



OBTENÇÃO DE ARTEFATOS MÉDICOS A PARTIR DE ELASTÔMEROS VULCANIZADOS COM RADIAÇÃO IONIZANTE

Selma M.L. Guedes, Hugo David Chirinos Collantes, Yasko Kodama
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP.
 05499-970, Caixa Postal, São Paulo, SP, Brasil.

3 - Enc. Nac. Biomateriais, SP, 9-10 mai 96

RESUMO

O silicone foi vulcanizado com raios gama na ausência de peróxidos orgânicos. O látex de borracha natural foi vulcanizado com raios gama e feixe de elétrons na ausência e na presença de radiosensibilizador. As luvas cirúrgicas fabricadas com látex contendo An-B/KOH vulcanizado com raios gama podem ser comercializados. Outras aplicações previstas do processo são o desenvolvimento de cateteres e material para tratamento radioterápico.

Descritores: biomaterial, polímero, radiação ionizante.

ABSTRACT

The silicon was vulcanized by gamma rays in the absence of organic peroxides. The natural rubber latex was vulcanized by gamma rays and electron beams in the absence and the presence of sensitizer. The surgical gloves fabricated with latex containing nB-A vulcanized by gamma rays can be commercialized. Another expected applications are the development of the catheter and the material utilized in the radiotherapy treatment.

Keys words: biomaterial, polymer, ionizing radiation.

COLEÇÃO PTC

DEVOLVER AO BALÇÃO DE EMPRÉSTIMO

INTRODUÇÃO

Neste trabalho pretende-se informar aos pesquisadores da área de biomateriais o que já foi desenvolvido e o que se pretende desenvolver por este grupo de pesquisa, utilizando a radiação ionizante (raios gama e feixe de elétrons) como agente modificador das propriedades de polímeros elastoméricos com a intenção de utilizá-los como biomateriais. Os elastômeros que vem sendo estudados são a borracha natural (látex) e a borracha de silicone

Os elastômeros encontram aplicação quando as suas propriedades plásticas são transformadas em elastoméricas, cujo processo é conhecido como vulcanização porque ocorre na presença de calor. Consiste em formar uma rede tridimensional entre as macromoléculas que é responsável pela mudança das propriedades. Os agentes químicos de vulcanização mais empregados são os peróxidos orgânicos e, para a borracha natural é utilizado o enxofre rômico. Entretanto, quando o artefato é usado em contato com o corpo humano, a presença desses agentes é indesejável porque causa reações que prejudicam a saúde. Quando o agente de vulcanização é a radiação ionizante, a reticulação ocorre à temperatura ambiente na ausência de qualquer outra substância, tomando o biomaterial polimérico mais conveniente para a sua aplicação.

Além disso a reticulação induzida com radiação ionizante pode proporcionar propriedades mais adequadas para o biomaterial.

A vulcanização do látex de borracha natural induzida com radiação ionizante apresenta vantagens, sobre o processo térmico convencional na presença de enxofre e calor, com relação aos aspectos ambientais, toxicológicos e médicos [1] porque:

- Não contém nitrosaminas, que são consideradas substâncias cancerígenas [2];
- Apresentam baixa citotoxicidade [3], por isso encontram aplicações na fabricação de suprimentos médicos, artefatos que estarão em contato com alimentos e brinquedos que poderão se levados à boca.
- Apresentam maior maciez, transparência (98% contra 75% pelo processo convencional) e biodegradabilidade.
- Não contém S, ZnO e quando incinerados não produzem poluentes atmosféricos.

Por essas vantagens artefatos fabricados por esse processo encontram muitas aplicações como balões para tratamento e diagnóstico do sistema gastro-intestinal por LASER, drenos, luvas cirúrgicas, preservativos, cateteres, bicos de mamadeiras, chupetas, brinquedos para recém-nascidos, etc.

A dose de vulcanização (DV) é a dose de irradiação que corresponde à máxima resistência à tração (RT). A DV para o látex é cerca de 200 kGy, o que torna o processo muito caro. DV abaixo de 10 kGy torna o processo mais econômico que o convencional [2]. Quando são adicionados ao látex compostos com alto valor de G_{radical} (quantidade de radicais formados por 100 eV de energia absorvida), a DV diminui acentuadamente [2, 3]. Estes compostos são

IPEN / CNEN - SP
 BIBLIOTECA
 Produção Científica

32 / 03

IPEN-DOC-2936

denominados de radiosensibilizadores (RS). O melhor sistema de RS pesquisado foi 3,5 phr de acrilato de n-butila (An-B)/0,2 phr de KOH/0,1 phr de hidroperóxido de tercio-butila (HPT-B) [4, 5]. Neste trabalho o RS utilizado não contém o peróxido orgânico. O An-B é uma substância tóxica volátil que é facilmente retirada do artefato no processo de secagem.

O estudo dos parâmetros de vulcanização do látex de borracha natural já foi realizado no IPEN entre 1991 e 1993 [5, 7, 8]. A partir daí buscou-se novas aplicações na área médica. Em 1995 foi finalizado o desenvolvimento do processo de fabricação de luvas cirúrgicas e realizado um estudo econômico das opções comerciais [9]. A partir de 1996 iniciou-se o estudo do efeito da radiação nas proteínas, que são responsáveis pela alergia, o desenvolvimento de cateter e de um material adequado para o tratamento radioterápico.

A vulcanização convencional do silicone é feita na presença de calor e peróxidos orgânicos que necessitam ser retirados do artefato [10]. A vulcanização induzida com radiação ionizante é feita à temperatura ambiente na ausência de qualquer outra substância química [10]. O estudo da vulcanização induzida com raios gama e feixe de elétrons está sendo desenvolvida e pretende-se desenvolver o processo de obtenção de cateteres cardiovascular e também um material adequado para tratamento radioterápico.

PARTE EXPERIMENTAL

O látex de borracha natural, comercial, concentrado a 60%, foi vulcanizado na ausência e na presença do An-B. A formulação do látex que contém 3,5 phr de An-B e 0,2 phr de KOH foi realizada conforme Souza [5] e Canavel [7]. As amostras foram irradiadas com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co , taxa de dose (TD) de 7×10^{-4} kGy/s e com feixe de elétrons, provenientes de um acelerador de elétrons Dynamitron ($I = 25$ mA, $E = 1,5$ meV), TD = 91 kGy/s, na presença de ar e à temperatura ambiente.

As placas de borracha de 2 mm de espessura foram obtidas pelo método de derrame conforme Canavel [7]. Os ensaios de tração foram realizados em um dinamômetro da INSTRON, modelo 1125, conforme norma ASTM-D-413-80.

As luvas cirúrgicas foram fabricadas pelo processo de imersão com coagulante conforme Collantes [9]. As propriedades mecânicas das luvas cirúrgicas, RT, alongamento na ruptura (AR), módulo a 500% (M), deformação permanente (DP) e rasgo angular (RA) foram medidas em um dinamômetro da INSTRON, tipo 3 D pneumático-hidráulico, modelo 1130, conforme a norma ASTM-D-412-80. De cada luva foram cortados 8 corpos de prova da região do punho, conforme a norma ASTM-D-624-91. Os mesmos ensaios foram realizados também em corpos de prova envelhecidos a $70 \pm 2^\circ\text{C}$ por 166 ± 2 horas

em uma estufa da Fanen com ventilação forçada, Tipo IIB, conforme norma ASTM-D-145-68-81.

O silicone foi irradiado com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co , TD = 0,88 kGy/h com doses de 0 - 300 Kgy, na presença de ar e à temperatura ambiente e, medida a RT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Látex de borracha natural. Quando o látex é irradiado na ausência (Figura 1) ou na presença de RS (Figura 2), tanto com raios gama como com feixe de elétrons, a RT aumenta com o aumento da dose até atingir o valor máximo, que corresponde à DV. A partir da DV, o aumento da dose provoca a redução da RT como consequência da formação de uma estrutura altamente reticulada que restringe os movimentos intermoleculares impedindo a deformação elásticas das cadeias [11]. Consequentemente impede o rearranjo molecular cristalino, durante o ensaio de tração, com também diminui a interação física inter-partículas, que é determinante na coesão das partículas.

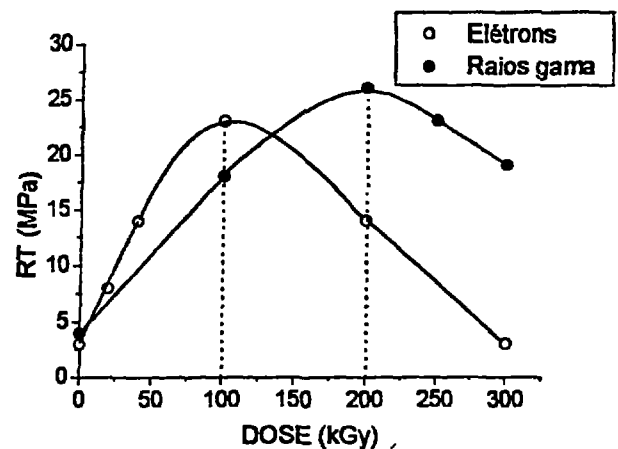


Figura 1: Efeito da dose na vulcanização do látex sem RS

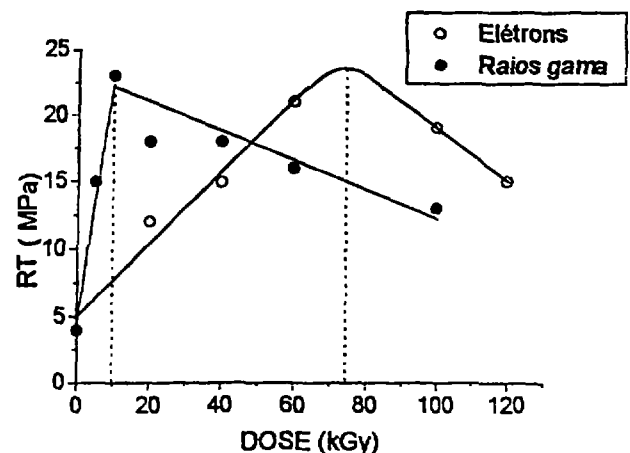


Figura 2: Efeito da dose na vulcanização do látex com RS.

A vulcanização com feixe de elétrons apresentou uma DV de 100 kGy (RT = 23 MPa), enquanto que com raios gama a DV foi de 200 kGy (RT = 26 MPa), mostrando a ocorrência do efeito da taxa de dose que é da ordem de 10.000 vezes maior quando se irradia com feixe de elétrons ($TD_e = 91$ kGy/s, $TD_\gamma = 7 \times 10^{-4}$ kGy/s). A este fato pode-se atribuir a presença de substâncias inibidoras da vulcanização que foi adicionada ao látex durante a etapa de tratamento [10], ou é atribuído à presença das proteínas que são inibidoras da vulcanização e são destruídas mais eficientemente em TD maior [12].

Quando a vulcanização é induzida com radiação ionizante na presença de 3,5 phr de An-B / 0,2 de KOH (Figura 2), observou-se um decréscimo da DV quando comparado com a vulcanização induzida na ausência de RS (Figura 1). Na vulcanização induzida com raios gama o decréscimo da DV foi de 20 vezes (de 200 kGy para 10 kGy) e a induzida com feixe de elétrons de apenas 1,3 vezes (de 100 kGy para 75 kGy). Entretanto os valores máximos de RT foram em torno de 23 MPa. Embora o aumento elevado da TD (aceleradores de elétrons) promova o aumento da DV, mantendo a RT constante, o tempo de irradiação foi muito curto, de 2 segundos, enquanto que com raios gama foi de 4 horas.

A Tabela 1 mostra que as propriedades mecânicas das luvas cirúrgicas fabricadas pelo processo alternativo na presença de An-B são semelhantes às fabricadas pelo processo convencional na presença de enxofre e calor.

Tabela 1: Propriedades mecânicas das luvas.

Propriedades	Convencional	Raios gama
DP, %	3,40	6,30
AR, %	920,00	946,00
RT, MPa	25,82	26,85
M, MPa	1,56	1,02
RA, kgf/cm	74,00	48,00

A Tabela 2 mostra essa mesma semelhança nas propriedades quando as luvas foram envelhecidas mostrando que podem ser comercializadas. É interessante ressaltar que a propriedade RA é acentuadamente afetada pelo aquecimento quando o processo de vulcanização é o convencional, embora atinja um valor ligeiramente inferior ao obtido no processo alternativo.

Tabela 1: Propriedades mecânicas das luvas envelhecidas

Propriedades	Convencional	Raios gama
DP, %	3,60	7,20
AR, %	932,00	973,00
RT, MPa	25,03	25,43
M, MPa	1,29	0,95
RA, kgf/cm	41,00	45,00

Cálculos dos custos de processo de fabricação de luvas cirúrgicas nas condições brasileiras mostram que o par fabricado pelo processo alternativo é 17% mais barato que pelo processo convencional [9].

Silicone. A Figura 3 mostra o efeito da dose na RT do silicone comercial irradiada na ausência de RS. O mesmo fenômeno é observado. A RT aumenta até doses de 60 kGy e decresce em seguida.

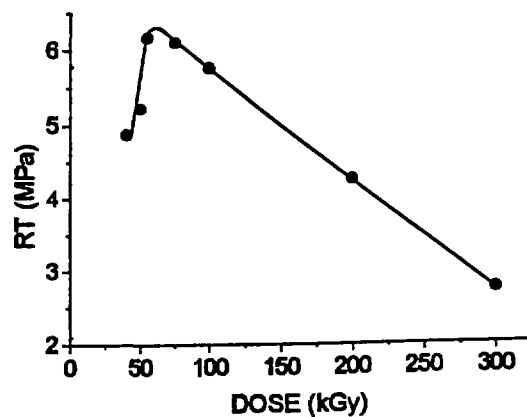


Figura 3: Efeito da dose na RT do silicone.

CONCLUSÕES

A vulcanização do látex de borracha natural, que é um polímero orgânico, e do silicone que é um polímero inorgânico, podem ser induzidas com radiação ionizante.

O efeito da TD observado tanto na presença como na ausência do RS, mostra que o látex utilizado contém substâncias inibidoras. O sistema de RS utilizado foi eficiente para a vulcanização induzida tanto com feixe de elétrons como com raios gama. Na presença de RS a vulcanização induzida com raios gama foi mais eficiente, mas na ausência de RS a induzida com feixe de elétrons foi a mais eficiente.

As luvas cirúrgicas fabricadas com látex vulcanizado com raios gama podem ser comercializadas com as vantagens de serem atóxicas e 17% mais baratas.

PERSPECTIVAS DE DESENVOLVIMENTO

Látex de borracha natural. Sabe-se que o látex contém proteínas que são repositivas pela estabilidade da emulsão e pela alergia quando o artefato de borracha entra em contato com a pele [13]. Sabe-se que a radiação ionizante afeta a proteína e que o processo de lixiviação remove-as [3]. Por isso o processo alternativo de vulcanização apresenta boas perspectivas para fabricar biomateriais baratos e atóxicos.

Um dos materiais que se pretende desenvolver em conjunto com o HC da UNICAMP é visando o

tratamento radioterápico de pacientes com cancer. Para isso será investigado o efeito da radiação ionizante na citotoxicidade e estudadas a irritabilidade e a sensibilidade que esse material provoca em contato com a pele, além do comportamento dosimétrico quando for irradiado com feixe de elétrons e com raios gama.

Outro artefato que se pretende desenvolver é o cateter onde será utilizada a vantagem de a irradiação aumentar a viscosidade do látex [7].

Silicone. Pela facilidade e rapidez de vulcanizar o silicone com feixe de elétrons pretende-se desenvolver cateteres cardio-vasculares em conjunto com o INCOR, na ausência de peróxidos orgânicos.

Outro biomaterial a ser desenvolvido será empregado também no tratamento radioterápico de pacientes com cancer devido às propriedades de maleabilidade e de rapidez na vulcanização, embora esse polímero é mais caro que o látex de borracha natural.

AGRADECIMENTOS

À ALCAN S.A. pela doação de alumínio para a confecção de porta-amostras.

À Coral S.A. pela doação do An-B.

À Fabrica "Elias Fausto Com. Ind. LTDA" pelo uso das instalações.

À Bayer do Brasil pela doação de silicone.

REFERÊNCIAS

(1) MAKUUCHI, K. ~~Progress in RVNRL through international cooperation.~~ (JAERI-M-89-228), 1990. p. 91-99.

(2) DEVENDRA, R. & MAKUUCHI, K. Combination effect of carbon tetrachloride with 2-ethylhexyl acrylate as a sensitizer for RVNRL (JAERI-M-89-228), 1990. p. 290-304.

(3) NAKAMURA, A.; IKARASHI, Y.; TSUCHIYA, T.; KANIWA, M. Radiation vulcanized natural rubber latex is not cytotoxic. (JAERI-M-89-228), 1990. p. 79-87.

(4) ZHONGAI, C. & MAKUUCHI, K. n-butyl acrylate as a sensitizer for RVNRL. (JAERI-M-89-228), 1990. p. 326-335.

(5) SOUZA, A. Comportamento do An-B/KOH/HPt-B na vulcanização do látex de borracha natural induzida com raios gama. São Paulo, 1994. (Dissertação de Mestrado - IPEN-CNEN/SP).

(6) AROONVISOOT, P & MAKUUCHI, K. Selection of hydroperoxide as co-sensitizer for n-butyl acrylate (JAERI-M-89-228), 1990. p. 305-318.

(7) CANAVEL, V. Efeito do antioxidante e do radiosensibilizador na estabilidade do látex de borracha natural vulcanizada com raios gama. São

Paulo, 1993. (Dissertação de Mestrado - IPEN-CNEN/SP).

(8) ARAUJO, S.C. Vulcanização do látex de borracha natural induzida com feixe de elétrons. São Paulo, 1993. (Dissertação de Mestrado - IPEN-CNEN/SP).

(9) COLLANTES, H.D.C. Fabricação de luvas cirúrgicas com látex de borracha natural vulcanizado com raios gama. São Paulo, 1995. (Dissertação de Mestrado - IPEN-CNEN/SP).

(10) LORENA, C.J. & GUEDES, S.M.L. Recuperação de peças de silicone por irradiação. IN: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DA BORRACHA, 12-15 de Setembro, 1995, São Paulo. Anais, p. 111-131.

(11) MAKUUCHI, K. & NAKAYAMA, H. ~~Radiation processing of polymer latex.~~ Prog. Org. Coat. V. 11, p. 243-251. 1983.

(12) SIRI-UPATHUM, C.; SUCHIVA, K.; CHWAJARENRPUN, J. Selection of thai latex for radiation vulcanization. (JAERI-M-89-228), 1990. p. 164-168.

(13) TURJANMAA, K. Occupational aspects and occurrence of natural rubber latex allergy. IN: INTERNATIONAL CONFERENCE, January 11, 1995, Paris. Latex protein allergy: the latest position. p. 7-10.