

AVALIAÇÃO DO USO DE LASERS DE FEMTOSSEGUNDOS NO CORTE DE BOLSAS DE SANGUE

Diógenes S. Moura*, Edilson L. Falcão Filho** e Renato E. de Araujo*

*Laboratório de Óptica Biomédica e Imagens, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil

**Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil

e-mail: diogenes.fisica@yahoo.com.br

Resumo: Neste trabalho foi estudado o processo de ablação a laser de bolsas de sangue usando laser de femtossegundos em 800 nm. Os parâmetros de ablação e os resíduos produzidos foram cuidadosamente avaliados. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foi usada na investigação de resíduos. Microscopia óptica e tomografia por coerência óptica foram explorados para avaliar profundidades e diâmetros de ablação. Foi determinada a exposição radiante de limiar para o corte do PVC, onde foi verificada uma dependência linear entre a profundidade de ablação e o número de pulsos usados na ablação. Observou-se também que no processo de corte, HCl foi liberado e a concentração dos resíduos foi avaliada por análise de pH. Os resultados obtidos permitem estabelecer condições que minimizem a liberação de resíduos no processo de corte a laser de bolsas de sangue usando laser de femtossegundos.

Palavras-chave: bolsas de sangue, corte a laser, ablação a laser.

Abstract: *In this work, we studied laser ablation process of blood bags using 800 nm femtosecond laser. Ablation parameters and produced residues were carefully investigated. FTIR spectroscopy was explored on residues investigation. Optical microscopy and optical coherence tomography was used to evaluate ablation depth and diameter. The threshold fluence for PVC ablation was determined. The dependence of ablation depth versus number of pulses was shown to be linear. During laser ablation process, we observed that HCl was released and residues concentration was evaluated by pH measurements. The results allow the establishment of conditions that minimize released residues on the laser cutting process of blood bags using femtosecond laser.*

Keywords: *blood bags, laser cutting, laser ablation.*

Introdução

Produtos hemoderivados são medicamentos obtidos do plasma humano, proveniente do sangue coletado de doadores voluntários, altruístas e não remunerados [1]. O plasma sanguíneo é acondicionado a uma temperatura muito baixa em bolsas flexíveis que são feitas de polímero cloreto de polivinil (PVC) e alguns plastificantes.

O corte das bolsas de plasma congelado é muitas vezes feito manualmente com o uso de lâminas. Algumas patentes tem buscado automatizar o processo de corte das bolsas que contém o plasma congelado [2, 3], porém em todas estas técnicas o instrumento de corte fica em contato direto com o plasma sanguíneo aumentando o risco de contaminação.

Corte à laser de materiais poliméricos tem atraído interesse de pesquisadores devido à variedade de aplicações, dentre elas cortes de materiais com alta precisão [4]. De fato, alta precisão e mínimo dano térmico ao material podem ser alcançados pela escolha apropriada dos parâmetros de operação do laser, como comprimento de onda, energia do pulso, largura temporal do pulso etc.

Vários tipos de lasers cw e pulsados tem sido utilizados para ablação de polímeros [5-7]. Para lasers pulsados na região do visível e infravermelho com pulsos mais longos que nanossegundos, ou para lasers cw, o processo de ablação é devido ao aquecimento do material resultando em derretimento, evaporação e/ou sublimação dependendo da condutividade térmica do material, do volume irradiado e do total de energia absorvida por unidade de tempo. Lasers de nanossegundos e picossegundos diminuem danos térmicos melhorando a qualidade do corte comparado aos lasers cw. O excesso de energia que não é utilizado para ablação se difunde nas regiões próximas criando uma zona afetada por calor. Para laser de femtossegundos os danos térmicos podem ser reduzidos ou totalmente eliminados, dependendo dos parâmetros do laser que são utilizados.

Mecanismos de ablação têm sido muito discutidos na literatura [8]. De uma forma em geral, tais mecanismos podem ser fototérmicos, fotoquímicos ou a combinação dos dois, muitas vezes chamado de processos fotofísicos. Dependendo do comprimento de onda do laser a ablação fotoquímica pode ocorrer pela quebra direta de ligações químicas ou pela absorção não linear de fótons (absorção multifotônica) seguida da emissão de plasma.

Alguns parâmetros como, taxa de ablação por pulso, limiar de ablação e estudo dos resíduos liberados no processo de ablação são importantes para compreender os mecanismos de interação do laser com o material. Esses parâmetros dependem das características do laser e das propriedades ópticas e térmicas do material. Em vários estudos é mostrado que o limiar de ablação para

polímeros e outros materiais cresce com o aumento do comprimento de onda [8], reduz com a diminuição da largura do pulso [4] e com o aumento do número de pulsos [9].

Um polímero pouco estudado no processo de ablação a laser é o policloreto de vinil (PVC). PVC é um polímero com aplicações na indústria automotiva, construção civil e fabricação de materiais médico-hospitalares e é o principal constituinte das bolsas de sangue. Sua decomposição térmica gera resíduos tóxicos, principalmente HCl [10]. O processamento de PVC utilizando laser também pode gerar materiais tóxicos devido ao efeito térmico induzido pelo laser. Corte de PVC com laser de CO₂ foi estudado por Vassie et. al [11]. Vassie e colaboradores verificaram que durante a exposição ao laser eram gerados materiais tóxicos como benzeno e ácido clorídrico. HCl também foi observado no corte de PVC com laser pulsado no regime de nanossegundos [12].

O uso de lasers no corte de bolsas de sangue ainda não foi relatado na literatura. Além disso, ainda não existem trabalhos que relatam os parâmetros de ablação e nem os resíduos liberados por PVC durante o corte com laser de femtossegundos. Neste trabalho são avaliados taxa de ablação por pulso, limiar de ablação, profundidade de ablação e resíduos liberados no processo de ablação induzida por plasma de bolsas de sangue com laser de femtossegundos.

Materiais e métodos

O corte das bolsas de sangue foi realizado utilizando um laser de Ti-Safira com amplificador regenerativo (Libra-Coherent) com duração do pulso de 100 fs, comprimento de onda de 800 nm e taxa de repetição de 1 kHz. O feixe do laser foi focalizado utilizando uma lente de distância focal 50 cm com incidência normal, de forma que, no ponto focal, o feixe exibe um diâmetro (1/e) de ~42 μm , medido pelo método knife-edge. Nos experimentos, a exposição radiante por pulso variou de 2,1 J/cm² até 13,0 J/cm², utilizando filtros de densidade neutra. Para controle do tempo de exposição do feixe na amostra foi utilizado um “shutter”. As superfícies das amostras ablacionadas foram observadas com um microscópio óptico (Nikon Eclipse TE2000-U) e a profundidade de ablação foi medida utilizando-se a técnica de tomografia por coerência óptica-OCT (Ganamed, Thorlabs).

Para determinação da taxa de ablação em diferentes exposições radiante um detector foi colocado após a amostra. Desta forma, quando a amostra era perfurada o detector enviava um sinal para o “shutter” fechar e o tempo de perfuração era determinado. Todo controle e aquisição de dados foi automatizado utilizando a plataforma Labview. Bolsas de sangue vazias com espessura de aproximadamente 360 μm foram utilizadas. O aparato experimental utilizado é mostrado na figura 1a. Para análise dos resíduos oriundos do corte a laser dois experimentos foram realizados. No primeiro as amostras foram colocadas em tubos de vidro vedados,

preservando os resíduos gasosos gerados pela ablação, e em seguida o material do recipiente vedado foi estudado utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). No segundo experimento as amostras foram colocadas em tubos de vidro contendo 8 ml de água deionizada cujo pH foi medido antes da ablação. As amostras foram colocadas de tal forma que um lado da amostra estivesse em contato com a superfície da água e o outro lado voltado para o ar, após perfuração completa das amostras o pH da água foi medido novamente. A figura 1b mostra o aparato experimental para a ablação da amostra e posterior medição do pH.

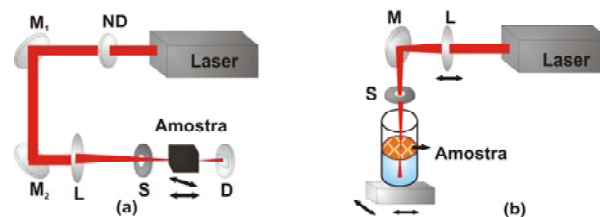
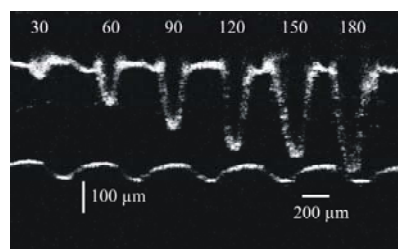


Figura 1: Sistema experimental para corte de bolsa de sangue. (a) configuração para detecção por FTIR e determinação da taxa de ablação (b) para avaliação de pH. ND (filtro de densidade neutra), M1 e M2 (espelhos), L (lente- $f=50$ cm), S (shutter), D (detector).

Resultados e discussões

Profundidade de ablação

A figura 2a apresenta uma imagem de tomografia por coerência óptica que mostra a profundidade de ablação para diferentes números de pulsos. No gráfico da figura 2b é apresentado o comportamento da profundidade de ablação em função do número de pulsos para uma exposição radiante de 13,0 J/cm². Cada ponto da figura 2b corresponde média de 25 valores obtidos para a profundidade de ablação. Pode-se observar pelo gráfico da figura 2b a dependência linear da profundidade de ablação com o número de pulsos. A inclinação da relação linear entre o número de pulsos e a profundidade de ablação depende da exposição radiante aplicada e da taxa de repetição do laser [13]. Sabe-se da literatura que quando o número de pulsos é muito elevado esta relação passa a ser não linear [14]. Nota-se pelo gráfico que não houve efeitos de incubação no processo de ablação para exposição radiante de 13,0 J/cm². Tal resultado é devido ao regime de alta exposição radiante com o qual o material está sendo ablacionado [15].



(a)

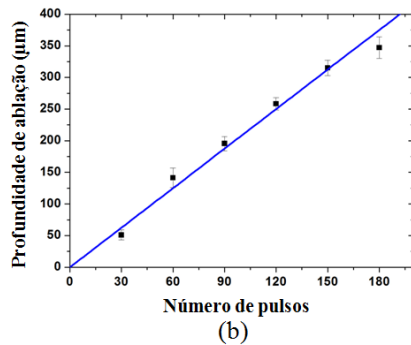


Figura 2: (a) Imagem de OCT para diferentes números de pulsos (números acima da figura) (b) Profundidade de ablação em função do número de pulsos.

Taxa de ablação e exposição radiante de limiar

A taxa de ablação pode ser obtida através da Eq. (1) [16]:

$$d = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{F}{F_{th}} \right) \quad (1)$$

onde d é a taxa de ablação por pulso, α é o coeficiente de absorção efetivo do material, F é a exposição radiante aplicada e F_{th} é a exposição radiante de limiar (exposição radiante mínima para causar ablação do material). A figura 3 mostra o gráfico da taxa de ablação em função da exposição radiante e a linha azul representa um ajuste numérico usando a Eq. (1).

Desta forma, uma exposição radiante de limiar de $F_{th} = 100 \text{ mJ/cm}^2$ foi determinada através da extrapolação do gráfico da figura 3. Este resultado para a exposição radiante de limiar do PVC ainda não havia sido reportado na literatura, porém pode ser comparado a de outros polímeros. Por exemplo, com o polietileno que exibe um $F_{th} = 90 \text{ mJ/cm}^2$ para este mesmo comprimento de onda de 800 nm [17].

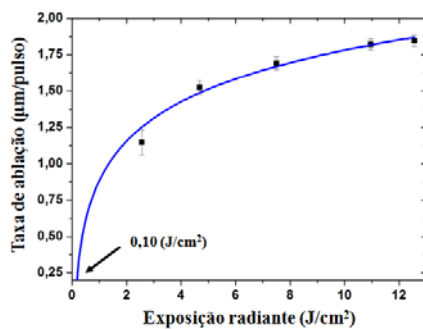


Figura 3: Taxa de ablação em função da exposição radiante.

Os resultados apresentados na Figura 3 foram obtidos para exposição radiante entre $2,6$ e $12,6 \text{ J/cm}^2$. Pela equação (1) pode-se estimar valores para exposição radiante menores. Para exposições radiantes de 80 mJ/cm^2 e 35 mJ/cm^2 , obtêm taxas de ablação de $0,76 \text{ µm/pulso}$ e $0,45 \text{ µm/pulso}$, respectivamente. Em particular, para laser com comprimento de onda de 193 nm a taxa de ablação, em PVC, foi determinada como

sendo $0,30 \text{ µm/pulso}$ e $0,16 \text{ µm/pulso}$ para as exposições radiante de 80 mJ/cm^2 e 35 mJ/cm^2 , respectivamente [18]. Este resultado mostra que o efeito de geração de plasma é mais eficiente na ablação de PVC do que o processo fotoquímico.

Os diâmetros de saída e entrada das amostras ablacionadas foram determinados por microscopia óptica. O comportamento do diâmetro ao quadrado de entrada e de saída em função da exposição radiante para perfuração completa da amostra é mostrada na figura 4. Pelo gráfico da figura 4 percebemos que o diâmetro varia quase linearmente com a exposição radiante.

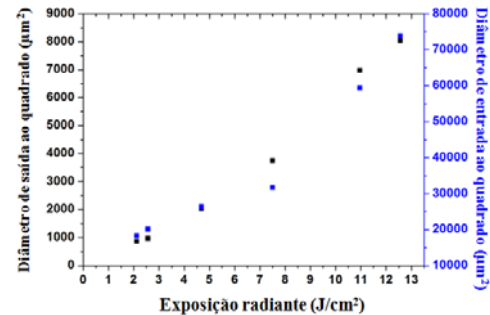


Figura 4: Diâmetro ao quadrado em função da exposição radiante.

Estudo da emissão de resíduos

Conforme já mencionado, para a avaliação dos resíduos liberados com a ablação do PVC, foi analisado o pH do volume de água sob a amostra (configuração experimental da figura 1b). A figura 5 mostra o gráfico do comportamento da variação relativa do pH (pH relativo) em função da exposição radiante aplicada. O pH relativo é definido pela equação 2. Resíduos gasosos resultante da ablação também foram avaliados por espectroscopia FTIR.

$$pH_{relativo} = \frac{pH_{antes} - pH_{depois}}{pH_{antes}} \quad (2)$$

Pelo gráfico da figura 5 pode-se perceber que o pH reduz com o aumento da exposição radiante, indicando a presença de resíduo de HCl na água. No espectro FTIR foi possível observar os picos referentes ao HCl para a exposição radiante de 13 J/cm^2 . Para exposições radiante mais baixas não foi possível observar esses picos no espectro FTIR.

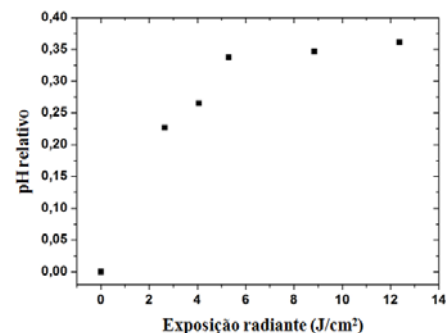


Figura 5: pH relativo em função da exposição radiante.

Conclusão

Neste trabalho é apresentado os resultados da análise das propriedades de ablação de PVC flexível (bolsa de sangue) por laser, em 800 nm, com pulsos de femtossegundos. Para um determinado intervalo de exposição radiante, obtivemos a taxa de ablação para o PVC. A exposição radiante de limiar para ablação ($0,10 \text{ J/cm}^2$) foi obtida, por extrapolação, explorando a lei de Lambert-Beer. Também foram analisados, por FTIR e medição de pH, os resíduos gasosos na ablação das bolsas de sangue. Os resultados mostraram a diminuição do resíduo liberado com a redução da exposição radiante, na perfuração completa da amostra. Estes resultados permitem o estabelecimento de condições que minimizam os danos no processo de ablação de bolsas de sangue com laser de femtossegundos.

Referências

- [1] Adati MC, Gemal AL, Guedes HCB. Resultados do controle de qualidade de produtos hemoderivados - Análise sanitária. *Rev. Bras. Hematol. Hemoter.* 2009; 31(4):235-240.
- [2] Tuta Laboratories (Australia) Pty Ltd. Eric Orville Walsh. Bag stripping machine. EP 0159792 A2, 16 mar. 1984, 30 out. 1985.
- [3] Grifols, S.A. Sergi Roura Adell, Miquel Faba Vilella, Jordi Boira Bonhora. Device for emptying a blood product bag. US 8690011 B2, 22 jul. 2011, 8 abr. 2014.
- [4] Hashida M, Mishima H, Tokita S, Sakabe S. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond pulse laser. *Opt. Express.* 2009; 17:13116-13121.
- [5] Srinivasan R, Mayne-Banton V. Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far ultraviolet excimer laser radiation. *Applied Physics Letters.* 1982; 41: 576-578.
- [6] Snakenborg D, Klank H, Kutter JP, Microstructure fabrication with a CO₂ laser system. *J. Micromech. Microeng.* 2004; 14:182-189.
- [7] Kumagai H, Midorikawa K, Toyoda J, Nakamura S, Okamoto T, Obara M. Ablation of polymer films by a femtosecond high-peak-power Ti:sapphire laser at 798nm. *Appl. Phys. Lett.* 1994; 65:1850-1852.
- [8] Kuper S, Brannon J, Brannon K. Threshold behaviour in polyimide photoablation: single-shot rate measurements and surface-temperature modelling. *Appl. Phys. A. Solids Surf.* 1993; 56: 43-50.
- [9] Baudach S, Bonse J, Krüger J, Kautek W. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate. *Applied Surface Science.* 2000;154-155: 555-560
- [10] Marongiu A, Faravelli T, Bozzano G, Dente M, Ranzi E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2003; 70: 519 -553.
- [11] Vassie LH, Roach RJ, Tyrer JR, Sharp BL. Fumes generated during laser processing of polyvinyl chloride (PVC). *Optics & Laser Technology.* 1995; 27: 31-37.
- [12] Hernández LC, Arronte M, Ponce L, Flores T, Guerrero J, de Posada E, Rodríguez E. On the Nd:YAG Pulsed Laser Processing of Rigid PVC. In: *Proc. SPIE , Seventh Symposium Optics in Industry; 2009 Dec 4.*
- [13] Tseng AA, Chen YT, Ma KJ. Fabrication of high-aspect-ratio microstructures using excimer laser. *Optics and Lasers in Engineering.* 2004; 41:827-847.
- [14] Eyett M, Bäuerle D, Wersing W, Thomann H. Excimer-laser-induced etching of ceramic PbTi_{1-x}ZrxO₃. *Journal of Applied Physics.* 1987; 62:1511-1514.
- [15] Küper S, Stuke M. Femtosecond UV excimer laser ablation. *Applied Physics B.* 1987; 44:199-204.
- [16] Andrew J E, Dyer PE, Forster D, Key PH. Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser. *Appl. Phys. Lett.* 1983; 43 (8): 717-719.
- [17] Lee AJ, Dawes JM, Withford MJ. Investigation of femtosecond laser induced thermal ablation of polyethylene. *J. Laser Appl.* 2008; 20:154-159.
- [18] Pham D, Tong L, Cao J, Wright J, Papiernik M, Harvey E, Nicolau D. Effects of polymer properties on laser ablation behavior. *Smart Materials and Structures.* 2002; 11:668-674.