

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE HIDROGÉIS DE PVAI PARA SEREM UTILIZADOS COMO CARTILAGEM ARTICULAR ARTIFICIAL RETICULADOS POR RADIAÇÃO

Vanessa Petrilli Bavaresco^{1,2}, Luci Diva Brocardo Machado²
Cecília A.C. Zavaglia¹, Marcelo de Carvalho Reis³

¹Faculdade de Engenharia Mecânica – DEMA/UNICAMP, Caixa Postal: 6122, Campinas-SP;

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP; ³CTC/UNICAMP

RESUMO

Obter hidrogéis com propriedades mecânicas adequadas é uma etapa muito importante na pesquisa de novos materiais para serem utilizados como superfície articular artificial, apesar da elevada concentração de água. Este trabalho apresenta a caracterização de hidrogéis de poli (álcool vinílico) (PVAI), reticulados via radiação ionizante de feixe de elétrons (EB). Foram estudadas amostras de PVAI em duas concentrações de polímero em solução aquosa (15% e 20% (m/m)) e seis doses de radiação (25, 50, 75, 100, 125 e 150 kGy). As amostras em formas de placas, antes da irradiação, foram submetidas a um tratamento químico de acetalização. Após a irradiação, as amostras foram caracterizadas quanto a sua capacidade de absorção de água, por inchamento, e dureza, por ensaio de fluência a indentação. Esses dados foram comparados com resultados anteriores referentes a amostras obtidas por reticulação química [1]. Foi verificado que as amostras irradiadas apresentaram uma melhor resistência mecânica a indentação, ou seja, maior dureza sem perda significativa na sua capacidade de absorção de água.

Keywords: polyvinyl alcohol, hydrogel, radiation, artificial joint cartilage

I. INTRODUÇÃO

A definição mais utilizada para os hidrogéis poliméricos é que são polímeros de “cadeia reticulada”, capazes de absorver água sem se dissolverem, podendo ter origem natural ou artificial [2]. Sua estrutura polimérica tridimensional, geralmente não cristalina, apresenta ligações covalentes fortes e forças coesivas fracas na forma de ligações secundárias. Esta rede tridimensional é que confere ao material a propriedade de inchar sem se dissolver (insolubilidade) sendo, assim, estável em presença de água [3]. Sua característica hidrofílica se deve à presença de grupos que apresentam afinidades em ligar-se a moléculas de água [4]. Quando secos, os hidrogéis poliméricos tornam-se quebradiços e quando inchados em água, tornam-se um gel elástico, preservando a sua forma original.

Desde a década de 70, hidrogéis poliméricos sintéticos à base de poli (álcool vinílico) (PVAI) têm despertado interesse no reparo de defeitos de cartilagens articulares devido a sua biocompatibilidade e ao fato de apresentarem baixo coeficiente de atrito. Além disso, estes hidrogéis permitem o fluxo de fluidos corpóreos contendo nutrientes e/ou metabólitos para as células, como é o caso do fluido sinovial, que proporciona a nutrição das células cartilaginosas [5]. Porém, os hidrogéis quando inchados apresentam propriedades

físicas e mecânicas inadequadas para resistir aos altos níveis de tensão a que as juntas articulares são submetidas. A fim de melhorar tais propriedades, uma série de modificações no processo de síntese destes materiais pode ser realizada como, por exemplo, variar o tipo e/ou a concentração de agente de reticulação ou, ainda, variar o processo de reticulação que pode ser via reticulação química ou via irradiação onde, neste último, podem ainda, ser realizados tratamentos como a acetalização que aumentam a resistência mecânica destes materiais através da incorporação de grupos acetais na rede polimérica [6]. A reticulação de polímeros por radiação apresenta vantagens em relação a reticulação química que utiliza normalmente, agente de reticulação e iniciadores químicos. Algumas destas vantagens são a obtenção de materiais puros, ou seja, isentos de resíduos de reagentes químicos utilizados como iniciadores; a polimerização a baixas temperaturas e a esterilização do produto que ocorre simultaneamente ao processo de reticulação.

Neste trabalho, foi realizado o estudo da melhoria das propriedades mecânicas (resistência à indentação) após o inchamento de hidrogéis de PVAI reticulados via radiação verificando-se o efeito da dose de irradiação e da concentração de polímero em solução.

II. EXPERIMENTAL

Materiais. O polímero utilizado foi o poli (álcool vinílico) (VETEC). Para a acetalização das amostras, foram utilizados: sulfato de sódio anidro (VETEC), solução de formaldeído (SYNTH) e ácido sulfúrico (VETEC). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada.

Obtenção dos filmes de PVAI. Para a obtenção das soluções de PVAI em concentração de 15 e 20% (m/m), o polímero foi adicionado em água na quantidade suficiente para se obter a concentração desejada. A mistura foi mantida em banho-maria a 80°C por 20 minutos sendo, posteriormente, vertida em uma placa de petri em quantidade suficiente para resultar em um filme de 2mm de espessura. A solução foi deixada à temperatura ambiente para secagem do filme por um período de 4 dias.

Acetalização. Os filmes secos foram retirados da placa de petri sendo imersos por um período de 24 horas em um banho a 60°C contendo solução de formaldeído, ácido sulfúrico e sulfato de sódio anidro na proporção de 60:50:300g. Após esse período, os filmes foram deixados imersos em água destilada por 24 horas para remoção da solução de formaldeído residual.

Irradiação. As amostras de PVAI acetizadas foram reticuladas via radiação ionizante de feixe de elétrons (EB) emitido por acelerador de elétrons Dynamitron (E=1,5MeV) produzido pela Radiation Dynamis, Inc. Foram utilizadas seis doses de radiação: 25, 50, 75, 100, 125 e 150KGy.

Intumescimento. As amostras foram caracterizadas quanto à capacidade de absorção de água ($\chi_{\text{água}}$). Para tanto, pequenas amostras de hidrogel 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 $\chi_{\text{água}}$ foi determinado como uma média entre cinco determinações (Equação 1).

$$\chi_{\text{água}} (\%) = (m_{i \text{ no gel}} / m_{\text{gel}}) \times 100 \quad (1)$$

onde,

$m_{i \text{ no gel}}$ é a massa de água absorvida pelo hidrogel.

m_{gel} é a massa da amostra de hidrogel inchada.

Módulo de fluência a indentação. Os hidrogéis foram submetidos a ensaios de fluência a indentação para a avaliação do seu comportamento mecânico. Tais ensaios foram realizados utilizando uma ponta esférica de raio 1,6 mm. A carga utilizada para os ensaios foi de 4,935 N (0,5kgf) durante 180s. 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 [7] apresentado na Equação 2.

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

E = módulo de fluência [kgf m⁻²]

p = carga [kgf]

r = raio do indentador [cm]

e = espessura da amostra [cm]

h = altura de indentação [cm]

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

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos dados das Tabelas 1 e 2 permite verificar que as amostras obtidas apresentaram o mesmo módulo de fluência a indentação, em torno de 3,0MPa, independente tanto da concentração do polímero em solução quanto da dose utilizada na irradiação. Observou-se também que a capacidade de absorção de água das amostras não variou significativamente entre os grupos obtendo-se o valor em torno de 30% de absorção de água para as amostras com solução de 15% (m/m) de polímero e em torno de 40% para as amostras com solução de 20% (m/m) de polímero. Porém houve um aumento de 30 para 40% entre os grupos de PVAI-15% e PVAI-20% apesar da rede polimérica apresentar-se com praticamente a mesma resistência à indentação o que caracteriza que a densidade de reticulação entre as amostras é praticamente a mesma. Esses valores de absorção de água que podem ser atribuídos, dessa forma, ao aumento da concentração de grupos OH em solução que geram maior quantidade de sítios de ligação com as moléculas de água.

TABELA 1. Valores de módulo de fluência (MPa) e intumescimento em função da dose de radiação para a amostra de PVAI-15%.

| Dose (kGy) | Módulo de fluência (MPa) | $\chi_{\text{água}}$ (%) |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| 25 | 3,1 | 31 |
| 50 | 3,1 | 30 |
| 75 | 3,7 | 30 |
| 100 | 3,1 | 26 |
| 125 | 3,3 | 27 |
| 150 | 3,5 | 30 |

TABELA 2. Valores de módulo de fluência (MPa) e capacidade de absorção de água em função da dose de radiação para a amostra de PVAI-20%.

| Dose (kGy) | Módulo de fluência (MPa) | $\chi_{\text{água}}$ (%) |
|------------|--------------------------|--------------------------|
| 25 | 3,0 | 40 |
| 50 | 3,5 | 40 |
| 75 | 3,4 | 41 |
| 100 | 3,7 | 41 |
| 125 | 3,7 | 40 |
| 150 | 3,6 | 41 |

Se for considerado o tipo de solitação mecânica a que uma cartilagem articular está sujeita, durante o movimento completo de uma junta articular, pode-se dizer que, além de uma solitação de compressão gerada pelo peso do indivíduo, há ainda uma solitação de cisalhamento gerada pelo atrito 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.

Neste trabalho foram verificadas as solitações mecânicas à compressão, onde se observou que as amostras apresentaram a mesma resposta no que diz respeito a exsudação do fluido - no caso, a água -, porém, as solitações quanto aos esforços a tração e ao cisalhamento ainda não foram estudadas. Assim, visando caracterizar o comportamento do material às solitações mecânicas combinadas, típicas de uma junta articular serão realizados ensaios de cisalhamento, desgaste e tração.

IV. CONCLUSÕES

A partir da caracterização até aqui realizada, é possível concluir que as variações nas doses de radiação utilizadas não geraram diferenças nos valores de compressão a indentação e absorção de água, mas ainda nada pode ser concluído no que diz respeito à utilização do material como reparador da cartilagem articular

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo auxílio financeiro; Eng^a. Elizabeth S.R. Somessari e Eng. Carlos Gaia da Silveira - pelas irradiações no acelerador de elétrons.

REFERÊNCIAS

[1] BAVARESCO, V.P., ZAVAGLIA, C.A.C., REIS, M.C. **Caracterização de hidrogéis de pHEMA e pval para serem utilizados como cartilagem articular artificial**, II Congresso Latino-Americano de Órgãos

Artificiais e Biomateriais, Belo Horizonte, MG, dezembro, 2001.

[2] BLOOR, D., BROOK, R.J., FLEMINGS, M.C., MAHAJAN, S., **Hydrogels** - The Encyclopedia of Advanced Materials, vol.2, p 1060-1066, 1994.

[3] NETTI, P.A., SHELTON, J.C., REVELL, P.A., PIRIE, C., SMITH, S., AMBROSIO, L., NICOLAIS, L., BONFIELD, W., **Hydrogels as an interface between bone and an implant**, Biomaterials, vol.14, p 1098-1104, 1993.

[4] WILEY, J., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, vol.7, p 783-805, 1989.

[5] BRAY, J.C., MERRYK, E.W. - **Poly(vinyl alcohol) hydrogels for synthetic articular cartilage material**. Journal of Biomedical Materials Research, vol.7, p 431-443, 1973.

[6] [5] MONDINO A.V., GONZALEZ, M.E., ROMERO, G.R., SMOLKO, E.E - **Physical properties of gamma irradiated poly(vinyl alcohol) hydrogel preparations** Radiation Physics and Chemistry, vol.55, p 723-726, 1999.

[7] 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, vol.4, p 239-250, 1971.

ABSTRACT

Crosslinked networks of polyvinyl alcohol (PVA) produced from PVA aqueous solution and induced by radiation has been recently developed, and their mechanical properties have been studied. These materials are too fragile to be useful for artificial joint cartilage applications, unless reinforced in some way. In this work, the mechanical resistance of PVA hydrogel produced by irradiation techniques was studied. Polyvinyl alcohol films from 15 and 20% w/w aqueous solutions were acetalized by immersing it in an acetalization bath containing aqueous formaldehyde, sulfuric acid and sodium sulfate anhydrous (60:50:300g) at 60°C. The acetalized samples were irradiated (Dynamitron (E = 1,5MeV)) with 25, 50, 75, 100 kGy doses. Hydrogel samples were characterized by indentation creep test and water swelling. The results obtained in this study suggest the improving of the mechanical properties of the hydrogel by the combination of acetalization and electron beam irradiation, without decreasing in the swelling properties.