

## ESTUDIOS DE ABSORCIÓN EN MATERIAL DE USO QUIRÚRGICO

**Francisco Fraga López<sup>1\*</sup>, Erica Álvarez Fernández<sup>1</sup>, Javier Miragaya Otero<sup>1</sup>, Eugenio Rodríguez Núñez<sup>1</sup>, José Manuel Martínez Ageitos<sup>2</sup>, María Villanueva López<sup>3</sup>, Santiago Díaz de Freijo López<sup>1</sup>**

1) Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela. Correo electrónico: [francisco.fraga@usc.es](mailto:francisco.fraga@usc.es)

2) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. 27002. Lugo. Universidad de Santiago de Compostela

3) Departamento de Física Aplicada. Facultad de Física. 15782. Santiago de Compostela. Universidad de Santiago de Compostela

*Recibido: Octubre 2009; Aceptado: Marzo 2010*

### RESUMEN

En este estudio se han comprobado diferentes propiedades de los sistemas poliméricos utilizados en guantes de protección. Los dos modelos de guantes utilizado son de nitrilo y neopreno. Se ha observado por medio de imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) y con el microscopio confocal *Bio-Rad* las modificaciones estructurales que sufre el polímero a la exposición de sudor artificial. Se calculó la temperatura a partir de la cual los polímeros se degradan térmicamente mediante el analizador termogravimétrico TG-50 y se determinó la permeabilidad del polímero mediante el espectrofotómetro Vis-UV.

**Palabras clave:** Guantes, absorción, nitrilo, neopreno, permeabilidad

### ABSTRACT

In this study we have been probed different properties of the polymeric systems used in protected gloves. Two models of gloves using in this work are nitrile and neoprene gloves. Using a Scanning Electronic Microscope (SEM) and *Confocal Bio-Rad* Microscope have been observed the structural modifications that suffer the polymers during their exposure to artificial perspiration. The initial thermodegradation temperature has been calculated using a Thermogravimetric analyzer TG-50 for two gloves. In the last part of this study the permeability of the gloves has been tested using a UV-visible spectrometer.

**Key words:** gloves, sorption, nitrile, neoprene and permeability.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales utilizados en la fabricación de guantes de protección deberán demostrar por lo tanto su comportamiento contra riesgos mecánicos, químicos y biológicos, especialmente en ambientes húmedos. Debido a que estos materiales se encuentran a menudo expuestos al aire atmosférico, el efecto de la absorción y desorción de la humedad sobre las propiedades del material es importante a la hora de seleccionar un sistema polimérico.

Se ha demostrado que en los polímeros termoestables y en algunos termoplásticos, la humedad actúa como plastificante y agente agrietante, reduciendo el módulo elástico, la temperatura de transición vítrea, y dando lugar a una degradación de sus propiedades a altas temperaturas [1]. Como regla general se podría decir que la  $T_g$  se reduce en 20°C por cada 1% de humedad absorbida [2].

Esta absorción depende de la estructura química del sistema polimérico y de las condiciones de curado del mismo [3].

Los materiales poliméricos se pueden clasificar según su naturaleza (naturales y sintéticos), según su estructura (lineales, ramificado y entrecruzado) y según sus propiedades físicas (termoplásticos, elastómeros y termoestables). En este estudio se ha utilizado como material polimérico los guantes de protección.

Según la norma UNE-EN 420 (Guantes de protección: Requisitos generales y métodos de ensayo), un guante es un equipo de protección individual que protege la mano o una parte de ella contra los riesgos. En algunos casos puede cubrir también el antebrazo y el brazo.

Existe una gran variedad de guantes de protección entre los que nos encontramos los guantes de protección frente agentes químicos y frente agentes biológicos.

Se llevo a cabo un estudio de la variación de la estructura de los guantes al contacto con sudor artificial mediante imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido *Leica 440* (SEM) y con el microscopio confocal *Bio-Rad MRC 1024ES*.

Se cuantificó la pérdida de masa que experimenta una muestra como función de la temperatura utilizando para ello el analizador termogravimétrico TG-50. Por último se realizó un ensayo de permeación con el espectrofotómetro Vis-UV *Cary 300*.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

**1. Productos de partida.** Los materiales utilizados para la preparación de las muestras fueron dos guantes de protección, uno de nitrilo y otro de neopreno.

Guante de nitrilo: Guante de examen sin polvo no estéril.

- Marca: SYNTATION
- Empresa comercializadora: Dextro Médica S.L.
- Material de base: Cloruro de polivinilo
- Plastificante: Dioctyl-phtalate
- Plastificante/Agente de viscosidad: 2,2,4-trimetil, 1,3, pentanediol, diisobutirato (TXIB).
- Plastificante: Aceite de granos de soja epoxidado.
- Estabilizador de calor: Estabilizador complejo Ca-Zn.
- Espesor: 0,115 mm.

Guante de Neopreno: Guantes quirúrgicos estériles con polvo.

- Marca: Guante quirúrgico sintético *Duraprene*

- Empresa comercializadora: *Cardinal Health*
- Material de base: Neopreno
- Aditivos químicos: cantidades inferiores a los límites detectables de ZDBC (dibutilditiocarbamato de cinc).
- Espesor: 0,248 mm.

**2. Preparación del sudor artificial.** La preparación del sudor artificial ha sido realizada de acuerdo con el estándar ISO 3160/2, a partir de los componentes que, para una cantidad total de 1.000 cm<sup>3</sup> y un pH ajustado a 4,7 [4], se mencionan a continuación:

Cloruro sódico, de la casa *PANREAC*, con una pureza del 98%, 20 g

Cloruro amónico, de la casa *PANREAC*, con una pureza del 100%, 17,5 g

Ácido acético, de la casa *NORMAPUR*, con una pureza del 100%, 15 g

Lactato sódico, de la casa *FLUKA*, con una pureza del 50%, 34 g

Ácido clorhídrico, de la casa *MERCK*, con una pureza del 99%

Hidróxido sódico, de la casa *MERCK*, con una pureza del 99%

**3. Preparación de las muestras para su caracterización por SEM, Confocal y TG-50.** La preparación de las muestras para dichos equipos ha consistido en preparar una serie de muestras iguales de cada uno de los guantes que se han tomado como productos de partida, todas ellas con un tamaño de unos 2 cm de diámetro. Posteriormente fueron sumergidas en 10 cm<sup>3</sup> de sudor artificial a 37°C (temperatura corporal) durante diferentes períodos de tiempo (20 horas y 8 días). La temperatura se ha mantenido constante mediante la inmersión de los tubos de ensayo en un baño termostatzado.



Figura 1. Montaje para el ensayo de permeación.

**4. Preparación de las muestras para el espectrofotómetro Vis-UV.** En cuanto al ensayo de permeación se ha hecho un montaje que consiste en sumergir en sudor artificial un dedo de guante con una disolución de azul de metileno de concentración conocida en su interior. En este caso se ha controlado la temperatura por medio de la utilización de un vaso encamisado en el cual el sudor artificial se encuentra en el interior y en la camisa hay una disolución que se mantiene a una temperatura constante de 37°C. Los guantes se mantuvieron sumergidos durante 4 días realizando medidas mediante alícuotas cada 24 horas para comprobar la cantidad de azul de metileno que se difundió a través del guante pasando al baño de sudor.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**1. Elección de los tiempos de inmersión.** En un trabajo de investigación tutelado anterior [5] se llevo a cabo un estudio del incremento de peso a diferentes tiempos inmersos en sudor artificial por cada polímero obteniéndose las siguientes curvas (Figura 2).

Los tiempos de inmersión escogidos fueron 20 horas y 8 días. Se eligió el tiempo de 20 horas ya que es el momento en el que la muestra de nitrilo (M1) se encuentra muy cerca de su masa de saturación. Mientras que el tiempo de 8 días se escogió porque era cuando la muestra de neopreno (M3) está saturada, es decir, cuando ya no va a absorber más sudor artificial.

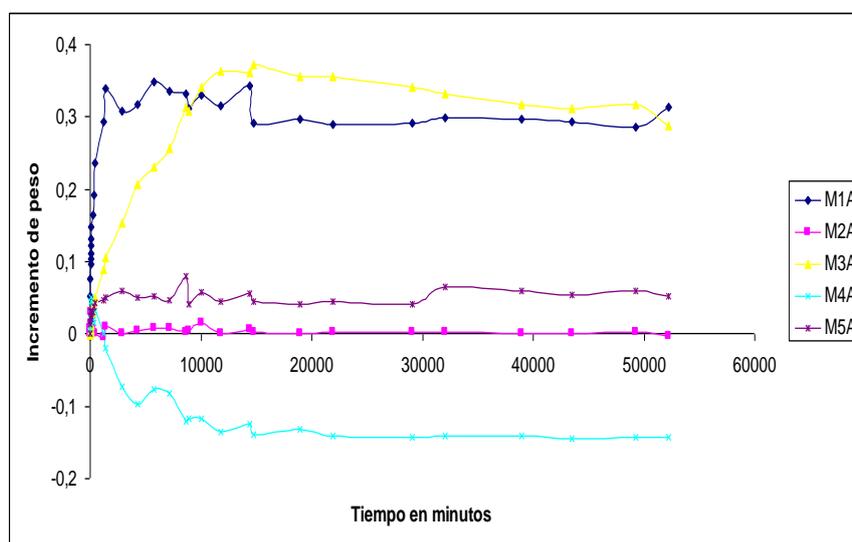


Figura 2. Incremento de peso a diferentes tiempos para guantes inmersos en sudor artificial

Tanto la muestra de nitrilo como la de neopreno fueron sumergidas en sudor artificial durante los dos intervalos de tiempo.

## 2. Análisis de los guantes mediante el microscopio electrónico de barrido Leica 440

**(SEM).** Una vez que las muestras estuvieron inmersas el tiempo necesario en el sudor artificial y a una temperatura constante de 37°C (temperatura del cuerpo humano) se realiza el análisis de su estructura en el microscopio electrónico de barrido. Dicho proceso tiene por finalidad realizar el estudio de los posibles cambios morfológicos que se puedan presentar en la estructura del material.

Se realizaron fotografías a distintos aumentos para cada una de las muestras después de los distintos tiempos de inmersión así como a las muestras sin haber sufrido ningún tipo de tratamiento a las cuales denominamos “control”. Las fotografías se realizaron tanto para la superficie interior del guante como para la superficie exterior.

Un ejemplo de estas imágenes es la Figura 3 en la que se puede apreciar como los cristales de sudor se colocan sobre la superficie del guante obstruyendo los poros, o incluso, en algunos casos, se acomodan en el interior del poro provocando una aumento del mismo al cristalizar y modificando la estructura del material (lo que podremos observar con las imágenes obtenidas con el microscopio confocal)

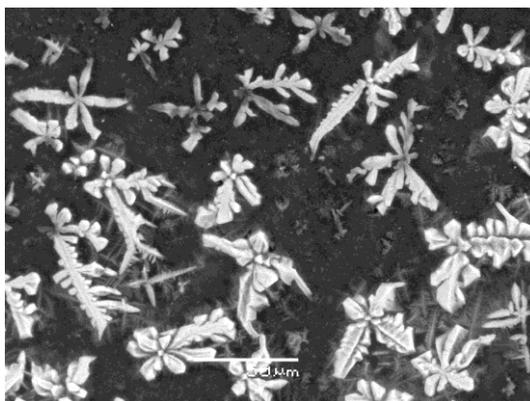


Figura 3. Imagen obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

### **3. Análisis de los guantes mediante el microscopio confocal *Bio-Rad* MRC 1024ES.**

Después de tener las muestras sumergidas en sudor artificial durante los tiempos escogidos anteriormente se realiza el análisis de su estructura en el microscopio confocal *Bio-Rad* MRC 1024ES. Este proceso, igual que el anterior, tiene la finalidad de realizar el estudio de los posibles cambios morfológicos que se puedan presentar en la estructura del material.

Igual que en el caso anterior se realizaron fotografías a distintos aumentos para cada una de las muestras después de los distintos tiempos de inmersión así como a las muestras sin haber sufrido ningún tipo de tratamiento a las cuales denominamos control. Las fotografías se realizaron tanto para la superficie interior del guante como para la superficie exterior.

En este microscopio la muestra se excita con un láser emitiendo fluorescencia que es recogida en los fotomultiplicadores obteniendo así tres tipos de imagen, una en escala de grises, otra en color

rojo y otra en color verde. Esto es debido a la longitud de onda recogida por cada fotomultiplicador.

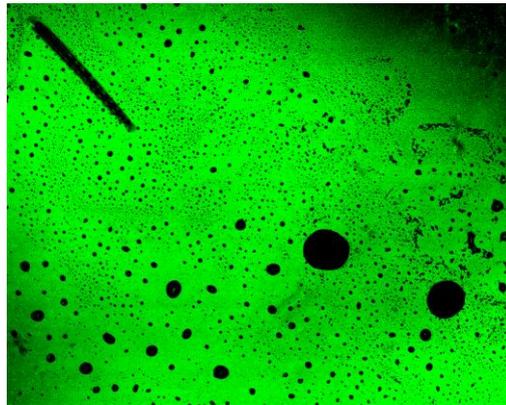


Figura 4. Imagen obtenida con el microscopio confocal.

En las muestras que estuvieron inmersas en sudor artificial (véase la Figura 4) durante los distintos intervalos de tiempo, se observan unas manchas negras que representan los poros, los cuales aumentaron su tamaño debido a que el sudor artificial en estado líquido se introdujo a través de ellos y al cristalizar provocó un aumento de tamaño de los mismos.

**4. Obtención de la pérdida de masa en función de la temperatura.** En las siguientes gráficas representamos los resultados obtenidos en el analizador termogravimétrico TG-50 (véase las Figuras 5 y 6).

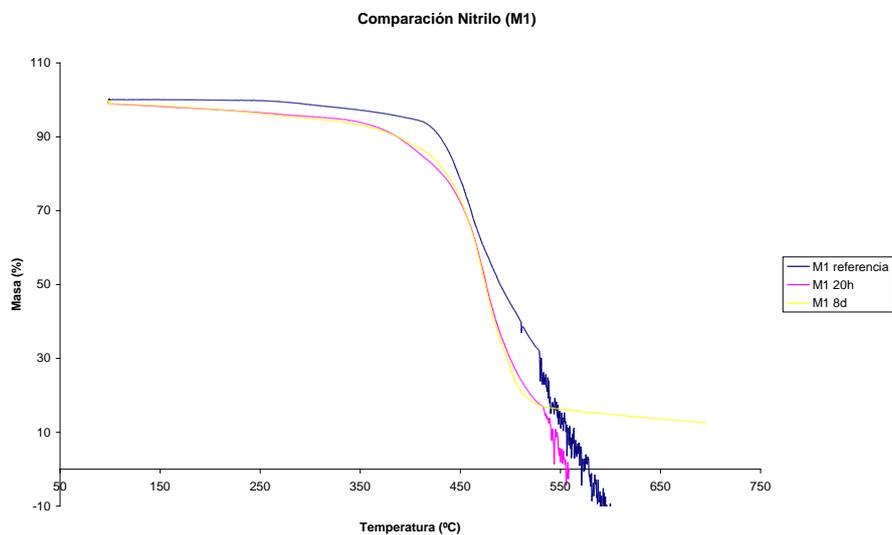


Figura 5. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura para las distintas muestras de nitrilo.

En la Figura 5 podemos observar que la muestra de nitrilo comienza a degradarse térmicamente entre 350 y 550°C, tanto para la muestra sin ningún tratamiento como para aquellas que estuvieron sumergidas en el sudor artificial. Todas las curvas son del tipo C, estas curvas solo tienen un escalón y en ellas se puede observar con claridad la temperatura inicial y final de la

degradación térmica.

En la Figura 6 podemos observar que la muestra de neopreno comienza a degradarse térmicamente entre la temperatura de 270 y 305°C tanto para la muestra de referencia como para las que estuvieron sumergidas en sudor artificial. En el caso del neopreno pueden llegar a diferenciarse dos etapas, una degradación térmica muy rápida que correspondería a la degradación del neopreno y otra etapa más lenta aunque no totalmente definida que podría corresponder a la degradación del aditivo químico (dibutil-ditiocarbamato de cinc).

De estas curvas experimentales podemos obtener la temperatura del punto de inflexión, que corresponde a la velocidad máxima de degradación, o lo que es lo mismo, el mínimo de la curva derivada, como puede verse en las Figuras 7 y 8.

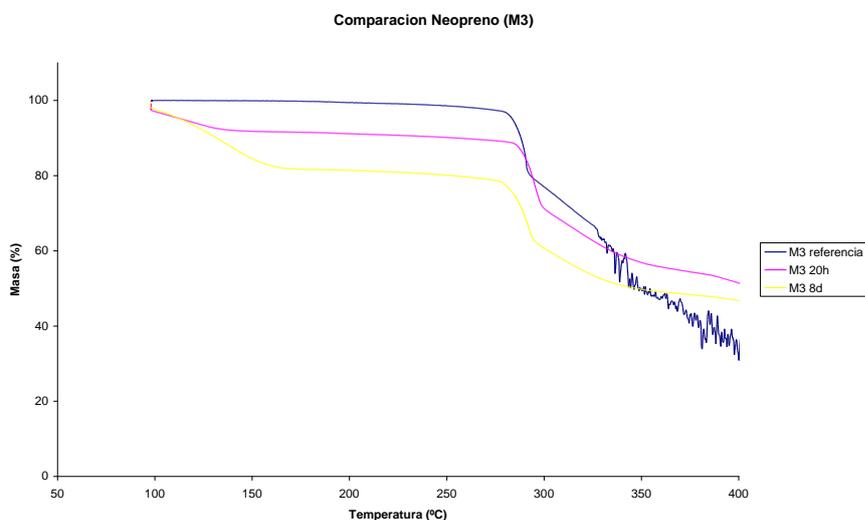


Figura 6. Curvas experimentales de la pérdida de masa frente a la temperatura para las distintas muestras de neopreno.

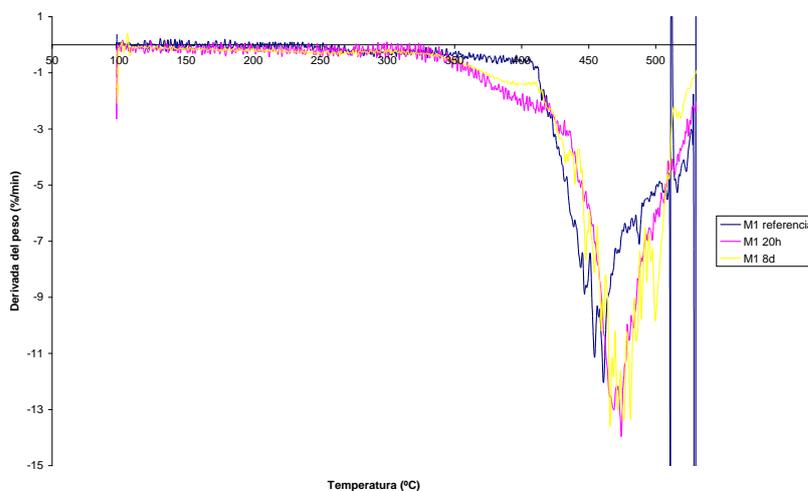


Figura 7. Curvas derivadas de la variación del porcentaje masa con respecto a la variación de temperatura para las distintas muestras de nitrilo

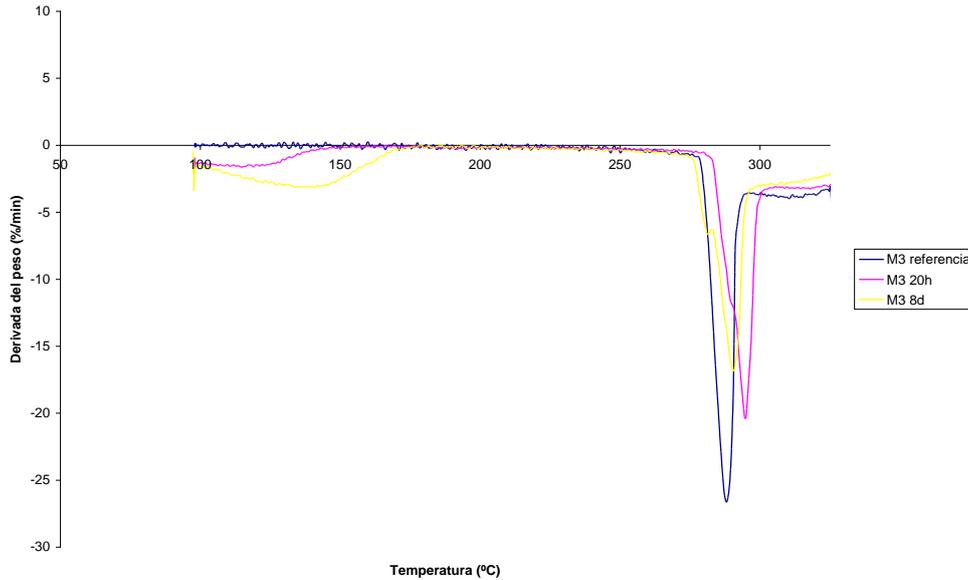


Figura 8: Curvas derivadas de la variación del porcentaje de masa con respecto a la variación de temperatura para las distintas muestras de neopreno.

En la Tabla 1 se recogen los valores de la temperatura del punto de inflexión correspondiente a cada una de las muestras.

Tabla 1: Temperaturas correspondientes al punto de inflexión para cada una de las muestras.

Muestra	T (°C)
M1 referencia	461,1
M1 (20 h)	473,9
M1 (8 días)	475,9
M3 referencia	287,9
M3 (20 h)	294,5
M3 (8 días)	290,4

Como podemos observar en la Tabla 1, las temperaturas del punto de inflexión van aumentando al aumentar el tiempo de inmersión. Aunque esto no parecería ser lo esperado, ya que a mayor tiempo de inmersión el material se encuentra más degradado y la temperatura del punto de inflexión debería ser menor que la de la muestra control.

En ambos casos la muestra que permaneció inmersa durante 8 días es la muestra que comienza a degradarse antes. A continuación, como es de esperar; se degrada la muestra que

permaneció inmersa en sudor durante 20 horas.

La muestra que no sufrió ningún tratamiento debería ser la que tardase más en comenzar a degradarse pero no es así, si no que comienza a degradarse a una temperatura intermedia entre la muestra que estuvo sumergida 8 días y la que estuvo 20 horas. Esto podría ser debido a que, en las muestras que estuvieron inmersas en sudor artificial, el aumento de temperatura que les aporta el horno comienza evaporando el sudor que pueda haber quedado entre los poros del material y luego lo degrada mientras que en la muestra que no sufrió ningún tratamiento ese aumento de temperatura empieza a degradar el material directamente.

A continuación calculamos el porcentaje de masa que pierde la muestra al aumentar la temperatura. Este cálculo se realiza a partir del parámetro  $\alpha$  que es el grado de degradación térmica del material en función de la temperatura. Obteniendo así las Figuras 9 y 10.

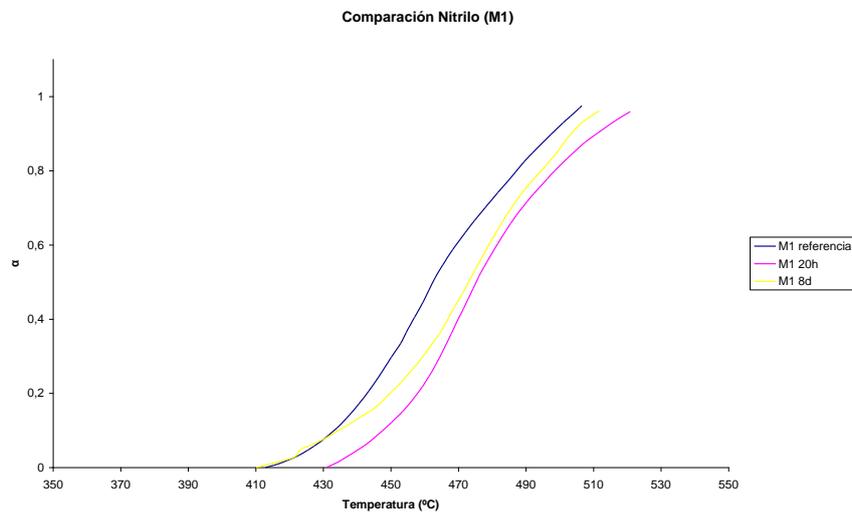


Figura 9. Curvas del grado de degradación térmica del nitrilo respecto a la temperatura.

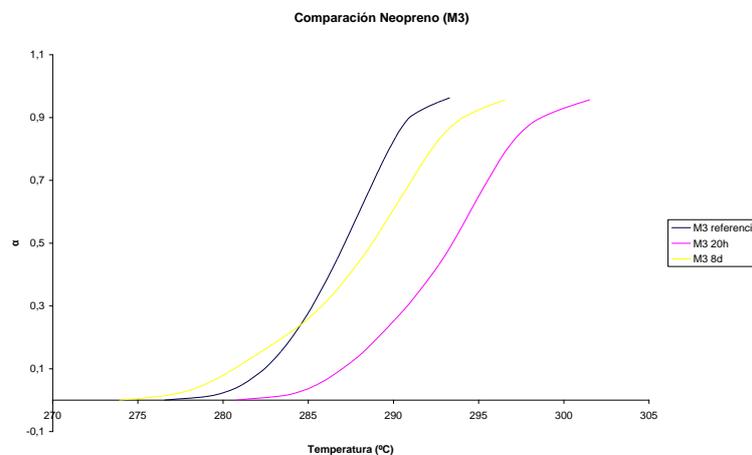


Figura 10. Curvas del grado de degradación térmica del neopreno con la temperatura.

En las Figuras 9 y 10 se observa el comportamiento ya descrito y discutido con los valores de temperatura en el punto de inflexión.

**5. Estudio de la permeabilidad de los guantes.** La concentración inicial de la disolución de azul de metileno introducida en el dedo de guante para realizar el ensayo era de 10 mM. A continuación se realizan mediciones cada 24 horas en el espectrofotómetro Vis-UV Cary 300 del baño de sudor en el cual se encontraba sumergido el dedo de guante y así saber la cantidad de azul de metileno que se difundió a través de la superficie de guante sumergido. Se obtuvieron los siguientes datos experimentales representados en las Figuras 11 y 12.

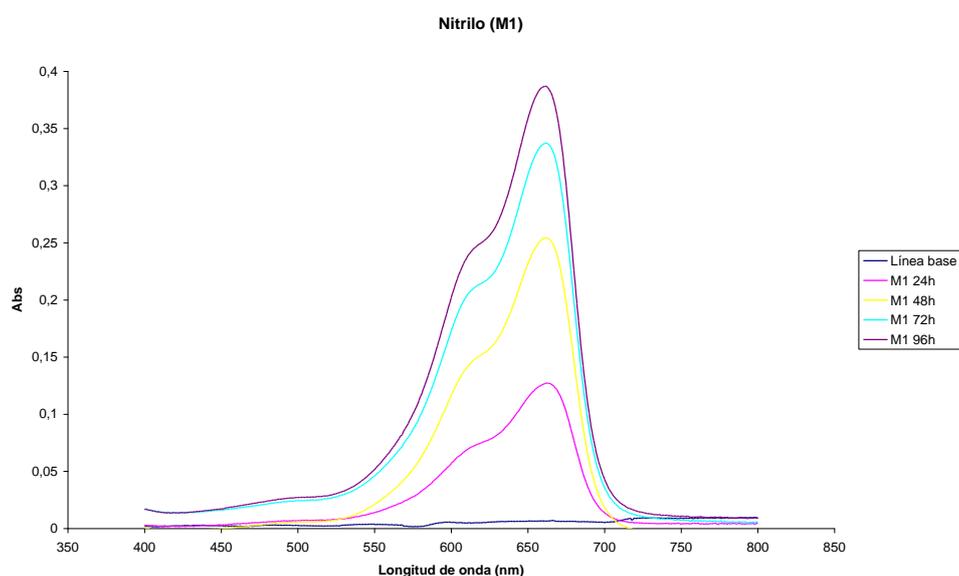


Figura 11. Curvas experimentales de la absorción frente a la longitud de onda para el guante de nitrilo.

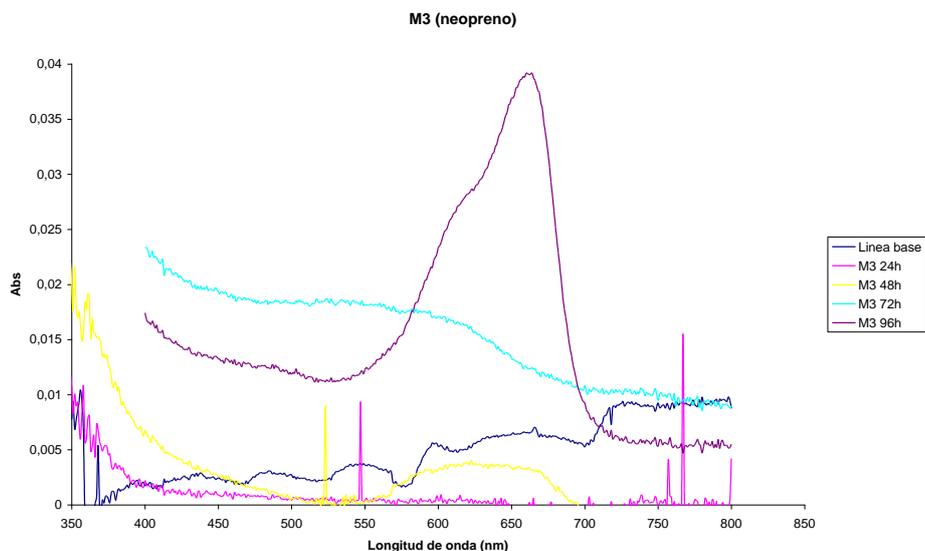


Figura 12. Curvas experimentales de la absorción frente a la longitud de onda para el guante de neopreno.

La finalidad de estas curvas es conocer la concentración de azul de metileno que se difunde a través de cada guante en cada momento. Para ello es necesario realizar una recta de calibrado en la que se represente la absorbancia frente a la concentración. Obtuvimos dos rectas de calibrado, una para datos de absorbancia menores a 0,35 y otra para valores superiores a éste (Figuras 13 y 14).

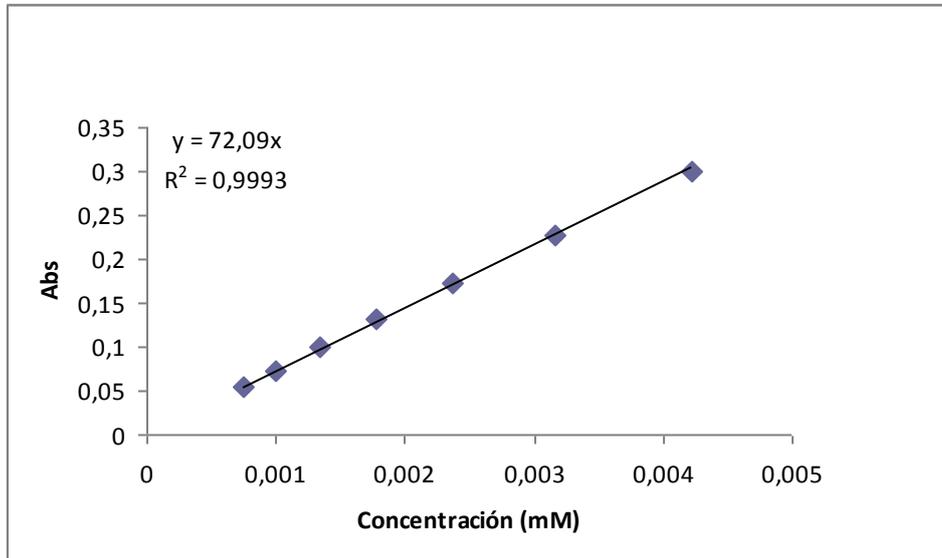


Figura 13. Calibrado para datos de absorbancia menores de 0,35.

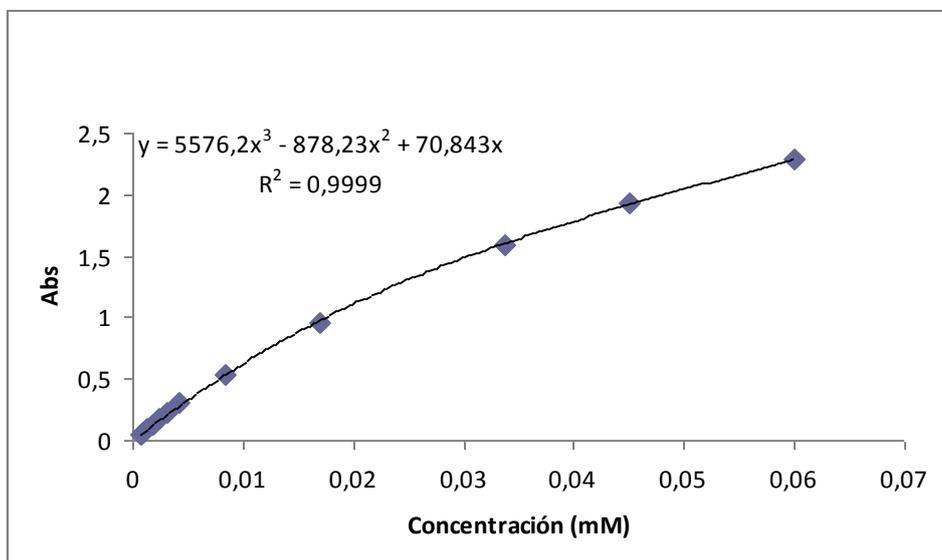


Figura 14. Calibrado para valores de absorbancia mayores de 0,35.

En la Tabla 2 se recogen los valores de la concentración calculados a partir de los datos de la absorbancia obtenidos experimentalmente. En esta tabla podemos observar que para el caso del nitrilo se produce una migración del indicador a través del guante, lo que indicaría la problemática

de este tipo de guantes. En el caso del neopreno no se observa migración hasta las 96 horas con un valor relativamente pequeño.

Tabla 2. Valores de concentración de azul de metileno.

Tiempo (h)	M1		M3	
	Absorbancia	Concentración mM	Absorbancia	Concentración mM
24	0,127	1,76E-03	0	0
48	0,254	3,52E-03	0	0
72	0,337	4,67E-03	0	0
96	0,387	5,87E-03	0,039	5,41E-04

A continuación representaremos la concentración frente al tiempo para obtener una velocidad de difusión (Figura 15). Consideramos que en la muestra de neopreno (M3) no difunde ya que la concentración obtenida a las 96 horas es muy pequeña comparada con las concentraciones obtenidas para la muestra de nitrilo (M1).

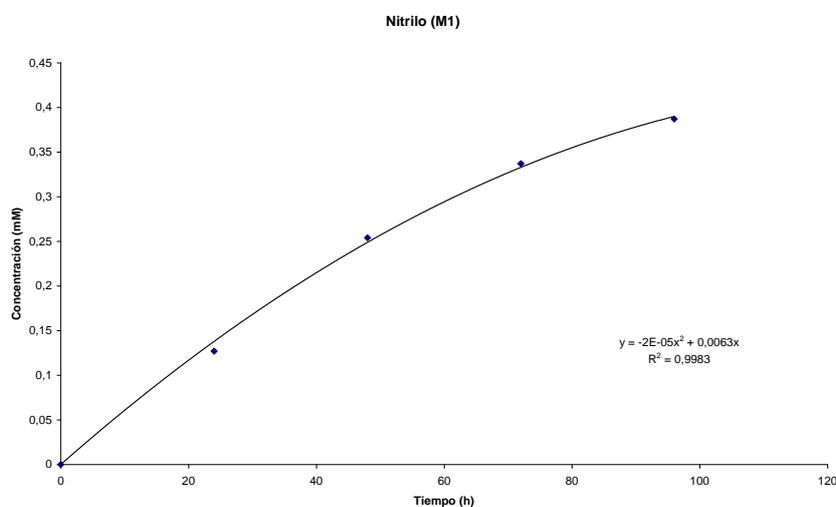


Figura 15. Representación de la variación de la concentración de azul de metileno en función del tiempo.

## CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos con los dos tipos de microscopios podemos concluir que el tamaño de los poros está entre 1-10  $\mu$ m como se puede apreciar en las microfotografías. Derivado de esto, los virus de un tamaño comprendido entre 24-300 nm podrían atravesar la superficie de los guantes estudiados. Por lo tanto este tipo de guantes no deberían utilizarse en

pacientes o en profesionales que pudiesen tener la sospecha de cualquier tipo de enfermedad vírica.

La degradación térmica de los dos tipos de guantes estudiados nos permite concluir que el neopreno tiene una temperatura de degradación térmica (punto de inflexión) un poco mayor que el nitrilo. Además, en contacto con el sudor, el desplazamiento observado hacia temperaturas superiores parece estar asociado a la evaporación del sudor, ya que si el sudor hubiese provocado algún tipo de degradación térmica la temperatura disminuiría.

Del estudio de permeabilidad de los guantes y a la vista de los resultados, podemos concluir que el guante de nitrilo presenta una migración del indicador (azul de metileno) mientras que en el caso del neopreno esto no se produce hasta pasadas las 96 horas y en una proporción mucho menor que en el caso del nitrilo. Esto nos indica que el guante de nitrilo permitiría el paso de sustancias o virus a su través, mientras que el neopreno se podría considerar más seguro en cuanto a la difusión a través de su superficie.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Turi A “*Thermal characterization of Polymeric Materials*”, Academic Press, California, 1981
- [2] Ellis B “*Chemistry and Technology of Epoxy Resins*”, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993
- [3] Apicella A, Nicolais L, de Cataladis C, *J. Membrane Science*, **18**, 211, 1984
- [4] Long M, Kidewl DA “*Improving the Pharmacheck Sweat Patch*”. 196030, September 20, 2002. 2000-RD-CX-A038
- [5] Díaz de Freijo S. *Estudios de Absorción en Guantes de Protección de Uso Sanitario*. Proyecto de Investigación Tutelado. Universidad de Santiago de Compostela. Julio 2009