

CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO, UTILIZADO COMO MATÉRIA PRIMA DE CATETERES VENOSOS CENTRAIS (CVC), E AVALIAÇÃO EM RELAÇÃO À RADIAÇÃO IONIZANTE

Sonia Heilman^{1*}, Jivaldo do Rosário Matos², Leonardo Gondim de Andrade e Silva¹

¹*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP - Centro da Tecnologia das Radiações (sheilman@ipen.br) São Paulo, Brasil, São Paulo, Brasil.*

²*Universidade de São Paulo-Instituto de Química, São Paulo, Brasil.*

Resumo

O presente trabalho teve a finalidade de estudar a caracterização do poliuretano por meio das técnicas de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura, com detectores de energia dispersiva de raios-X, MEV/EDS, e métodos termoanalíticos, com ensaios de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), avaliando o comportamento térmico de cateteres comerciais de poliuretano e dos mesmos após irradiação. FTIR foi utilizada para identificação dos principais grupos funcionais relacionados ao poliuretano e MEV/EDS, para análise da morfologia da superfície da amostra, além de informações sobre a composição química da superfície. As curvas TG/DTG possibilitaram investigar a estabilidade térmica do material. Por meio da curva DSC foi possível evidenciar os principais eventos térmicos, determinar as temperaturas de fusão e de transição vítrea, e avaliar, após comparação entre cateteres antes e após irradiação, a possibilidade da utilização da radiação ionizante como agente de esterilização.

Palavras-chave: *poliuretano, análise térmica, radiação ionizante.*

Abstract

The present work aimed to study the characterization of polyurethane by the techniques of Absorption Spectroscopy Fourier Transform Infrared, FTIR, scanning electron microscopy with energy dispersive detectors X-ray, SEM / EDS, and methods thermoanalytical, with essays by Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), evaluating the thermal behavior of commercial polyurethane catheters and the same after irradiation. FTIR was used to identify the main functional groups related to polyurethane and SEM / EDS analysis for the morphology of the sample surface, and information on the chemical composition of the surface. The TG / DTG curves allowed to investigate the material thermal stability. By the DSC curve was possible to show the main thermal events, to determinate the melting temperatures and glass transition temperatures, and evaluate, after the comparing between catheters before and after irradiation, the possibility of using ionizing radiation as a sterilizing agent.

Key-words: *polyurethane, thermal analysis, ionizing radiation.*

Introdução

Os cateteres venosos centrais (CVC) são habitualmente empregados em pacientes graves para administrar fluidos, hemoderivados e nutrição parenteral. O uso destes dispositivos está associado à maioria das infecções da corrente sanguínea. O poliuretano, PU, utilizado neste trabalho, presente em cateteres venosos centrais (CVC)^[1], contém metades halogenadas suficientes na estrutura do polímero para tornar os poliuretanos radiopacos, além de serem opticamente transparentes. Os poliuretanos são comumente empregados para obtenção de cateteres, assim os estudos de caracterização desses cateteres são primordiais, por ser um dos maiores desafios do tratamento de pacientes gravemente enfermos, pela contaminação dos mesmos quando introduzidos na corrente sanguínea, e subsequente infecção, sepse grave e choque séptico, associados com elevada morbimortalidade^[2]. O tipo de material do cateter está relacionado à aderência e maior facilidade de formação de biofilme^[3]. Como o desenvolvimento de cateteres revestidos com nanopartículas de prata, visa a redução das atuais taxas de infecção destes cateteres na prática clínica, justifica-se o estudo de caracterização desses materiais comerciais, para avaliação da aderência superficial do recobrimento. Via de

regra, esses cateteres são esterilizados com óxido de etileno, todavia pela utilização da radiação ionizante, a obtenção desses materiais esterilizados torna-se uma possibilidade viável. Processos de irradiação economicamente viáveis para aplicação industrial, como a radiação proveniente de elétrons de alta energia, feixe de elétrons (“electron beam”), que são gerados em aceleradores de elétrons^[4], foi utilizada para estudar o efeito da radiação no polímero. A grande vantagem do uso do processo de irradiação é não se utilizar aditivos, ou seja, este é um processo limpo; além do mais o produto é obtido esterilizado. Técnicas utilizadas para caracterização dos materiais como Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, FTIR^[5], MEV/EDS, Microscopia Eletrônica de Varredura, com detectores de energia dispersiva de raios-X e métodos termoanalíticos, com ensaios de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) possibilitaram essa caracterização, como em estudos realizados com poli(eteruretano) PEU^[6] e nanocompósitos PEU-Ag^[6]. Com o objetivo de caracterizar cateteres venosos centrais, foi também investigado o comportamento térmico desse poliuretano utilizado em cateteres comerciais antes e após o processo de radiação, por meio da TG e DSC, averiguando-se os efeitos térmicos e magnitudes derivacionais das propriedades, tais como, fusão e transição vítrea.

Parte Experimental

Os cateteres venosos centrais (CVC) utilizados foram fornecidos pela *Biomedical Equipamentos e Produtos Médico-Cirúrgicos Ltda*^[7]. Ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizados no espectrômetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrun One, acoplado com dispositivo Universal ATR (“Sampling Accessory”), para auxiliar na caracterização dos materiais poliméricos dos cateteres. Em relação à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o teste foi executado em um MEV equipado com detectores de energia dispersiva de raios-X, PHILIPS- EDAX 20 kV. As curvas TG/DTG foram obtidas, por meio de uma termobalança modelo TGA-51 (Shimadzu), na faixa de temperatura de 25 a 900°C, sob atmosfera dinâmica de ar, (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, em cadinho de Pt contendo a massa de amostra de aproximadamente 15 mg. As curvas DSC foram obtidas, por meio da célula DSC modelo DSC-50 (Shimadzu), sob atmosfera dinâmica de N₂, (100 mL min⁻¹), na faixa de temperatura de -100 a 900°C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em cadinho de Al parcialmente fechado e massa de amostra de cerca de 2 mg. Posteriormente, as amostras foram irradiadas com feixe de elétrons utilizando um acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188, submetidas a dose de radiação de 25kGy e em seguida caracterizadas por DSC, para uma comparação analítica com os cateteres não irradiados.

Resultados e Discussão

Os ensaios FTIR possibilitaram a identificação de grupos funcionais característicos do poli(eteruretano) como é mostrado na Fig. 1, em comparação ao espectro do poli(eteruretano)^[5], levando-se em consideração as bandas principais em 1090 cm⁻¹, (C–O–C) grupo éter; 3400 cm⁻¹, estiramento, ν (NH) uretano; 1700 cm⁻¹ ao estiramento, ν (C=O) do grupo uretano.

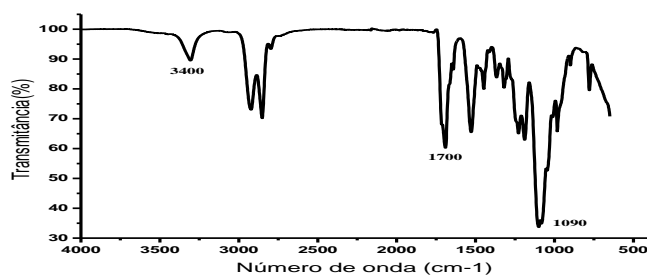


Figura 1. Espectro FTIR do cateter não irradiado

Além dos espectros, o sistema MEV-EDS realiza análise de pontos, linhas e regiões definidas sobre a imagem capturada da amostra e gera também mapa dos elementos sobre a imagem obtida. Os sistemas de MEV equipados com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS) possibilitaram a determinação da composição química pontual, sendo o EDS, ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos.

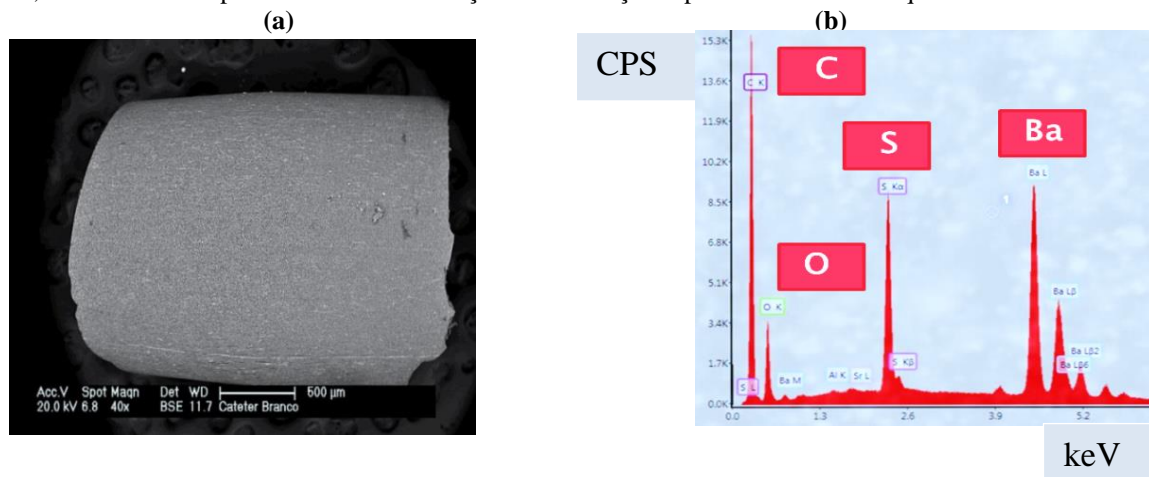


Figura 2. (a) Micrografia obtida por MEV do cateter não irradiado (b) EDS do cateter não irradiado

A Fig. 3 ilustra as curvas TG/DTG e DSC da amostra de cateter não irradiado. As curvas TG/DTG evidenciaram perda de massa de 0,8% entre 25 e 100°C devido a eliminação de água de umidade. O material é termicamente estável até cerca de 340°C e se decompõe entre 340 e 500°C com perda de massa de aproximadamente 80% e com $T_{\text{pico DTG}}$ em 375 e 455°C, indicando que o processo ocorre em duas etapas. A curva DSC, também evidenciou dois eventos térmicos, endo e exotérmicos, na mesma faixa de temperatura ($T_{\text{pico DSC}}$ em 327 e 449°C). As curvas TG/DTG ainda evidenciaram outra perda de massa entre 550 e 700°C que possivelmente esteja associado à decomposição térmica de algum material inorgânico empregado como carga. À temperatura de 900°C tem-se um resíduo que representa 20% da massa inicial e corresponde às espécies inorgânicas. Na Tabela 1, é apresentada a comparação das temperaturas obtidas na curva DTG (Fig. 3), com aquelas relacionadas na literatura [6].

Tabela 1. Valores de T_{onset} e T_{pico} DTG da amostra de cateter não irradiado e PEU poli(eteruretano)[6]

amostra	$T_{\text{onset DTG}}$ (°C)	T_{pico} (°C)
Cateter não irradiado	226,2	455,5
PEU poli(eteruretano)[6]	238,0[6]	402,6[6]

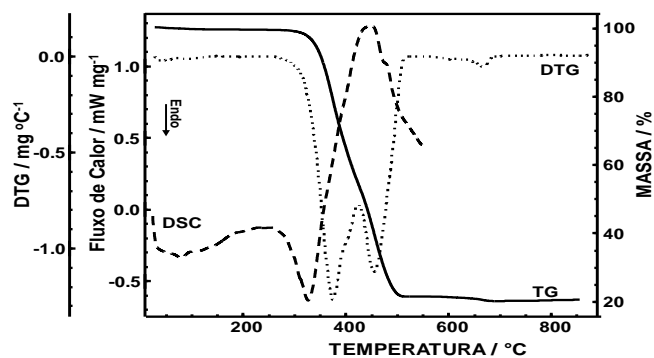


Figura 3. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ da amostra de cateter não irradiado.

Uma amostra do cateter irradiado e caracterizada por DSC, nas mesmas condições da amostra do cateter não irradiado, permitiu concluir que com a dose de radiação de 25 kGy, à qual foi submetido o cateter, não houve alterações significativas, como ilustrado na Fig. 4.

Polímeros amorfos apresentam temperatura de transição vítrea (T_g). Para a determinação da T_g da amostra de cateter foram realizados dois ciclos de resfriamento e aquecimento na faixa de temperatura de -100°C a 120°C, utilizando N₂ líquido como refrigerante. A Figura 5 ilustra as curvas DSC com os valores de T_g . A Tabela 2 lista os valores de T_g obtidas das curvas DSC comparadas com aquele relatado na literatura [6] para uma amostra de poli(eteruretano), PEU.

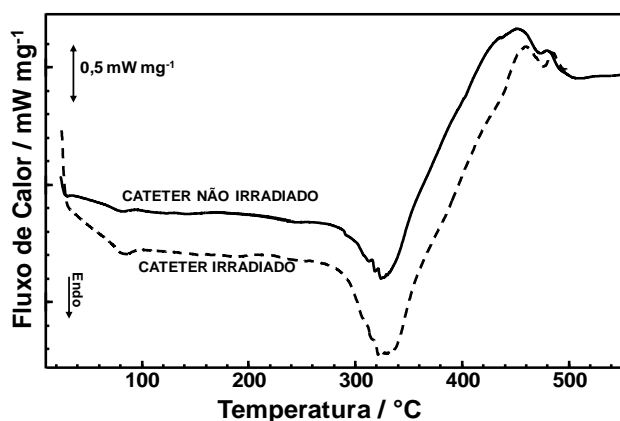


Figura 4. Curvas DSC obtidas a 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ das amostra de cateter não irradiado e cateter irradiado.

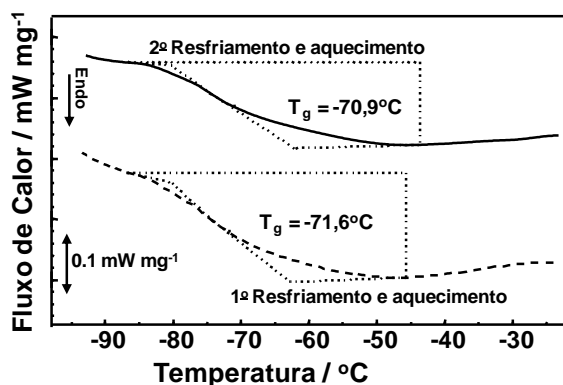


Figura 5. Curvas DSC obtidas a 10°C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de N₂ das amostra de cateter não irradiado.

Tabela 2. T_g de amostras do cateter não irradiado e do PEU poli(eteruretano)[6]

Materiais	T_g (°C)
Cateter não irradiado 1	- 71,6
Cateter não irradiado 2	- 70,9
PEU poli(eteruretano)[6]	- 72,3[6]

Conclusão

Os ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) auxiliaram na caracterização dos materiais poliméricos dos cateteres, evidenciando grupos funcionais característicos do poli(eteruretano), polímero hidrofílico, propriedade essencial para um cateter venoso central (CVC). Microscopia Eletrônica de Varredura, com detectores de energia dispersiva de raios-X, *Energy Dispersive X-ray Detector* (EDX ou EDS), como um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais, possibilitou a detecção dos principais elementos. A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e das etapas de decomposição térmica do cateter possibilitaram um conhecimento prévio e imprescindível do polímero utilizado para a área de saúde em cateteres venosos centrais. Também, foi verificado o uso da radiação ionizante, proveniente de elétrons de alta energia (elétrons acelerados), para esterilização com a vantagem de ser um processo limpo. A caracterização do cateter venoso central (CVC) foi um pilar necessário para compreensão de posterior modificação de características de revestimento em função da ação da radiação ionizante e benefícios decorrentes do controle das propriedades de superfície.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES, Universidade de São Paulo-Instituto de Química, São Paulo, Brasil e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN/SP - Centro de Tecnologia das Radiações.

Referências

1. B. W. KENNETH, E. C. RONALD, P. HENTSCHEL, W. BRODOWSKI, US. Patent PI9202569-2, 1992. Cateter, tubo de poliuretano, poliuretano radiopaco.
2. R.C. SPENCER, Novel methods for the prevention of infection of intravascular devices *J. Hospital Infection*. 1999, 43 S 127-S I 35.
3. W. CONSTERTON; P. STEWART; E. GREENGERG Bacterial biofilms: a common cause of persistent infections. *Science*. 1999, v.284, p. 1318-1322.
4. K. AZUMA; Y. TANAKA; H. TSUNODA; T. HIRATA; T. ISHITANI Effects of Film Variety on the Amounts of Carboxylic Acids from Electron Beam Irradiated Polyethylene film. *Agric. Biol. Chem.* 1984, v. 48, n. 4, p. 2003-2008.
5. Z. JIANG; KJ. YUAN; SP.LI; WK. CHOW. Study of FTIR spectra and thermal analysis of polyurethane. *Guang pu xue yu guang pu fen xi = Guang pu*. 2006, v.26, p.624-8.
6. L.L. HUNG; A.D. SHENGHONG; Y. F. KENG; H.S. SHAN. Antibacterial properties of silver nanoparticles in three different sizes and their nanocomposites with a new waterborne polyurethane *International Journal of Nanomedicine*. 2010, v.5, p1017-1028.
7. Biomedical Equipamentos e Produtos Médico-Cirúrgicos Ltda; Disponível em: <<http://www.biomedical.ind.br>>. Acesso em : 18 jul. 2010.