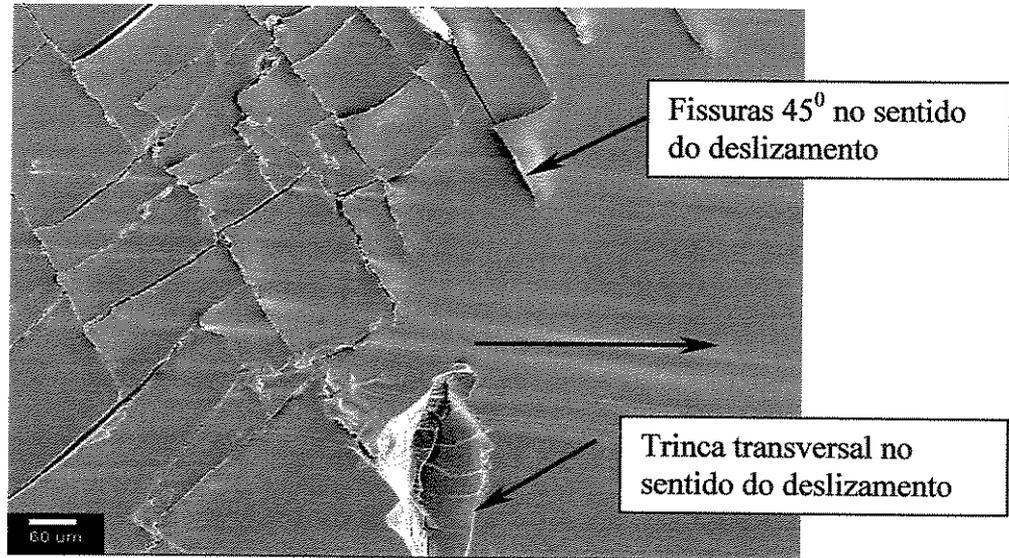


Figura 4.19 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

A micrografia apresentada na Figura 4.20 caracteriza o hidrogel de p(HEMA-co-NVP) mais reticulado ou seja, com 10% de AR. Observa-se o mesmo comportamento verificado para o hidrogel obtido com 5% de AR: sulcos de abrasão caracterizando desgaste abrasivo, e fissuras formadas a um ângulo de  $45^\circ$  com o sentido do deslizamento e trincas transversais a ele. Observam-se também grandes trincas geradas durante o processo de recobrimento por ouro para a caracterização por MEV após o ensaio tribológico.

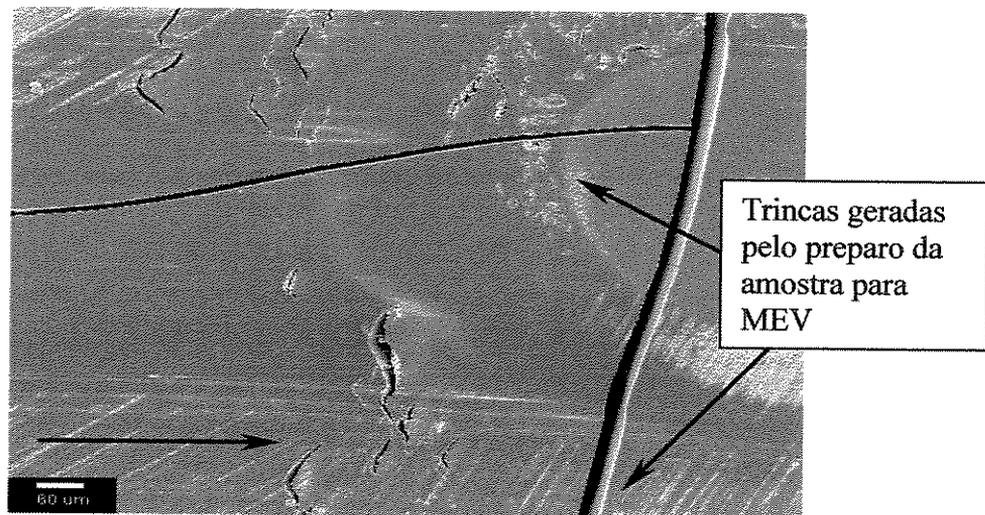


Figura 4.20 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

As Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam a morfologia da superfície de desgaste dos hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) com 0, 5 e 10% de AR respectivamente submetidas a velocidade de deslizamento de  $0,16 \text{ ms}^{-1}$  e pressão de contato de 4,0 MPa. Verifica-se pela análise das micrografias (Figuras 4.21, 4.22 e 4.23) que o aumento da pressão de contato não alterou o padrão verificado nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20. Para a amostra mais complacente (p(HEMA-co-NVP) - 0% AR) verifica-se deformação plástica com características de desgaste adesivo com a presença de fissuras geradas no sentido do deslizamento (seta preta) sem presença de sulcos de abrasão denotando adesão como o mecanismo de desgaste predominante (Figura 4.21).

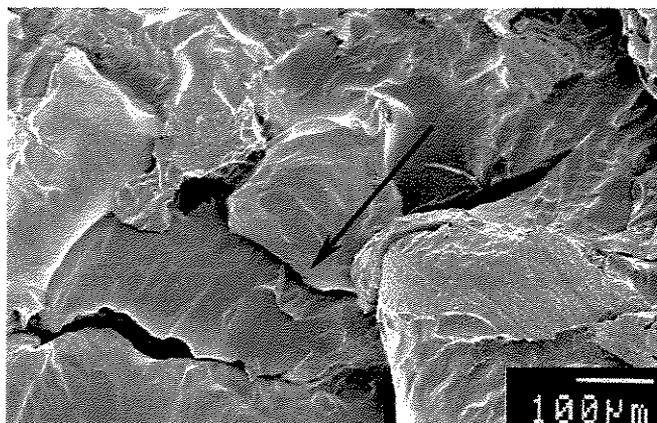


Figura 4.21 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Observa-se que o aumento da concentração de agente de reticulação (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR - Figura 4.23 e p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% (p/p) de AR - Figura 4.23), outra vez, processo de desgaste abrasivo começa a ser importante.

Na micrografia apresentada na Figura 4.22 podem-se observar fissuras formando um ângulo de  $45^\circ$  com o sentido do deslizamento (seta maior) e ondulações causadas pelo processo de desgaste adesivo (deformação plástica).

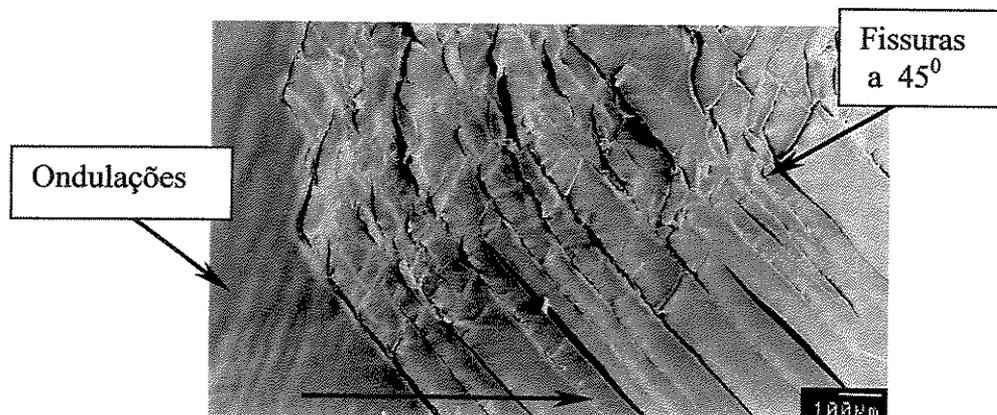


Figura 4.22 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Observa-se na Figura 4.23 a morfologia de desgaste do hidrogel com maior densidade de reticulação (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR). Verifica-se o desgaste na borda de entrada e um sulco de abrasão gerados pelo arrancamento de material caracterizando desgaste abrasivo.

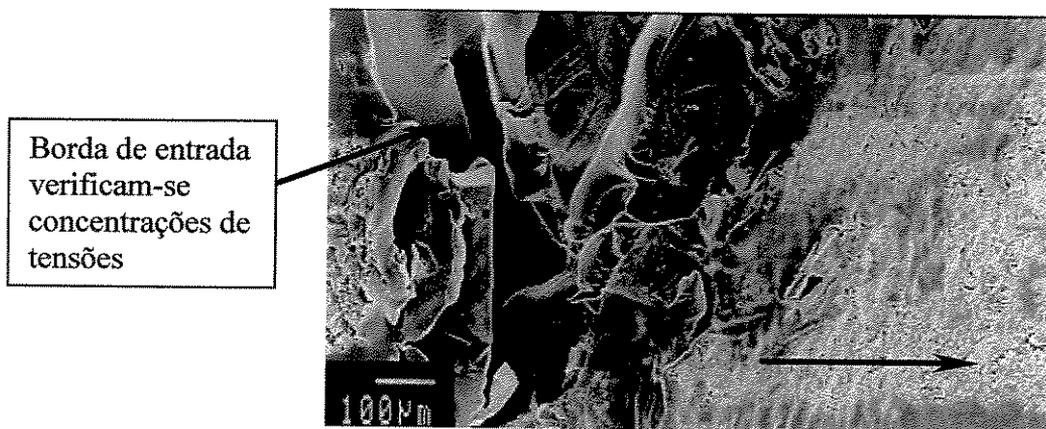


Figura 4.23 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam a morfologia da superfície de desgaste dos hidrogéis de mesma composição e velocidade de deslizamento anterior porém com pressão de contato de 5,5 MPa.

Observa-se que o aumento da pressão de contato gerou uma forte adesão com a contra-superfície na composição mais complacente (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR – Figura 4.24). Esta forte adesão resultou na alta taxa de desgaste observada do gráfico da Figura 4.13 (b). Observe o detalhe marcado na micrografia em vermelho onde o hidrogel adere a contra superfície e é “puxado” pelo movimento de deslizamento (seta maior).

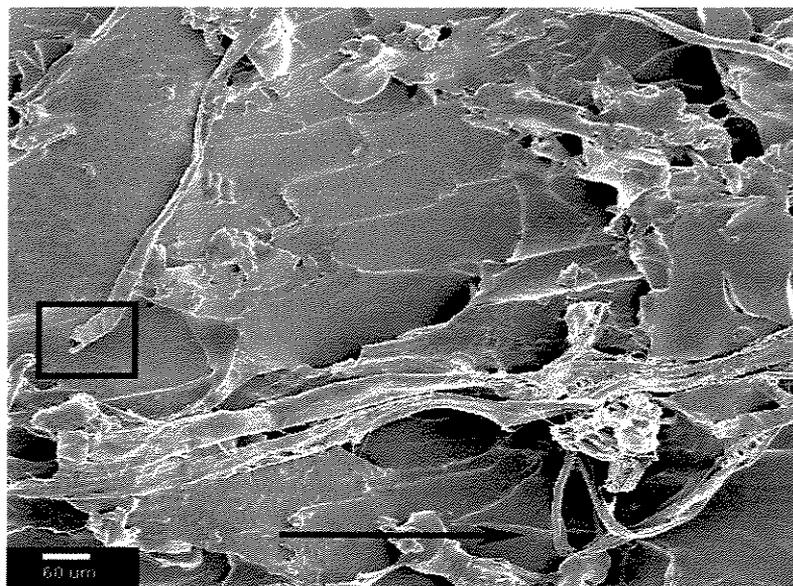


Figura 4.24 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

Observa-se que os hidrogéis mais reticulados (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5 e 10% AR – Figuras 4.25 e 4.26) passam a apresentar, novamente, o mesmo comportamento observado nas condições de ensaio de pressão de contato menores ( $p=2,4$  e  $4,0 \text{ MPa}$ ). Fissuras formadas a um ângulo de  $45^{\circ}$  com o sentido do deslizamento e sulcos de abrasão caracterizando desgaste abrasivo.

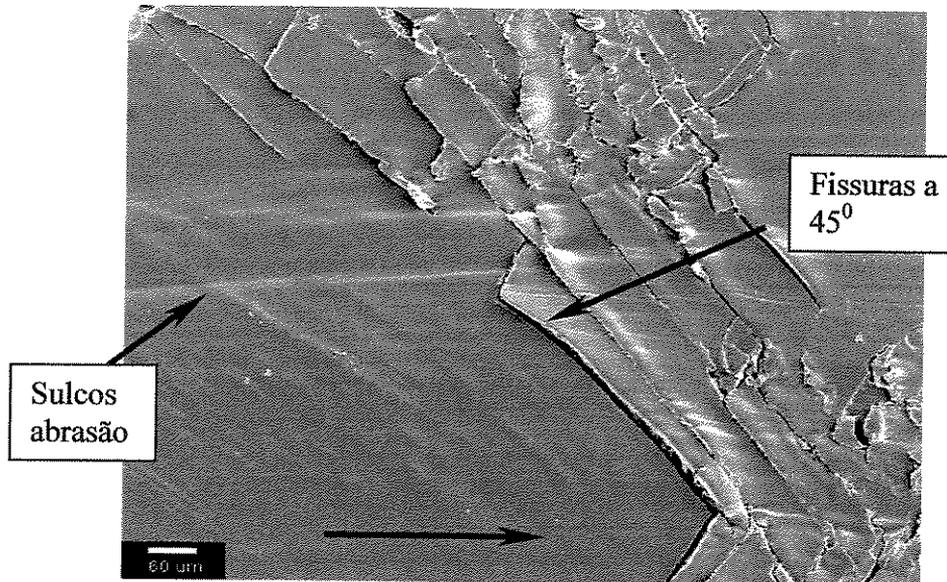


Figura 4.25 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

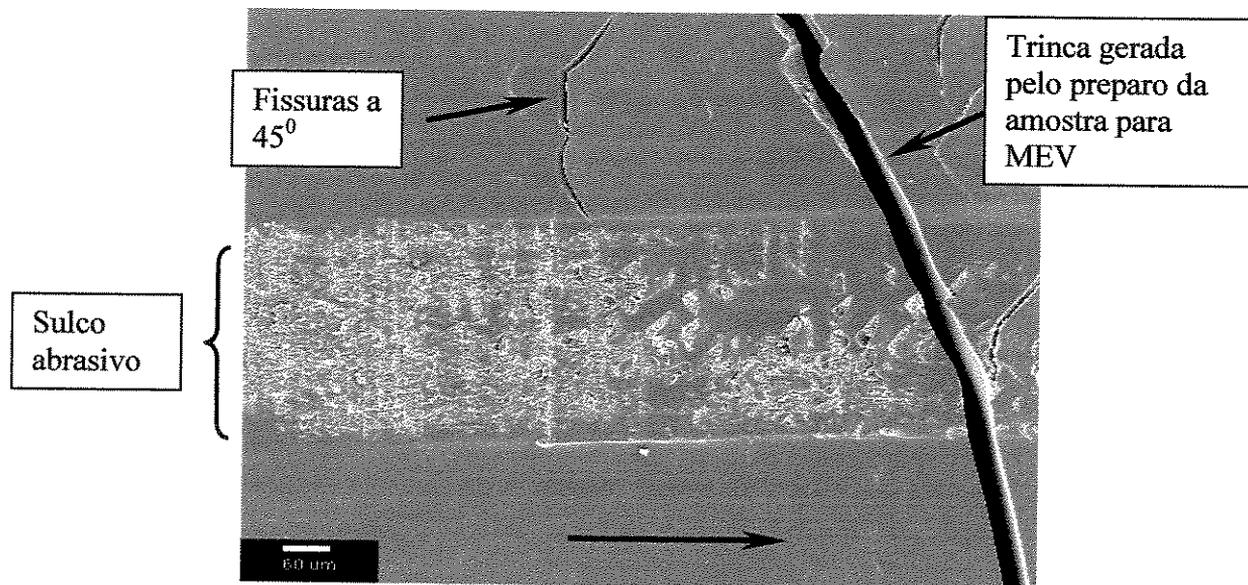


Figura 4.26 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 mostram a morfologia da superfície de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) após serem submetidos a ensaios de desgaste com velocidades de deslizamento de  $0,33 \text{ ms}^{-1}$  para pressão de contato de  $2,4 \text{ MPa}$ . Novamente, o hidrogel mais

complacente (Figura 4.27) apresentou desgaste do tipo adesivo como mecanismo dominante. A seta maior indica o sentido do deslizamento. Observe a borda de entrada com ondulações e no detalhe em vermelho um fragmento gerado pela adesão do hidrogel à contra-superfície.

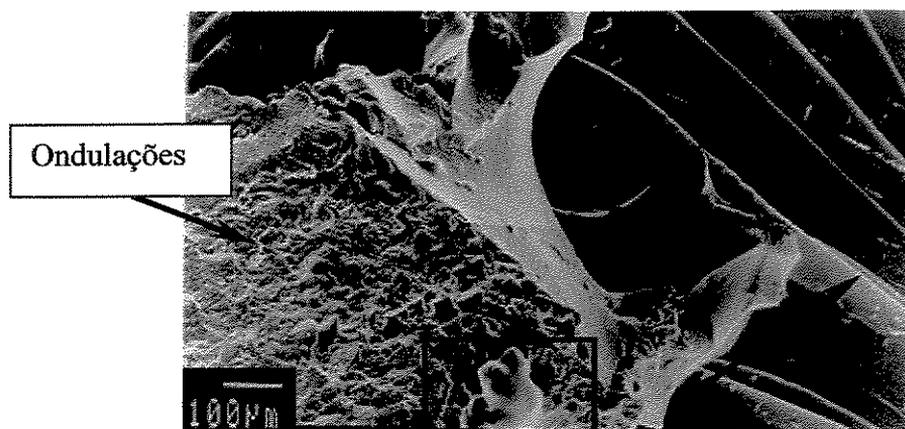


Figura 4.27 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

O aumento da concentração de agente de reticulação para 5 % (p/p) (Figura 4.28) geraram hidrogéis mais resistentes. Nesta condição de ensaio ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ) observa-se desgaste adesivo e abrasivo caracterizado por ondulações geradas pela deformação plástica do hidrogel e sulcos gerados por abrasão além de fissuras orientadas na direção de deslizamento (seta maior).

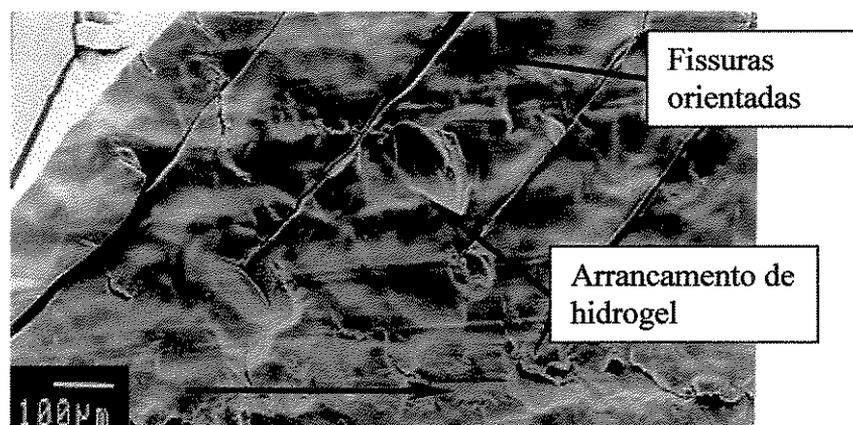


Figura 4.28 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

Observa-se pela análise da Figura 4.29 que o aumento da concentração de agente de

reticulação para 10% (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR) tornando o hidrogel mais resistente (maior módulo de fluência a indentação e menor capacidade de absorção de água) gerou um padrão de desgaste dominante do tipo abrasivo. Observando a micrografia (Figura 4.29) verifica-se fissuras orientadas com o sentido de deslizamento (seta maior) em um ângulo de  $45^{\circ}$  e sulcos de abrasão gerados por partículas soltas no meio denotando um desgaste abrasivo a três corpos.

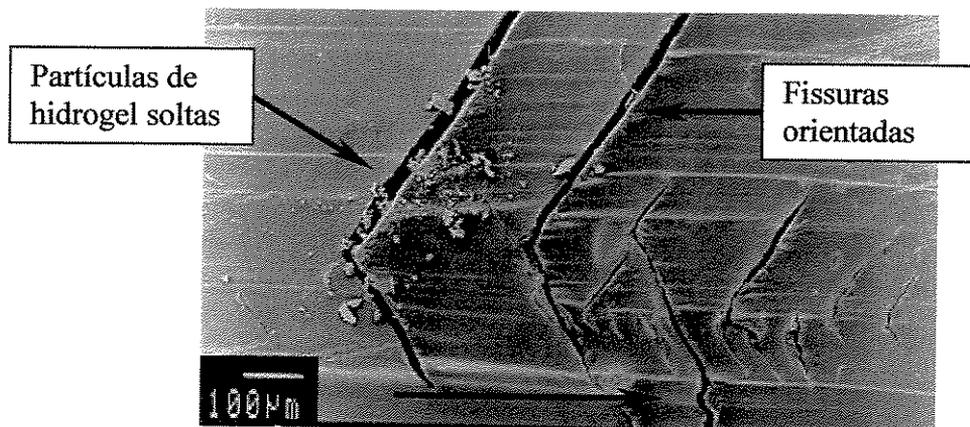


Figura 4.29 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

A micrografia apresentada na Figura 4.30 é de uma amostra de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) com 0% AR. Esta região apresentada é a borda de entrada onde se nota um processo de desgaste catastrófico com arrancamento de hidrogel devido a processo predominante de adesão.

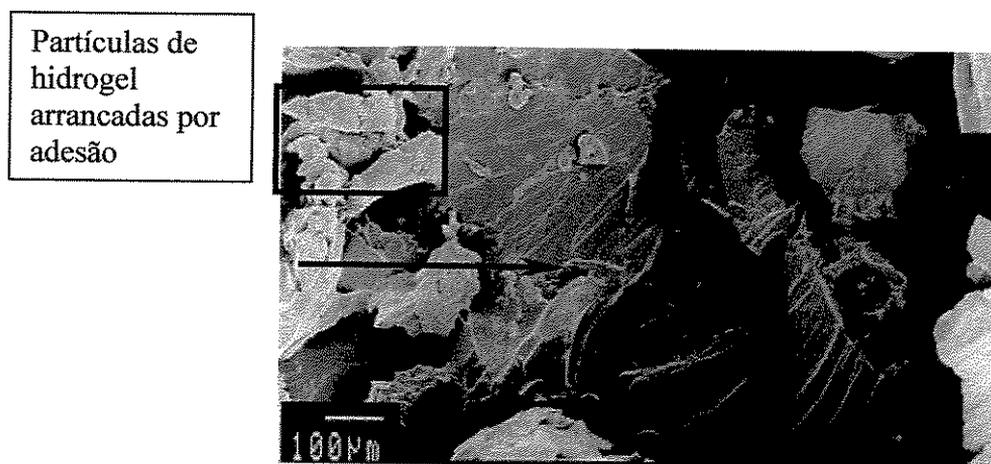


Figura 4.30 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

A seguir verificamos que novamente o aumento da concentração de agente de reticulação (Figuras 4.31 e 4.32) altera o padrão de desgaste deixando de ser predominantemente adesivo para apresentar padrões abrasivos. Observa-se na Figura 4.31 a borda de entrada onde verificamos sulcos abrasivos na direção do deslizamento



Figura 4.31 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Na Figura 4.32 verificam-se nitidamente sulcos abrasivos gerados por partículas que aderiram na contra-superfície. Observam-se também as fissuras características orientadas a  $45^\circ$  ao sentido de deslizamento (seta maior).

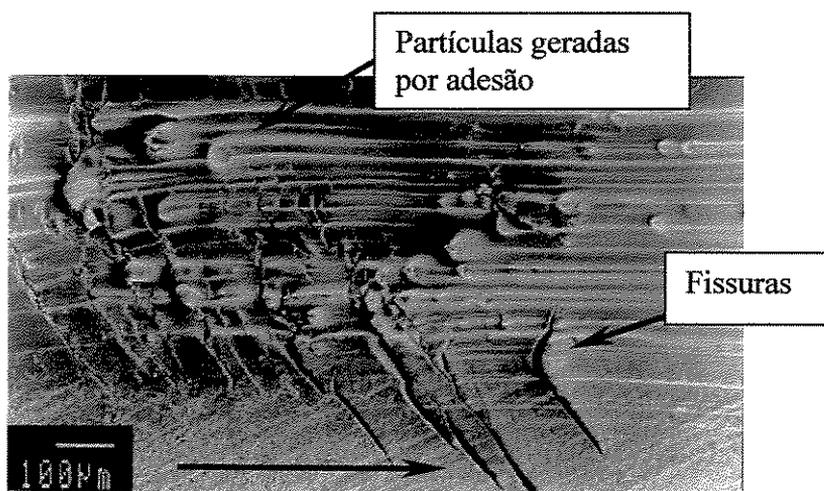


Figura 4.32 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

As micrografias das mesmas amostras anteriores (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5 e 10% AR) na mesma condição de velocidade de deslizamento ( $v=0,33\text{ms}^{-1}$ ) mas submetidas a pressão de contato de 5,5MPa são apresentadas nas Figuras 4.33 e 4.34. Observa-se mais ou menos o mesmo padrão discutido anteriormente.

A micrografia apresentada na Figura 4.33 é de uma amostra de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) com 5% AR. Observa-se o padrão de desgaste adesivo e abrasivo com sulcos abrasivos mas com presença de deformação plástica (sentido do deslizamento – seta maior).

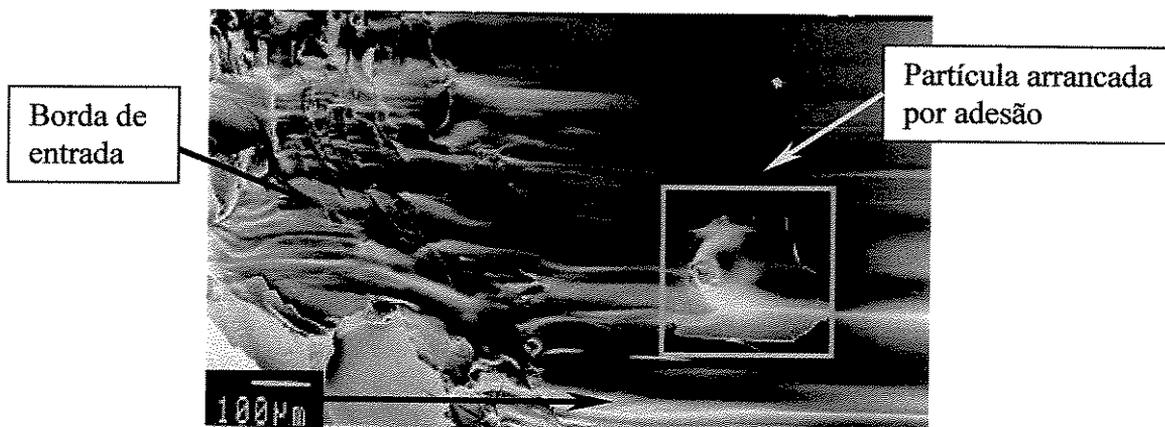


Figura 4.33 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,33\text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5\text{ MPa}$ ).

O hidrogel mais resistente (p(HEMA-co-NVP) – 10% AR – Figura 4.34) apresentou padrão de desgaste predominante do tipo abrasivo com sulcos com menor deformação plástica e fissuras perpendiculares ao sentido de deslizamento (seta maior)

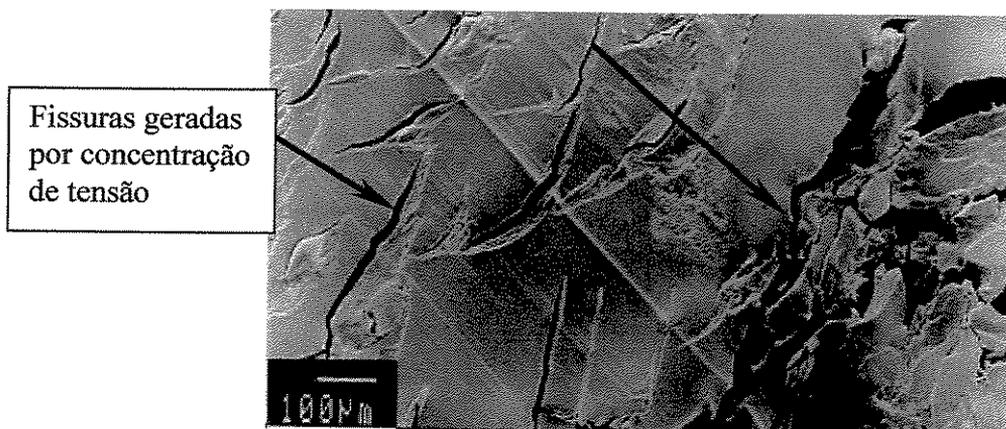


Figura 4.34 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,33\text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5\text{ MPa}$ ).

As Figuras 4.35, 4.36 e 4.37 mostram a morfologia da superfície de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) após serem submetidos a ensaios de desgaste com velocidades de deslizamento de  $0,50 \text{ ms}^{-1}$  para pressão de contato de  $2,4 \text{ MPa}$ . Observa-se que o hidrogel mais complacente (p(HEMA-co-NVP) 0% AR - Figura 4.35) apresentou desgaste do tipo adesivo como mecanismo dominante. Observa-se a deformação plástica do hidrogel no sentido do deslizamento (seta maior).

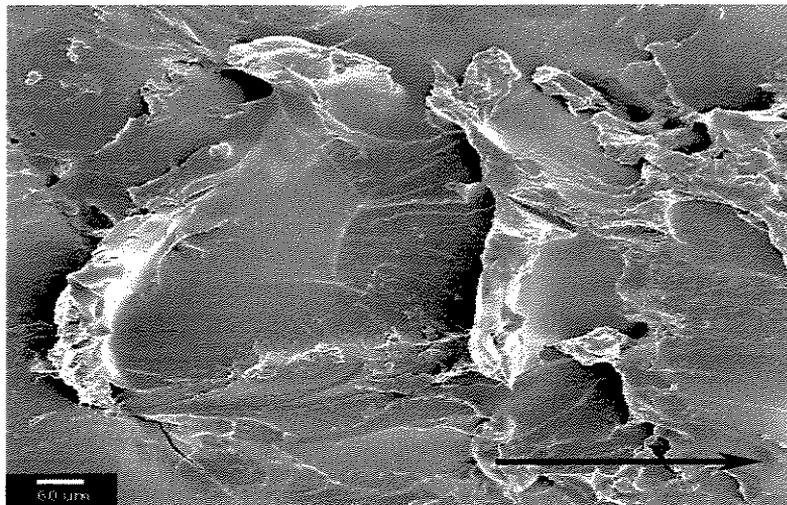


Figura 4.35 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

A micrografia apresentada na Figura 4.36 é de uma amostra de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) com 5% AR. Observa-se, novamente, o padrão de desgaste adesivo e abrasivo com sulcos abrasivos mas com presença de deformação plástica (sentido do deslizamento – seta maior).

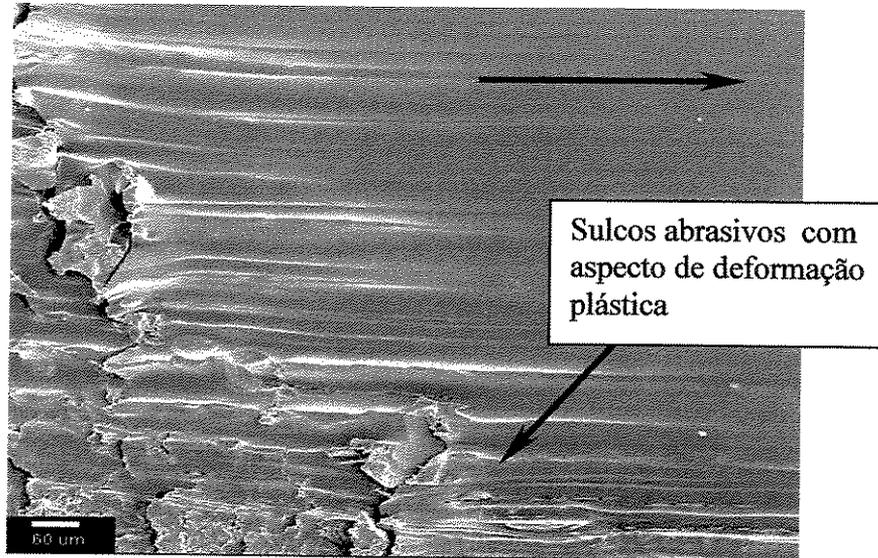


Figura 4.36 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

Na micrografia apresentada na Figura 4.37 para o hidrogel mais resistente (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR) podem-se observar ondulações causadas pela deformação plástica do hidrogel além da presença de sulcos abrasivos mas em menor proporção que nas demais composições de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP). Acredita-se que nesta velocidade de deslizamento o efeito do lubrificante começa a atuar minimizando o contato com a contra superfície diminuindo a taxa de desgaste conforme observado no gráfico da Figura 4.15 (b).

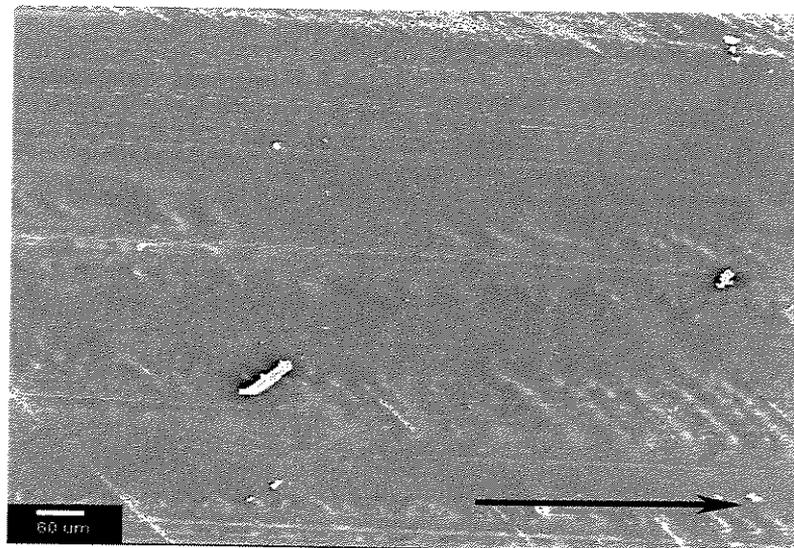


Figura 4.37 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ). A seta maior indica o sentido do deslizamento.

As micrografias das Figuras 4.38, 4.39 e 4.40 apresentam as amostras de p(HEMA-co-NVP) submetidas a mesma velocidade de deslizamento ( $v=0,50\text{ms}^{-1}$ ) porém com pressão de contato de 4,0MPa. Observa-se pela Figura 4.38 a borda de entrada onde se verifica arrancamento de hidrogel por adesão e sulcos abrasivos no sentido do deslizamento.

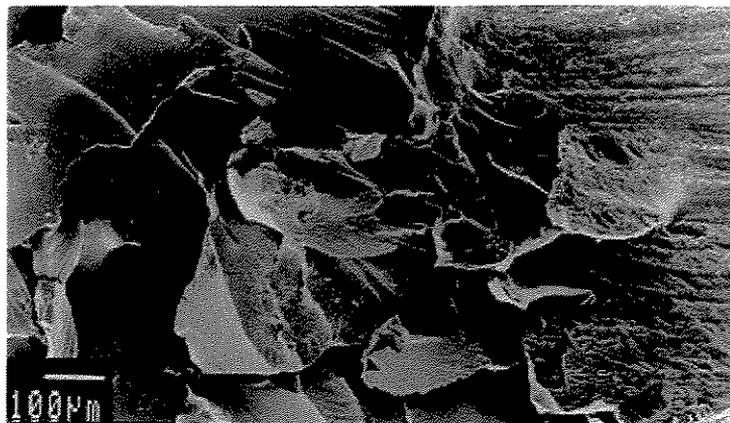


Figura 4.38 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50\text{ms}^{-1}$  e  $p=4,0\text{MPa}$ ).

Nesta micrografia apresentada na Figura 4.39 pode-se observar a deformação plástica dos hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) com 5% AR.

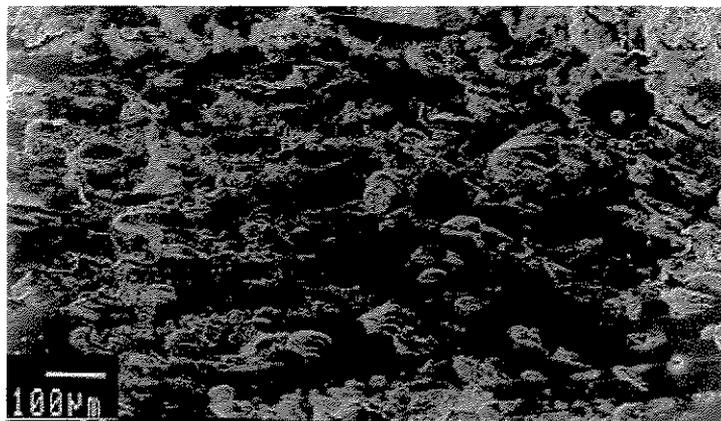


Figura 4.39 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50\text{ms}^{-1}$  e  $p=4,0\text{MPa}$ ). A direção e sentido do deslizamento é da esquerda para a direita.

Os hidrogéis mais resistentes (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR) apresentaram também nesta condição de ensaio fissuras perpendiculares ao sentido de deslizamento (seta maior) e sulcos abrasivos (Figura 4.40).



Figura 4.40 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

As Figuras 4.41, 4.42 e 4.43 mostram a morfologia da superfície de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) após serem submetidos a ensaios de desgaste com velocidades de deslizamento de  $0,50 \text{ ms}^{-1}$  e pressão de contato de  $5,5 \text{ MPa}$ .

Observa-se que o hidrogel mais complacente (p(HEMA-co-NVP) 0% AR - Figura 4.41) apresentou desgaste do tipo adesivo como mecanismo dominante. Observa-se em alta velocidade de deslizamento e pressão de contato a deformação plástica do hidrogel no sentido do deslizamento (seta maior).

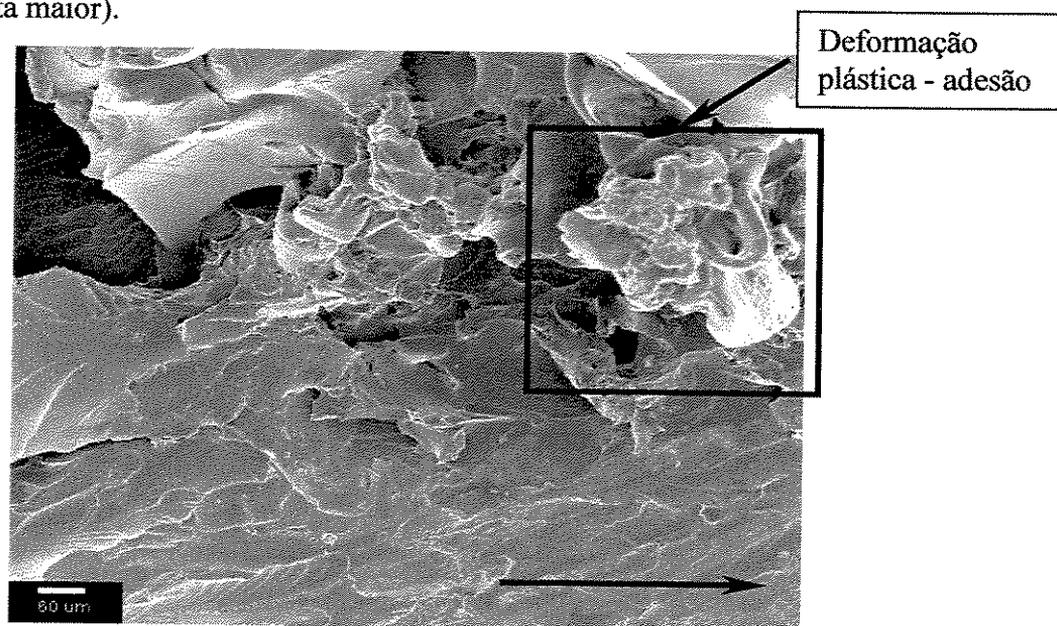


Figura 4.41 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

A seguir verificamos que as amostras mais resistentes nesta composição (p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5 e 10% AR – Figuras 4.42 e 4.43) apresentaram mecanismo de desgaste abrasivo predominante. Também neste caso, acredita-se que o efeito lubrificante, junto com a maior resistência dos hidrogéis, começa a atuar minimizando o contato com a contra superfície e diminuindo a taxa de desgaste conforme observado no gráfico da Figura 4.15 (b).



Figura 4.42 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

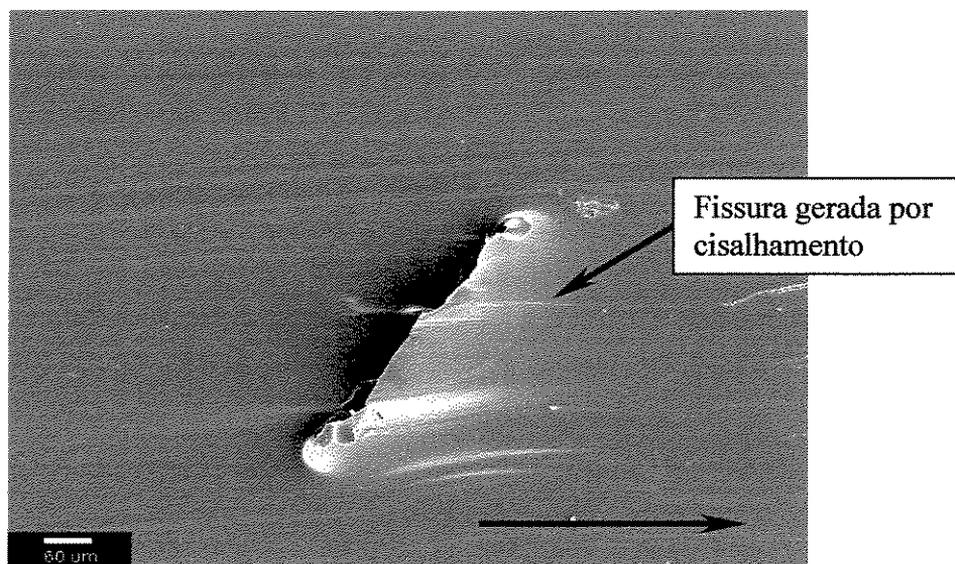


Figura 4.43 - Micrografias da superfície de desgaste de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

As Figuras a seguir apresentam a morfologia do processo de desgaste dos hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA) que apresentam os menores valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste independente das condições de ensaio.

Nas Figuras 4.44, 4.45 e 4.46 apresentam as superfícies de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) sintetizados com 10% (p/p) de AR nas condições de ensaio de  $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e, respectivamente,  $p=2,4 \text{ MPa}$ ,  $p=4,0 \text{ MPa}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ . Observa-se na Figura 4.44 que em baixa pressão de contato padrões de desgaste adesivo são mais evidentes.

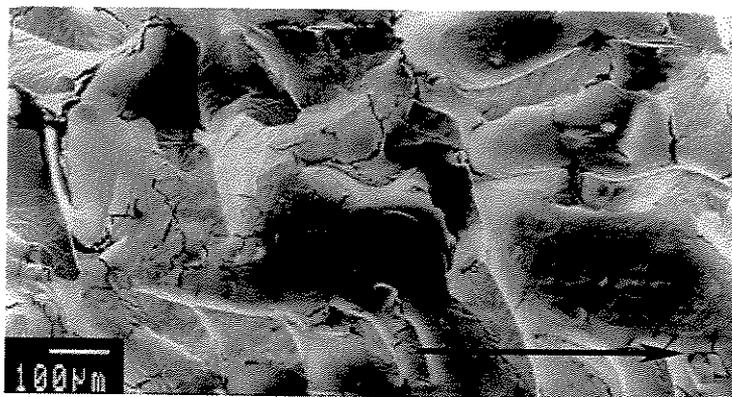


Figura 4.44 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

Com o aumento da pressão de contato para  $4,0 \text{ MPa}$  e mesma velocidade de deslizamento ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$ ) verifica-se que o padrão morfológico muda com a presença de sulcos de abrasão e fissuras alinhadas a  $45^\circ$  com o sentido de deslizamento.

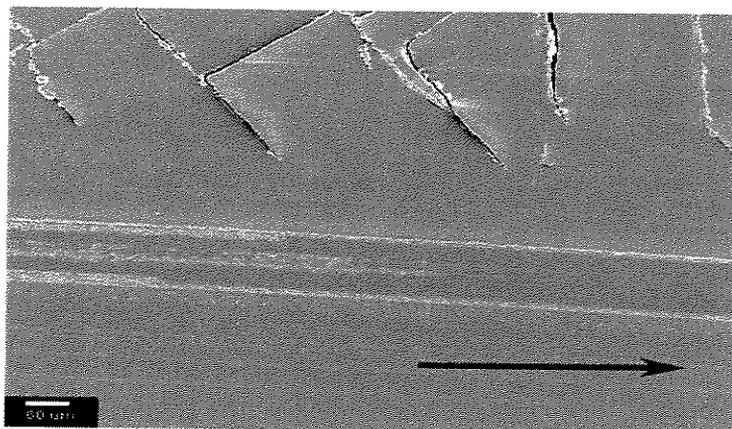


Figura 4.45 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

A Figura 4.46 caracteriza padrões bem definidos de desgaste do tipo abrasivo com sulcos abrasivos, fissuras alinhadas a  $45^\circ$  e trincas perpendiculares com o sentido de deslizamento. Observam-se partículas devido ao processo de adesão que geram sulcos abrasivos.

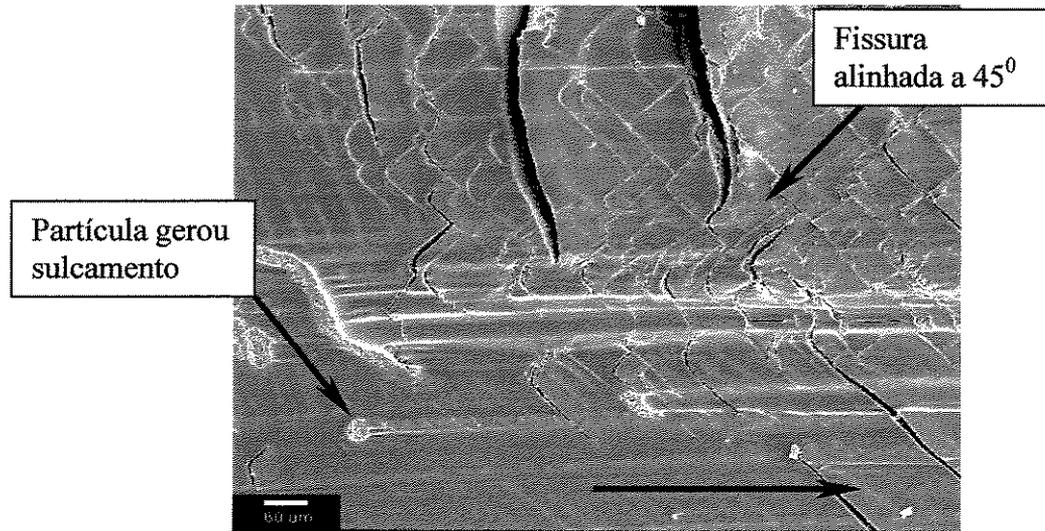


Figura 4.46 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,16 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

Observa-se que na velocidade de  $0,33 \text{ ms}^{-1}$  independente da pressão de contato o padrão de desgaste é o mesmo para as amostras de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) (Figuras 4.47, 4.48 e 4.49). Verificam-se fissuras alinhadas a  $45^\circ$  com o sentido do deslizamento (seta maior) evidenciando regiões de concentração de tensão.

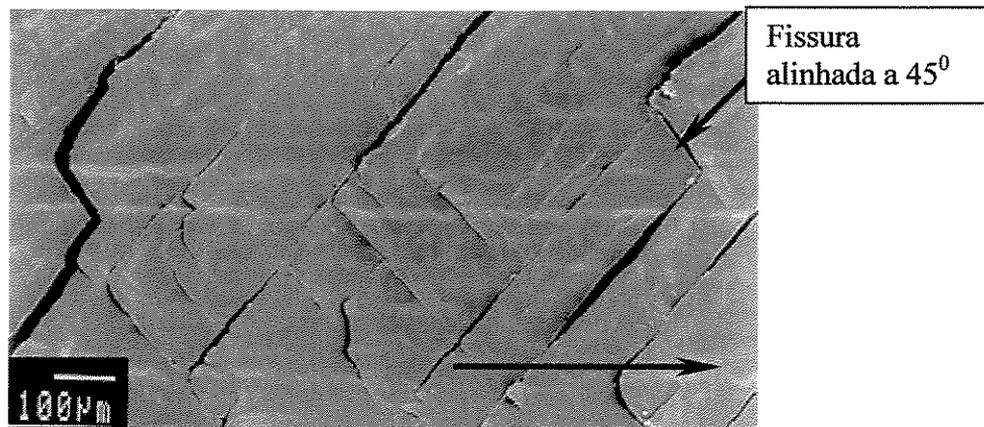


Figura 4.47 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

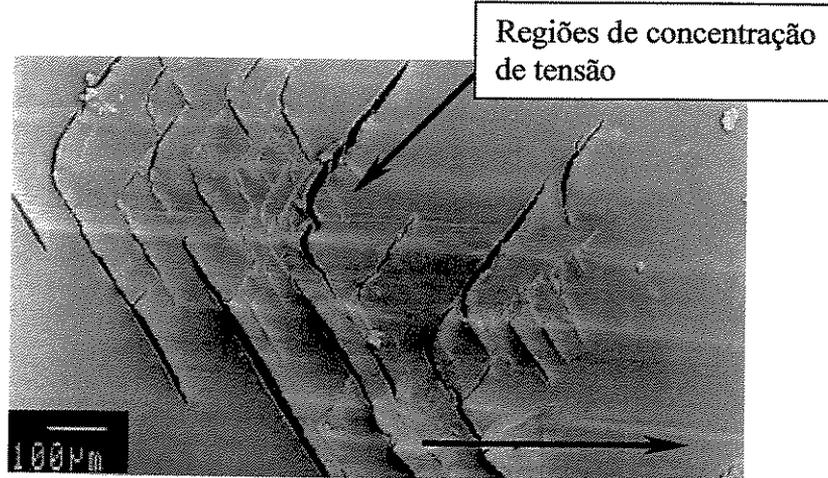


Figura 4.48 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Na micrografia apresentada na Figura 4.49 observa-se que, em pressões de contato de 5,5MPa, além do padrão de fissuras a  $45^\circ$  com o sentido do deslizamento (seta maior) evidenciando regiões de concentração de tensão estão evidentes sulcos denotando também um padrão de desgaste abrasivo.

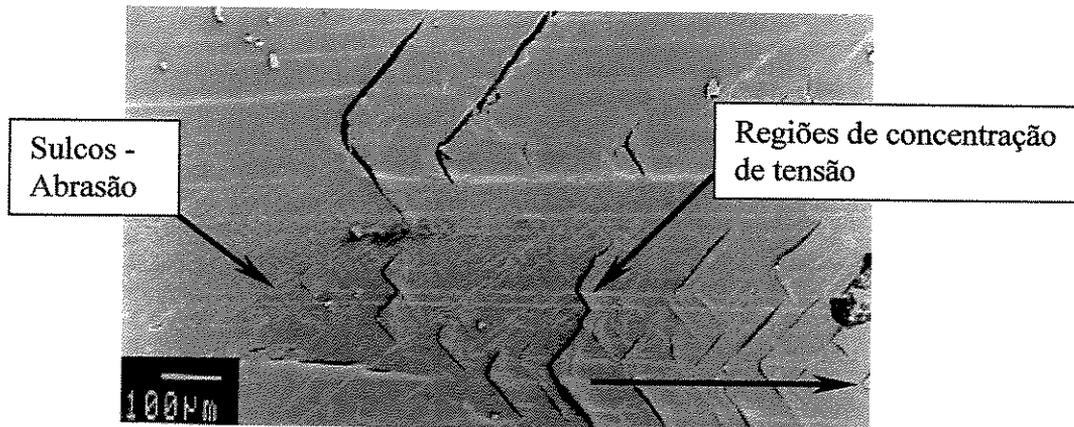


Figura 4.49 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,33 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

As Figuras 4.50, 4.51 e 4.52 mostram as micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR na velocidade de deslizamento de  $0,50 \text{ ms}^{-1}$ .

Observa-se que em baixa pressão de contato (2,4MPa) o padrão de desgaste é do tipo abrasivo com sulcos no sentido do deslizamento (seta maior).

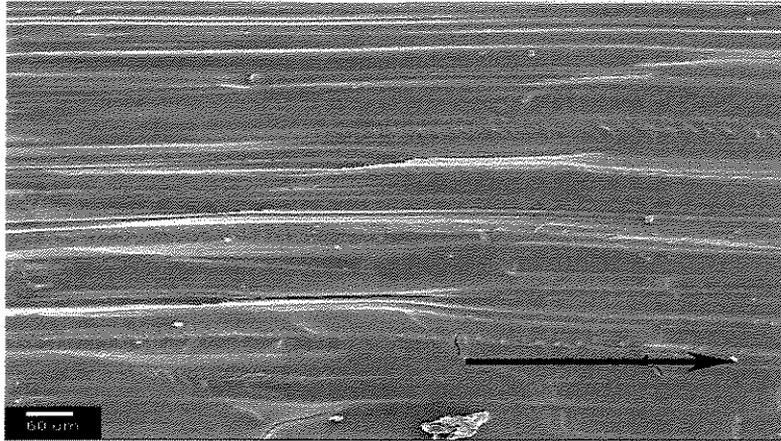


Figura 4.50 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=2,4 \text{ MPa}$ ).

A Figura 4.51 mostra detalhes da região de desgaste de uma amostra de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR. Observam-se fissuras orientadas no sentido do deslizamento (seta maior).

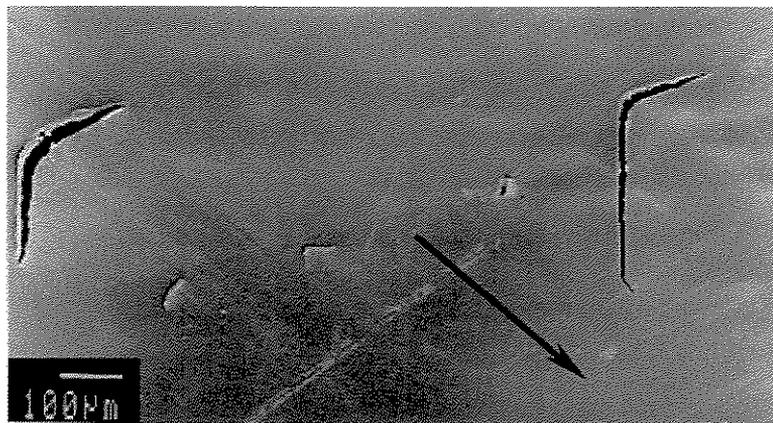


Figura 4.51 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Em pressões de contato maiores (5,5MPa) observa-se mais uma vez desgaste do tipo abrasivo com sulcos no sentido do deslizamento (seta maior), fissuras orientadas a  $45^\circ$  evidenciando concentração de tensão (Figura 4.52).

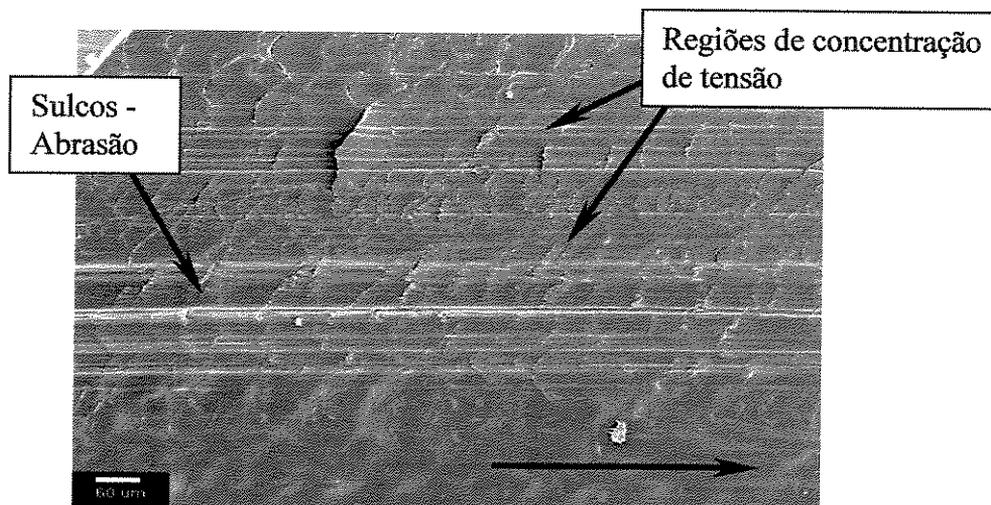
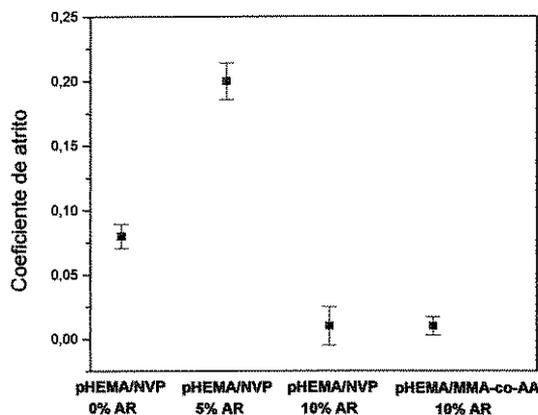


Figura 4.52 - Micrografias da superfície de desgaste de pHEMA/poli(MMA-co-AA) (75:25) 10% AR ( $v=0,50 \text{ ms}^{-1}$  e  $p=5,5 \text{ MPa}$ ).

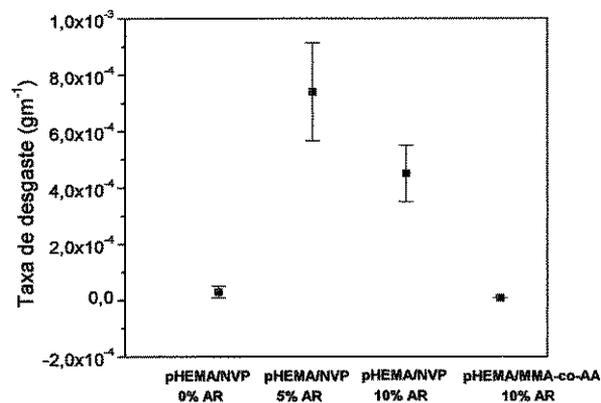
#### 4.5.3. Ensaio tribológico do tipo pino-placa com movimento recíproco para os hidrogéis a base de pHEMA.

Em ensaios tribológicos do tipo linear alternado (recíproco) a velocidade aplicada não é constante, sendo nula no extremo do curso e máxima no seu ponto médio. O parâmetro de referência, então, é a velocidade máxima que depende, por sua vez, da amplitude e da frequência de oscilação aplicada. Já a amplitude de oscilação é limitada pelo tamanho da contra superfície (aço inox 316L) e pelo próprio tribômetro. As condições do tribômetro utilizado também limitam a frequência de oscilação aplicada que não pode ultrapassar de 2Hz. Dessa forma, foram realizados ensaios nas condições de frequência de oscilação de 1Hz, a qual para um curso de 50mm corresponde a uma velocidade máxima de  $0,20 \text{ ms}^{-1}$ .

Observou-se que os hidrogéis obtidos a base de pHEMA em todas as composições resistiram ao ensaio tribológico com movimento relativo do tipo linear alternado. Na Figura 4.53 são apresentados os gráficos dos valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) *versus* composição dos hidrogéis (Figura 4.53 (a)) e os valores correspondentes à taxa de desgaste e seus respectivos desvios (Figura 4.53 (b)).



(a)



(b)

Figura 4.53 - Gráficos dos valores de coeficiente de atrito ( $\mu$ ) *versus* composição dos hidrogéis (a) e taxa de desgaste (b).

Observa-se que o hidrogel à base de pHEMA obtido com o copolímero MMA-co-AA foi o que apresentou, mais uma vez, a melhor resposta tribológica (menor valor de  $\mu$  e de taxa de desgaste) com  $\mu = 0,01$  (Figura 4.53 (a)) e taxas de desgaste da ordem de  $10^{-6}$  (Figura 4.53(b)) reproduzindo os resultados obtidos no ensaio rotativo linear. Observa-se que os hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) obtidos com 5% (p/p) de AR foram os que apresentaram o maior valor de coeficiente de atrito e taxa de desgaste ( $\text{gm}^{-1}$ ). Acredita-se que nesta condição de carga aplicada e velocidade de deslizamento, mais uma vez, as propriedades superficiais foram as que determinaram a resposta tribológica dos hidrogéis frente a contra superfície de aço inox 316L.

#### 4.5.3.1. Análise dos mecanismos de desgaste por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As micrografias apresentadas na Figura 4.54, 4.55 e 4.56 mostram a morfologia da superfície de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) obtidos com 0, 5 e 10% (p/p) de AR em ensaios tribológicos do tipo linear alternado (recíproco).

Observa-se, assim como no caso dos ensaios tribológicos realizados com movimento relativo linear rotativo, que os hidrogéis mais complacentes (menos reticulados - p(HEMA-co-

NVP) - 0% (p/p) AR) apresentaram desgaste do tipo adesivo como mecanismo dominante caracterizando sua alta deformação plástica (Figura 4.54).

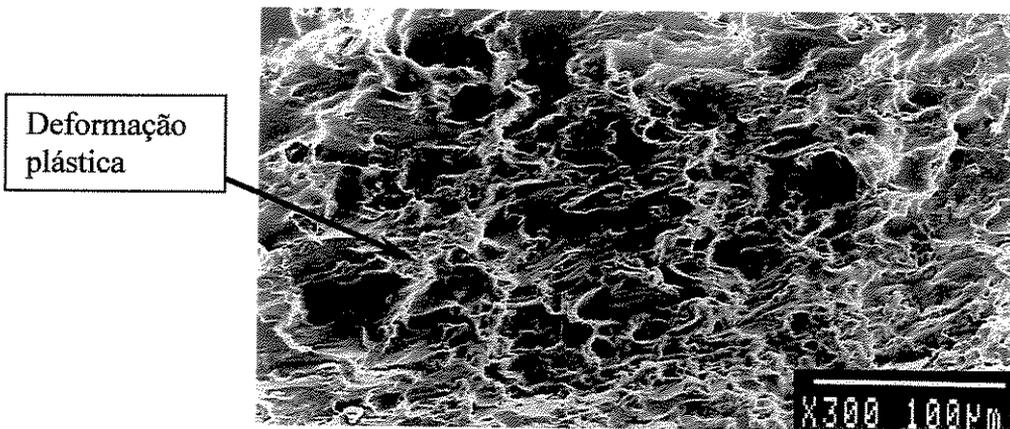


Figura 4.54 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 0% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ;  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

Com o aumento da densidade de reticulação (hidrogéis sintetizados com 5 e 10% (p/p) de AR) o mecanismo de desgaste se altera do tipo predominante adesivo para abrasivo com a presença de sulcos de abrasão (Figuras 4.55 e 4.56). A direção e o sentido do deslizamento da superfície oposta é horizontal tanto da esquerda para a direita quanto da esquerda para a direita pois se trata de movimento recíproco alternado.

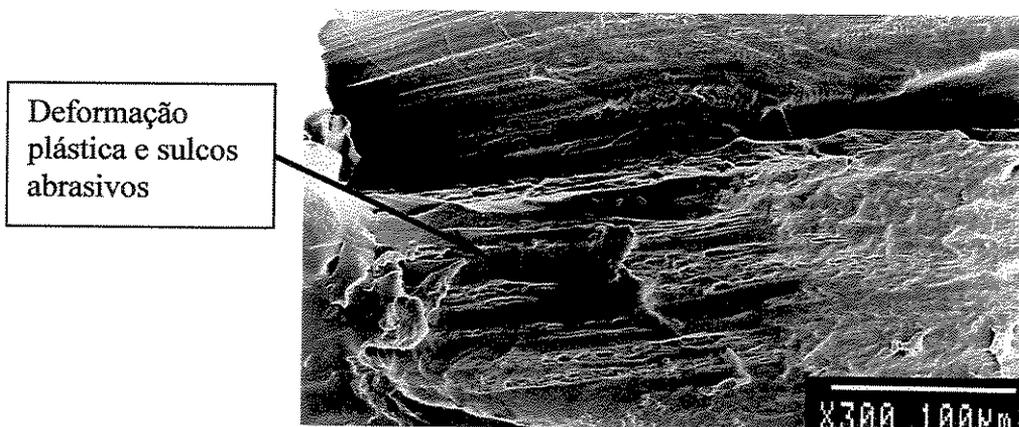


Figura 4.55 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 5% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ;  $p=4,0 \text{ MPa}$ ).

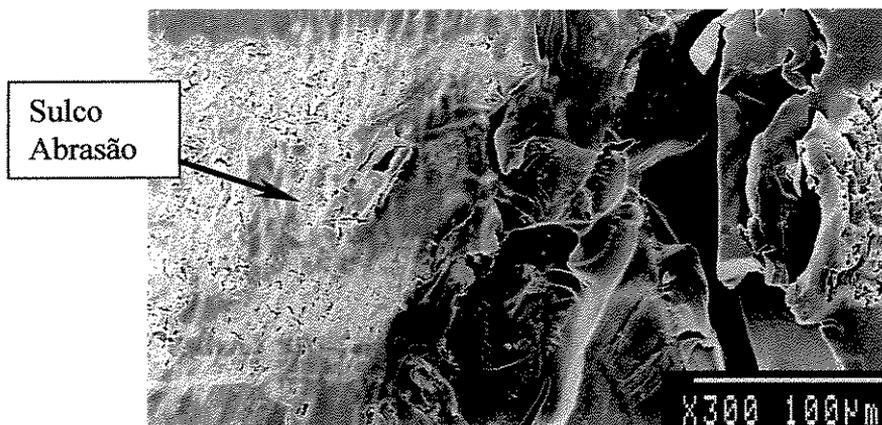


Figura 4.56 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de p(HEMA-co-NVP) (10% p/p) 10% (p/p) AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ;  $p=4,0\text{MPa}$ ).

A Figura 4.57 mostra a morfologia de desgaste dos hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-co-AA) após ensaio linear alternado. Observam-se sulcos de abrasão e fissuras em simetria com o sentido de deslizamento caracterizando mecanismo de desgaste do tipo abrasivo. A direção e o sentido do deslizamento são indicados pela seta maior.

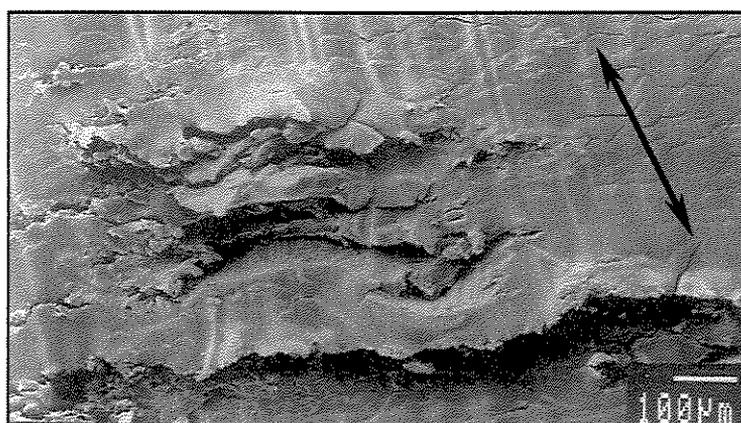


Figura 4.57 - Micrografias das superfícies de desgaste de hidrogéis de pHEMA-p(MMA-co-AA) (10% p/p) sintetizados com 10% (p/p) de AR ( $v=0,20 \text{ ms}^{-1}$ ;  $p=4,0\text{MPa}$ ).

## Capítulo 5

### Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Diante dos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir de modo geral:

1. Os hidrogéis a base de pHEMA apresentaram uma significativa melhoria em seu comportamento mecânico quando submetidos a ensaios tribológicos em condições médias de velocidade de deslizamento e pressão de contato encontradas em uma articulação de quadril através da síntese de copolímeros com NVP e de blendas com o copolímero de poli(MMA-co-AA).
2. Foi possível obter hidrogéis de PVAL reticulados via radiação ionizante de feixe de elétrons com baixas doses de radiação e boas propriedades mecânicas porém, o alto coeficiente de atrito obtido pelo par PVAL / aço inox nos ensaios gerou arrancamento do hidrogel do substrato inviabilizando sua caracterização tribológica.
3. A metodologia de recobrimento dos pinos de PEUAPM com hidrogéis de pHEMA foi eficiente;

Particularmente os ensaios tribológicos nos permitiram concluir:

- a. Embora o hidrogel de pHEMA/poli (MMA-co-AA) tenha apresentado o menor módulo de fluência a indentação (E) foi o material que apresentou os menores valores de coeficiente de atrito ( $\mu \approx 0.01$ ) e taxa de desgaste na ordem de  $10^{-6} \text{gm}^{-1}$ ) independente das condições de ensaio. Admite-se que as mudanças superficiais devido a adição de grupos negativos provenientes do

ácido acrílico resultaram na repulsão entre as superfícies em contato durante o movimento minimizando o contato entre as superfícies.

- b. O comportamento quanto ao atrito e desgaste dentre os hidrogéis de pHEMA copolimerizados com NVP mostraram uma significativa dependência com os parâmetros de velocidade de deslizamento e pressão de contato. Em baixa velocidade de deslizamento ( $v=0.16 \text{ ms}^{-1}$ ), o hidrogel mais complacente (pHEMA-co-NVP 0% AR) apresentou, de modo geral, uma menor taxa de desgaste. Porém, para velocidades de deslizamento mais elevadas ( $v=0.50 \text{ ms}^{-1}$ ), os materiais com maior densidade de reticulação e com menor capacidade de absorção de água (pHEMA-co-NVP 10% AR), apresentaram, no geral, menores valores de taxa de desgaste independente dos valores de coeficiente de atrito.
- c. No geral, para todas as composições de hidrogel a base de pHEMA tanto para os ensaios tribológicos com movimento rotativo quanto para o recíproco, foram obtidos valores de coeficiente de atrito relativamente baixos ( $0.01 \leq \mu \leq 0.03$ ) e taxa de desgaste da ordem de  $10^{-6} \text{ gm}^{-1}$  a  $10^{-5} \text{ gm}^{-1}$ .
- d. A caracterização tribológica dos hidrogéis a base de PVAI foi inviabilizada devido ao alto coeficiente de atrito o que gerou o arrancamento do hidrogel do substrato de PEUAPM. Devido a isso os resultados tribológicos rotativos e recíprocos obtidos com este hidrogel não foram conclusivos.

Observa-se, portanto, que os copolímeros obtidos com NVP apresentaram, em todas as concentrações de AR, comportamento tribológico significativamente dependentes com a velocidade de deslizamento e com a pressão de contato o que não foi verificado na composição de hidrogel de pHEMA/poli(MMA-co-AA) acredita-se que este comportamento fora devido, principalmente, as mudanças superficiais geradas pela presença de grupamentos ácidos na superfície do gel.

Quanto a caracterização morfológica:

- e. O hidrogel de pHEMA copolimerizados com NVP mais complacente (0% AR) apresentou adesão como mecanismo de desgaste principal. Com o aumento da densidade de reticulação e, conseqüentemente, diminuição na capacidade de absorção de água dos hidrogéis, o mecanismo de desgaste predominante foi à abrasão.
- f. Para todas as condições de teste consideradas, os hidrogéis sintetizados com poli(MMA-co-AA) apresentaram fissuras perpendiculares ao sentido de deslizamento e sulcos na direção de deslizamento gerados por abrasão.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Desenvolver/melhorar o método de recobrimento dos substratos de PEUAPM com hidrogéis a base de PVAI;
- Realizar o estudo in vivo dos hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-co-AA), pHEMA-co-NVP e PVAI;
- Desenvolver/melhorar metodologias para realizar ensaios tribológicos em hidrogéis de PVAI;
- Realizar ensaios tribológicos que permitam avaliar as componentes iniciais de interação hidrogel com contra-superfície;
- Desenvolver procedimentos para recobrir acetábulos e outras peças de diferentes formatos.

## Referências Bibliográficas

- AMBROSIO, L., De SANTIS, R., NICOLAIS, L., Composite hydrogels for implants., *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, v.212 -H, p.93-99, 1998.
- AMBROSIO, L., CAROTENUTO, G., MARLETTA, G., NICOLAIS, L., SCANDURRA, A., Wear effects in retrieved acetabular UHMW-PE cups, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.7, p. 723-729, 1996.
- ANDERSON, J.C., High density and ultra-high molecular weight polyethylene: their wear properties and bearing applications. *Tribology International*, 23-27, 1982.
- ANSETH, K. S., BOWMAN, C.N., PEPPAS, L.B., Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination, *Biomaterials*, v.17, p.1647-1657, 1996.
- AUGER, D.D., DOWSON, D., FISHER, J., JIN, Z.M., Friction and lubrication in cushion form bearings for artificial joints. *Proc. Inst. Mech. Engrs. Part H*, 207 (H1), 25-33, 1993.
- BARBOUR, P.S.M., BARTON, D.C., FISHER, J., The influence of stress conditions on the wear of UHMWPE for total joint replacements, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.8, p. 603-611, 1997.
- BARBOUR, P.S.M., The influence of contact stress conditions on the wear of UHMWPE for total replacements hip prostheses, *Wear*, 250, 181-183, 1995.
- BAKER, J.P., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M., Equilibrium swelling properties of weakly ionizable 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)-based hydrogels. *Journal Appl. Polymer Science*, v.54, p. 783-788, 1994.
- BAVARESCO, Vanessa Petrilli, *Recobrimento de substratos rígidos com hidrogel para utilização como superfície articular*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. Dissertação (Mestrado).

- BAVARESCO, V. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; REIS, M. C.; GOMES, J. R. Propriedades Tribológicas de Hidrogéis de pHEMA para Aplicação como Cartilagem Articular Artificial. CONGRESSO IBÉRICO DE TRIBOLOGÍA – TRIB2003, 2, Valencia, Espanha, 24-25 Setembro, 2003a.
- BAVARESCO, V. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; REIS, M. C.; GOMES, J. R. Tribological characteristics of synthetic hydrogels for biomedical applications. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 17, 2003, São Paulo. **Proceedings...** 2003b.
- BAVARESCO, V. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; REIS, M. C.; GOMES, J. R. Friction and wear of poly(HEMA) hydrogels as synthetic articular cartilage. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON WEAR OF MATERIALS, 14, 2003, Washington DC, USA. **Proceedings...** 2003c.
- BAVARESCO, V. P.; ZAVAGLIA, C. A. C.; REIS, M. C.; GOMES, J. R. Swelling and tribological properties of poly (HEMA) hydrogels. In: INTERNATIONAL MATERIALS SYMPOSIUM - A MATERIALS SCIENCE FÓRUM, 2, 2003, Caparica, Portugal. **Proceedings...** 2003d.
- BOWDEN, F.P., TABOR, D., The friction and lubrication of solids, Oxford the Clarendon Press, 1950.
- BELLOW, D.G., VISWANATH, N.S., An analysis of the wear of polymers. *Wear*, 162, 1048-1053, 1993.
- BERKOWSKI, L., KLEMPNER, D., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, p.271 - 339, v.3, 2<sup>a</sup> edition, 1987.
- BIGSBY, R.J.A., AUGER, D.D., JIN, Z.M., DOWSON, D., HARDAKER, C.S., FISHER, J., A comparative tribological study of the wear of composite cushion cups in a physiological hip joint simulator, *Journal of Biomechanics*, v.31, p.363-369, 1998.
- BLAMEY, J., RAJAN, S., UNSWORTH, A., DAWBER, R., Soft layered prostheses for arthritic hip joints: a study of materials degradation. *Journal Biomedical Engineering*, 13, 180-184, 1991.
- BLOOR, D., BROOK, R.J, FLEMINGS, M.C., MAHAJAN, S., *Hydrogels - The Encyclopedia of Advanced Materials*, v.2, p.1060-1066, 1994.

- BODUGOZ, H., PEKEL, N., GUVEN, O. Preparation of poly (vinyl alcohol) hydrogels with radiation grafted citric and succinic acid groups. *Radiation Physics and Chemistry*, **55**, 667-671, 1999.
- BRAY, J.C., MERRYK, E.W. - Poly(vinyl alcohol) hydrogels for synthetic articular cartilage material. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.7, p.431-443, 1973.
- BRISCOE, B., Wear of polymers: an essay on fundamental aspects. *Tribology International*, 231-243, 1981.
- BROOM, N.D., OLOYEDE, A., The importance of physicochemical swelling in cartilage illustrated with a model hydrogel system. *Biomaterials*, v.19, p.1179-1188, 1998.
- CARAVIA, L., DAWSON, D., FISHER, J., CORKHILL, P.H., TIGHE, B.J., Friction of hydrogel and polyurethane elastic layers when sliding against each other under a mixed lubrication regime. *Wear*, v.181-183, p.236-240, 1995.
- CARAVIA, L., DAWSON, D., FISHER, J., A comparison of friction in hydrogel and polyurethane materials for cushion form joints, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.4, p.515-520, 1993.
- CARENZA, M., Recent achievements in the use of radiation polymerization and grafting for biomedical applications, *Radiation Physics and Chemistry*, **39**, 485-493, 1993.
- CHANG, Y.S., OKA, M., GU, H.O., KOBAYASHI, M., TOGUCHIDA, J., NAKAMURA, T.; HAYAMI, T., Histologic comparison of tibial articular surfaces against rigid materials and artificial articular cartilage, *Journal of Biomedical Materials Research*, v.37, p.51-59, 1997.
- CHARLESBY, A. Radiation processing of polymers. *Progress in Rubber and Plastics Technology*. **01**, 51-52, 1985.
- CHEN, W., BAO, H., ZHANG, M., *Radiation Physics and Chemistry*, **26**, 43-51, 1985.
- CHICHINADZE, A.V., Polymers in fraction assemblies of machines and devices: a handbook, Allerton Press Inc. New York, 1984.
- CHIRILA, T.V., CONSTABLE, I.J., CRAWFORD, G.J., VIJAYASEKARAN, S., THOMPSON, D.E., CHEN, Y.C., FLETCHER, W.A., GRIFFIN, W.A., Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) sponges as implant materials: in vivo and in vitro evaluation of cellular invasion, *Biomaterials*, v.14, n.1, p.26-38, 1993.

- CORKHILL, P.H., TIGHE, B.J., Synthetic hydrogels: High EWC semi-interpenetrating polymer networks based on cellulose esters and N-containing hydrophilic monomers, *Polymer*, v.21, p.1526-1537, 1990.
- CORKHILL, P.H., TREVETT, A.S., TIGHE, B.J., The potential of hydrogels as synthetic articular cartilage, *Proc. Inst. Mech. Engrs. Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 204, 147-155, 1989.
- CORNWALL, G.B., HANSSON, C.M., BOWE, A.J., BRYANT, J.T., Surface degradation features and microstructural properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.8, p. 303-309, 1997.
- DARWIS, D., STASICA, P., RAZZAK, M.T., ROSIAK, J.M. Characterization of poly(vinyl alcohol) hydrogel for prosthetic ontervertebral disc nucleus. *Radiation Physics and Chemistry*, **63**, 539-542, 2002.
- DARWIS, D., HILMY, N., HARDNINGSIH, L., ERLINDA, T., Poly (n-vinylpyrrolidone) hydrogels: 1. Radiation polymerization and crosslinking of n-vinylpyrrolidone. *Radiation Physics and Chemistry*, **42**, 907-910, 1993.
- DAVIS, T.P., HUGLIN, M.B., Studies on copolymeric hydrogels of N-vinyl-2-pyrrolidone with 2-hydroxyethyl methacrylate. *Macromolecules*, v.22, p. 2824-2829, 1989.
- DAVIS, T.P., HUGLIN, M.B., Effect of composition on properties of copolymeric N-vinyl-2-pyrrolidone/methylmethacrylate hydrogels and organogels. *Polymer*, v.31, p. 513-519, 1990.
- DONG, H., BELL, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, **111**, 29-40, 1999.
- DOWNES, S., ARCHER, R.S., KAYSER, M.V., PATEL, M.P, BRADEN, M., The regeneration of articular cartilage using a new polymer system, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.5, p.88-95, 1994.
- DOWSON, D., EL-HADY DIAB, M.M., GILLIS, B.J., ATKINSON, J.R., *Influence of counterface topography on the wear of ultra molecular weight polyethylene under wet or dry conditions*, In: *Polymer Wear and Its Control*, American Chemical Society, Washington DC, p.171-188, 1985.

- DUNCAN, A.C., BOUGHNER, D., CAMPBELL, G., WAN, W.K., Preparation and characterization of a poly(e-hidroxyethyl methacrylate) biomedical hydrogel. *European Polymer Journal*, 37, 1821-1826, 2001.
- ELMORE, S.M., SOKOLOFF, L., NORRIS, G., CARMECI, P., Nature of "imperfect" elasticity of articular cartilage, *Journal of Appl. Physiology*. 18, p.393-396, 1963.
- FATOU, J.G., MARCO, C., MANDELKERN, L., The influence of molecular weight on the regime crystallization of linear polyethylene, *Polymer*, v.31, p.1685-1693, 1990.
- FISHER, J., DOWSON, D., HAMDZAH, H., LEE, H.L., The effect of sliding velocity on the friction and wear of UHMWPE for use in total artificial joint, *Wear*, 175, 219-225, 1994.
- FREEMAN, M.E., FUREY, M.J., LOVE, B.J., HAMPTON, J.M., Friction, wear and lubrication of hydrogels as synthetic articular cartilage. *Wear*, 241, 129-135, 2000.
- GIMÉNEZ, V., REINA, J.A., MANTECÓN, A., CADIZ, V. Unsaturated modified poly(vinyl alcohol). Crosslinking through double bonds. *Polymer*, 40, 2759-2767, 1999.
- GHANDIALLY, F.N., Fine structure of sinovial joints – A text and atlas of the ultrastructure of normal and pathological articular tissue, 42p, Butterworths & Co, London (1983).
- GLADSTONE, J.R., MEDLEY, J.B., Comparisons of theoretical and experimental values for friction of lubricated elastomeric surface layers under transient conditions. In: Mechanics of coatings (Eds D. Dowson, C.M. Taylor and M. Godet), *Tribology Series*, 17, 241-250, 1990.
- GONG, J.P., OSADA Y., Surface friction of polymer gels, *Prog. Polym. Sci* 27, 3-38, 2002.
- GONG, J.P., IWASAKI, Y., OSADA, Y., KURIHARA, K., HAMAI, Y., Friction on Solid Surfaces. *J. Phys. Chem. B*. 103, 6001-6006, 1999.
- GONZALEZ, N., VADILLO, I., BLANCO, M.D., TRIGO, R.M., TEIJON, J.M., Hidrogeles: sintesis, propiedades y aplicaciones. *Revista Liberoamericana de Polimeros*, v.1, p.79-92, 1992.
- GREENBERG, A.R., KUSY, R.P., Viscoelastic behavior of highly crosslinked poly (acrylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 25, 2795-2805, 1980.
- GÜVEN, O., SEN, M., KARADAG, E., SARAYDM, D. A review on the radiation synthesis of copolymeric hydrogels for adsorption and separation purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, 56, 381-386, 1999.

- HALL, S.J., *Biomecânica Básica*, Department of Kinesiology, Northridge, California, p.78-91, 1991.
- HASSAN, C.M., WARD, J.H., PEPPAS, N.A., Modeling of crystal dissolution of poly(vinyl alcohol) gels produced by freezing/thawing processes. *Polymer*, **41**, 6729-6739, 1999.
- HATAKEYAMA, H., HATAKEYAMA, T., Interaction between water and hydrophilic polymers. *Thermochimica Acta*, v.308, p.3-22, 1998.
- HERTZ, HR., On the contacts of elastic solids, *Journal Reine Angew. Math*, v.92, p.156-171, 1881, citado em KEMPSON, 1971.
- HIRSCH, C., A contribution to the pathogenesis of chondromalacio of the patella, *Acta Chir. Scand.* v.90, suppl. 83, p. 9-106, 1944.
- HODGE, R.M., EDWARD, G.H., SIMON, G.P., Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer*, **37** (8), 1371-1376, 1996.
- HOFFMAN, A.S., A review of the use of radiation plus chemical and biochemical processing treatments to prepare novel biomaterials. *Radiation Physics and Chemistry*, **18**, 323-342, 1981.
- HOFFMAN, A.S., Applications of radiation processing in biomedical engineering - A review of the preparation and properties of novel biomaterials. *Radiation Physics and Chemistry*, **09**, 207-219, 1977.
- HOLMBERG, K., WICKSTRÖM, G., Friction and wear tests of polymers. *Wear*, **115**, 95-105, 1987.
- HOLMES, M.H., LAI, W.M, MOW, V.C., Singular perturbation analysis of the nonlinear flow independent compressive stress relaxation behavior of articular cartilage, *Journal of Biomedical Engineering*. V.207, p.206-218, 1985.
- HUTCHEON, G.A., MESSIOU, C., WYRE, R.M., DAVIES, M.C., DOWNES, S. Water absorption and surface properties of novel poly(ethylmethacrylate) polymer systems for use in bone and cartilage repair. *Biomaterials*, **22**, 667-676, 2001.
- HUTCHINGS, I.M., *Tribology – Friction and wear of engineering materials*. Ed Edward Arnold, London – Melbourne, 271p. 1992.
- IKADA, Y., MITA, T., HORII, F., SAKURADA, I., HATADA, M., *Radiation Physics and Chemistry*, **9**, 633-640, 1977.

- IVANOV, U.S., Radiation-chemical transformations of polymers. In: *New Concepts in Polymer Science – Radiation Chemistry of Polymers*. Utrecht, The Netherlands, 1992, p.110-126.
- KAGATA, G., GONG, J.P., OSADA, Y., Surface friction of polymer gels: 2 Effect of charge, *Wear*, 251, 1188, 2001.
- KEMPSON, G.E., FREEMAN, M.A.R., SWANSON, S.A.V., The determination of a creep modulus for articular cartilage from indentation tests on the human femoral head, *Journal of Biomechanics*, v.4, p.239-250, 1971.
- KESTERIS, U., HARDINGE, K., ILCHMANN, T., WINGSTRAND, H. Polyethylene wear in prosthetic hips with loose components. *The Journal of Arthroplasty*, 18, 1, 10-15, 2003.
- KOBAYASHI, M., TOGUCHIDA, J., OKA, M. Development of an artificial meniscus using polyvinyl alcohol – hydrogel for early return to, and continuance of, athletic life in sports persons with severe meniscus injury. I: mechanical evaluation. *The Knee*, 10, 47-51, 2003.
- KROH, J., New trends in radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 48, 146-147, 1996.
- KRUMOVA, M., LÓPEZ, D., BENAVENTE, R., MIJANGOS, C., PERENÁ, J.M., Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol), *Polymer*, v. 41, p. 9265-9272, 2000.
- KUDELA, V. - Hydrogels, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, JACQUELINE, I.K. (EDITOR), Wiley Interscience, p.783-807, 2<sup>a</sup> edition, 1990.
- LANCASTER, J.K., Material specific wear mechanisms: relevance to wear modeling. *Wear*, 141, 159-183, 1990.
- LEARMONTH, I.D., CUNNINGHAM, J.L., Factors contributing to the wear of polyethylene in clinical practice, *Proc. Instn. Mech. Engrs*, v.211, part H, p.49-57, 1997.
- LEWIS, G., *Polyethylene wear in total hip and knee arthroplasties*, Department of Mechanical Engineering, The University of Memphis, Memphis , Tennessee, p.55-75, 1997.
- LIAO, Y –S., McNULTY, D., HANER, M. Wear rate and surface morphology of UHMWPE cups are affected by the serum lubricant concentration in a hip simulation test. *Wear*, 255, 1051-1056, 2003.
- LIPSHITZ, H., Wear Characteristics of Articular Cartilage – Effects of time-varying loads and intermittent sliding. p.229 – 251, In: ACS Symposium Series 287 – Polymer Wear and Its

- Control. Ed. Lieng-Huang Lee. Meeting of the American Chemical Society, St. Louis, Missouri, April 8-13, 1984.
- LUDEMA, K.C., TABOR, D., The friction and the visco-elastic properties of polymeric solids. *Wear*, 9, 329-348, 1966.
- LUSTING, S.R., CARUTHERS, J.M., PEPPAS, N.A., Dynamic mechanical properties of polymer-fluid systems: characterization of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) and poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hydrogels. *Polymer*, v.32, p. 3340-3353, 1991.
- MACHADO, L. D. B., BAVARESCO, V. P., PINO, E. S., ZAVAGLIA, C. A. C., REIS, M. C.. Thermal characterization of PVAI hydrogel cross-linked by chemical and EB irradiation process to be used as artificial articular cartilage. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.75, p. 1-7, 2004.
- MACHADO, L.D.B., *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) Aplicada ao Estudo de Polímeros*, Apostila Curso da ABPol, 1999.
- MALMONGE, S.M., ARRUDA, A.C.F., Articular Artificial Cartilage Mechanochemical Behavior, *Artificial Organs*, 24, 460, 2000.
- MALMONGE, Sônia Maria, *Hidrogel Sintético para Reparo de Defeitos da Cartilagem Articular*, Campinas: Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, 1997. Tese (Doutorado).
- MALMONGE, S.M., ZAVAGLIA, C.A.C., Hidrogéis de poliHEMA para reparos de defeitos da cartilagem articular. 1 - Síntese e caracterização mecânica, *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, n°2, p.22-29. abr/jun 1997.
- MATHUR, M.A., SHAILENDER, K.M., SCRANTON, A., Methods for synthesis of hydrogel networks: a review. *Journal Macromolecules Science*, Rev. Macromol. Chem. Phys. **C36**, 405, 1996.
- McGEE, M.A., HOWIE, D.W., NEALE, S.D., HAYNES, D.R., PEARCY, M.J., The role of polyethylene wear in joint replacement failure, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, v.211, part. H, p.65-72, 1996.
- MIRANDA, L.F., Estudo de Parâmetros de Processo para a Síntese de Membranas Hidrofilicas a Base de Poli (n-vinil-2-pirrolidona). Tese apresentada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 181p., São Paulo, 1999.

- MONDINO, A.V., GONGALEZ, M.E., ROMERO, G.R., SMOLKO, E.E. Physical properties gamma irradiated poly(vinyl alcohol) hydrogel preparations. *Radiation Physics and Chemistry*, v.55, p. 723-726, 1999.
- MOUSSAID, A., CANDAU, S.J., JOOSTEN, J.G.H. Structural and dynamic properties of partially charged poly (acrylic acid) gels: nonergodicity and inhomogeneities. *Macromolecules*, v.27, p. 2102-2110, 1994.
- MOW, V.C., ATESHIAN, G.A., Lubrication and wear of diarthrodial joint. In: Basic Orthopaedic Biomechanics, 2<sup>nd</sup> ed. p. 275- 315. Lippincott-Raven Publishers, Philadelphia, 1997.
- MOW, V.C., RATCLIFFE, A., POOLE, A.R., Cartilage and diarthrodial joints as paradigms for hierarchical materials and structures., *Biomaterials*, v.13, p.67-97, 1992.
- MOW, V.C., HOLMES, M.H., LAI, W.M., Fluid transport and mechanical properties of articular cartilage: A review, *Journal of Biomechanics*, v.17, p.377-394, 1984.
- NAGAOKA, S., Mechanical properties of composite hydrogels. *Polymer*, 21 (10), 847-850, 1989.
- NETTI, P.A., SHELTON, J.C., REVELL, P.A.,PIRIE, C., SMITH, S., AMBROSIO, L., NICOLAIS, L., BONFIELD, W., Hydrogels as na interface between bone and an implant, *Biomaterials*, v.14, p.1098-1104, 1993.
- NEWMAN, A.P., Articular cartilage repair, *The American Journal of Sports Medicine*, v.26, n2, p.309-324, 1998.
- O' DONNELL, J.H., Radiation Effects on Polymers – Chemistry of Radiation Degradation of Polymers. In: Chemistry of Radiation Degradation of Polymers, American Chemical Society, Maio, **03**, 403-413, 1991.
- OKA, M., e col. Development of artificial articular cartilage, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H-Journal of Engineering in Medicine, 214: (H1), p.59-68, 2000.
- OKA, M., NOGUCHI, T., KUMAR, P., IKEUCHI, K., YAMAMURO, T., HYON, S.H., IKADA, Y., Development of an artificial articular cartilage, *Clinical Materials*, v.6, p.361-381, 1990.
- PAOLO, Di, J., CORVALÁN, C.M, SAITA, F.A., Análisis por elementos finitos del coeficiente de fricción en un modelo poro-elatohidrodinámico de junta sinovial. *Revista Mexicana de*

- Ingeniería Biomédica*, v.xx, 1, p.1-7, 1999.
- PARK, S., KRISHNAN, R., NICOLL, S.B., ATESHIAN, G.A., Cartilage interstitial fluid load support in unconfined compression. *Journal of Biomechanics*. 36, 1785-1796, 2003.
- PARK, J.S., PARK, J.W., RUCKENSTEIN, E., Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer*. V42, p.4271-4280, 2001.
- PEDLEY, D.G., SKELLEY, P.J., TIGHE, B.J., Hydrogels in biomedical applications, *The British Polymer Journal*, v.12, p.99-110, 1980.
- PEPPAS, N.A., HASSAN, C.M., Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2075-2079, 2000.
- PEPPAS, N.A., KORSMEYER, R.W., *Hydrogels in medicine and pharmacology*, Boca Raton, Flórida, CRC Press, 1987.
- PEPPAS, N.A., MERRIL, E.W., Development of semicrystalline poly(vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications, *Journal Bimedical Materials Research*. 11, 423-434, 1977a.
- PEPPAS, N.A., MERRIL, E.W., Crosslinked Poly(vinyl alcohol) hydrogels as swollen elastic networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1763-1770, 1977b.
- PEPPAS, N.A., MERRIL, E.W., Differential Scanning Calorimetry of Crystallized PVA Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1457-1465, 1976.
- PEREIRA, B.M, Hidrogéis de poli (álcool vinílico): efeito da densidade de reticulação e da natureza química do reticulante sobre a liberação controlada de compostos iônicos. Dissertação apresentada a Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 78p.1999.
- PIKAEV, A.K. Current state of radiation processing. *Russian Chemical Reviews*. 64 (6), 569-598, 1995.
- RABINOWICZ, E., Friction and wear of materials, John Wiley and Sons, New York, 1965.
- RATNER, B.D, HOFFMAN, A.S., Synthetic hidrogels for biomedical applications, *ACS Symposium Series*, v.31, p.1-36, 1976.
- RATNER, B.D., Biomedical applications of hydrogels: review and critical appraisal. In: WILLIAMS, D.F., Vol II Biocompatibility of clinical implant materials, Boca Raton: CRC Press, p. 145-175, 1981.
- REIS, M.C., ZAVAGLIA, C.A.C., Projeto e construção de um equipamento para ensaios de desgaste de materiais para uso em próteses ortopédicas, *Brazilian Journal of Biomedical Engineering*, v.15, n.1-2, p.31, 1999.

- REIS, Marcelo Carvalho, *Estudo da Influência de Parâmetros de Processamento na Resistência ao Desgaste do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. Tese (Doutorado)
- REISSIS, N., KAYSER, M., BENTLEY, G., DOWNES, S., A hydrophilic polymer system enhanced articular cartilage regeneration in vivo, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v.6, p.768-772, 1995.
- ROSLAK, J.M., ULANSKI, P., Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, **55**, 193-151, 1999.
- ROSLAK, J.M., ULANSKI, P., PAJEWSKI, L.A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. *Radiation Physics and Chemistry*, **46** (2),161-168, 1995.
- ROSLAK, J.M. Radiation formation of hydrogels for drug delivery, *Journal of Controlled Release*, **31**, 9-19, 1994.
- ROSLAK, J.M., BURCZAR, K., ULANSKI, P., APAJEWSKI, L., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Purposes. Some Remarks and Comments, 1993 (In Press).
- SAIKKO, V., A multidirectional motion pin-on-disk wear test method for prosthetic joint materials. *Wear*, **204**, 58-64, 1997.
- SAIKKO, V., Wear and friction properties of prosthetic joint materials evaluated on a reciprocating pin-on-flat apparatus. *Wear*, **166**, 169-178, 1993.
- SASADA, T., Biomechanics and Biomaterials - Friction behaviour of na artificial articular cartilage, Abstracts of third world biomaterials congress, p.21-25 april, 6, 1988.
- SAWAE, Y., MURAKAMI, T., HIGAKI, H., MORIYAMA, S., Lubrication property of total knee prostheses with PVA hydrogel layer as artificial cartilage, *JSME International Journal - Series C*, v.39, n.2, p.356-364, 1996.
- SEIDEL, J.M., MALMONGE, S.M., *Síntese e caracterização de hidrogéis de Poli(HEMA)*. In: I Congresso Latinoamericano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Belo Horizonte, 1998.
- SHAFEE, E.El., NAGUIB, H.F., Water sorption in cross-linked poly(vinyl alcohol) networks. *Polymer*, v 44, 1647-1653, 2003.
- SKINNER, H.B., MABEY, M.F., Soft-tissue to total hip surface replacement, *Journal of Biomedical Materials Research.*, v.21, p.569-584, 1987.

- SMEATHERS, J.E., WRIGHT, V., Soft tissue biomechanics, *Proc. Instn. Mech. Engrs.*, 208, 191-205, 1994.
- SMEATHERS, J.E., WRIGHT, V., New engineering concepts and alternative materials for prostheses, *Journal of Engineering in Medicine*, v.204, p.259-261, 1990.
- STAMMEN, J.A. WILLIAMS, S., KU, D.N., GULDBERG, R.E. Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. *Biomaterials*, 22, 799-806, 2001.
- TABOR, D., Tribology – the last 25 years. A personal view, *Tribology International*, 28, 7-10, 1995.
- TEMENOFF, J.S., MIKOS, A.G., Review: tissue engineering for regeneration of articular cartilage. *Biomaterials*, v.21., p.431-440, 1999.
- TIGHE, B.J., POURCAIN, C.B., JARVIE, A.W.P., The use of novel monomers in hydrogels synthesis, *Journal of Materials Chemistry*, v.8, p. 21-24, 1998.
- TURI, E.A., Thermal Characterization of Polymeric Materials. London: Academic Press, 1981.
- YAMAGUCHI, Y., Tribology of plastic materials – Their characteristics and applications to sliding components. *Tribology Series*, 16. 1990.
- YAO, J.Q., PARRY, T.V., UNSWORTH, A., CUNNINGHAM, J.L. Contact mechanics of soft layer artificial hip joints. Part 2: application to joint design. *Proc. Inst. Mech. Engrs. Part J*, 208 (J1), 31-41, 1994.
- YOSHII, F., MAKUUCHI, K., DARWIS, D., RAZZAK, M.T., Heat resistance poly (vinyl alcohol) hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 169-174, 1995.
- UDOFIA, J.J., JIN, Z.M., Elastohydrodynamic lubrication analysis of metal-on-metal hip-resurfacing prostheses. *Journal of Biomechanics*. V 36, 537-544, 2003.
- ULANSKI, P., BOTHE, E., ROSIAK, J.M., SONNTAG, C., OH-radical-induced crosslinking and strand breakage of poly(vinyl alcohol) in aqueous solution in the absence and presence of oxygen. A pulse radiolysis and product study. *Macromolecules Chemistry Physics*, 195, 1443-1461, 1994.
- UNSWORTH, A., Recent developments in the tribology of artificial joints. *Tribology International*. V.28, 7, p 485-495, 1995.
- Von SONNTAG, C., BOTHE, E., ULANSKI, P., ADHIKARY, A. Radical transfer reactions in polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 55, 599-603, 1999.

- ZHANG, S.W., State-of-the-art of polymer tribology, *Tribology International*, 31, 49-60, 1998.
- ZHEN, S.J., The effect of chain flexibility and chain mobility on radiation crosslinking of polymers, *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 445-451, 2001.
- ZHENG-QIU, G., JIU-MEI, X., XIANG-HONG, Z., The development of artificial cartilage – PVA – hydrogel, *Bio-medical Materials and Engineering*, v.8 (2), p. 75-81, 1998.
- WANG, B., MUKATAKA, S., KOKUFUTA, E., KODAMA, M., The influence of polymer on the radiation-chemical yield of intermolecular crosslinking of poly(vinyl alcohol) by  $\gamma$ -rays in deoxygenated aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 59, 91-95, 2000.
- WATERS, N.E., The indentation of thin rubber sheets by spherical indenters, *British Journal of Applied Physics*, v.16, 5.557-563, 1965.
- WILEY, J., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, v.7, p.783-805, 1989.
- WOO, S.L.Y., MOW, V.C., LAI, W.M., Biomechanical properties of articular cartilage. In: Handbook of Bioengineering, SKALAK, R; CHIEN, S., ed., McGraw Hill, Cap 4, 1987.

## ANEXO I

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,03	0,02	0,03	0,03	0,00577
4,0	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00577
5,5	0,01	0,01	0,001	0,01	0,00520

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	5,0E-6	4,0E-6	2,6E-6	3,8E-6	1,2E-6
4,0	1,5E-5	1,3E-5	1,4E-5	1,4E-5	1,2E-6
5,5	9,0E-6	4,5E-5	2,7E-5	2,7E-5	1,0E-5

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00577
4,0	0,01	0,01	0,01	0,01	0
5,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	2,4E-5	2,7E-5	9,4E-6	2,0E-5	7,3E-6
4,0	3,1E-5	3,0E-6	2,0E-5	1,8E-5	7,4E-6
5,5	1,6E-5	1,4E-5	1,1E-5	1,4E-5	2,51E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,03	0,04	0,02	0,03	0,00577
4,0	0,02	0,03	0,04	0,03	0,00902
5,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00577

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 0% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	1,9E-5	2,5E-5	2,2E-5	2,2E-5	5,5E-6
4,0	4,0E-5	2,6E-5	9,0E-6	2,5E-5	8,7E-6
5,5	2,0E-5	5,0E-6	2,3E-5	1,6E-5	7,5E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,09	0,04	0,01	0,04	0,00416
4,0	0,06	0,06	0,05	0,06	0,02887
5,5	0,14	0,02	0,08	0,08	0,07550

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	9,0E-6	2,1E-6	1,3E-5	8,0E-6	4,5E-6
4,0	4,4E-6	1,5E-5	3,1E-5	1,7E-5	6,5E-6
5,5	4,3E-5	3,0E-6	2,3E-5	2,3E-5	1,2E-5

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,03	0,04	0,11	0,06	0,03359
4,0	0,04	0,06	0,05	0,05	0,00658
5,5	0,06	0,08	0,10	0,08	0,03606

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	3,6E-6	7,0E-6	-	1,7E-6	1,3E-6
4,0	5,8E-6	9,0E-6	2,0E-6	5,6E-6	3,5E-6
5,5	1,3E-5	1,0E-5	7,9E-6	1,03E-5	1,5E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,03	0,09	0,06	0,06	0,00858
4,0	0,03	0,02	0,03	0,02	0,00577
5,5	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00508

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 5% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	4,6E-6	2,1E-5	1,6E-5	1,4E-5	5,7E-6
4,0	1,7E-6	7,0E-6	1,2E-5	1,2E-5	4,8E-6
5,5	1,2E-5	1,8E-5	6,0E-6	1,2E-5	4,3E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	-	0,04	0,04	0,04	0
4,0	0,05	0,01	0,03	0,03	0,01155
5,5	0,05	0,03	0,01	0,03	0,01528

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	-	1,2E-5	3,0E-5	2,1E-5	5,7E-6
4,0	4,6E-5	1,1E-5	2,0E-5	2,6E-5	7,0E-6
5,5	2,0E-7	6,2E-6	3,0E-6	3,1E-6	3,0E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,06	0,05	0,04	0,05	0,03351
4,0	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01646
5,5	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00155

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	1,7E-5	3,0E-6	2,8E-5	1,4E-5	7,5E-6
4,0	9,7E-6	3,7E-6	1,1E-5	8,0E-6	3,5E-6
5,5	2,8E-6	4,4E-6	4,8E-6	4,0E-6	1,8E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,08	0,05	0,05	0,06	0,01732
4,0	0,05	0,06	0,04	0,05	0,00577
5,5	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00577

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA-co-NVP 10% de AR –  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	6,5E-6	7,0E-6	6,0E-6	6,5E-6	3,2E-6
4,0	4,0E-7	5,0E-6	8,1E-6	4,5E-6	1,3E-6
5,5	6,8E-6	6,2E-6	6,2E-6	6,4E-6	6,5E-7

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA/poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00100
4,0	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00619
5,5	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00646

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,16\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	6,6E-6	4,2E-6	1,2E-6	4,1E-6	1,5E-6
4,0	1,2E-6	4,8E-6	3,0E-6	3,0E-6	1,1E-6
5,5	6,7E-6	8,5E-6	4,9E-6	6,7E-6	2,6E-6

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00100
4,0	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00619
5,5	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00649

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,33\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	5,0E-6	1,2E-5	9,0E-6	8,0E-6	2,0E-6
4,0	1,1E-5	1,3E-5	6,0E-6	6,0E-6	2,8E-6
5,5	2,0E-6	4,0E-6	1,5E-6	2,5E-6	8,2E-7

Valores de coeficiente de atrito para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão Aplicada (MPa)	Coeficiente de atrito – Primeiro ensaio	Coeficiente de atrito – Segundo ensaio	Coeficiente de atrito – Terceiro ensaio	Coeficiente de atrito – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00645
4,0	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00618
5,5	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00618

Valores de taxa de desgaste para os hidrogéis de pHEMA / poli(MMA-coAA) 10% de AR  $v = 0,50\text{ms}^{-1}$

Pressão aplicada (MPa)	Taxa de desgaste (gr/m) Primeiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Segundo ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) Terceiro ensaio	Taxa de desgaste (gr/m) – Média dos ensaios	Desvio padrão
2,4	3,0E-6	2,5E-6	5,0E-6	3,5E-6	1,5E-6
4,0	6,0E-6	2,6E-6	2,5E-6	3,7E-6	2,2E-6
5,5	1,0E-6	5,0E-6	9,0E-6	5,0E-6	2,0E-6