UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JANAINA ELIZABETH DE CARVALHO

**Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal
para confecção de dispositivo de assistência ventricular.**

Versão corrigida, original na unidade.

SÃO CARLOS

2014

JANAINA ELIZABETH DE CARVALHO

**Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal
para confecção de dispositivo de assistência ventricular.**

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
caracterização e aplicação de materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

C331c Carvalho, Janaina Elizabeth de
Caracterização do poliuretano derivado de óleo
vegetal para confecção de dispositivo de assistência
ventricular. / Janaina Elizabeth de Carvalho;
orientador Prof. Gilberto Orivaldo Chierice. São
Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos
da Universidade de São Paulo, 2014.

1. Poliuretanos. 2. Óleo vegetal. 3. Análise
térmica. 4. Ensaios mecânicos. 5. Ventrículo. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **JANAINA ELIZABETH DE CARVALHO.**

Título da dissertação: "Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular".

Data da defesa: 22/07/2014

Comissão Julgadora:

Dr. **Salvador Claro Neto (Orientador Substituto)**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

Prof. Dr. **Sebastião Vicente Canevarolo Junior**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Marcelo Aparecido Chinelatto**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Resultado:

APROVADO

APROVADO

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

À minha mãe, Ana,

pelo seu carinho, gratidão por sua compreensão

e ensinamentos sobre vida.

À minha família, em especial, ao meu pai, Manoel,

à minha irmã, Gabriela e ao seu pai Roberto,

pela amizade, apoio e admiração.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice, orientador, meu respeito e admiração e gratidão pela oportunidade.

Ao Dr. Salvador Claro Neto, gratidão pelos ensinamentos indispensáveis para a realização deste trabalho, amizade e admiração.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

À empresa CEQUIL, por fornecer as matérias-primas para a realização do estudo da caracterização do material.

À Bioengenharia do InCor-USP, em especial, à Dra. Idágene Cestari, pela oportunidade de trabalhar em uma pesquisa que visa novos biomateriais para a área cardiovascular e por suas contribuições vitais para a realização deste projeto. À Engenheira Helena, por realizar os testes biológicos.

Aos grupos GQATP e LATEQS, IQSC-USP, pelo acolhimento, união e disponibilidade das técnicas termoanalíticas e mecânicas.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, gratidão pelos ensinamentos, descontração e amizade.

Ao técnico Antônio José Reimer (Toninho), GQATP, por confeccionar as matérias-primas, pela amizade e apoio.

Às técnicas Dra. Ana Paula Garcia e Dra. Priscila Cervini Assumpção, LATEQS, pela amizade, ajuda da correção deste trabalho, as técnicas realizadas e companheirismo.

Ao Departamento de Pós-graduação de Ciência e Engenharia de Materiais, EESC, e funcionários, em especial ao Secretário, Victor, por prestarem todos os serviços de uma forma atenciosa e clara.

Aos Professores da Pós-graduação da Engenharia de Materiais, pelo apoio, descontração e evolução de aprendizado.

Ao meu padrinho, Rossi, e madrinha, Claudete, gratidão pela confiança, carinho e toda minha admiração por vocês.

Às amigas, Letícia, Beatriz, Carol Barros, Marília, Rita, Marli e em especial, Carol Feltrin e Suelen, pelo incentivo, amizade e apoio.

Às amigas feitas no convívio diário no laboratório, Talita, Beatriz, Abigail, Onias, Luís, Eliene e claro em especial para elas, Renata e Graziella.

Aos amigos do Departamento de Pós-graduação da Eng. Materiais, em especial, Ricardo, Rafael, Bacha e Luís Henrique, pelo grupo de estudo, alto astral e os churrascos realizados.

À Deus e a espiritualidade, por iluminar meus caminhos, com muita fé, força e determinação.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

“Sou um pouco de todos que conheci,

um pouco dos lugares que fui,

um pouco das saudades que deixei e sou muito das coisas que gostei.”

(ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY)

CARVALHO, J. E. (2014). Caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para confecção de dispositivo de assistência ventricular. 119f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Neste trabalho foi realizada a caracterização de um poliuretano derivado de óleo vegetal para ser utilizado na confecção de dispositivos de assistência ventricular, DAVs. Esses dispositivos são muito importantes na área cardiovascular, pois, possuem a função de suprir a falha dos ventrículos direitos ou esquerdo do coração durante o bombeamento em casos de transplante. Para que esse material seja apto para ser utilizado, precisa-se ter propriedades mecânicas, térmicas e biológicas compatíveis com as necessidades médicas da área cardiovascular. Neste estudo foram utilizadas as técnicas de ensaio mecânico de tração e compressão, as técnicas termoanalíticas DMA, TGA, DSC, bem como espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para os ensaios biológicos foram feitos os teste de tempo de coagulação sanguínea (método Lee White) e o estudo de crescimento celular acompanhado por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos mostraram que o poliuretano possui propriedades que não comprometem sua utilização na confecção dos DAVs. Com relação às análises térmicas, os resultados obtidos pelas curvas DMA mostraram que o poliuretano aumenta seu grau de cura e sua rigidez com o tratamento térmico. As curvas TG e as TG/DSC-FTIR mostram que o poliuretano é termicamente estável e não libera nenhum tipo de substância prejudicial ao ser humano até a temperatura de 200 °C, viabilizando uma condição de serviço satisfatória a temperatura corpórea entre 36 °C e 40 °C. Os testes biológicos demonstraram que o poliuretano possui potencial para ser utilizado em dispositivos médicos que entram em contato com o sangue, tornando-se necessários estudos para a sua total comprovação de ser um material hemocompatível.

Palavras-chave: Poliuretanos, óleo vegetal, análise térmica, ensaios mecânicos, ventrículo.

CARVALHO, J. E. (2014). Characterization of polyurethane derived from vegetable oil for production of ventricular assistance device. 119f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

In this study the characterization of a polyurethane derived from vegetable oil was studied for the use in the production of ventricular assistance devices, VADs. These devices are very important in the cardiovascular area, therefore they have the function of supplying the failure of the right or left ventricles of the heart while pumping in transplants. For this material to be used in this application, it must have mechanical, thermal and biological properties compatible with the medical require of the cardiovascular area. In this study was to used the techniques of mechanical tensile and compressive, the thermoanalytical techniques such as DMA, TGA, DSC and absorption spectroscopy in the infrared region. The biological analysis were the test of blood coagulation time (Lee White method) and the study of cellular growth measured by scanning electron microscopy (SEM). The results obtained in the mechanical tests showed that the polyurethane has properties that do not compromise their use in the production of VADs. In relation the thermal analysis of the results obtained by DMA, the curves showed that the polyurethane increases its cure and rigity degrees with thermal treatment. The TG and TG/DSC-FTIR curves showed that the polyurethane is thermally stable does not release any prejudicial substances to the human body until the temperature of 200 °C, enabling a satisfactory service condition to body temperature between 36 and 40 ° C. The biological tests showed that the polyurethane has the potential to be used in medical devices that come into contact with blood, however it's needing more studies for its full proof of being a hemocompatible material.

Keywords: Polyurethane, vegetable oil, thermal analysis, mechanical test, ventricle.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um polímero reticulado tridimensional.	34
Figura 2 - Protótipo de um dispositivo de assistência ventricular extracorpóreo.	37
Figura 3 - DAV implantado no coração natural.	38
Figura 4 - Esquematização moderna de um analisador térmico.	43
Figura 5 – Representação vetorial do módulo de elasticidade dinâmico.	45
Figura 6 - Curvas TG e DTG.	48
Figura 7 - Diagrama esquemático tensão-deformação correspondente à deformação elástica pra ciclos de carga e descarga.	51
Figura 8 – Estágios na deformação elástica de um polímero semicristalino durante uma solitação de força sob tração.	52
Figura 9 – Estágios de deformação plástica de um polímero semicristalino durante uma solitação de força sob tração.	53
Figura 10 - Curvas de um ensaio de tração (a) e (b) características do comportamento de um material polimérico quando submetido a uma força.	53
Figura 11 - Desenho esquemático de um corpo de prova do tipo gravata submetido à carga de tração.	55
Figura 12 - Ensaio de compressão para materiais: a) dúctil; b) frágil.	57
Figura 13 - Tipos de deformação para ensaio de compressão.	58
Figura 14 – Ilustração de adesão celular em uma superfície de material polimérico.	60
Figura 15 - Ilustração da interação do material com o sangue e como é ativado o sistema de coagulação sanguínea.	61
Figura 16 - Amostras semeadas com células.	70
Figura 17 – Amostras do tipo tubo de ensaios para o teste de coagulação sanguínea.	71
Figura 18 – Curvas Tan delta com diferentes tratamentos térmicos do poliuretano derivado de óleo vegetal identificando a temperatura de transição vítrea através do pico da tan delta. . .	77
Figura 19 - Curvas TG/DTG do pré-polímero.	80
Figura 20 - Curvas TG/DTG do polioli.	81
Figura 21 - Curvas TG/DTG de PU curada na temperatura ambiente (T_{amb}) por 6 horas. .	82
Figura 22 - Curvas TG/DTG de PU curada a 90 °C por 24hs.	83
Figura 23 - Curvas TG/DTG de PU curada na temperatura ambiente (T_{amb}) por 1 ano. . .	84

Figura 24 - Curvas TG (a) e DTG (b) das etapas sobrepostas das amostras com distintos tempos de cura.	85
Figura 25 – Curvas TG/DTG-DSC da amostra pré-polímero líquido.	87
Figura 26 - Espectros de FTIR na fase gasosa referentes aos voláteis liberados (a) da amostra pré-polímero líquido na primeira etapa perda de massa (b) segunda etapa de perda de massa e (c) terceira etapa de perda de massa.	88
Figura 27 – Curvas TG/DTG-DSC da amostra polioli líquido.	89
Figura 28 – Espectro de FTIR dos produtos de degradação térmica dos voláteis provenientes da amostra polioli líquido correspondendo a primeira e a segunda perda de massa.	90
Figura 29 - Curvas TG/DTG-DSC da amostra de PU sólido.	91
Figura 30 - Espectro de FTIR dos voláteis da amostra PU sólido correspondentes (a) primeira perda de massa e (b) segunda perda de massa.	92
Figura 31 - Curva do poliuretano derivado de óleo vegetal após tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.	94
Figura 32 - Curva do ensaio de compressão para amostra do poliuretano derivado do óleo de mamona com tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.	95
Figura 33 – Adesão de células no PU derivado de óleo vegetal após um cultivo por 24 horas.	97
Figura 34 – Adesão de células no PU derivado de óleo vegetal após um cultivo por 72 horas, com aumento 150x.	98
Figura 35 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal sem tratamento térmico.	117
Figura 36 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 70 °C por um período de 24 horas.	117
Figura 37 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 80 °C por um período de 24 horas.	118
Figura 38 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 90 °C por um período de 24 horas.	118
Figura 39 - Curvas DMA para o poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 100 °C por um período de 24 horas.	119
Figura 40 - Curvas DMA para o poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em autoclave em uma temperatura de 125°C durante 30 minutos.	119

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos ácidos graxos presentes nos triglicérides do óleo de mamona. .	31
Tabela 2 - Propriedades mecânicas típicas de alguns materiais poliméricos utilizados na área médica.	56
Tabela 3 - Valores encontrados nas curvas DMA com as diferentes amostras de poliuretano para os módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E''), Tan delta, a 36 °C e a temperatura de transição vítrea no pico de Tan Delta.	78
Tabela 4 - Valores encontrados para as temperaturas e perdas de massa das etapas de decomposição térmica para as diferentes amostras de poliuretano.	86
Tabela 5 - Valores médios das amostras no ensaio de tração para poliuretano com tratamento térmico.	94
Tabela 6 - Valores médios das amostras no ensaio de compressão para poliuretano com tratamento térmico.	96
Tabela 7 - Valores médios do teste de coagulação (tempo em minutos) das amostras de tubos de ensaio de vidro e tubo de ensaio do poliuretano derivado de óleo vegetal.	99

LISTAS DE SÍMBOLOS

T_g – Temperatura de Transição Vítrea.

E' - Modulo elástico

E'' - Módulo de dissipação viscosa e do amortecimento mecânico

Tan delta (δ) – Tangente de Perda ou amortecimento

σ – Tensão.

σ_e – Limite de escoamento.

E - Módulo de elasticidade.

U_r - Módulo de resiliência.

U_t - Módulo de tenacidade.

AL% – Ductilidade.

n - Coeficiente de encruamento.

k - Coeficiente de resistência.

σ_c – Tensão de engenharia.

F - Carga instantânea aplicada.

A_0 – Área da seção transversal inicial.

l_0 - Comprimento original.

l_i - Comprimento instantâneo.

Δl - Variação total do comprimento.

ε – Deformação.

σ_u - Limite de resistência à tração ou compressão

$P_{m\acute{a}x}$ - Carga máxima

$\sigma_{m\acute{a}x}$ - Tensão máxima elástica

N_2 - Nitrogênio

CO_2 – Dióxido de carbono

ABREVIações

MDI - 4,4-diisocianato de difenilmetano.

BDO - 1,4-butanodiol.

ED - 1,2-etilenodiamina.

DAV - Dispositivo de Assistência Ventricular.

CAT - Coração Artificial Total.

GQATP – Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros de São Carlos.

Lateqs – Laboratório de Análise Térmica e Química de Soluções.

FDA - Food and Drug Administration.

PU – Poliuretano.

InCor – Instituto do Coração.

ICC - Insuficiência Cardíaca Congestiva.

ICTAC - Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria.

TGA - Análise Termogravimétrica.

DMA - Análise Dinâmico-mecânica.

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial.

DTG – Termogravimetria Derivada.

GPa – Gigapascal.

MPa – Megapascal.

FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier.

DTA - Análise Térmica Diferencial.

TT – Tratamento Térmico.

1. Introdução.	19
1.1 Considerações gerais.	21
1.2 Poliuretanos.	22
1.2.1 Isocianatos.	23
1.2.2 Polióis.	25
1.2.3 Reações paralelas que podem ocorrer durante a polimerização de um PU.	27
1.3.4 Poliuretanos na área médica.	29
1.3 Poliuretano derivado de óleo vegetal.	30
1.3.1 Poliol derivado de óleo vegetal.	30
1.3.2 Pré-polímero derivado de óleo vegetal.	33
1.3.3 Formação estrutural do PU vegetal e sua biocompatibilidade.	34
1.4 Biomateriais na área cardiovascular.	35
1.5 Dispositivo de assistência ventricular.	37
2. Técnicas utilizadas.	41
2.1 Análise térmica.	43
2.1.1 Análise Dinâmico-Mecânica.	44
2.1.2 Termogravimetria.	47
2.1.3 Termogravimetria simultâneo com a calorimetria exploratória diferencial à espectroscopia na região do infravermelho.	49
2.2 Ensaios Mecânicos.	50
2.2.1 Comportamento tensão-deformação.	50
2.2.2 Tensão de engenharia e deformação de engenharia.	54
2.2.3 Ensaio sob tração.	55
2.2.4 Ensaio sob compressão.	56
2.3 Testes biológicos.	59
3. Objetivos.	63
3.1 Objetivo Geral.	65
3.1.1 Objetivos específicos.	65
4. Experimental.	67
4.1 Materiais.	69
4.1.1 Preparação das amostras.	69
4.2 Métodos.	71

4.2.1	Análise Dinâmico-Mecânica.	71
4.2.2	Termogravimétrica.	71
4.2.3	TGA-DSC com FTIR acoplado.	72
4.2.4	Ensaio sob Tração e Compressão.	72
4.2.5	Teste Biológico de Citotoxicidade.	72
4.2.6	Método Lee White – Tempo de Coagulação.	73
5.	Resultados e Discussão.	75
5.1	Comportamento Térmico.	77
5.1.1	Análise Dinâmico-Mecânica.	77
5.1.2	Termogravimétrica.	79
5.1.3	TGA-DSC com FTIR acoplado.	86
5.2	Comportamento Mecânico.	93
5.2.1	Sob Tração.	93
5.2.2	Sob Compressão.	95
5.3	Testes Biológicos.	97
5.3.1	Citotoxicidade.	97
5.3.2	Método Lee White - Tempo de Coagulação.	99
6.	Conclusão e Sugestões.	101
6.1.	Conclusão.	103
6.2	Sugestões de Trabalhos Futuros.	104
7.	Referências.	105
7.1.	Referências Bibliográficas	107
APÊNDICE.		115

1. Introdução

1. Introdução

1.1 Considerações gerais

Dentro das especialidades médicas, a área cardiovascular sempre foi vista como uma das mais delicadas devido à complexidade desse sistema e a importância que o coração tem para manter a vida. Nos últimos anos, o desenvolvimento de novos materiais, tanto de origem biológica como sintéticos e o desenvolvimento de novas técnicas cirúrgicas, associadas ao avanço da informática e da ótica, tem trazido um grande avanço a área cardiovascular. Atualmente cirurgias do coração que eram consideradas praticamente impossíveis ou de alto risco no passado, já são realizadas rotineiramente com alto índice de sucesso. Um dos equipamentos que facilitou esses tipos de cirurgias, como transplante de coração foi o dispositivo ventricular extracorpóreo. Esse dispositivo tem a função de bombeamento do sangue, auxiliando o coração durante o tempo necessário de cirurgia e pós-cirurgia.

Os materiais utilizados atualmente na área cardiovascular são de grau médico, mas necessitam de um tratamento com um anticoagulante adsorvido em sua superfície, para evitar que a interação entre material-sangue provoque coagulação sanguínea. Um dos materiais mais utilizados para esta aplicação é o poliuretano poliéter, conhecido como Biomer™, tratado com heparina.

O objetivo deste trabalho é propor um novo tipo de material para a confecção dos ventrículos extracorpóreos. Esse material é um polímero poliuretano derivado de óleo vegetal, com estrutura molecular compatível com o sistema biológico (segmentos graxos). Para comprovar a viabilidade do uso deste poliuretano para essa aplicação, ele tem que apresentar certos requisitos que garantam sua integridade térmica e mecânica durante o funcionamento, não podendo liberar materiais tóxicos e também não promover a coagulação sanguínea quando em contato com o sangue. Para o desenvolvimento deste trabalho é necessário estudar e caracterizar o poliuretano derivado de óleo vegetal, de maneira a comprovar estes requisitos. Parâmetros como: formulação, estrutura interna e suas respostas em condições térmicas, mecânicas e interações biológicas do poliuretano derivado de óleo vegetal serão objeto de estudo deste trabalho.

1.2 Poliuretanos

A partir da reação química entre uma molécula com isocianato terminal e uma molécula com hidroxila terminal (álcool) Wurtz¹, em 1848, formulou a primeira reação de formação de ligação uretana (Equação 1). Na década de 40 na Alemanha, Otto Bayer e seus colaboradores² utilizando a reação de Wurtz, mas partindo de moléculas di-funcionais, desenvolveram os primeiros poliuretanos de aplicação comercial³ (Equação 2).

Onde R₁ e R₂ são cadeias carbônicas diferentes.

Os poliuretanos podem ser sintetizados com uma grande variedade de estrutura, podendo se obter as mais diversas propriedades. Esses podem se apresentar como materiais rígidos, elastoméricos e expandidos. Quanto a sua estrutura interna, podem gerar tanto polímeros com características termoplásticas ou termofixas. Geralmente os poliuretanos se apresentam na forma bicomponente. Um desses componentes deve ser formulado contendo moléculas com isocianatos livres, que podem estar na forma de diisocianatos com estrutura de baixa massa molar ou na forma de pré-polímero e o outro componente deve conter hidroxilas livres, que podem apresentar estruturas moleculares na forma de poliéter ou poliéster.

1.2.1 Isocianatos³

Para que possa ocorrer a polimerização, as moléculas contendo isocianatos livres devem ser, no mínimo, difuncionais. Essas moléculas vão ser encontradas comercialmente na forma de diisocianato, com estrutura aromática e com estrutura alifática. Os diisocianatos aromáticos são os que mais encontram aplicação industrial, sendo o diisocianato de tolueno (TDI) (Equação 3) e o diisocianato de difenilmetano (MDI) (Equação 4) as principais moléculas utilizadas na preparação de polímeros rígidos, expandidos (espumas rígidas, semirrígidas e flexível) e elastomérica.

A Equação 3 mostra as duas formas isômeras que o TDI é comercializado. O TDI vendido comercialmente é encontrado na forma de uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções de 80/20 e 65/35, respectivamente. Esses dois isômeros se diferenciam pela maior reatividade do 2,4 em relação ao 2,6. Portanto, a mistura 80/20 é mais reativa que a 65/35. O TDI é o diisocianato mais utilizado na indústria de espuma flexível, na fabricação de colchões e estofamentos.

As moléculas mostradas na Equação 4 são as formas em que o MDI é comercializado. Os isômeros 4,4, 2,4 e 2,2 de MDI na forma pura apresentam baixo ponto de fusão, sendo sólidos na temperatura ambiente. Industrialmente, o MDI é comercializado na forma líquida, como um produto conhecido como MDI – cru, que se apresenta com uma coloração marrom escura e sua composição é uma mistura dos isômeros 4,4, 2,4 e 2,2 misturados com formas trímeras e poliméricas. Uma composição característica dos MDI – cru encontrado comercialmente contém as seguintes proporções: 55% dos isômeros 4,4, 2,4 e 2,2; 25% de triisocianatos e 20% de poliisocianatos. Essa composição apresenta um teor de isocianato livre de 33% com densidade de 1,22 g/cm³.

4,4-diisocianato de difenilmetano

2,4-diisocianato de difenilmetano

2,2-diisocianato de difenilmetano

(4)

Forma Polimérica

Existem também outras formas estruturais em que o MDI são comercializados na forma líquida, como: carbodiimida, formas poliméricas e pré-polímeros. Atualmente o MDI é mais utilizado na fabricação de espumas rígidas e semi-rígidas (isolamento térmico) e elastômeros.

Os isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos e não apresentam mudança de coloração quando expostos à luz, sendo bastante utilizados na fabricação de tintas e vernizes. A Equação 5 mostras as formas estruturais dos diisocianatos alifáticos mais utilizado na indústria de poliuretano.

(5)

Assim como os diisocianatos aromáticos, os alifáticos também podem ser encontrados comercialmente na forma polimérica ou de pré-polímero.

1.2.2 Polióis³

O outro componente utilizado na formulação do poliuretano é o polioliol. Este componente, por ser quimicamente mais estável que os diisocianatos onde são misturados os aditivos que irão promover mudanças; estruturais, catalise, cor, expansão, propriedades anti-chama, e propriedades mecânicas.

O polioliol base, é uma molécula de massa molecular acima de 500 Daltons tendo que apresenta grupos hidroxilas terminais, difuncional. Comercialmente, os poliois são derivados de duas estruturas moleculares básicas; os poliéteres e os poliésteres hidroxilados. A Equação 6 mostra dois tipos de polióis poliéteres.

Os polióis mostrados na Equação 6 são polióis poliéteres obtidos a partir do óxido de etileno que é um subproduto do petróleo. Esses polióis podem ser obtidos com diferentes massas moleculares e diferentes funcionalidades, dependendo da funcionalidade do glicol e do grau de epoxidação, realizado na síntese.

Os polióis poliéster são obtidos a partir da reação de um diácido orgânico com um glicol, como mostra a Equação 7.

A propriedade que o poliol poliéster irá conferir ao poliuretano está relacionada à estrutura molecular dos diácidos orgânicos (R_1) e da funcionalidade do glicol utilizado na síntese. Os diácidos orgânicos mais utilizados comercialmente são: ácido adipico, $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_4$; ácido azeláico, $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_7$ e ácido sebácico $\text{R}_1 = (\text{CH}_2)_8$. Os glicóis utilizados, assim como na síntese dos poliéteres, são moléculas pequenas di, tri ou tetra-funcionais, como: etileno glicol, glicerol, pentaeritritol, etc.

Tendo como base o poliol poliéter ou poliéster, a estes são adicionados os aditivos, formulando o componente de acordo com o tipo de aplicação e das propriedades físico-

químicas que se deseja dar ao poliuretano quando este for misturado ao componente contendo isocianato livre. Os aditivos geralmente utilizados nas formulações são: prolongadores de cadeia que podem ser um diol ou uma diamina de baixa massa molar, agentes catalisadores, materiais de carga, corantes, agentes anti-chama, agentes de expansão, plastificantes e surfactantes.

1.2.3 Reações paralelas que podem ocorrer durante a polimerização de um PU^{3,4}

Além da reação principal entre um isocianato e um grupo hidroxila, formando o grupo uretano, durante a polimerização do poliuretano podem ocorrer também reações paralelas, que podem ser desejadas ou indesejadas pelo formulador. Um primeiro exemplo ocorre quando a relação entre as quantidades de NCO/OH presentes nos componentes não for estequiométrica. Esta variação na relação estequiométrica pode levar a dois tipos de mudança estrutural. No caso do excesso de isocianato, aumenta a probabilidade de este reagir com o hidrogênio presente no grupo uretano. Esta reação pode ocorrer durante a polimerização formando uma ligação conhecida como alofanatos (Equação 8).

A formação de alofanatos gera segmentos moleculares que dão origem a crescimentos em três ou mais direções, aumentando o grau de entrecruzamento entre as cadeias. Estas mudanças estruturais provocam alterações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas do poliuretano.

A relação entre o isocianato e polióis que contêm grupos terminais de hidrogênio ativos deve ser mantida tão próxima quanto possível do valor estequiométrico para atingir a massa molar necessária de forma a se obter propriedades físico-mecânicas ideais. Esta relação estequiométrica pode determinar a quantidade de segmento rígido ou flexível, que caracteriza o tipo de material.

A liberação de CO₂, durante a reação de polimerização dos poliuretanos, também pode ocorrer quando estiver presente na massa reacional moléculas contendo ácidos carboxílicos livres, como mostra a Equação 11.

1.2.4 Poliuretanos na área médica

Em 1959, foi publicado o primeiro relato do uso do poliuretano em aplicações biomédicas, esse foi explorado especificamente como válvulas cardíacas⁵. Na década de 60, uma classe de poliuretanos segmentados foi desenvolvida, mostrando uma boa biocompatibilidade e excelente flexibilidade em soluções biológicas a 37 °C⁶.

Alguns poliuretanos conhecidos também como biopolímeros, apresentam diferentes graus de biocompatibilidade, que vão desde materiais implantáveis que interagem com o organismo⁷, até materiais que sejam inertes quando em contato com o sangue.

Há uma grande importância em relação à utilização de poliuretanos em dispositivos médicos. Dependendo de sua dureza/rigidez, podem ser implementados com diferentes finalidades.

Como já citado, os poliuretanos para serem utilizados na área cardiovascular precisam conter propriedades compatíveis com o sangue. Esse tipo de propriedade faz com que eventualmente também sejam utilizados em bolsas de sangue e cateteres vasculares, mas é como dispositivo de assistência ventricular (DAV), coração artificial total (CAT), pequenos enxertos vasculares e reconstrução artificial, que estes têm demonstrado sua versatilidade e sua aplicação usada clinicamente com sucesso⁸.

Dos poliuretanos desenvolvidos para a área médica, o "Biomer™", que é o nome comercial de um poliuretano, surgiu na década de 80, como uma das grandes promessas em termos de poliuretano biocompatível. Suas características mecânicas, como um elastômero de "grau médico" faz com que seja bastante utilizado em diferentes aplicações na medicina⁹.

O Biomer™ ganhou grande aceitação, devido à sua elevada elasticidade, resistência à tração e alta resistência à fadiga por flexão, além de aceitabilidade fisiológica, alta

“tolerância” no sangue, estabilidade hidrolítica e "excelente estabilidade durante períodos longos de implante". A formulação Biomer™ contém 1,2-etileno diamina como extensor de cadeia gerando ligações de uretano e de ureia. Essas propriedades do Biomer™ fazem com que este material seja um dos mais utilizados na área cardiovascular. Também existem outros poliuretanos utilizados na área médica, como o Pellethane™ e o Vialon™, pertencentes às famílias de poliuretanos termoplásticos de grau biomédico e baseados no diisocianato aromático (MDI)⁸.

1.3 Poliuretano derivado de óleo vegetal

O poliuretano derivado de óleo vegetal é considerado um material atóxico, por não liberar substâncias prejudiciais aos organismos vivos. Este poliuretano faz parte de uma classe de polímeros à base de moléculas de óleo mamona, desenvolvido em 1984 por pesquisadores do grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros de São Carlos (GQATP) – Universidade de São Paulo¹⁰. Em 1999 o poliuretano de óleo vegetal foi aprovado pelo Ministério da Saúde do Brasil como biomaterial e 2003 passou pelos testes de aprovação da Food and Drug Administration (FDA), agência do governo norte-americano responsável pela liberação de novos alimentos e medicamentos. Os materiais biomédicos aprovados nos testes realizados pelo FDA possibilitaram a abertura para o mercado mundial na área da saúde e garantiram a visibilidade científica e comercial¹¹.

1.3.1 Polioli derivado de óleo vegetal¹²⁻¹⁴.

Os poliuretanos derivados de óleo vegetal são desenvolvidos na forma de bicomponentes, pré-polímero e polioli, onde o polioli possui segmento poliéster sintetizado a partir de moléculas de ácidos graxos hidroxilados. Os ácidos graxos utilizados na síntese são derivados de óleos vegetais, principalmente o óleo de mamona.

Os óleos vegetais são líquidos viscosos, insolúveis em água, extraídos das sementes das plantas, compostos por triglicerídeos de ácidos graxos. Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais possuem estrutura carbônica que variam de 12 a 18 carbonos, podendo conter também uma, duas ou três insaturações por moléculas. Dependendo do tipo de semente, o óleo vegetal pode apresentar composição diferente variando a proporção dos diferentes ácidos graxos. O óleo de mamona é uma das exceções da natureza por apresentar em sua composição 89% de um único triglicerídeo. Essa porcentagem para a indústria é considerada como um

produto de considerável pureza. A Tabela 1 mostra a porcentagem dos ácidos graxos presentes na composição dos triglicerídeos do óleo de mamona.

Tabela 1 – Composição dos ácidos graxos presentes nos triglicérides do óleo de mamona.

Ácido graxos	Porcentagem
Ácido Ricinoleico	89,5%
Ácido Linoleico	4,2%
Ácido Linoleico	3,0%
Ácido Estearico	1,0%
Ácido Palmítico.	1,0%
Ácido Dihidroxiesteárico	0,7%
Ácido Licosanoico	0,3%
Ácido Linolênico	0,3%

O ácido graxo de maior porcentagem presente no óleo de mamona é o ácido ricinoleico. Como mostra a Equação 12, o ácido ricinoleico possui em sua estrutura molecular uma instauração no 9º carbono e uma hidroxila no 12º carbono. Por possuir grupos hidroxilas em sua estrutura, o óleo de mamona não é comestível, sendo considerado um óleo tipicamente industrial.

Triglicerideo do ácido ricinoleico

Ácido ricinoleico

(12)

O triglicerídeo do ácido ricinoleico por possuir hidroxilas em sua estrutura, já pode ser considerado como uma poliol natural trifuncional para a síntese de poliuretanos. As rotas de síntese de poliol utilizando os óleos vegetais como matéria prima, podem ser por processos de transesterificação direta dos triglicerídeos ou por esterificação dos ácidos graxos com glicóis (Equação 13).

Como mostra a Equação 13, a vantagem em utilizar o triglicerídeo do ácido ricinoleico no processo de transesterificação ou o ácido ricinoleico na esterificação é a presença do grupo hidroxila em sua estrutura molecular, permitindo o uso de glicóis difuncionais para gerar polióis difuncionais. Assim como na síntese de poliésteres, a funcionalidade do glicol utilizado durante a síntese dos poliésteres derivados dos ácidos graxos é que vai determinar as propriedades da estrutura molecular do poliuretano formulado, como maior ou menor rigidez do polímero.

A grande vantagem que os polióis poliésteres derivados de ácidos graxos apresentam em relação aos outros polióis é: baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento e os produtos obtidos são geralmente, biodegradáveis, e por consequência, menos poluentes. Essas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para a indústria química e bioquímica.

O polioli derivado de óleo vegetal utilizado neste trabalho é trifuncional. Isso faz com que a polimerização do poliuretano ocorra em três direções, tornando o polímero mais reticulado (Equação 14).

1.3.2 Pré-polímero derivado do óleo vegetal¹⁴

A síntese do pré-polímero é um processo muito utilizado na formulação dos poliuretanos, principalmente quando são utilizados diisocianatos aromáticos. O objetivo desse processo é diminuir a reatividade dos diisocianatos com os grupos hidroxilas para diminuir a liberação de calor da massa reacional e aumentar o tempo de polimerização.

O pré-polímero derivado de polioli vegetal utilizado nesse trabalho foi sintetizado a partir da reação do MDI, em excesso molar, com um polioli, nas proporções previamente determinadas, gerando uma mistura homogênea com o teor de isocianato livre desejado. A Equação 15 mostra as reações envolvidas na preparação do pré-polímero.

onde, R_1 é a estrutura molecular do diisocianato, no caso do MDI é o difenilmetano e R_2 é estrutura graxa do polioli.

1.3.3 Formação estrutural do PU vegetal e sua biocompatibilidade

Os poliuretanos derivados de óleo vegetal são polímeros em rede (retículo polimérico) como mostra a Figura 1, obtidos de diferentes maneiras, mas em geral, envolve a utilização de monômeros com elevada funcionalidade e reações por condensação. Estes monômeros permitem o crescimento de cadeias em várias direções que eventualmente originam braços interconectados (reticulado tridimensional). A ligação primária entre cadeias é denominada ligação cruzada. A massa molar do polímero tende ao infinito na medida em que há interconexão total das entidades poliméricas^{14,15}.

Figura 1 - Estrutura de um polímero reticulado tridimensional.

Energias elevadas (ligações primárias fortes) mantêm as cadeias presas e definem uma condição típica de termorrígidos ou termofixos. A atuação de solvente ou temperatura leva ao aumento da mobilidade das cadeias, mas o deslocamento é reduzido. Há dois processos para a formação de reticulados desse polímero; (1) a polimerização ou cura, onde há a formação de ligações cruzadas entre cadeias lineares ou com braços; e (2) uso de altas energias, como radiação, temperatura e pressão¹⁵.

O poliuretano utilizado neste trabalho é um biomaterial que vem sendo amplamente estudado para aplicação na área médica, evidenciando propriedades mecânicas adequadas. O desenvolvimento desse biopolímero segue quatro tendências¹⁶:

- a) Bioinerte - material que permanece no organismo sem induzir resposta tecidual significativa.
- b) Biotolerável - Material que não provoca interações químicas no organismo.

- c) Bioativo - Material que induz crescimento tecidual, tanto por osteoindução ou osteocondução, neste caso para implantes ósseos.
- d) Biodegradável - Material que se decompõe sem alterações prejudiciais.

A biocompatibilidade da poliuretana derivada do óleo de mamona foi observada por alguns trabalhos científicos tais como, Ohara e colaboradores¹⁷ que se estudou a biocompatibilidade do poliuretano derivado de óleo de mamona para implante em coelhos, Ignácio e colaboradores¹⁸ a utilização da poliuretana da mamona nas formas compactas e porosas para preenchimento ósseo, Kuhnen¹⁹ o comportamento citológico in vitro do poliuretano de mamona; Dontos²⁰ a biocompatibilidade do “fio lifting biológico” para implante facial, entre outros. Os resultados das pesquisas propiciaram o desenvolvimento de produtos que hoje estão disponíveis comercialmente. As poliuretanas do óleo de mamona podem ser obtidas com diferentes características, desde as mais flexíveis, como elastômeros, até as mais reticuladas, como a dos cimentos ósseos.

1.4 Biomateriais na área cardiovascular

Polímeros usados como biomateriais são comumente chamados de biopolímeros. Os polímeros são macromoléculas e a união de unidades fundamentais (os “meros”) repetidamente, que dão origem a longas cadeias formadas principalmente de átomos de carbono. Devido a essas características físico-químicas dos polímeros e sua versatilidade estrutural, pode-se adequá-los em termos de propriedades a cada aplicação específica¹⁵.

A doença cardíaca é uma das principais causas de morte no mundo desenvolvido e ocorre quando o coração perde o controle de seu ritmo vital de bombardeamento ou suas válvulas perdem a capacidade de vedação.

Muitas das doenças graves surgem a partir da tensão imposta sobre o coração por obstruções ao fluxo de sangue ou nas passagens principais do sistema circulatório ou como resultado de uma doença valvular. O coração funciona como uma bomba de sangue, com quatro válvulas que abrem em resposta a um fluxo unidirecional do sangue. As obstruções restringem o fluxo de sangue, mesmo na posição aberta. As válvulas obstruídas são substituídas por um conjunto de dispositivos de disco que abre e fecha com a batida do coração de maneira a permitir o fluxo de sangue necessário. Os grandes problemas dessas válvulas surgiram com a tendência que elas têm em iniciar a formação de coágulos de sangue

e, assim, verificou-se a necessidade de incorporar à receptora de válvula, drogas anticoagulantes²¹.

O desafio do campo de biomateriais artificiais usados para reparo ou restauração do corpo representa um ajuste de suas características e propriedades. O sucesso ou fracasso relativo de um biomaterial reflete o julgamento científico e de engenharia usado na avaliação deste ajuste. A interação de muitos fatores físicos, biológicos, clínicos e tecnológicos deve ser considerada.

Para que um biomaterial seja considerado biocompatível são necessários alguns testes para a comprovação biológica. Um estudo de citotoxicidade se pode verificar a adesão celular entre célula-polímero, na qual a célula adere ou ancora na superfície do material, através de uma ligação, identificando as propriedades físico-químicas do biomaterial, e havendo uma proliferação celular (crescimento celular) na superfície do polímero. (biopolímero biorreabsorvíveis)

A biocompatibilidade de polímeros envolve normalmente alguns fenômenos como, por exemplo, (1) processos de concentração de biomacromoléculas junto à superfície dos materiais (adsorção) e (2) resposta do material em contato com funções do corpo (sangue, neste caso)¹⁵.

A partir do momento em que estes polímeros foram testados como biomateriais e mostraram resultados satisfatórios, tornaram-se rapidamente uma opção interessante para este tipo de aplicação. Mas recentemente, situações clínicas e aplicações forçaram a necessidade de uma série de novos testes para os biopolímero, que possam auxiliar nas alterações químicas e estruturais nos materiais.

Para a confecção de um biopolímero é essencial que se tenha a preocupação da importância da esterilização do dispositivo, em que são utilizadas condições assépticas como, uso de pressões e temperaturas elevadas e também o uso de ondas eletromagnéticas de elevada energia (raios X, raios gamas e etc), para manter suas funcionalidades de um material biocompatível e suas características conforme projetado. O biopolímero deve ser no mínimo biodurável, potencialmente bioestável e resistente a processos de esterilização pretendidos. O dispositivo deve ser hemocompatível, tromboresistente, impermeável ao sangue e resistente à infecções⁸.

1.5 Dispositivo de assistência ventricular (DAV)

O conceito do DAV é interessante do ponto de vista da engenharia e é um dispositivo que auxilia o coração natural, assumindo a função de bombeamento do ventrículo. Um ventrículo deve produzir consideravelmente mais pressão que o outro, como por exemplo, o ventrículo esquerdo deve produzir consideravelmente mais pressão para o mesmo fluxo, que o ventrículo direito e, por conseguinte, faz a maioria do trabalho cardíaco²², cerca de 80%.

Figura 2 - Protótipo de um dispositivo de assistência ventricular extracorpóreo. (Imagem cedida pelo InCor).

Vários dispositivos foram desenvolvidos para atuar como suporte mecânico do ventrículo quando este entra em falência, como é mostrado na Figura 2. Os DAVs funcionam como auxiliares ou substitutos do trabalho ventricular de bombeamento do sangue. Os dispositivos de assistência ventricular podem ser divididos segundo o tipo de fluxo gerado, em dispositivos de assistência pulsátil (ventrículo artificial, balão intra-aórtico) e não pulsátil, como bomba centrífuga, bomba axial implantável²³.

Figura 3 - DAV implantado no coração natural. (MD Consult: Ventricular assist device: Patient education)

A Figura 3 apresenta sucintamente o funcionamento de um aparelho que auxilia o coração a bombear o sangue, da principal câmara bombeadora de sangue do coração, pelo ventrículo esquerdo até o resto do corpo. O dispositivo pode ser implantado no corpo ou ligado a uma bomba fora do corpo.

Desde os pioneiros trabalhos de De Bakey, em 1966, com a colocação do primeiro dispositivo de assistência ventricular, a medicina cardiovascular vem procurando desenvolver uma tecnologia capaz de manter esses pacientes²⁴.

Os dispositivos de assistência ventricular, recentemente, tornaram-se parte fundamental do arsenal terapêutico no tratamento do choque cardiogênico e na manutenção

do suporte circulatório de pacientes com insuficiência cardíaca terminal^{25,26}. O emprego desses dispositivos tem sido indicado como ponte para o transplante cardíaco, como suporte para a recuperação do coração no infarto agudo do miocárdio e no pós-operatório de cirurgia cardíaca^{27,28}. Outra indicação mais restrita a centros muito desenvolvidos nessa área é a terapia destinada para tratamento da insuficiência cardíaca congestiva (ICC) terminal²⁴.

O dispositivo de assistência ventricular (DAV)-InCor teve seu desenvolvimento no início da década de 90²⁹. A sua primeira aplicação clínica ocorreu em 1993, em um paciente que apresentou choque cardiogênico refratário à terapia medicamentosa e submetido a transplante cardíaco após o quarto dia de assistência, recebendo alta hospitalar^{30,31}.

Este trabalho é muito importante, pois, o estudo da caracterização desse novo material para a confecção do dispositivo de assistência ventricular aprimorando o avanço das pesquisas na área cardiovascular melhorando as condições instrumentais de auxílio as cirurgias de transplantes do coração natural aumentando sua possibilidade de sucesso.

2. Técnicas utilizadas

2.1 Análise Térmica

A definição aceita de Análise Térmica, dada por Mackenzie e a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura”³²⁻³⁴.

Todos os instrumentos de análise térmica têm como características comuns, o forno. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado na sua construção, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos. A Figura 4 ilustra um esquema representativo de um analisador térmico atual³⁵.

Figura 4 - Esquematização moderna de um analisador térmico³⁵.

De um modo geral, as técnicas termoanalíticas fornecem informações precisas sobre as alterações das propriedades macroscópicas com a temperatura, podendo também sugerir informações microscópicas sobre a estrutura molecular da amostra. Por muitos anos, as técnicas de análise térmica foram vistas como uma parte das caracterizações dos materiais no estabelecimento da relação estrutura-propriedade, em ciência dos materiais³⁶.

Dentre as técnicas termoanalíticas difundidas e utilizadas estão: Termogravimetria (TGA), Análise Dinâmico-mecânica (DMA), Termogravimetria simultânea com a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Além disso, técnicas acopladas tem recebido

grande atenção, como termogravimetria acoplada à espectroscopia de massas e espectroscopia na região do infravermelho.

Atualmente, a análise térmica vem sendo uma ferramenta essencial para o desenvolvimento e pesquisa de novos materiais, podendo ser utilizada tanto para estudos de caracterização físico-química e mecânica, como para controle de qualidade em uma produção industrial³⁷.

2.1.1 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros através da avaliação de suas propriedades viscoelásticas, em função da temperatura. Esta técnica permite avaliar os processos de relaxação, tanto a nível macroscópico quanto microscópico (estrutura molecular), apresentando uma sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às outras técnicas convencionais de análise térmica, como o DSC.

Essa técnica é baseada na resposta deformação, na região elástica, de um corpo de prova, quando este é submetido a uma tensão mecânica senoidal, com amplitude e frequência controladas, de maneira a fornecer informações a respeito do seu módulo de elasticidade, em função da temperatura.

A resposta deformação de um material viscoelástico, quando submetido a uma tensão senoidal será também senoidal, porém atrasada em relação a esta tensão, como mostra as Equações 16 e 17.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \longrightarrow \text{Tensão aplicada} \quad (16)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \longrightarrow \text{Deformação} \quad (17)$$

onde: ω é a frequência angular e δ o ângulo de fase

A Equação 17 pode ser desmembrada como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta \quad (18)$$

onde:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \delta \quad \text{em fase}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \delta \quad \text{fora de fase}$$

A duas componentes que podem ser isoladas na deformação resposta estão relacionadas à parte elástica e à parte viscosa que caracterizam os materiais viscoelásticos. Considerando o módulo de elasticidade ($E = \sigma/\varepsilon$) e substituindo nas duas componentes da Equação (18), pode-se definir o módulo de elasticidade de armazenamento (E' – componente elástica) e o módulo de elasticidade de perda (E'' – componente viscosa), como mostram as Equações (19) e (20):

$$E' = \sigma_0/\varepsilon_0 \cos \delta \quad E' = E^* \cdot \cos \delta \quad (19)$$

$$E'' = \sigma_0/\varepsilon_0 \sin \delta \quad E'' = E^* \cdot \sin \delta \quad (20)$$

O módulo de elasticidade dinâmico (E^*) pode ser definido como sendo a somatória vetorial das duas componentes, E' e E'' , resultando matematicamente em uma expressão complexa como mostra a Equação (21).

$$E^* = E' + iE'' \quad (21)$$

Vetorialmente, o módulo de elasticidade pode ser representado como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Representação vetorial do módulo de elasticidade dinâmico.

Como consequência da representação vetorial, o módulo de elasticidade dinâmico E^* também pode ser escrito como:

$$E^{*2} = E'^2 + E''^2 \quad (22)$$

A relação entre o módulo de elasticidade de perda e o módulo de elasticidade de armazenamento conhecido como tangente de delta ($\tan \delta$) ou tangente de perda é um coeficiente que está relacionado ao amortecimento mecânico ou atrito interno de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica, sendo representado pela Equação 23.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (23)$$

Outra propriedade que pode ser determinada pelo $\tan \delta$ é a temperatura de transição vítrea do material, que é uma das utilizações mais comuns da técnica DMA, por apresentar a grande vantagem de ser um método mais sensível para esta medida. Esta propriedade é estabelecida como sendo o valor da temperatura no máximo do pico da curva de $\tan \delta$ em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela na qual os segmentos amorfos da cadeia polimérica adquirem movimento de maneira que o material passa do estado vítreo (rígido) para o estado borrachoso (flexível) em função da temperatura³⁵.

A partir das variáveis viscoelásticas determinadas pelas curvas DMA, pode-se correlacionar propriedades como: temperatura de transição vítrea, transições secundárias, cristalinidade, massa molecular e ligações cruzadas, separação de fases (blendas poliméricas, copolímeros), compósitos, envelhecimento (físico e químico), processos de cura, orientação e efeitos de aditivos.

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos, que tem algumas das características de líquidos viscosos e sólidos elásticos. Materiais elásticos tem a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia; por outro lado, um fluido viscoso em estado sob tensão não hidrostático tem a capacidade de dissipar energia. Quando os materiais poliméricos sofrem deformação, uma parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada na forma de calor. A energia dissipada em forma de calor se manifesta como amortecimento mecânico ou atrito interno³⁸.

Energias elevadas (ligações primárias fortes) mantêm as cadeias presas e definem uma condição típica de materiais termorrígidos ou termofixos. A atuação de solvente ou temperatura leva o aumento de mobilidade das cadeias.

A técnica DMA pode simular uma compatibilidade estrutural, referindo-se às propriedades mecânicas do material de um implante ou dispositivo extracorpóreo, tal como o módulo de elasticidade (ou E' , do módulo de Young) e força, desenho do implante (rigidez, o que é um produto do módulo de elasticidade, E' e segundo momento da área), e transmissão de carga ideal³⁹.

2.1.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) fornece informações quantitativas sobre a estabilidade térmica do material, proporcionando uma avaliação de seu processo de degradação térmica⁴⁰.

A degradação térmica pode ser vista como o conjunto de processos, estimulados por agentes externos, que levam a uma modificação na estrutura dos polímeros, a que traz alterações também nas suas propriedades. Caso a degradação térmica se inicie na temperatura de trabalho a que este material vai ser submetido durante seu uso, tais processos podem causar um comprometimento no desempenho do biomaterial, como alteração dimensional dos dispositivos, redução de propriedades mecânicas e produção de produtos de massa molar tóxicos e móveis, etc¹⁵.

Para se avaliar as perdas de massa de um dado material em função da temperatura os experimentos são executados em uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperatura específicas, etc). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final³⁵.

Através de curvas termogravimétricas se observam eventos durante o processo de degradação térmica. Na Figura 6 são dados exemplos de curvas TG, que mostram a perda de massa em função da temperatura e a curva DTG, que é dada pela derivada primeira da curva TG.

Figura 6 - Curvas TG e DTG.

No exemplo (a) da Figura 6, a curva TG mostra a decomposição térmica em uma única etapa, já na curva (b) tem-se a decomposição térmica em várias etapas. As Curvas DTG observadas nas Figuras 6c e 6d permitem avaliar com maior precisão a faixa de temperatura em que se inicia e termina cada etapa de perda de massa. Para interpretar essas curvas é essencial que seja observado⁴¹:

- i. se a amostra sofreu qualquer decomposição com a perda de produtos voláteis ao longo do intervalo de temperatura mostrado. Nenhuma informação é obtida, no entanto, sobre as transições de fase sólida, fusão, polimerização ou outras reações envolvendo produtos voláteis;
- ii. quantas etapas estão envolvidas no processo de decomposição da amostra. Em caso de uma única etapa visualizada na curva, ela também pode ser usada para definir os limites de estabilidade do reagente, para determinar a estequiometria da reação, e para investigar a cinética da reação;

- iii. curvas TG e/ou DTG podem mostrar várias fases de decomposição térmica de intermediários relativamente estáveis. Os limites de temperatura de estabilidade dos intermediários podem ser determinados a partir da curva, em conjunto com a estequiometria da reação;
- iv. a mudança de razão de aquecimentos pode afetar as etapas de perdas de massas;
- v. quando as curvas mostram um ganho de massa podem ser resultado de reação da amostra com a atmosfera. Um exemplo típico é a oxidação de uma amostra de metal.

2.1.3 Termogravimetria simultâneo com a calorimetria exploratória diferencial acoplada à espectroscopia na região do infravermelho

Alguns equipamentos permitem a realização simultânea das curvas termogravimétricas e calorimétricas, a partir das quais são obtidas informações relativas às perdas de massa e variações de fluxo de calor, enquanto a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento. Os gases envolvidos durante o aquecimento podem ser levados a um espectrômetro, através de uma linha de transferência, e caracterizados por FTIR.

A TGA já foi apresentada no item 2.1.2. Já a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida à substância e um material de referência, termicamente inerte, enquanto a substância e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura⁴². DSC é uma técnica derivada da DTA (Análise Térmica Diferencial), por isso, são consideradas técnicas semelhantes e complementares, pois permitem avaliar as variações de entalpia que ocorrem em uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento⁴³.

Na DSC, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, localizadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma única fonte de calor⁴³. São observados fenômenos físico-químicos como, fusão, transição vítrea, adsorção e capacidade calorífica, decomposição, degradação oxidativa, oxidação em atmosfera gasosa, polimerização, pré-cura, entre outros.

Neste trabalho foi utilizado o equipamento TG/DSC 1, Stare System da Mettler-Toledo que é capaz de realizar a análise TG e DSC simultaneamente.

Outras técnicas, tal como a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) podem ser usadas para a identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Basicamente o que se mede nesta análise, é a fração da energia transmitida ou

absorvida em relação à incidente em determinado comprimento de onda ou número de onda⁴⁴. A espectroscopia FTIR está associada com as características vibracionais moleculares de grupos funcionais específicos. Portanto, pode gerar informações qualitativas sobre o consumo ou formação de grupos funcionais específicos⁴⁵.

O equipamento TGA/DSC simultâneo utilizado também possui a característica de estar acoplado com FTIR. Os resultados dessas técnicas auxiliaram na interpretação do estudo de decomposição térmica do material e ao mesmo tempo a verificação de eventos, como por exemplo, fusão e cristalização, e com o FTIR foi possível identificar os produtos gasosos liberados durante a decomposição térmica do biopolímero⁴⁶.

2.2 Ensaios Mecânicos⁴⁷⁻⁴⁹

2.2.1 Comportamento tensão-deformação

A grande maioria dos materiais quando submetidos a uma tensão de tração apresenta proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação observada, conforme a relação:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (24)$$

Esta relação de proporcionalidade foi obtida a partir da analogia com a equação da elasticidade de uma mola ($F = K \cdot x$) e é conhecida como lei de Hooke.

A constante de proporcionalidade (E), denominada módulo de elasticidade ou módulo de Young, fornece uma indicação da rigidez do material (resistência do material à deformação elástica).

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado de deformação elástica, mostrada na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama esquemático tensão-deformação correspondente à deformação elástica pra ciclos de carga e descarga.

A inclinação (coeficiente angular) do segmento linear da curva tensão-deformação corresponde ao módulo de elasticidade “E” do material, o qual pode ser considerado como sendo uma medida de rigidez ou de resistência do material à deformação elástica; ou seja, quanto maior esse módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma determinada tensão (maior rigidez).

O módulo de elasticidade e a ductilidade, em termos da porcentagem do alongamento, são determinados para os polímeros da mesma maneira que para os metais. Para polímeros do tipo semicristalinos (comportamento similar do poliuretano derivado de óleo vegetal), o limite de escoamento é tomado como valor máximo na curva, que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear. A tensão nesse ponto de máximo é o limite de escoamento. A resistência, para esses polímeros semicristalinos, é tomada normalmente como limite de resistência à tração.

A deformação elástica nos polímeros tipo semicristalino resulta no alongamento das moléculas das cadeias nas regiões amorfas, na direção da tensão de tração aplicada. Esse processo está representado esquematicamente para duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e o material amorfo interlamelar como o Estágio 1 na Figura 8. A continuação da deformação no segundo estágio ocorre por mudanças tanto na região amorfa quanto na região cristalina lamelar. As cadeias amorfas continuam a alinhar-se e ficam alongadas; além disso, existem dobramento e estiramento das fortes ligações covalentes da cadeia no interior dos cristalitos lamelar.

Figura 8 – Estágios na deformação elástica de um polímero semicristalino durante uma sollicitação de força sob tração.

Uma vez que os polímeros semicristalinos são compostos tanto por regiões cristalinas quanto amorfas, eles podem, em certo sentido, ser considerados materiais compósitos. Portanto, o módulo de elasticidade pode ser tomado como alguma combinação dos módulos das fases cristalinas e amorfa.

A transição da deformação elástica para a plástica ocorre no Estágio 3, da Figura 9. Durante o Estágio 3, as cadeias adjacentes nas lamelas deslizam umas em relação as outras; isso resulta em inclinação das lamelas, tal que as dobras das cadeias indicam mais alinhadas como o eixo de tração. Qualquer deslocamento da cadeia sofre resistência das ligações secundárias ou de van der Waals, relativamente fracas.

No Estágio 4, segmentos de blocos cristalinos separam-se das lamelas, permanecendo presos uns aos outros pelas cadeias das ligações. No estágio final, o Estágio 5, os blocos e as cadeias de ligação ficam orientados na direção do eixo de tração. Dessa forma, uma deformação por tração apreciável dos polímeros semicristalinos produz uma estrutura altamente orientada. Esse processo de orientação é chamado de estiramento.

Figura 9 – Estágios de deformação plástica de um polímero semicristalino durante uma solicitação de força sob tração.

A elasticidade e a plasticidade para esforços de tração são demonstradas na Figura 10 (a) e (b) nas curvas tensão- deformação de um material polimérico quando submetido a esforços mecânicos.

Figura 10 - Curvas de um ensaio de tração (a) e (b) características do comportamento de um material polimérico quando submetido a uma força.

A curva tensão-deformação da Figura 10 (a) mostra o comportamento mecânico de um material polimérico delimitando as regiões elástica e plástica, e a (b) mostra a representação de como se comporta o corpo de prova durante a carga aplicada.

A Figura 10 (b) mostra também o perfil dos corpos de prova em vários estágios de deformação. Ficam evidentes na curva os limites de escoamento superior e inferior, os quais são seguidos por uma região aproximadamente horizontal. No limite de escoamento superior, um pequeno pescoço se forma na seção útil do corpo de prova. Nesse pescoço, as cadeias ficam orientadas (isto é, os eixos da cadeia ficam alinhados paralelamente à direção do alongamento, em uma condição que está representada esquematicamente na Figura 9), o que leva a um aumento localizado da resistência. Consequentemente, há a nesse ponto uma resistência à continuidade da deformação, e o alongamento do corpo de prova prossegue pela propagação do pescoço ao longo do comprimento útil; o fenômeno de orientação (Figura 9) acompanha essa extensão do pescoço. Esse comportamento à tração também pode ser constatado no caso dos ensaios com metais dúcteis, nos quais, uma vez que um pescoço tenha sido formado, toda a deformação subsequente fica confinada nessa região do pescoço.

A região elástica é importante nesse trabalho (Figura 8), pois além de definir o módulo de elasticidade (E), determina também o limite de tensão que o material pode suportar para se manter íntegro sem sofrer deformação permanente, que é o que interessa para aplicação na área cardiovascular.

2.2.2 Tensão de engenharia e deformação de engenharia

A tensão convencional, também conhecida por tensão nominal ou tensão de engenharia, σ_c ou simplesmente σ , é definida pela relação:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (25)$$

onde F (também identificada por P ou Q , conforme alguns autores) é a carga instantânea aplicada em uma direção perpendicular à secção da reta de uma amostra, A_0 (ou S_0 conforme alguns autores) representa a área da secção da reta original antes da aplicação da carga.

A deformação de engenharia é definida de acordo com a expressão:

$$\varepsilon \% = \frac{l_i - l_o}{l_o} \times 100 = \frac{\Delta l}{l_o} \times 100 \quad (26)$$

onde l_o é o comprimento original da amostra antes da aplicação da carga, e l_i é o comprimento instantâneo. A grandeza $(l_i - l_o)$ é simbolizada por Δl , e representa a deformação ou a variação no comprimento a um dado instante. A deformação é expressa em porcentagem.

2.2.3 Ensaio sob tração

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais usados é executado sobre a carga de tração. O ensaio de tração consiste na aplicação gradativa de carga de tração uniaxial nas extremidades de um corpo de prova específico, Figura 11.

Figura 11 - Desenho esquemático de um corpo de prova do tipo gravata submetido à carga de tração. (Adaptada ASTM D638-10).

O resultado de um ensaio de tração é registrado na forma de um gráfico ou diagrama relacionado à carga em função do alongamento. Como as características carga-deformação são dependentes do tamanho da amostra (quanto maior a área da seção reta do corpo de prova, maior a carga para produzir o mesmo alongamento), utiliza-se a normalização da carga e do alongamento de acordo com os seus parâmetros de tensão de engenharia e deformação de engenharia, para minimizar os fatores geométricos.

Sua ampla utilização na indústria de componentes mecânicos deve-se à vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais, como: limite de resistência à tração (σ_u), limite de escoamento (σ_e), módulo de elasticidade (E).

A Tabela 2 representa os módulos de elasticidade e resistência à tração obtida pelo ensaio de tração para alguns materiais poliméricos utilizados na área médica, destacando o poliuretano termoplástico.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas típicas de alguns materiais poliméricos utilizados na área médica⁵⁰.

Material	Módulos (GPa)	Resistência á tração (MPa)
Polietileno (PE)	0,88	35
Poliuretano Termoplástico (PU)	0,02	35
Politetrafluoretileno (PTFE)	0,5	27,5
Poliacetal (PA)	2,1	67
Polimetilmetacrilato (PMMA)	2,55	59
Polietilenotereftalato (PET)	2,85	61
Polieteretercetona (PEEK)	8,3	139
Borracha de Silicone (BS)	0,008	7,6
Polisulfona (PS)	2,65	75

Os resultados obtidos pelo ensaio de tração são importantes no desenvolvimento de novos materiais, pois a partir desses é possível prever o desempenho desse material quando da sua aplicação, como no caso da confecção de dispositivos médicos, podendo assim evitar o aparecimento de falha mecânica durante seu uso.

2.2.4 Ensaio sob compressão

Os ensaios de compressão são geralmente executados em corpos de prova normalizados por várias associações de normas técnicas. Sendo que as amostras possuem forma, dimensões e acabamentos estabelecidos por normas técnicas.

É a aplicação de carga compressiva uniaxial em um corpo de prova. A resposta fornecida deste tipo de ensaio é dada pela deformação linear obtida pela medida da distância entre as placas que comprimem o corpo de prova, em função da carga de compressão aplicada em cada instante (Figura 12).

Figura 11 - Ensaio de compressão para materiais: a) dúctil; b) frágil.

Para os materiais dúcteis é possível determinar com precisão as propriedades da zona elástica. Já na zona plástica a deformação aumenta a área da secção transversal (com redução do comprimento), aumentando a resistência do corpo de prova, isto é, a tensão diminui e o corpo pode sofrer deformação do tipo “barril” Figura 12 (a) e ser achatado até o formato de um disco, sem que ocorra ruptura.

Para os materiais frágeis a fase elástica é muito pequena, comprometendo a determinação precisa das propriedades para esta fase levando o material a fratura como mostra na Figura 12 (b). A fratura é influenciada pelas dimensões do corpo de prova. A propriedade mais importante para os materiais de baixa ductilidade é o limite de resistência, calculado pela relação entre a carga máxima no teste e a área da seção transversal original do corpo.

Durante a compressão de um material dúctil, as faces do corpo de prova que estão em contato com as placas da máquina sofrem uma resistência que se opõem ao escoamento do material do centro para a extremidade devido às forças de atrito que atuam nessas interfaces. À medida que a distância do material entre as placas diminui, este pode escoar na direção radial sem contração, atingindo o máximo de escoamento no ponto de meia altura do corpo de prova. Como consequência, o corpo de prova toma a forma de barril (embarrilhamento), e as regiões do material próximas das superfícies das placas ficam não-deformadas.

Os possíveis modos de deformação no teste de compressão, Figura 13, são flambagem (quando $L/D > 5$), cisalhamento (quando $L/D > 2.5$), barril duplo (quando $L/D > 2$), barril (quando $L/D > 2$ e há fricção nas superfícies de contato), compressão homogênea (quando

$L/D < 2.0$ e não existe fricção nas superfícies de contato) e instabilidade compressiva (pelo amolecimento do material por efeito de carga). A flambagem, o cisalhamento e a instabilidade devem ser evitados.

Em geral, procura-se um modo de deformação próximo ao ideal, ou seja, sem fricção. Porém, na prática, o atrito sempre estará presente. Neste caso a ocorrência do efeito barril deve ser esperada para materiais dúcteis. Os fatores atrito e relação L/D atuam conjuntamente, tanto no modo como nos valores da deformação.

Figura 13 - Tipos de deformação para ensaio de compressão.

Os resultados no ensaio de compressão são similares aos obtidos no ensaio de tração, e também influenciados pelas mesmas variáveis, ou seja: temperatura, velocidade de deformação, anisotropia do material, porcentagem de impurezas e condições ambientais.

Até a tensão de escoamento, o material comporta-se elasticamente, a partir daí inicia-se a deformação plástica. Com o avanço da deformação plástica o material endurece (encruamento), durante a qual se verifica um aumento do diâmetro da seção transversal do corpo de prova. Dos principais cuidados que devem ser observados na realização do ensaio material, ressalta-se dimensionamento do corpo de prova, que deve obedecer a uma relação comprimento/seção transversal adequada para resistir à flexão e flambagem.

Tal como o ensaio de tração, no ensaio de compressão pode-se determinar as propriedades referentes à zona elástica, onde é seguida a lei de Hooke. Geralmente, as

propriedades mais medidas são os limites de proporcionalidade e de escoamento e módulo de elasticidade.

Como no caso do ensaio de tração, o ensaio de compressão possibilita a determinação de algumas características mecânicas dos materiais, tais como:

- i. Limite de escoamento (σ_e): para determinar o limite de escoamento quando o material ensaiado não apresenta um patamar de escoamento nítido, utiliza-se a mesma metodologia empregada no ensaio de tração, em que se adota um deslocamento no eixo da deformação de *0,002 ou 0,2%* de deformação e a construção de uma reta paralela à região elástica do gráfico tensão-deformação.
- ii. Limite de resistência à compressão (σ_u): a máxima tensão em que o material suporta antes de fraturar, a qual é determinada dividindo-se a carga máxima pela área transversal inicial do corpo de prova.

Alguns materiais amorfos, como o vidro e alguns polímeros, podem também apresentar elasticidade linear. As tensões de compressão aplicadas nesses materiais causam inicialmente maior eficiência no preenchimento dos seus volumes livres; à medida que os espaços disponíveis diminuem, aumenta a resistência a uma compressão ainda maior, até que, finalmente, as forças das ligações primárias dentro das cadeias dos polímeros começam a se opor a tensão aplicada.

2.3 Testes biológicos

Materiais que vão entrar em contato com o organismo vivo, como equipamentos médicos e biomateriais implantáveis são frequentemente avaliados em razão de sua reatividade biológica. O cultivo de células *in vitro* constitui uma valiosa ferramenta para se conhecer os mecanismos das possíveis reações adversas que esses materiais podem produzir a nível celular, sendo aceito como um ótimo método sensível para testes de biocompatibilidade^{51,52}.

Figura 14 – Ilustração de adesão celular em uma superfície de material polimérico.

As culturas de células além de simular reações biológicas que ocorrem no organismo, Figura 14, é considerado de baixo custo para o desenvolvimento de novos biomateriais. Segundo Takamori⁵³ os ensaios de citotoxicidade também podem ser utilizados na fase de desenvolvimento do produto, quando se deseja estabelecer a melhor proporção entre os componentes de um biomaterial ou quando se modifica um material já existente.

Os testes *in vitro* dinâmicos fornecem informações valiosas a respeito da morfologia e proliferação celular, comportamento das células durante o período de culturas simulando o microambiente celular e molecular encontrado em uma situação específica da regeneração quando se faz o uso de biomateriais⁵⁴.

O Biomaterial utilizado na confecção do DAV para ser aprovado para cirurgia cardíaca requer pré-avaliação das possíveis interações do sangue com sua superfície, que possa levar a formação de coágulos. A coagulação do sangue consiste em uma série de reações bioquímicas sequenciais envolvendo a interação de proteínas, comumente referidas como fatores da coagulação, além de células (em particular, as plaquetas) e íons. O processo, em última análise, leva à formação de um coágulo, cujo principal componente é a fibrina⁵⁵, conforme é ilustrada na Figura 15.

Figura 15 - Ilustração da interação do material com o sangue e como é ativado o sistema de coagulação sanguínea.

Esses processos de coagulação não são desejados durante a utilização do DAV, pois pode ocasionar obstrução das veias podendo levar o paciente a complicações e até mesmo a óbito.

Os testes mais comumente usados para verificar os processos de coagulação do sangue envolvem os parâmetros: tempo de coagulação e sangramento, contagem de plaquetas, tempo e atividade de protrombina e tempo parcial de tromboplastina. Os conjuntos destes testes citados constitui um bom rastreamento das deficiências qualitativas da hemostasia e da coagulação. Valores anormais de qualquer dos testes, indicam a necessidade de estudos mais detalhados da coagulação e avaliação por especialista⁵⁶.

3. Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Caracterizar mecânica, térmica e biologicamente um poliuretano derivado de óleo vegetal para aplicação em dispositivo de assistência ventricular (DAV).

3.1.1 Objetivos específicos

- ✓ Caracterização térmica com a determinação da temperatura de transição vítrea, efeito do tratamento térmico no grau de cura e decomposição térmica através do uso de técnicas termoanalíticas.
- ✓ Caracterização mecânicas sob tração e compressão.
- ✓ Caracterização biológica com o efeito do poliuretano derivado de óleo vegetal na coagulação sanguínea e crescimento celular.

4. Experimental

4.1 Materiais

Para os estudos termooanalíticos (DMA, TGA e TGA-FTIR) e mecânicos (Tração e Compressão) foram utilizados um pré-polímero e poliol derivado de óleo vegetal, já formulados em uma estequiometria de 1:1 em massa, fornecido pela empresa Cequil de Araraquara. Para confecção dos corpos de prova foram utilizados moldes e dessecador para a retirada de bolhas em um sistema de vácuo (pressão negativa) e estufa para as amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos.

Para o teste biológico de citotoxicidade, foram confeccionadas membranas de PU derivado de óleo vegetal, envazadas em um molde e levado à pressão negativa para a retirada de bolhas, obtendo-se uma placa de 1 mm de espessura. Essas placas foram utilizadas para cultivo de células fibroblásticas.

Para os testes do método Lee White foram confeccionados tubos de PU vegetal utilizando moldes e pressão positiva para evitar o aparecimento de bolhas. Este método tem como objetivo a verificação da coagulação sanguínea entre a superfície do PU e o sangue. Nesse teste é adicionado aos tubos de PU sangue de uma punção venosa dos doadores 1 e 2, utilizando tubos de vidro como referência trombogênica, banho-maria para controlar a temperatura (37 °C) e um cronômetro para marcar o tempo da ativação sanguínea.

4.1.1 Preparação das amostras

Para a Análise dinâmico-mecânica foram feitos 6 tipos de amostras em diferentes condições de grau de cura. A primeira amostra, após ter sido retirada do molde, para completar a cura, ficou em repouso na temperatura ambiente durante um período de três dias. As demais amostras, de 2 a 5, após terem sido retiradas do molde, passaram por um tratamento térmico para completar a cura, onde estes ficaram em uma estufa a 70, 80, 90 e 100 °C por 24 horas. A sexta amostra passou por um tratamento com esterilização em autoclave em uma temperatura de 125 °C por 30 minutos para a verificação do grau de cura simultâneo com a esterilização.

Na Termogravimetria, inicialmente foram analisados os componentes pré-polímero e poliol em separado. Foram analisadas também as amostras de PU já polimerizadas, submetidas em três condições distintas de grau de cura; (amostra 1 – TT: T_amb/6hs) tempo de cura em 6 horas (cura incompleta) em temperatura ambiente e sem tratamento térmico, (amostra 2 – TT: 90 °C/24hs) após ter sido submetida a tratamento térmico por 24 horas a 90 °C e (amostra 3 – TT: T_amb/1ano) após 1 ano curando sem utilizar forno em temperatura ambiente.

Nos ensaios mecânicos sob tração e compressão todas as 8 amostras foram curadas com tratamento térmico a uma temperatura de 90 °C por 24 horas e depois usinadas para cada tipo dos ensaios mecânicos.

Para o teste de citotoxicidade, as membras de PU foram recortadas em discos de 5 mm de diâmetro por 1 mm de espessura. Nas amostras, foram semeadas células fibroblásticas disponíveis no laboratório, cultivadas em Meio Mínimo Essencial – MEM (Gibco) suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino – SFB, 1% de antibiótico Antibiotic Antimycotic (Gibco) como mostra a Figura 16, e incubadas em atmosfera de 5% de CO₂ a 37 °C, com trocas de meios em dias alternados. Após 24 e 72 horas foram retiradas as amostras com as células para serem preparadas para a avaliação. As amostras foram fixadas com Paraformaldeído 4% lavadas e desidratadas por imersão sucessiva em soluções de 70%, 80%, 90% e 100%, por 15 minutos.

Figura 16 - Amostras semeadas com células.

Para o método Lee White foram confeccionados tubos de poliuretano derivado de óleo vegetal (PU Vegetal), Figura 17, através de um molde de teflon do tipo tubo de ensaio e utilizando câmara com pressão positiva para retirada de bolhas e curadas, foram retiradas do molde para ser realizado o teste de tempo de coagulação sanguínea.

Figura 17 – Amostras do tipo tubo de ensaios para o teste de coagulação sanguínea.

4.2 Métodos

4.2.1 Análise Dinâmico-Mecânica

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de DMA, realizados no GQATP/IQSC – USP São Carlos. Neste estudo foi utilizada a norma *ASTM D5418-07*⁵⁷ e o equipamento DMA Q800 da TA Instruments com sistema de garra Dual Cantilever, pelo método oscilatório (1 Hz que é equivalente a 60 batimentos cardíacos, 0,25% de deformação), amplitude 20 μm e razão de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 150 $^{\circ}\text{C}$. Os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões aproximadas de 60,0 x 13,80 x 3,80 mm.

4.2.2 Termogravimetria

A Termogravimetria (TGA) foi efetuada no GQATP/IQSC – USP São Carlos, com amostras de poliuretano derivado de óleo vegetal. As curvas termogravimétricas foram obtidas na termobalança modelo Q50 da TA Instruments, utilizando-se cerca de 6 mg de amostra em porta amostra de platina. A razão de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera N_2 com fluxo de 100 mL min^{-1} .

4.2.3 TGA-DSC com FTIR acoplado

Análise realizada no Latig/IQ – Unesp Araraquara. As curvas TG-DSC simultâneas foram obtidas no equipamento TG/DSC 1, Stare System da Mettler-Toledo. As análises das amostras foram realizadas no intervalo de 30 – 1000 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹, cadinhos de α -alumina e massa da amostra PU (sólido) da ordem de 10 mg, pré-polímero e poliol (líquido) da ordem de 40 mg. A identificação dos produtos gasosos liberados na decomposição térmica foi realizada no equipamento TG-DSC da METTLER TOLEDO acoplado a um espectrofotômetro Nicolet (FTIR) com célula de gás e detector DTGS KBr. O forno TGA/DSC e a célula do FTIR ambas aquecidas (250 °C), foram acoplados através de uma linha de transferência aquecida (200 °C) de aço inoxidável de 1,2 m de comprimento e 2 mm de diâmetro, ambos purgados com N₂ (50 mL min⁻¹).

4.2.4 Ensaios sob Tração e Compressão

Os ensaios mecânicos de tração e compressão foram realizados no GQATP/IQSC – USP São Carlos, o equipamento utilizado foi a Máquina Universal com sistema eletromecânico vertical da Sintech-6 modelo M300, acoplado ao sistema de coleta de dados Test Works™.

Para o ensaio de tração as amostras foram cortadas com um estampador, com geometria de gravata (vide a Figura 11) do tipo IV conforme a norma *ASTM D638-10*⁵⁸, a velocidade de ensaio utilizada foi de 5,0 mm min⁻¹, com uma célula de carga com capacidade de 1000 Lb.

Para os ensaios de compressão foram confeccionados corpos de provas cilíndricos nas dimensões em que o comprimento é igual ao dobro do diâmetro (30 mm de comprimento por 15 mm de diâmetro), de acordo com a norma estabelecida *ASTM D695-10*⁵⁹. A velocidade de ensaio foi de 1,3 mm min⁻¹ com uma célula de carga de 10.000Lb.

4.2.5 Teste Biológico de Citotoxicidade

O teste biológico de citotoxicidade foi realizado pelo Departamento de Bioengenharia do InCor/USP – São Paulo.

As membranas de PU derivado de óleo vegetal foram preparadas conforme descritos no item 4.1.1, posteriormente as amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual pode se observar o crescimento celular na superfície do material quando em contato com as células cultivadas. A MEV foi realizada utilizando um

microscópio modelo TM 3000 Tabletop Microscope da marca Hitachi, com registro digital das imagens.

4.2.6 Método de Lee-White - Tempo de Coagulação

Foram coletados o sangue dos doadores 1 e 2 por punção venosa em uma seringa plástica e colocados 2,0 mL de sangue nos tubos de vidro e tubos de poliuretano vegetal com diâmetros de 9,5 mm. Em seguida o tempo de coagulação foi cronometrado, mantendo os tubos em banho-maria a 37 °C. A cada 1 minuto os tubos foram girados (inclinados) até se observar a coagulação do sangue.

5. Resultados e Discussão

5.1 Comportamento Térmico

5.1.1 Análise Dinâmico-Mecânica

As curvas DMA são resultados do comportamento viscoelástico do poliuretano em função da temperatura quando este é submetido a uma solicitação senoidal. O comportamento viscoelástico se apresenta na forma de duas componentes (componentes elástica - módulo de elasticidade de armazenamento E' e componente viscosa – módulo de elasticidade de perda E''), mostradas no Apêndice desta dissertação (Figura 35 a 40).

O resultado da razão entre E''/E' , também em função da temperatura conhecida como curva de amortecimento ou $\tan \delta$, para as amostras de poliuretano derivado de óleo vegetal sem tratamento (PU), com tratamento térmico as PUs 70, 80, 90 e 100 °C por 24 horas e a PU 125 °C em autoclave durante 30 min, este, para verificar o tratamento térmico simultâneo com a esterilização.

Figura 18 – Curvas Tan delta com diferentes tratamentos térmicos do poliuretano derivado de óleo vegetal identificando a temperatura de transição vítrea através do pico da tan delta.

Na Figura 18, observam-se curvas típicas de Tan delta com as quais foi possível determinar a temperatura de transição vítrea e observa-se o deslocamento das curvas através do tratamento térmico. Determinado a T_g através do pico de tan delta, sendo necessário aproximar esta temperatura em 70 °C para a esterilização do poliuretano derivado de óleo vegetal.

Com a amostra sem tratamento térmico (PU) obteve-se uma temperatura de transição vítrea em 56 °C, para as amostras com tratamento térmico de 70, 80 e 100 °C, respectivamente, as PU 70, PU 80 e PU 100 apresentaram uma T_g de 64 °C. Para o tratamento térmico de 90 °C (PU 90) apresentou a temperatura de transição vítrea em 68 °C. A PU 125 que passou por processo de autoclave a 125 °C por 30 minutos, no pico da curva Tan Delta, determinou a temperatura de transição vítrea de 59 °C.

Na Tabela 3 são mostrados os valores dos módulos de elasticidade de armazenamento, de perda, Tan Delta, a 36 °C e também a temperatura de transição vítrea encontrada pelo pico de Tan Delta nas curvas DMA das amostras de poliuretano nas diferentes condições de tratamento.

Tabela 3 - Valores encontrados nas curvas DMA com as diferentes amostras de poliuretano para os módulos de elasticidade de armazenamento (E'), de perda (E''), Tan delta, a 36 °C e a temperatura de transição vítrea no pico de Tan Delta.

Amostras de Poliuretanos	E' (MPa) 36 °C	E'' (MPa) 36 °C	Tan Delta E''/E' 36 °C	Tan Delta (°C) (Pico)
Sem tratamento	892	204	0,2	56
Tratamento 70 °C/24h	1341	126	0,1	64
Tratamento 80 °C/24h	1018	107	0,1	64
Tratamento 90 °C/24h	1201	98	0,1	68
Tratamento 100 °C/24h	1236	125	0,1	64
Autoclave 125 °C/30 min	880	142	0,2	59

Comparando os valores encontrados nas curvas DMA mostrados na Tabela 3, se observa um aumento na rigidez do poliuretano com o tratamento térmico de 70, 80, 90 e 100 °C. Esse aumento de rigidez também pode ser observado pela diminuição do valor de Tan Delta (medido a 36 °C), que mede o amortecimento do material e quanto mais próximo o

valor de Tan delta for de zero mais rígido o material é, e quando o material tende ao infinito sua propriedade tende a flexível.

O aumento na rigidez indica que o tratamento térmico aplicado ao poliuretano derivado de óleo vegetal proporcionou um aumento no grau de cura, aumentando o seu entrecruzamento estrutural. O tratamento realizado a 90 °C foi o que apresentou uma maior temperatura de transição vítrea sugerindo que nestas condições facilita o aparecimento de novas regiões reticuladas (segmentos rígidos). No caso da amostra tratada a 70 °C, cujo o valor encontrado para o módulo de elasticidade de armazenamento ser maior que os valores das demais amostras, pode ser explicado por um aumento na rigidez sem aumentar a quantidade de segmentos rígidos, que se comprova por apresentar ainda um valor alto para o módulo de elasticidade de perda. Este fenômeno pode também ser justificado por não ter elevado a temperatura de transição vítrea a valores mais significativos.

Os resultados de DMA mostram que o poliuretano derivado de óleo vegetal, para ser utilizado na confecção de DAVs, apresentam melhor temperatura de transição vítrea e propriedades viscoelásticas para esta aplicação, quando tratados a 90 °C durante 24 horas.

5.1.2 Termogravimetria

Materiais Iniciais: Pré-polímero e Poliol

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas típicas de TG/DTG durante o processo de decomposição térmica do pré-polímero e do poliol utilizado na preparação do poliuretano derivado de óleo vegetal.

Figura 19 - Curvas TG/DTG do pré-polímero.

Como é observada na Figura 19, a decomposição térmica do pré-polímero ocorre em quatro etapas de decomposição sendo a primeira delas ocorrendo na faixa de temperatura entre 101 e 258 °C com 67% de perda de massa, a segunda etapa na faixa de temperatura de 258 e 344 °C com 16%, terceira perda de massa na faixa de temperatura entre 344 e 423 °C com 13%, e o último evento ocorrendo na faixa de temperatura entre 344 e 515 °C com 4% de perda de massa. Não houve resíduo e sim a carbonização total do material analisado. A primeira etapa de decomposição está relacionada à perda de massa por evaporação do MDI livre. A segunda etapa de perda de massa ocorre com o rompimento das ligações uretanas desprendendo o MDI que foi pré-polimerizado. Já a terceira e quarta etapas de perda de massa estão relacionadas com a decomposição térmica do polioliol também utilizado na pré-polimerização.

Figura 20 - Curvas TG/DTG do polioli.

A Figura 20 mostra que no polioli há a ocorrência de três etapas de decomposição sendo a primeira delas na faixa de temperatura entre 102 °C e 211 °C com 9% de perdas de massa, segunda etapa ocorre entre as faixas de temperatura 211 e 444 °C com 89% e o último evento térmico ocorrendo na faixa de temperatura de 444 °C a 506 °C com 4% de perda de massa. A primeira etapa de perda de massa está relacionada à evaporação de moléculas pequenas residuais geradas durante a síntese do polioli, sendo explicado pela presença de impurezas (resíduos de síntese). Na segunda etapa de perda de massa ocorre a decomposição térmica do polioli por rompimento das ligações duplas e ésteres graxos. Já a terceira etapa sugere perda de massa por processos de carbonização até a eliminação total da amostra.

Poliuretano derivado de óleo vegetal curado

As Figuras 21, 22 e 23 mostram as curvas obtidas para as amostras que foram confeccionadas em tempos de curas e temperaturas distintos, porém, a Figura 24 sumariza os três experimentos termogravimétricos sobrepostos.

Figura 21 - Curvas TG/DTG de PU curada na temperatura ambiente (T_{amb}) por 6 horas.

A primeira etapa de decomposição começa em 229 °C terminando em 410 °C, onde ocorre uma perda de 62% de massa, como mostra a Figura 21. Essa decomposição está relacionada com a quebra da ligação uretano e perda do MDI presente no pré-polímero. A perda de massa de 34%, entre 410 a 558 °C ocorre devido à decomposição térmica do poliol, estando relacionado à quebra dos ésteres graxos e duplas ligações presentes.

A Figura 22 mostra a curva de decomposição térmica da amostra tratada termicamente em uma estufa a 90 °C por 24 horas, assim, acelerando o processo de cura do material.

Figura 22 - Curvas TG/DTG de PU curada a 90 °C por 24hs.

Com as amostras de poliuretano que passaram por tratamento térmico (24 horas a 90 °C), como mostra a Figura 21, as curvas de decomposição térmica, assim como no caso da amostra sem tratamento, apresentam a mesma faixa de decomposição em 229 a 410 °C, com a diferença que na primeira etapa, a perda de massa é de 70%, e a segunda etapa, que também ocorre entre 410 a 588 °C se dá com perda de massa de 28%.

As curvas da Figura 23, mostra a decomposição térmica do poliuretano que passou por envelhecimento de 1 ano na temperatura ambiente.

Figura 23 - Curvas TG/DTG de PU curada na temperatura ambiente (T_{amb}) por 1 ano.

Como pode se observar, a curva termogravimétrica mostradas na Figura 23, também apresenta duas etapas de decomposição nas mesmas faixas de temperatura encontradas nas amostras com e sem tratamento térmico, se diferenciando das demais por apresentar na primeira etapa de decomposição térmica uma perda de massa de 67%, e na segunda etapa uma perda de massa de 30%.

A Figura 24 (a) e (b) mostram as curvas termogravimétricas TG e DTG respectivamente, sobrepostas para as amostras de poliuretanos sem tratamento, com tratamento e envelhecida.

(a)

(b)

Figura 24 - Curvas TG (a) e DTG (b) das etapas sobrepostas das amostras com distintos tempos de cura.

Observa-se na Figura 24, TG (a) e DTG (b) um deslocamento das curvas sobrepostas de maneira a se obter diferentes valores de perda de massa, como já foi comentado anteriormente. Na Tabela 4 são mostrados os valores das etapas de temperatura de

decomposição térmica e a porcentagem de perda de massa de cada etapa para as três amostras de poliuretanos estudadas.

Tabela 4 - Valores encontrados para as temperaturas e perdas de massa das etapas de decomposição térmica para as diferentes amostras de poliuretano.

Amostras de Poliuretano	Primeira Etapa de Decomposição		Segunda Etapa de Decomposição	
	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
6 horas	229	62	410	34
90 °C_24 horas	229	70	410	28
1 ano	229	67	410	30

O aumento da porcentagem de perda de massa na primeira etapa que ocorreram com as amostras que passaram por tratamento térmico e envelhecimento, sugere que houve um aumento na quantidade de ligações uretanas em relação às amostras que não foram tratadas. Este resultado está coerente com o aumento do grau de cura do poliuretano, que também foi observado nos ensaios DMA.

No caso da diminuição da porcentagem da perda de massa na segunda etapa, como esse processo já foi discutido, está relacionada à decomposição do poliol.

5.1.3 TGA-DSC com FTIR acoplado

As Figuras 25, 27 e 29 representam as curvas TGA/DTG-DSC, respectivamente do pré-polímero, do poliol e da poliuretana resultante da reação entre ambos, respectivamente.

As Figuras 26, 28 e 30 são respectivamente os espectros de FTIR dos componentes que volatilizaram dessas amostras durante a análise.

A análise dessas curvas permite que seja feito um estudo qualitativo da decomposição térmica das amostras, uma vez que há superposição de eventos térmicos e o acoplamento

TGA-FTIR torna viável identificar alguns gases evolvidos durante a decomposição térmica. Dados quantitativos para esses eventos foram anteriormente apresentados.

Figura 25 – Curvas TG/DTG-DSC da amostra pré-polímero líquido.

A Figura 25 fornece dados das três etapas de decomposição térmica melhor definidas na curva DTG, sendo que a primeira perda de massa ocorre em uma faixa de temperatura entre 170 e 330 °C, seguida de um outro evento térmico envolvendo perda de massa entre 330 e 410°C e, por fim, a terceira etapa que se apresenta entre 410 e 580 °C. A curva DSC não mostrou nenhum evento térmico até 170 °C, quando se dá o início da degradação térmica da amostra analisada.

Figura 26 - Espectros de FTIR na fase gasosa referentes aos voláteis liberados (a) da amostra pré-polímero líquido na primeira etapa perda de massa (b) segunda etapa de perda de massa e (c) terceira etapa de perda de massa.

A Figura 26 corresponde aos voláteis liberados nas temperaturas próximas aos picos de DTG. Durante a primeira etapa de degradação térmica foi detectado o desprendimento de CO_2 , confirmado pelas bandas características presentes no espectro da Figura 26a, a qual ocorre aos 27 minutos, correspondendo a 280 °C, que coincide com o pico da DTG.

Na segunda etapa de degradação térmica, o máximo da DTG foi observado aos 34 minutos (370 °C), resultando no espectro da Figura 26b. Neste caso foi constatada novamente a liberação de CO_2 , entretanto, se inicia simultaneamente a liberação de isocianato de etila.

Na terceira etapa de degradação térmica, que corresponde a 45 minutos (480 °C), os voláteis detectados foram o CO_2 e outra substância, a qual não pode ser identificada positivamente no espectro da Figura 26c.

Na Figura 26 (a, b e c) são observados sinais de interferência nas regiões negativas de absorbância. Estas interferências são devido à presença de água na linha de transmissão entre a TG e o FTIR.

Todas as identificações das moléculas presentes nos voláteis foram feitas com base nos espectros em fase gasosa da biblioteca de FTIR na fase condensada da Nicolet. A

liberação de CO_2 e isocianato de etila, são coerentes com a composição química da amostra de pré-polímero. É possível que outras substâncias tenham sido liberadas, porém pode ocorrer condensação na linha de transmissão do acoplamento TGA-FTIR, que opera a 225°C .

A Figura 27 apresenta as curvas TG/DTG da amostra de polioli líquido, das quais se notam duas perdas de massa melhor definidas na curva DTG. Aos 230°C se observa uma perda de massa que foi atribuída à liberação de resíduos dos reagentes usados na preparação desta amostra, os quais não são revelados pelo fabricante, mas costumam ser álcoois com diversos grupos de hidroxilas em sua cadeia, o que os tornam pouco voláteis, o que justificaria a sua condensação na linha e, conseqüentemente, não detectados pelo FTIR.

Figura 27 – Curvas TG/DTG-DSC da amostra polioli líquido.

A primeira perda de massa ocorreu na faixa de temperatura entre 280 e 440°C e a segunda perda de massa na faixa de 440 e 510°C . Na curva DSC não se observaram eventos térmicos até a temperatura de 280°C , na qual se inicia a degradação térmica da amostra.

A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR para os gases evoluídos nas duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa tem máximo de DTG aos 37 minutos, equivalentes a 400 °C, como pode ser observado na Figura 27. A segunda etapa de degradação térmica ocorre com máximo do sinal DTG em 44 minutos (470 °C), sendo liberados voláteis cujos espectros são muito semelhantes e representados na Figura 28.

Figura 28 – Espectro de FTIR dos produtos de degradação térmica dos voláteis provenientes da amostra poliol líquido correspondendo a primeira e a segunda perda de massa.

De acordo com a biblioteca de FTIR na fase condensada da Nicolet trata-se de éster de hidrocarbonetos alifáticos, nos quais o número de carbonos pode variar entre 8 e 12 unidades. Considerando o tamanho das moléculas envolvidas, não se pode descartar a possibilidade de condensação de outros produtos de degradação térmica, na linha de transferência do sistema TGA-FTIR.

Figura 29 - Curvas TG/DTG-DSC da amostra de PU sólido.

A Figura 29 apresenta as curva TG/DTG-DSC do poliuretano derivado de óleo vegetal em seu estado sólido. As curvas TG/DTG evidenciam que a decomposição térmica do polímero ocorre em duas etapas, características desse tipo de material, sendo que a primeira perda de massa se apresenta na faixa de temperatura entre 260 e 390 °C, enquanto a segunda perda na temperatura foi detectada entre 390 e 550 °C.

Na curva DSC não foram observados eventos térmicos entre a temperatura ambiente e 260 °C, temperatura na qual se inicia a degradação térmica do material.

Figura 30 - Espectro de FTIR dos voláteis da amostra PU sólido correspondentes (a) primeira perda de massa e (b) segunda perda de massa.

A Figura 30 apresenta os espectros de FTIR correspondentes aos voláteis envolvidos da amostra de PU. A Figura 30a se refere ao espectro dos gases evoluídos durante a primeira perda de massa, tomado aos 29 min (320°C), onde se apresenta o pico da curva DTG, no qual se pode observar a presença de sinais referentes a presença de CO₂ e isocianato de isopropila.

Na Figura 30b apresenta-se o espectro dos voláteis evoluídos durante a segunda perda de massa, tomado aos 42 min de análise (450°C), sendo possível detectar o desprendimento da molécula octadecano.

Os picos de interferência que aparecem nas regiões negativas de absorbância são referentes à presença de água no caso da Figura 30a e a presença de água e CO₂ no caso da Figura 30b. Esta presença de água e CO₂ pode ser justificada como matérias que não foram eliminados durante a limpeza da linha de transmissão entre a TG e o FTIR.

Em ambos os casos a biblioteca de FTIR na fase condensada da Nicolet foi usada na identificação dos gases, por meio de seus espectros FTIR. As curvas TG/DTG-DSC revelaram

perfis característicos para cada amostra analisada, sejam os precursores, pré-polímero e polioli, seja do polímero acabado, na forma de poliuretano.

Observando-se as curvas TG/DTG do poliuretano, durante a sua degradação térmica, é possível notar a evolução de isocianato, o que sugere a degradação térmica com quebra das ligações uretana durante a primeira etapa, uma vez que houve liberação de isocianato da mesma forma como ocorreu no caso do pré-polímero. Na segunda etapa ocorreria a quebra das ligações ésteres e assim liberando os ésteres graxos equivalendo às cadeias grandes, como ácidos graxos.

Pequenas diferenças observadas podem estar relacionadas com as geometrias dos fornos dos equipamentos usados para obter as curvas TG do item 5.1.2, quando comparado ao equipamento utilizado neste item, que utiliza forno horizontal e faz medidas simultâneas TG e DSC.

Entretanto, foi necessário usar equipamentos distintos com o objetivo de observar os voláteis originados na decomposição térmica do poliuretano derivado de óleo vegetal.

5.2 Comportamento Mecânico

5.2.1 Sob Tração

Na Figura 31 observa-se o comportamento mecânico da amostra de poliuretano derivado do óleo vegetal com tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.

Figura 31 - Curva do poliuretano derivado de óleo vegetal após tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.

As curvas obtidas de tensão-deformação nos ensaios de tração para as 8 amostras do poliuretano apresentaram o mesmo comportamento, característico de polímeros que sofreram escoamento após a região linear de elasticidade ocorrendo uma deformação plástica até a ruptura, como mostra a Figura 31.

A tabela 5 mostra os valores médios dos resultados encontrados nos ensaios de tração para as amostras de poliuretano derivado de óleo vegetal.

Tabela 5 - Valores médios das amostras no ensaio de tração para poliuretano com tratamento térmico.

Largura (mm)	Espessura (mm)	σ_L (Kgf/cm²)	ϵ_p (%)	E (GPa)
6,40	5,60	300	4,1	1,0

Na Tabela 5 são mostradas as dimensões do corpo de prova, o valor da tensão de escoamento (σ_y), deformação no escoamento (ϵ_p) e o módulo de elasticidade (E). Como se pode observar os valores de (σ_y) e de (ϵ_p) se encontram no limite da região de interesse que é a elástica.

5.2.2 Sob Compressão

Na Figura 32, mostra o comportamento da curva tensão-deformação em compressão de poliuretano derivado de óleo de vegetal com tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.

Figura 32 - Curva do ensaio de compressão para amostra do poliuretano derivado do óleo de mamona com tratamento térmico a 90 °C durante 24 horas.

Como observado na Figura 32, nos ensaios de compressão, o poliuretano teve um comportamento semelhante aos ensaios de tração, apresentando uma região elástica bem definida seguida de uma região plástica, com a diferença que não houve o rompimento, sendo

que a partir de 5% de deformação a amostra ganha uma maior resistência devido ao embarrilhamento (vide item 2.2.4)

Na Tabela 6 são mostrados do poliuretano derivado de óleo vegetal obtidos nos ensaios de compressão,

Tabela 6 - Valores médios das amostras no ensaio de compressão para poliuretano com tratamento térmico.

Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)	σ_p (Kgf/cm²)	ϵ_p (%)	E (GPa)
30	15	825	1,8	0,9

Na Tabela 6 encontram-se os valores médios do ensaio de compressão. São apresentados os valores do diâmetro do corpo de prova, da tensão de escoamento (σ_y), deformação no escoamento (ϵ_p) e módulo de elasticidade (E). Os valores obtidos neste ensaio mostram que o poliuretano possui uma resistência maior as forças de compressão quando comparado às forças de tração.

Os resultados desses ensaios mecânicos mostraram que poliuretano derivado de óleo vegetal possui propriedades mecânicas que não comprometem sua utilização durante o processo de bombeamento do DAV, pois em nenhuma etapa de sua utilização terá solicitações mecânicas que atinjam os valores limites encontrados neste estudo, uma tensão de escoamento de tração (σ_y), em torno de 300 kg/cm² com deformação (ϵ_p) de 4% e uma tensão de escoamento de compressão (σ_y), em torno de 825 kg/cm² com deformação (ϵ_p) de 1,8%. A pressão exercida pelo sangue nas paredes arteriais no limite das condições normais seria de 140x90 mmHg, que equivale a 0,19x0,12 Kg/cm². Quanto aos módulos de elasticidade encontrados nos ensaios de tração e compressão demonstram que o poliuretano apresenta uma rigidez que o caracteriza como um polímero rígido, que pode ser usinado para confecção do DAV. Portanto os ensaios mecânicos sugerem a qualificando deste material para este tipo de aplicação.

5.3 Testes Biológicos

5.3.1 Citotoxicidade

Nas Figuras 33 e 34 observa-se a superfície de PU vegetal com a adesão de células após um cultivo de 24 horas com aumento de 1000x (Figura 33) e 72 horas, com aumento 150x (Figura 34).

Figura 33 – Adesão de células no PU derivado de óleo vegetal após um cultivo por 24 horas.

Figura 34 – Adesão de células no PU derivado de óleo vegetal após um cultivo por 72 horas, com aumento 150x.

Este teste faz uso de técnicas *in vitro* para identificar efeitos adversos que os materiais ou dispositivos médicos possam acarretar às células, de maneira que os tornam impróprios para uso como biomateriais. Testes *in vitro* utilizam cultura celular, envolvendo técnicas que determinam a lise das células (ou morte celular), a inibição de crescimento celular e outros efeitos causados nas células pelos artefatos, materiais e/ou seus extratos. Portanto, para ser aprovado em um teste de citotoxicidade *in vitro*, um material não deve causar a morte das células nem afetar suas funções celulares.

Nos resultados obtidos (vide Figuras 33 e 34), utilizando uma cultura celular, observou-se que não houve morte celular. Após 72 horas, observou-se uma boa adesão e proliferação celular. Esses resultados mostram que o poliuretano tem potencial para ser utilizado em dispositivos médicos em contato com sangue. Entretanto para sua total aprovação são necessários estudos mais detalhados.

5.3.2 Método Lee White - Tempo de Coagulação

Na Tabela 7, é demonstrado o tempo de coagulação que corresponde ao tempo gasto para o sangue coagular quando retirado do organismo. Este método foi utilizado para comparar o tempo de coagulação do material de PU derivado de óleo vegetal (PU vegetal) com outro de vidro que foi utilizado como controle positivo.

Tabela 7 - Valores médios do teste de coagulação (tempo em minutos) das amostras de tubos de ensaio de vidro e tubo de ensaio do poliuretano derivado de óleo vegetal.

	Vidro	PU Vegetal
Doador 1	7 min $\pm$ 30 seg.	11,25 min $\pm$ 45 seg.
Doador 2	10,30 min. $\pm$ 30 seg.	10 min $\pm$ 0,30 seg.

As análises demonstraram que o tempo de coagulação do material estudado é maior nos tubos de poliuretano quando comparado com vidro que é um material considerado trombogênico. O tempo de coagulação das amostras de PU do doador 2 ficou muito próximo do material de vidro devido à superfície interna do tubo de PU Vegetal estar irregular com bolhas e saliências que podem ter ativado mais rapidamente o processo de coagulação.

A análise não foi conclusiva para avaliar a hemocompatibilidade do material sendo necessárias outras análises que serão realizados a posteriori.

6. Conclusão e Sugestões

6.1 Conclusão

Os ensaios mecânicos demonstraram que o poliuretano derivado de óleo vegetal apresenta propriedades de resistência à tração e compressão muito superior às necessárias para confecção dos DAVs

Pela técnica de DMA os resultados mostraram que o tratamento térmico auxilia na cura do poliuretano, fornecendo mais energia aos movimentos intramoleculares do biopolímero, facilitando o choque efetivo entre os sítios ativos. Esses choques aumentam o grau de cura do material, que, além de reduzir o número de funções livres que possam interagir quimicamente com o organismo, aumenta também sua temperatura de transição vítrea.

As curvas termogravimétricas demonstraram que o poliuretano derivado de óleo vegetal é estável termicamente na faixa de temperatura de 36 a 200 °C. Esta estabilidade foi observada também pelo auxílio da técnica de termogravimétrica/calorimetria exploratória diferencial com acoplamento do FTIR (TGA/DSC-FTIR) que comprovou que a degradação térmica, só ocorre acima de 200 °C, além de determinar também que o poliuretano inicia sua decomposição com a quebra das ligações uretanas e em seguida ocorre a decomposição térmica dos ésteres graxos.

Os testes biológicos requerem mais estudos, mas seus resultados sugerem que o poliuretano derivado de óleo vegetal possui potencial para ser utilizado em dispositivos médicos que entra em contato com o sangue.

6.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Realização de estudos para a incorporação de um anticoagulante na massa polimérica durante a mistura do pré-polímero e do poliol de maneira que esta fique imobilizada na estrutura molecular do poliuretano. O poliuretano após a sua cura pode ser adsorvido com heparina de maneira que esta fique ligada à camada da superficial do poliuretano.

A complementação da caracterização do poliuretano derivado de óleo vegetal para usos de dispositivos médicos, como a difração de raios-X e determinação do ângulo de contato.

Caracterizar o poliuretano com a heparina em sua massa polimérica para uso de dispositivos médicos, como ensaios sob tração e compressão, análises termoanalíticas, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

Melhorar os testes de coagulação sanguínea e estudo da hemocompatibilidade, como os ensaios *in-vitro* através do tempo de coagulação comparativa, ensaios *in-vivo* através da implantação deste poliuretano no dorso de cobaias animais e, avaliação morfológica e histológica.

7. Referências

7. 1 Referências Bibliográficas

1. WURTZ, A.; LIEBIGS, J. (1849). **J. Analytical Chemistry**, v.71, p.236.
2. BAYER, W. G. (1987). **The ICI Polyurethane Book**. New York: John Willey.
3. OERTEL, G. (1985). **Polyurethane Handbook**. 1.ed., New York: Hanser Publisher, Munich, Viena.
4. CLARO NETO, S.; SANTOS, A. M.; CHIERICE, G.O. (2012). Estudo Dinâmico-Mecânico (DMA) em Amostras de Poliuretano Derivado de Óleo Vegetal com Diferentes Relações NCO/OH. **Braz. J. of Therm. Anal.**, v.1, p.48-54.
5. KOLFF, W. J.; AKUTSU, T.; DREYER, B., NORTON, H. (1959). Artificial Heart in the Chest and Use of Polyurethanes for making Hearts, Valves and Aortas. **Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs**, v.5, p.298-303.
6. BORETOS, J.; PIERCE, W.S. (1967). Segmented Polyurethane: A New Elastomer for Biomedical Applications. **Science**, v.158, p.1481-1482.
7. IGNÁCIO, H. (1995). **Utilização do Cimento Derivado do Polímero da Mamona no Preenchimento de Falha Óssea**. Estudo Experimental em Coelhos. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
8. ZDRAHALA, R. J.; ZDRAHALA, I. J. (1999). Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future. **J. Biomater. Appl.**, v.14, p.67-90.
9. GUELCHER, S. A. (2008). Biodegradable Polyurethanes: Synthesis and Applications in Regenerative Medicine. **Tissue Engineering: part b**, v.14, n.1, p.3-16.
10. CHIERICE, G.O. (1994). Pesquisa e desenvolvimento de biomateriais, baseados em poliuretanas derivadas de óleo de mamona. **SNM – PADCT** v.II, p.76.

11. ERENO, D. (2003). Próteses de mamona. **Revista Pesquisa FAPESP**, n.12, p.66.
12. SARAN, W. R. (2006). **Estudo experimental de implantes derivados da resina poliuretana de mamona (*ricinus communis*), inseridos no canal medular da tíbia de coelhos. Análise da interface osso e implante**. 100f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
13. PEREIRA, P. H. L. (2010). **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo mamona com potencial aplicação na área médica**. 75f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos.
14. CLARO NETO, S. (1997). **Caracterizações Físico-Químicas de um Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona Utilizado para Implantes ósseos**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos.
15. ORÉFICE, R. L. (2006). **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica.
16. FONSECA, M. C. R. (1997). **Ensaio mecânico de tração de uma poliuretana elastomérica derivada do óleo de mamona para uso em implante tendinoso**. 84f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto e São Carlos.
17. OHARA, G. H.; KOJIMA, K. E.; ROSSI, J. C. (1995) Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantada intraóssea e intra-articular em coelhos. **Acta Ortopédica Brasileira**, v.3, n.2, p.62-68.
18. IGNÁCIO, H.; MAZZE, N.; BARBIERI, C. H.; CHIERICE, G. O. (2002). Utilização da poliuretana da mamona nas formas compacta e porosa no preenchimento de falha óssea: estudo experimental em cães. **Revista Brasileira Ortopédica**, v.37, n.5, p.184-194.
19. KUHNEN, R. B. (2001). **Avaliação do comportamento citológico in vitro do polímero poliuretano de mamona (*ricinus communis*)**. 103f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo.

20. DONTOS, A. C. (2005). **“Fio Lifting Biológico” (fio serrilhado de poliuretano do óleo de mamona) Avaliação de sua biocompatibilidade e eficácia no rejuvenescimento facial.** 92f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto e São Carlos.

21. SMALLMAN, R. E.; NGAN, A. H. W. (2007). Physical Metallurgy and Advanced Materials: Case examination of biomaterials, sports materials and nanomaterials. **Elsevier**, Cap.12, p.583-593.

22. POIRIER, V. L. (1997). The LVAD: A Case Study. **Nat. Acad. Eng. Nat. Acad.**, v.27, n.4, p.14-20.

23. SUCCI, G. M. (2008). **Emprego da anastomose cavo-pulmonar associada à assistência ventricular esquerda com bomba centrífuga em modelo experimental de disfunção biventricular.** 70f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.

24. KUBRUSLY, L. F. et al. (2012). Biocompatibilidade do polímero da mamona comparada ao implante de titânio para corações artificiais. Estudo experimental em cobaias. **Rev. Bras. Cir. Cardiovasc.**, v.27, n.3, p.392-400.

25. DINKHUYSEN, J.J. et al. (2011). Estudo experimental da aplicação do ventrículo artificial eletromecânico pulsátil implantável. **Rev. Bras. Cir. Cardiovasc.**, v.26, n.1, p.76-85.

26. MOREIRA, L. F. P.; BENÍCIO, A. (2010). Assistência circulatória mecânica: uma grande lacuna na cirurgia cardíaca brasileira. **Rev. Bras. Cir. Cardiovasc.**, v.25, n.4, p.X-XII.

27. PORTNER, P.M. et al. (1989). Implantable electrical left ventricular assist systems: bridge to transplantation and the future. **Ann. Thorac. Surg.**, v.47, n.1, p.142-50.

28. SHREENIVAS, S. S., RAME, J.E.; JESSUP, M. (2010). Mechanical circulatory support as a bridge to transplant or for destination therapy. **Curr. Heart Fail Rep.**, v.7, n.4, p.159-66.

29. OSHIRO, M. S.; HAYASHIDA, S. A.; MAIZATO, M. J. et al. (1995). Design, manufacturing, and testing of a paracorporeal pulsatile ventricular assist device: São Paulo Heart Institute VAD. **Artif. Organs**, v.19, p.274-9.
30. BOCCHI E A, VIEIRA M L, FIORELLI, A. et al. (1994). Perfil hemodinâmico e neuro-humoral durante assistência circulatória com ventrículo artificial heterotópico seguida de transplante cardíaco. **Arq. Bras. Cardiol**, v.62, p.23-7.
31. BENÍCIO, A. et al. (1999). Avaliação do desempenho hemodinâmico do dispositivo de assistência ventricular InCor como substituto do coração esquerdo. **Rev. Bras. Cir. Cardiovasc.**, v.14, n.3, p.237-46.
32. MACKENZIE, R. C. (1979). Nomenclature in thermal analysis, part IV. **Thermochima Acta**, v.28, n.1, p.1-6.
33. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. (1980). Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, p.17-24.
34. WENDLANDT, W. W., (1980). Thermal Analysis Techniques: A Survey. **Thermochima Acta**, v.36, p.393-394.
35. CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (2003). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora.
36. CHENG, S. Z. D. et al. (2000). Thermal analysis: the next two decades. **Thermochimica Acta**, v.355, p.59-68.
37. OZAWA, T. (2000). Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v.355, p.35-42.
38. MURAYAMA, T. (1978). **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material**. Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdã.

39. RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; LEONG, K. W. (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Comp. Sci. And Tech.**, v.61, p.1189-1224.
40. WENDLANDT, W. W. (1986). **Thermal Analysis**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, (Chemical analysis, v. 19).
41. BROWN, M. E. (1938). **Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications**. McGraw-Hill, New York.
42. IONASHIRO, M. (2009). **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial.
43. STORPIRTIS, S. et al. (2009). **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. Cap.4, p.32-65.
44. EVORA, M. C. et al. (2002). Comparação de Técnica FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciên. Tecnol.**, v.12, n.1, p.60-68.
45. PANDITA, S. D. et al. (2012). Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system. **Thermochima Acta**, v.543, p.9-17.
46. CHEN, X.; HUO, L.; JIAO, C., LI, S. (2013). TG-FTIR characterization of volatile compounds from flame retardant polyurethane foams materials. **J. Anal. and App. Pyr.**, v.100, p.186-191.
47. CALLISTER JÚNIOR, W. D. (2008). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, Rio de Janeiro: LTC, 7.ed., Cáp.14, p.356-379.
48. CALLISTER JÚNIOR, W. D. (2008). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares, Rio de Janeiro: LTC, 7.ed., Cáp.15, p.381-421.

49. ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. (2008). **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning. Cap.6, p.143-177.
50. BLACK, J., HASTINGS, G. W. (1998). **Handbook of biomaterials properties**. London: UK: Chapman and Hall.
51. BRIGANTI, E., et al. (2006). Silicone based polyurethane materials: a promising biocompatible elastomeric formulation for cardiovascular applications. **J. Mater. Sci: Mater. Med.**, v.17, p.259-266.
52. BHATIA, S. K., YETTER, A. B. (2008). Correlation of visual in vitro cytotoxicity ratings of biomaterials with quantitative in vitro viability measurements. **Cell Biol Toxicol.**, v.24, n.4, p.315-319.
53. TAKAMORI, E. R. (2004). Estudo in vitro da citotoxicidade do osso bovino misto quimicamente tratado. 84f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
54. KIRKPATRICK, C. J., et al. (2007). Cell culture models of higher complexity in tissue engineering and regenerative medicine. **Biomaterials.**, v.28, p.5193-5198.
55. HIRSH, J., WEITZ, J. I. (1999). Thrombosis and anticoagulation. **Semin Hematol.**, v.36, 4 Suppl 7, p.118-32.
56. SOUZA, M. H. L., ELIAS, D. O. (2006). Fundamentos Circulação Extracorpórea. Rio de Janeiro: Alfa Rio, 2.ed., Cap.6, p.103-138.
57. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2010). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM D638-10**.
58. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2010). Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. **ASTM D695-10**.

59. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. (2007). Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Dual Cantilever Beam). **ASTM D5418-07.**

Apêndice

Figura 35 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal sem tratamento térmico.

Figura 36 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 70 °C por um período de 24 horas.

Figura 37 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 80 °C por um período de 24 horas.

Figura 38 - Curvas DMA do poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 90 °C por um período de 24 horas.

Figura 39 - Curvas DMA para o poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em uma temperatura de 100 °C por um período de 24 horas.

Figura 40 - Curvas DMA para o poliuretano derivado de óleo vegetal com tratamento térmico em autoclave em uma temperatura de 125°C durante 30 minutos.