



PIBITI/CNPq/UFPG-2012

PROCESSO DE NACIONALIZAÇÃO DE MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE QUEIMADOS: POLI(URETANO) REVESTIDO (OMIDERM®)

Emanuel Pereira do Nascimento¹, Marcus Vinícius Lia Fook²

RESUMO

A pele é a barreira natural de proteção do corpo humano contra microrganismos, agentes físicos e químicos. As queimaduras são lesões traumáticas, causadas por agentes térmicos, químicos, elétricos ou radioativos. Provocam a destruição parcial ou total do tecido cutâneo e seus anexos, podendo estender-se às camadas mais profundas. O Omiderm® é um curativo hipoalergênico transparente, flexível, não adesivo, que consiste de uma rede polimérica de poli(uretano) enxertado com acrilamida e hidroximetil-metacrilato. Este trabalho teve como objetivo estudar as propriedades químicas, morfológicas e mecânicas de curativos Omiderm® visando à nacionalização desta membrana. A investigação foi feita por meio das seguintes técnicas: Ensaio Mecânico, Tensão Superficial, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS). Os resultados mostraram que a acrilamida é responsável pela modificação superficial do filme de poli(uretano), conferindo a este características hidrofílicas. A modificação superficial reduz a resistência mecânica do poli(uretano), que normalmente é um material dúctil, que passa a apresentar um caráter frágil.

Palavras-chave: Queimaduras, Curativos, Omiderm®

NATIONALIZATION PROCESS OF MEMBRANES FOR TREATMENT OF PATIENTS WITH BURN INJURIES: POLY(URETHANE) COATED (OMIDERM®)

ABSTRACT

The skin is body's natural protection barrier against microorganisms, physical and chemical agents. Burns are traumatic injuries, caused by thermal, chemical, electrical or radioactive agents, causing partial or total destruction of skin tissue and its attachments, which may extend to deeper layers. The dressing Omiderm® is a hypoallergenic transparent, flexible, non-adhesive, which consists of a poly(urethane) network grafted with acrylamide and hydroxymethyl methacrylate. The present work studied the chemical, morphological and mechanical properties of Omiderm® for nationalization of this membrane. The investigation was carried out using the following techniques: Mechanical Tests, Surface Tension, Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray Diffraction (XRD), scanning electron spectroscopy (SEM) and X-ray dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that acrylamide is responsible for surface modification of the poly(urethane) film giving this a hydrophilic characteristic. The surface modification reduces the mechanical resistance of poly(urethane), which is usually a ductile material, assuming a brittle nature.

Keywords: Burns, Bandages, Omiderm®

¹ Aluno do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: emanueluepb@gmail.com

² Engenharia de Materiais, Professor. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: marcusvinicius@dema.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

A pele é a barreira natural de proteção do corpo humano contra microrganismos, agentes físicos e químicos. Além disso, corresponde a 16% do peso corpóreo, exercendo diversas funções, como regulação térmica, defesa orgânica, controle do fluxo sanguíneo e de funções sensoriais (calor, frio, pressão, dor e tato) (DALLAN, 2005).

É bem conhecido e compreendido que a pele proporciona regulação térmica e evita a desidratação através da evaporação de água (BALASUBRAMANI et al., 2001). É constituída por uma porção epitelial de origem ectodérmica, a epiderme, e por uma porção conjuntiva de origem mesodérmica, a derme, conforme ilustrado na Figura 1. Abaixo e em continuidade com a derme encontra-se a hipoderme, que, embora possua a mesma origem da derme, não faz parte da pele, servindo-lhe apenas de suporte e união com os órgãos subjacentes. Na pele ainda podem ser visualizadas diversas estruturas anexas como os pêlos, as unhas e as glândulas sudoríparas e sebáceas (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2004).

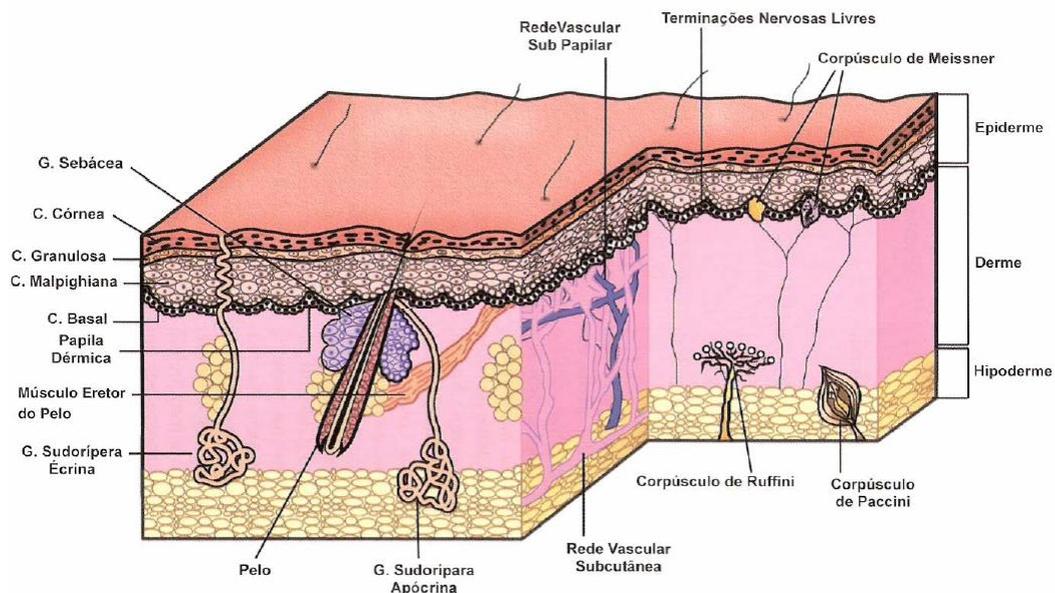


Figura 1 - Representação esquemática da pele.

Fonte: SAMPAIO e RIVITTI, 2001.

Entre as maiores causas de danificação cutânea se encontram as queimaduras (NICOLOSI; MORAES, 2005), que são lesões traumáticas, causadas por agentes térmicos, químicos, elétricos ou radioativos provocando a destruição parcial ou total do tecido cutâneo e seus anexos, podendo estender-se às camadas mais profundas, como tela subcutânea, músculos, tendões e ossos. A gravidade da lesão está associada com o agente etiológico e a extensão e profundidade do efeito da lesão no corpo (PESSOLATO et al, 2011).

O grau de comprometimento é classificado em função da profundidade da lesão. Assim, as queimaduras de primeiro grau são aquelas que comprometem apenas a epiderme, com eritema, sem prejuízo sistêmico e recuperação sem cicatrizes. Já as queimaduras de segundo grau atingem parcialmente a derme, além da totalidade da epiderme, com conseqüente dor eritema, edema e cicatrização lenta, podendo deixar seqüelas (superficial ou profunda). Lesões ainda mais profundas, que podem atingir inclusive outros tecidos além do cutâneo, como o adiposo, muscular e ósseo. São classificadas como de terceiro grau, sendo indolor e destituídas de regeneração espontânea. No último caso, invariavelmente, há necessidade de enxertos para que ocorra a cicatrização (VALE, 2005).

Nos últimos anos, o estudo de lesões cutâneas causadas por queimaduras tem sido intensificado, principalmente porque as mesmas ocupam o terceiro lugar entre os acidentes que mais ocorrem no mundo (ROSSI, et al., 2003) e por se tratar de uma doença debilitante, que traz consigo conseqüências devastadoras à vítima e sua família.

No mundo todo, em 2004, a incidência de queimaduras graves foi o suficiente para exigir atenção médica a cerca de 11 milhões de pessoas, ficando em quarto lugar entre todas as lesões, superando a incidência combinada das infecções de tuberculose e HIV. Felizmente, apesar de queimaduras e incêndios representam mais de 300.000 mortes a cada ano em todo o mundo, a grande maioria das queimaduras não são fatais (WHO, 2011).

O tratamento das queimaduras sempre foi um desafio não só pela gravidade das lesões apresentadas pelos pacientes como também pelas múltiplas complicações (COUTINHO et al, 2010). De qualquer forma, o tratamento de queimaduras e a assepsia cuidadosa tem como principais objetivos a prevenção e/ou redução dos riscos de infecção, a eliminação de fatores desfavoráveis que possam retardar o processo de cicatrização, bem como a diminuição da probabilidade de ocorrência de infecções cruzadas pelo uso de técnicas e procedimentos corretos (DALLAN, 2005).

Os curativos de pacientes que sofreram lesões térmicas tem sido realizados por profissionais de enfermagem com base em uma rotina pré-estabelecida nos serviços especializados em queimaduras e o mercado oferece uma diversidade de produtos para tratamento de queimaduras que tem provocado insegurança nos profissionais da saúde sobre qual opção é a mais indicada. Assim, é preciso conhecer a eficiência de cada produto frente à diversidade de situações (FERREIRA et al, 2003).

Os curativos atualmente disponíveis no mercado podem ser classificados como: convencionais, hidrogéis, hidrocolóides, polímeros, bioativos, enzimas proteolíticas, curativos antiodor e filmes adesivos (DALLAN apud CANDIDO, 2001).

Os filmes adesivos possuem algumas características da epiderme, isto é, permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio, alta propriedade elástica e de extensão (resistência às forças tensionais da pele) e impermeabilidade à bactérias. São transparentes, com boa coaptação, entretanto, são contra-indicados para lesões com muita secreção (DALLAN apud CANDIDO, 2001).

Segundo Palmieri et al. (1997) o filme transparente de poli(uretano) é um produto de introdução recente no uso clínico no tratamento de úlceras, no tratamento continuado da pele lesada e suas mucosas. Todavia, o poli(uretano) apresenta características que o tornam um excelente material para aplicação como curativo, tais como: excelente transparência, impermeabilidade a microorganismos e permeabilidade a gases.

O Omiderm® trata-se de uma membrana de poli(uretano) com espessura de 40 µm obtida pela adição superficial de monômeros de poliamida e de hidroximetil-metacrilato que contribui com o caráter hidrofílico da membrana (PALMIERI et al.,1997). Constitui-se em uma membrana hipoalergênica transparente, altamente flexível, não adesiva, permeável ao vapor de água e oxigênio, e impermeável a microorganismos como também de fácil aplicação. A função do poli(uretano), além de ser a base de estruturação, é proporcionar transparência, flexibilidade, resistência, durabilidade, permeabilidade e reduzida espessura à membrana. A função da acrilamida e do hidroximetil-metacrilato é conferir características hidrofílicas à membrana (NICOLOSI; MORAES, 2005).

É indicado para a utilização em diversos tipos de ferimentos, entre os quais: queimaduras de 1º e 2º graus; coberturas para áreas doadoras de enxertia de pele; tratamento de feridas diversas e úlceras de diversos tipos, como as diabéticas, venosas e de decúbito; qualquer lesão dermatológica superficial; aplicação em neo-natal (prematuro) para redução de perda de líquido e suporte para eletrodos, evitando formação de feridas; proteção de áreas propensas à criação de escaras; pós cirúrgico de dermoabrasão; cicatrização esteticamente correta em cirurgias plásticas, entre outras (Medical Brasil – Indústria Cirúrgica Ltda.).

Os curativos são comercializados nos seguintes tamanhos: 5x7 cm (liso ou reticulado); 8x10 cm (liso ou reticulado); 18x10 cm (liso ou reticulado); 60x10 cm (liso); 23x39 cm (máscara-reticulado); 11x123 cm (rolos lisos e reticulados). O Omiderm® Liso permite a drenagem de até 5 litros de exsudato por dia por metro quadrado, sendo então indicado para feridas pouco exsudativas ou regiões em que a pele esteja muito sensível, visando criar uma proteção para área encoberta. Por ser uma película fina, transparente, flexível e enxertada com um gel protetor, permite a passagem de medicação tópica e a troca gasosa, enquanto cria uma barreira contra a invasão microbiana, impedindo que o ferimento seja infectado (Medical Brasil – Indústria Cirúrgica Ltda.).

O Omiderm® Reticulado consiste em uma película laminada, vazada com pequenos cortes de 4 mm distantes uns dos outros 2 mm. Esses pequenos cortes permitem a saída de corpos grandes, comuns em ferimentos ou queimaduras com grande quantidade de exsudato. É usado em lesões de tecidos que produzam mais de 5 litros de exsudato por dia por metro quadrado, ou em áreas propensas a espaçamentos, como a região dorsal e a região posterior da perna. É indicado para ferimentos com hemorragia ou com grande produção de exsudato, como as queimaduras de 1 e 2 graus, áreas de dermoabrasões, úlceras ou escaras muito exsudativas e áreas de enxertia ou doação de pele. Os curativos interativos são geralmente permeáveis a vapor d'água e oxigênio e impermeáveis a bactérias, absorvendo o exsudato da ferida, como o Omiderm® (NICOLOSI; MORAES, 2005).

Na literatura não há muitos estudos a respeito das propriedades dos curativos comumente utilizados no tratamento de queimaduras. Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo estudar as propriedades químicas, morfológicas e mecânicas de curativos Omiderm® e de seus componentes, visando à nacionalização desta membrana.

MATERIAL E MÉTODOS

Fase Experimental

Material Usado

Foram investigados curativos Omiderm® nas formas lisa e reticulada, filmes de poli(uretano) e acrilamida comercial em pó, fornecidos pela Medical Brasil – MB Indústria Cirúrgica Ltda.. O Omiderm® trata-se de um curativo utilizado no tratamento de lesões cutâneas médias como queimaduras de 1º e 2º graus, áreas de dermoabrasões, úlceras ou escaras muito exsudativas, entre outras.

Métodos

Na fase inicial foram realizados ensaios de tensão-deformação, visando determinar as propriedades mecânicas dos curativos Omiderm® e dos filmes de poli(uretano), bem como, foi feito um estudo comparativo entre essas propriedades.

Posteriormente, foram feitos estudos de Tensão Superficial, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS).

Caracterização

Espectroscopia da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia do infravermelho é uma técnica de grande valor para a análise orgânica qualitativa e compreende a faixa do espectro eletromagnético que vai do limite superior da faixa das micro-ondas até o começo da região visível, com comprimentos de onda entre 14000 cm^{-1} e 20 cm^{-1} . A banda espectral mais utilizada corresponde ao infravermelho médio que cobre as frequências entre 4000 cm^{-1} e 200 cm^{-1} .

Esta análise foi realizada utilizando um espectrômetro *Spectrum 400 Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer* com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

Considerando que a frequência de vibração de um par de elétrons é aproximadamente igual à frequência da radiação infravermelha e que, quando a radiação infravermelha incide em uma substância, uma radiação, de mesma intensidade que as frequências vibracionais das ligações atômicas, é absorvida, é possível deduzir as frequências de vibração de uma molécula, observando as frequências que são seletivamente removidas do espectro infravermelho.

Foram utilizadas nesta análise uma amostra de tamanho $2 \times 2\text{ cm}$ do curativo Omiderm®, uma amostra de mesmo tamanho do filme de poli(uretano) e 4 mg de acrilamida comercial em pó.

O curativo Omiderm® Reticulado apresentou o mesmo espectro de infravermelho que o Omiderm® Liso, portanto, os resultados e conclusões à respeito do curativo Omiderm® Liso podem ser estendidos ao Omiderm® Reticulado.

Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais. A radiação X é uma espécie de radiação eletromagnética que possui comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m . Na técnica de difração por raios X, as informações são obtidas pelo fenômeno físico da difração e também pela interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal penetram a rede cristalina e, a partir de então, são geradas várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagem com os elétrons da rede cristalina e são difratados. Para se analisar a difração, basta colocar um dispositivo capaz de captar os raios difratados e traçar o espalhamento, ou seja, o desenho da forma da rede cristalina ou estrutura que refletiu e/ou difratou os raios X.

O padrão de difração de raios X foi obtido utilizando-se um difratômetro de raios X modelo shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), 40 kV e 30 mA , sendo a velocidade de varredura de $2,0$ (deg/min), sob ângulo 2θ variando de 5 - 35 (deg). Foi analisada uma amostra de cada material, sendo que as amostras do curativo Omiderm® e do filme de poli(uretano) foram confeccionadas com o tamanho $2 \times 2\text{ cm}$ e foi utilizada 4 mg de acrilamida.

A medida de cristalinidade das amostras foi estimada pela medida das intensidades das regiões cristalina e amorfa, com base no procedimento descrito por Signini e Campana Filho (2001), Dallan (2005) e Lima (2010).

Desta forma, o cálculo do índice de cristalinidade foi realizado utilizando-se a Equação 1:

$$I_{CR} = \frac{I_C - I_A}{I_C} \quad (1)$$

Onde I_C e I_A são as intensidades das regiões cristalinas e amorfas, respectivamente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica analisa o material através da irradiação de um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e origina uma série de radiações, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, etc. Essas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Conforme Brandon e Kaplan (2008), a microscopia eletrônica de varredura utiliza especificamente os elétrons secundários e retroespalhados para a formação da imagem, sendo que os elétrons secundários fornecem imagens relativas à topografia da superfície e são responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução, enquanto que os retroespalhados fornecem imagens características da variação de composição.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de bancada, modelo TM-1000, marca Hitachi, com aumentos de até 10000x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, 15 KV, baixo vácuo e pressão variada (1 a 270 Pa). Acoplado a esse equipamento existe um detector de raios X característicos que permitiu a realização da microanálise química por Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS).

Para realização das análises de MEV foram retirados fragmentos de 2,0 x 2,0 cm do filme de poli(uretano) e do curativo Omiderm® e 6 mg da acrilamida.

Estudos de Tensão Superficial e Avaliação da Molhabilidade

Denomina-se tensão superficial a força que existe na superfície de líquidos em repouso ou força por unidade de comprimento, que duas camadas superficiais exercem uma sobre a outra. Ocorre devido a fortes ligações intermoleculares. Sua avaliação é um parâmetro importante no estudo de um material, na medida em que determina sua molhabilidade. A molhabilidade é a propriedade que um material líquido tem de se espalhar sobre a superfície de qualquer sólido, promovendo íntimo contato entre ambos (CARVALHO, 2009).

É avaliada pelo ângulo de contacto do líquido com uma superfície sólida. Quanto maior o ângulo de contacto menor a afinidade do líquido pelo sólido e, conseqüentemente, é menor a molhabilidade. A Figura 2 mostra esquematicamente as condições de molhabilidade alta, intermediária e baixa de uma superfície sólida levando em consideração o ângulo de contato θ na interface gota-substrato.

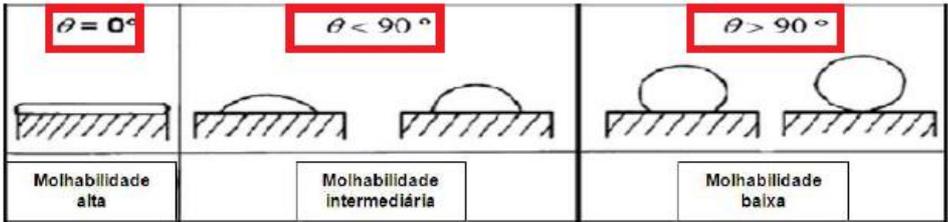


Figura 2 – Tipo de interação gota-substrato com relação à molhabilidade. Fonte: MARQUES, 2009.

O ensaio de Tensão Superficial foi realizado a partir do registro do ângulo de contato encontrado entre uma gota de água destilada e curativos Omiderm® nas formas reticulada e lisa e entre a gota de água e o filme de poli(uretano), verificando-se uma eventual alteração do ângulo de contato em relação ao tempo. Foram registradas imagens do ângulo de contato entre a gota e os curativos em intervalos de 30 segundos. Para o ensaio foi utilizado uma amostra de tamanho 4 x 4 cm de cada material.

Ensaio de Tensão-Deformação

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, são manifestadas pela capacidade de esses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura.

Conforme Callister e Soares (2002), no ensaio de tração, o corpo de prova é preso pelas suas extremidades nas garras de fixação do dispositivo de testes. A máquina de ensaios de tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido do corpo de prova. Além de medir contínua e simultaneamente a carga instantânea aplicada e os alongamentos resultantes.

Para a realização do ensaio de tensão mecânica os corpos de prova do filme de poli(uretano) e do curativo Omiderm® foram confeccionados, seguindo a recomendação da norma *ASTM D 882 - 1*, a qual propõe, como medidas padrão, no mínimo 5 cm de comprimento útil e 1 cm de largura. Neste trabalho, o comprimento útil adotado para todos os corpos de prova foi de 5 cm e a espessura média medida foi de 0,03 mm.

Foram confeccionados 20 corpos de prova da amostra de poli(uretano) e 20 do Omiderm®, sendo que 10 destas amostras foram cortadas na direção longitudinal (L) e as outras 10 na direção transversal (T).

Inicialmente os corpos de prova foram condicionados em ambiente com temperatura constante de 20,5°C por 12 horas. Posteriormente, as amostras foram presas às garras de fixação da máquina *EMIC-TRD20* e tracionadas até a ruptura. A garra de tração utilizada foi a de 20 Kgf, sendo o ensaio conduzido à velocidade de 10 mm/min.

Para o curativo Omiderm® Reticulado não foram feitos os ensaios mecânicos, tendo em vista que este não forneceria bons resultados em virtude dos cortes na superfície do curativo que funcionam como concentradores de tensão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 7a, 7b, 7c e 7d ilustram os espectros de infravermelho para a acrilamida, o curativo Omiderm®, o poli(uretano) e a sobreposição dos três espectros, respectivamente.

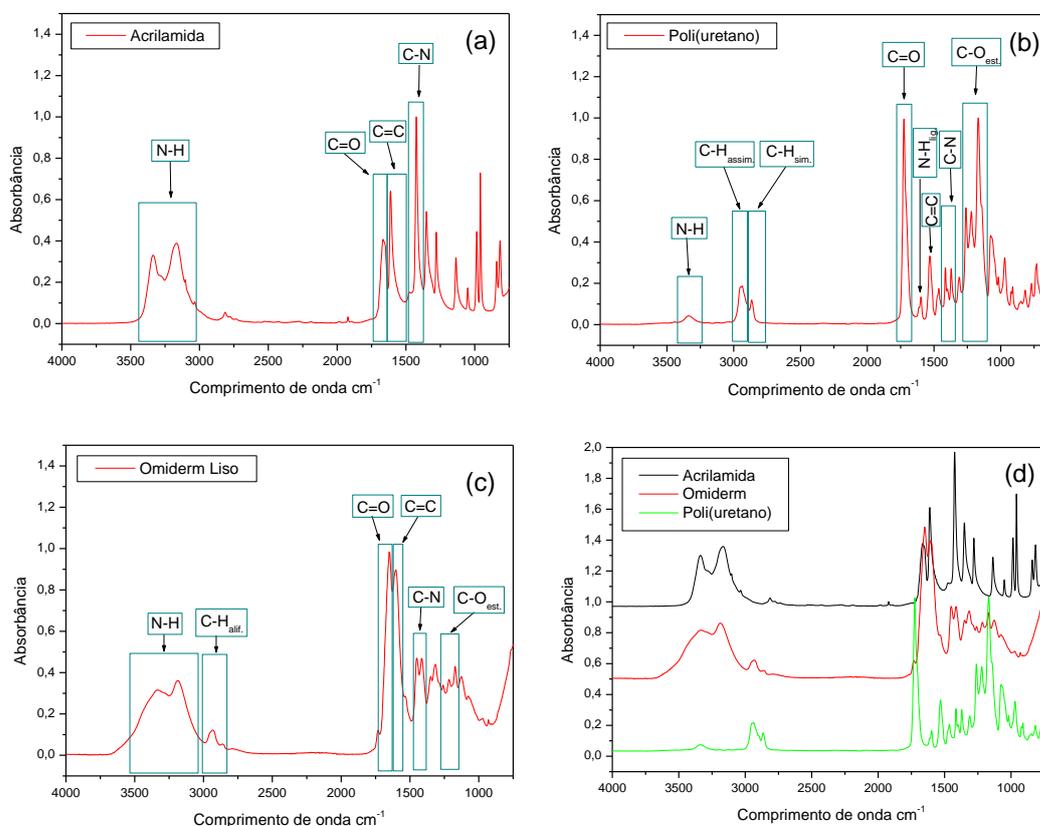


Figura 7 – Espectros de FTIR da acrilamida (a), poli(uretano) (b), Omiderm® (c) e sobreposição (d).

No espectro da acrilamida (Figura 7a) as bandas de absorção intensas e alargadas em aproximadamente 3337 cm^{-1} e 3167 cm^{-1} correspondem às vibrações dos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, de ligações N–H características de amidas primárias. A banda de absorção forte $1662,85\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento da ligação C=O da função orgânica amida. A absorção em $1421,7\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento forte da ligação C–N de amidas primárias e a absorção em $1614,6\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento da dupla ligação C=C característica de grupo vinil terminal deslocado.

A Tabela 3 mostra as principais bandas de absorção para a acrilamida e as suas atribuições.

Tabela 3 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho da acrilamida comercial.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de Ligação
1662,85	C=O (função amida)
3167 e 3337	N-H (característico de amida primária)
1421,7	C-N (característico de amida primária)
1614,6	C=C (Grupo vinil terminal deslocado)

No espectro do poli(uretano) (Figura 7b) a banda de absorção intensa em aproximadamente 1730 cm^{-1} corresponde à vibração do estiramento forte das ligações C=O características de ésteres. As bandas de absorção fortes e largas em aproximadamente 1167 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações C–O para ésteres comuns. As duas bandas de absorção fracas em 2872 cm^{-1} e 2962 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, de grupos metila. As absorções em 1372 cm^{-1} e $1412,4\text{ cm}^{-1}$ referem-se ao estiramento C–N de amidas secundárias. A banda de absorção em aproximadamente 1596 cm^{-1} refere-se à deformação N–H_{lig} que aparece à direita da absorção C=O de funções amidas e a banda de absorção que aparece em 3340 cm^{-1} refere-se à ligação N–H de amida secundária. No espectro também aparece uma banda de absorção em aproximadamente 1530 cm^{-1} referente à dupla ligação C=C de anéis aromáticos.

A Tabela 4 mostra as principais bandas de absorção para o poli(uretano) e as suas atribuições.

Tabela 4 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho do poli(uretano).

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de Ligação
1730	C=O (ésteres)
1167, 1220 e 1260	C–O (três bandas características de ésteres comuns)
2872 e 2962	C–H (grupos metila)
1412,4 e 1372	C–N (amidas secundárias)
1596 e 3340	N–H _{lig} (amida secundária)
1530	C=C (anel aromático)

No espectro do Omiderm® (Figura 7c) a banda de absorção intensa em aproximadamente $1648,3\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração do estiramento forte das ligações C=O características da função orgânica amida, encontrada também no espectro da acrilamida. As bandas de absorção intensas e alargadas em aproximadamente 3187 cm^{-1} e 3329 cm^{-1} correspondem às vibrações dos estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, de ligações N–H características de amidas primárias. A absorção em $1413,1\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao estiramento forte da ligação C–N de amidas primárias. No espectro aparece uma banda de absorção em aproximadamente 1602 cm^{-1} referente à dupla ligação C=C de anéis aromáticos, encontrados no espectro do poli(uretano). As bandas de absorção em aproximadamente 1171 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} e 1260 cm^{-1} referem-se ao estiramento das ligações C–O para ésteres comuns. As duas bandas de absorção fracas em 2861 cm^{-1} e 2938 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e assimétricos, respectivamente, de grupos metila, que foram encontradas no poli(uretano).

A Tabela 5 mostra as principais bandas de absorção para o Omiderm® e as suas atribuições.

Tabela 5 – Principais bandas de absorção na região do infravermelho do curativo Omiderm®.

Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de Ligação
1648,3	C=O (função amida)
3187 e 3329	N-H (característico de amida primária)
1413,1	C-N (característico de amida primária)
1602	C=C (anel aromático)
1171, 1215 e 1260	C–O (três bandas características de ésteres comuns)
2861 e 2938	C–H (grupos metila)

Difração de raios X (DRX)

A figura 8 mostra os espectros de difração da Acrilamida (a), Poli(uretano) (b), Omiderm® (c) e sobreposição Acrilamida/Omiderm®/poli(uretano) (d).

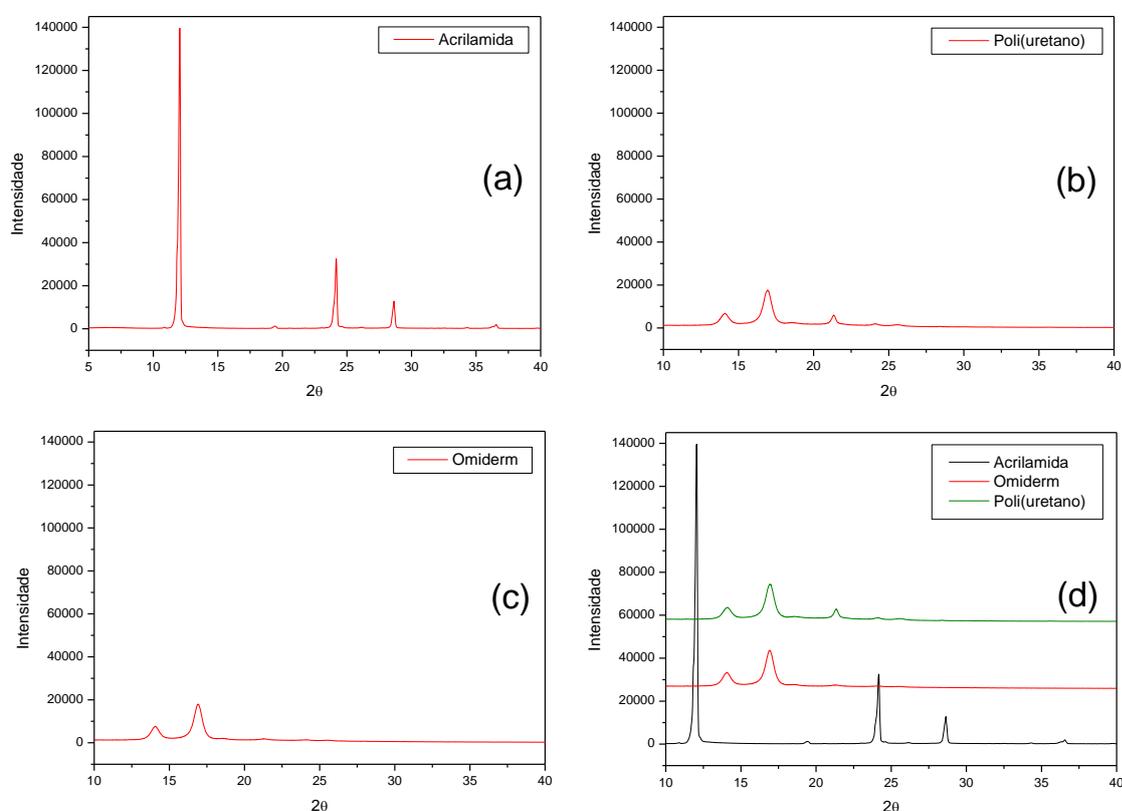


Figura 8 – Difratoograma da Acrilamida (a), Poli(uretano) (b), Omiderm® (c) e sobreposição Acrilamida/Omiderm®/poli(uretano) (d).

Pode-se notar, a partir dos picos característicos de cada material, que a acrilamida apresenta cristalinidade mais elevada que o poli(uretano) e o Omiderm®.

Utilizando-se os dados da caracterização por DRX, procedeu-se o cálculo dos índices de cristalinidade (I_{CR}) de cada uma das amostras. Esses valores podem ser visualizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Índice de cristalinidade (I_{CR}) das amostras, calculado a partir da intensidade refratada relativa à região cristalina (I_C) e da intensidade refratada relativa à região amorfa (I_A).

Amostras	I_C	I_A	$I_{CR}(\%)$
Acrilamida	139533,97	12846,72	90,79
Poli(uretano)	17520,2134	6006,1763	65,72
Omiderm®	17974,1718	7822,0101	56,48

Como pode ser visto, a acrilamida apresenta grau de cristalinidade superior ao do poli(uretano) e do Omiderm®. O grau de cristalinidade do Omiderm® é inferior ao do poli(uretano), de forma que o processamento do Omiderm® implicou na redução da cristalinidade do poli(uretano).

Durante o processamento do Omiderm® há o processo de cura do poli(uretano) pela incorporação de solução de poli(acrilamida e poli(hidroxi-metil metacrilato)), responsáveis pelas características hidrofílicas do curativo. O processo de cura proporciona menor mobilidade das cadeias poliméricas com a consequente diminuição da cristalinidade do material.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de raios X (EDS)

As Figuras 9a, 9b, 9c e 9d apresentam as fotomicrografias da acrilamida comercial em pó. É possível observar que a acrilamida é formada por granulados cristalinos com tamanhos que variam de 300 μm a 800 μm . Estes granulados apresentam a mesma coloração e formato semelhante. Não há evidências de fases distintas ou da presença de contaminantes.

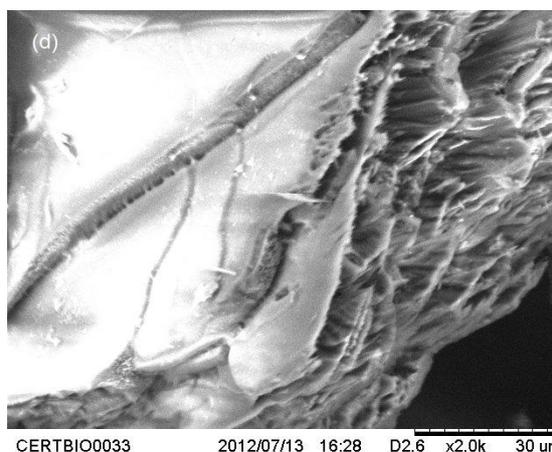
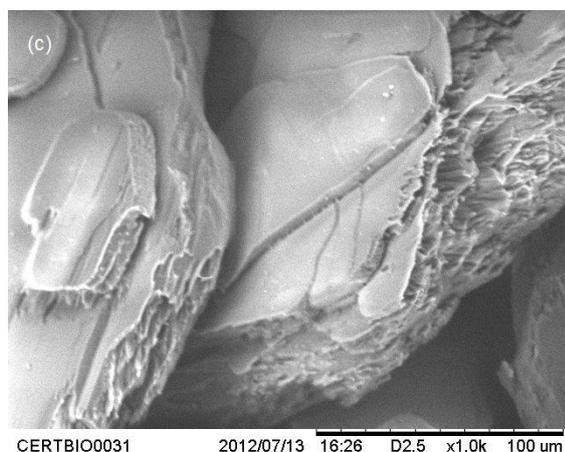
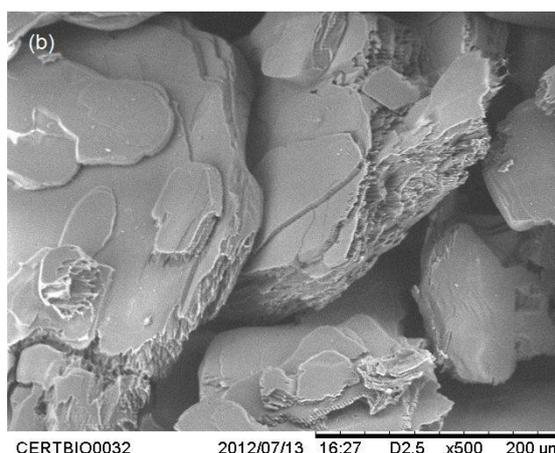
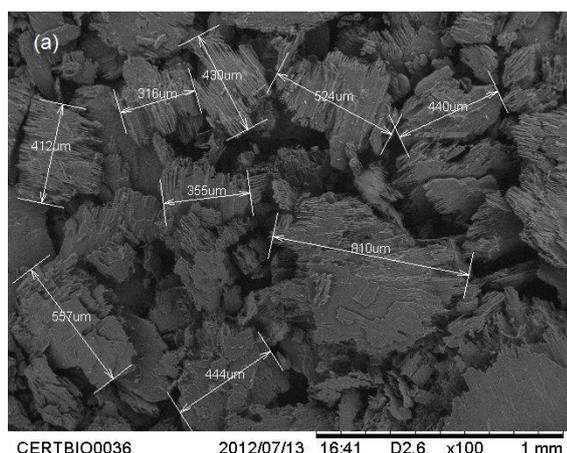


Figura 9 – Morfologia da Acrilamida evidenciada por aumentos de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 2000x (d).

As figuras 10a, 10b, 10c, 10d, 10e e 10f apresentam as fotomicrografias do filme de poli(uretano).

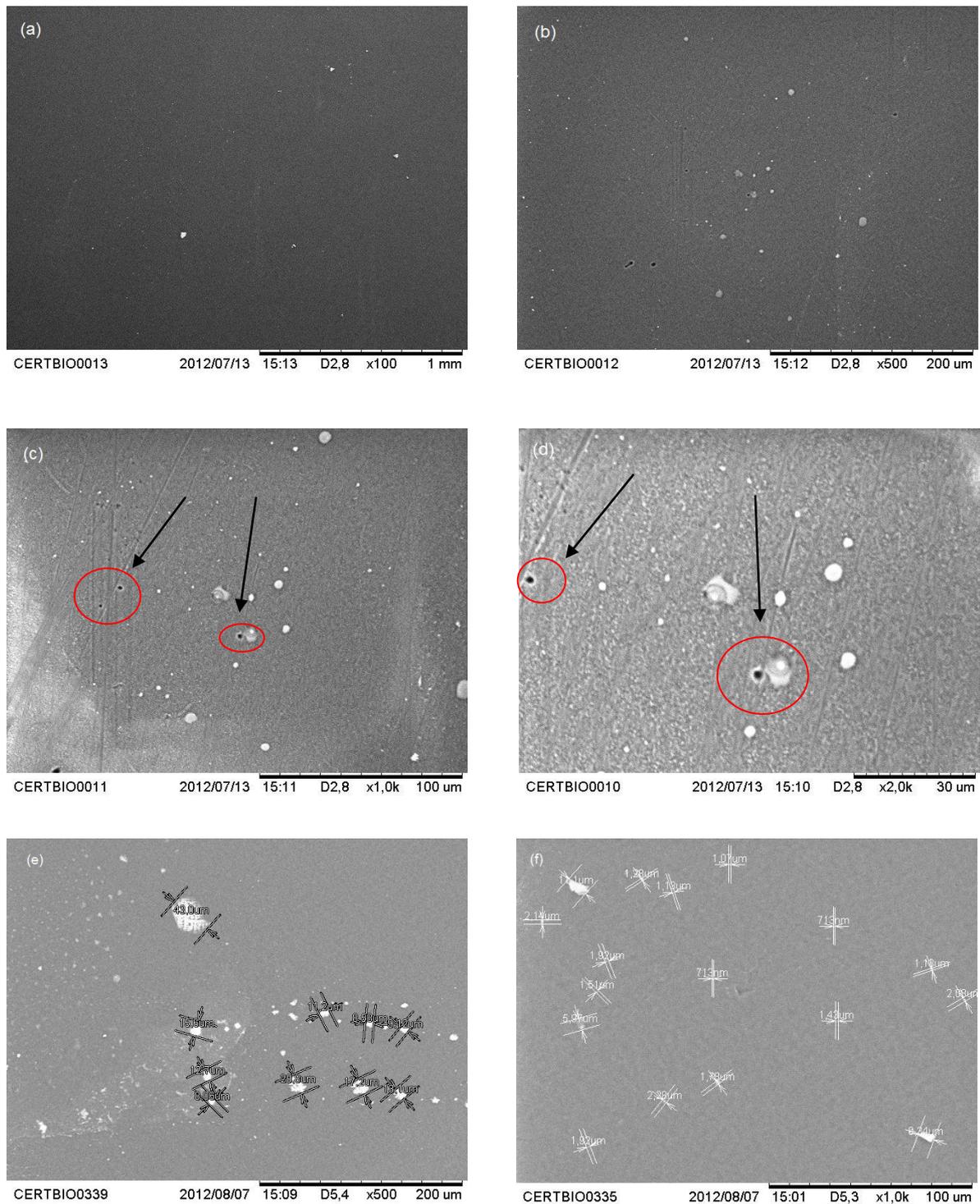


Figura 10 – Morfologia do filme de poli(uretano) evidenciada por aumentos de 100x (a), 500x (b) e (e), 1000x (c) e (f), e 2000x (d).

Pode-se observar que na superfície do filme de poli(uretano) há partículas de coloração branca e formato esférico com tamanhos que variam 1 μm a 43 μm. Estas partículas apresentam-se distribuídas uniformemente sobre a superfície do poli(uretano).

Também pode ser observado, por meio das fotomicrografias, principalmente em ampliações acima de 1000x que a superfície do poli(uretano) mostra-se rugosa e apresenta porosidade, evidenciada por pequenos pontos escuros nas fotomicrografias acima.

As figuras 11a, 11b, 11c, 11d, 11e e 11f apresentam as fotomicrografias do curativo Omiderm®.

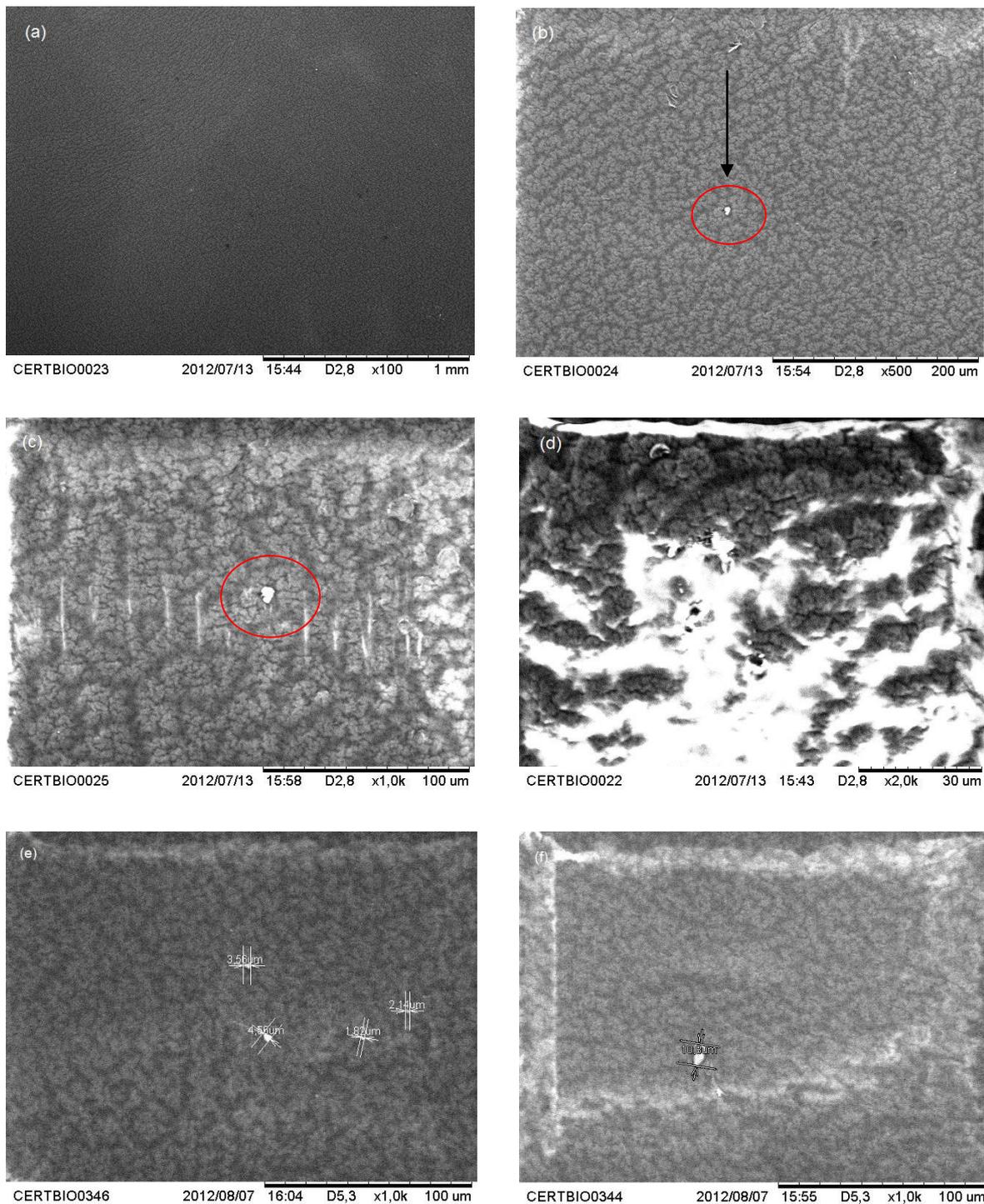


Figura 11 – Morfologia do curativo Omiderm® evidenciada por aumentos de 100x (a), 500x (b), 1000x (c), (e) e (f), e 2000x (d).

A superfície do Omiderm® mostra-se uniformemente rugosa com evidências de contração das cadeias poliméricas. Estas características trazem evidências de que se trata de um material amorfo. Também pode ser observado, assim como o foi no poli(uretano), a presença de partículas de coloração branca e formato esférico com tamanhos que variam 1 μm a 11 μm e que se apresentam distribuídas uniformemente sobre toda a superfície. Todavia, estas encontram-se menos frequentes na superfície do Omiderm®.

A figura 12 apresenta a análise por EDS da acrilamida e cada pico evidencia um elemento identificado na amostra. Foi utilizada a análise pontual em 2000x, feita sobre um dos granulados observados na análise por microscopia.

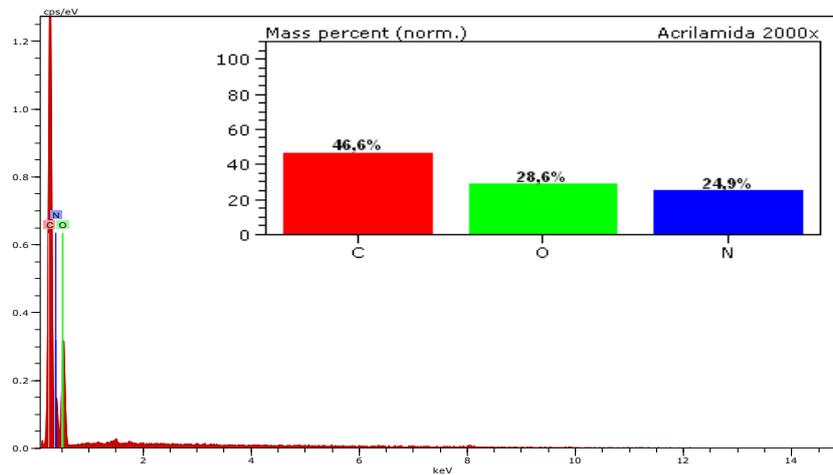


Figura 12 – EDS da acrilamida em 2000x.

Por meio da análise por EDS da acrilamida foram detectados os elementos carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N), confirmando o resultado encontrado na análise por FTIR. Estes elementos compõem a estrutura molecular da acrilamida.

A figura 13 apresenta a análise por EDS do filme de poli(uretano) em ampliação de 100x feita sobre a área. Como pode ser visto, na análise foram identificados os elementos carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N), confirmando o resultado encontrado por meio do FTIR.

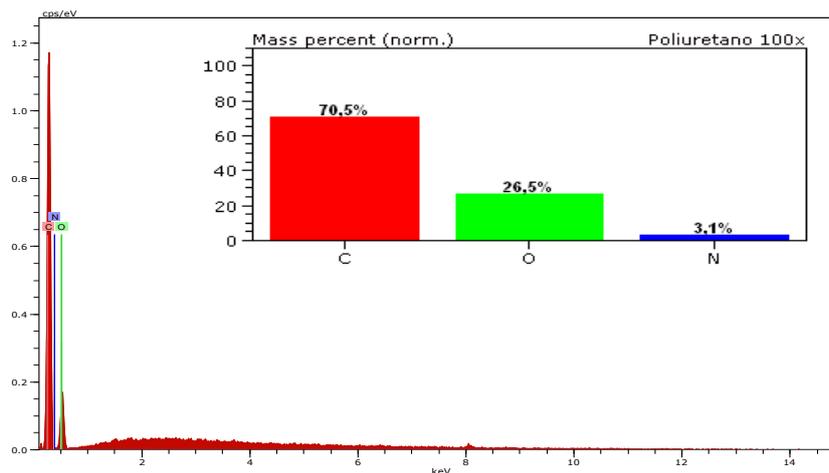


Figura 13 – EDS do poli(uretano) em 100x.

Foi feita também a análise por EDS em 500x (Figura 14) sobre uma região com alta concentração de partículas de coloração branca encontrada na análise por MEV. Por meio desta análise foi possível detectar os seguintes elementos: carbono (C), oxigênio (O), potássio (K), cloro (Cl) e sódio (Na). Esta análise mostra evidências de que as partículas brancas encontradas na análise por MEV se tratam de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl).

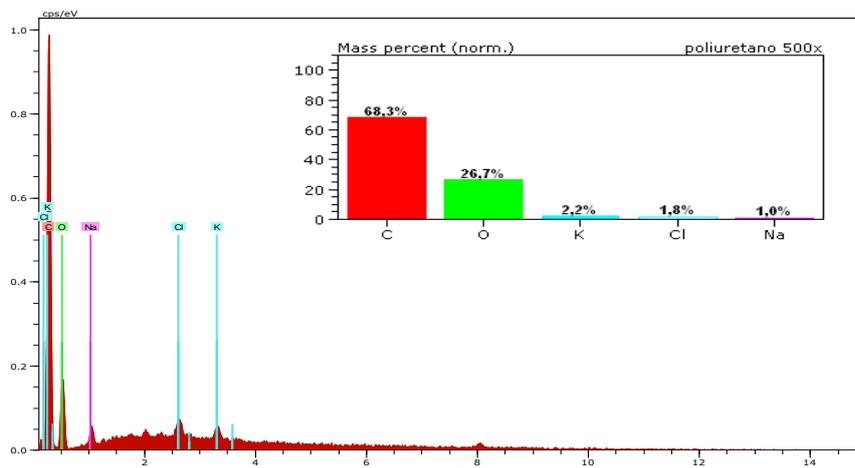


Figura 14 – EDS do poli(uretano) em 500x.

Por meio da análise por EDS do curativo Omidem® (Figura 15) foram detectados os elementos carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N), confirmando o resultado encontrado na análise por FTIR. Este resultado foi o mesmo encontrado para a acrilamida e o poli(uretano).

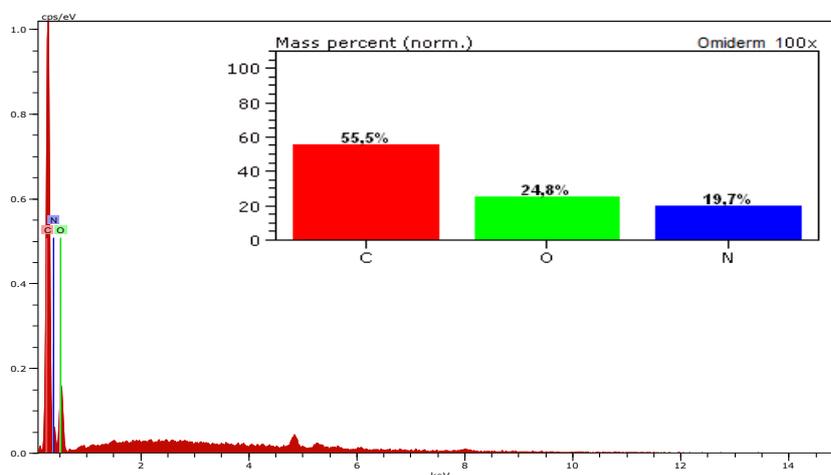


Figura 13 – EDS do Omiderm em 100x.

Foi feita também a análise por EDS pontual (Figura 16) sobre uma das partículas de coloração branca encontrada na análise por MEV. Por meio desta análise foi possível detectar os seguintes elementos: carbono (C), oxigênio (O), sódio (Na) e cloro (Cl). Esta análise mostra evidências de que a partícula branca encontrada na análise por microscopia se trata de cloreto de sódio (NaCl).

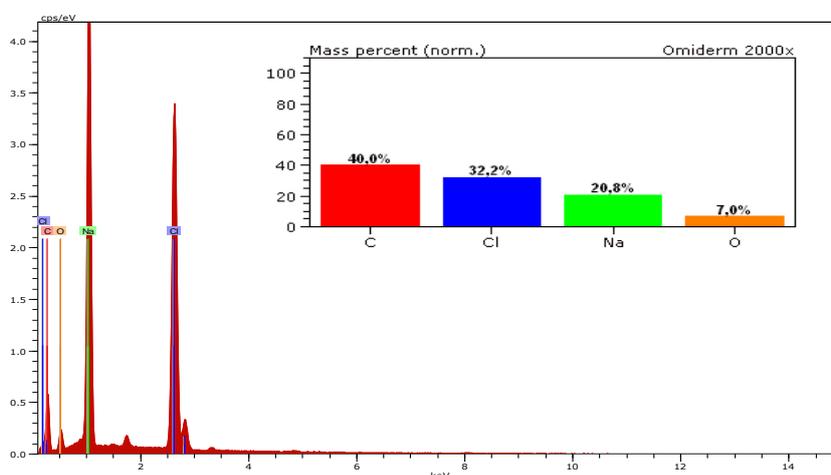


Figura 16 – EDS pontual do curativo Omiderm® em 2000x.

Estudos de Tensão Superficial e Avaliação da Molhabilidade

As Figuras 5a, 5b e 5c apresentam o efeito obtido a partir do contato de uma gota de água destilada com o filme de poli(uretano) e com os curativos Omiderm® Liso e Reticulado, respectivamente, em intervalos de 30 s.

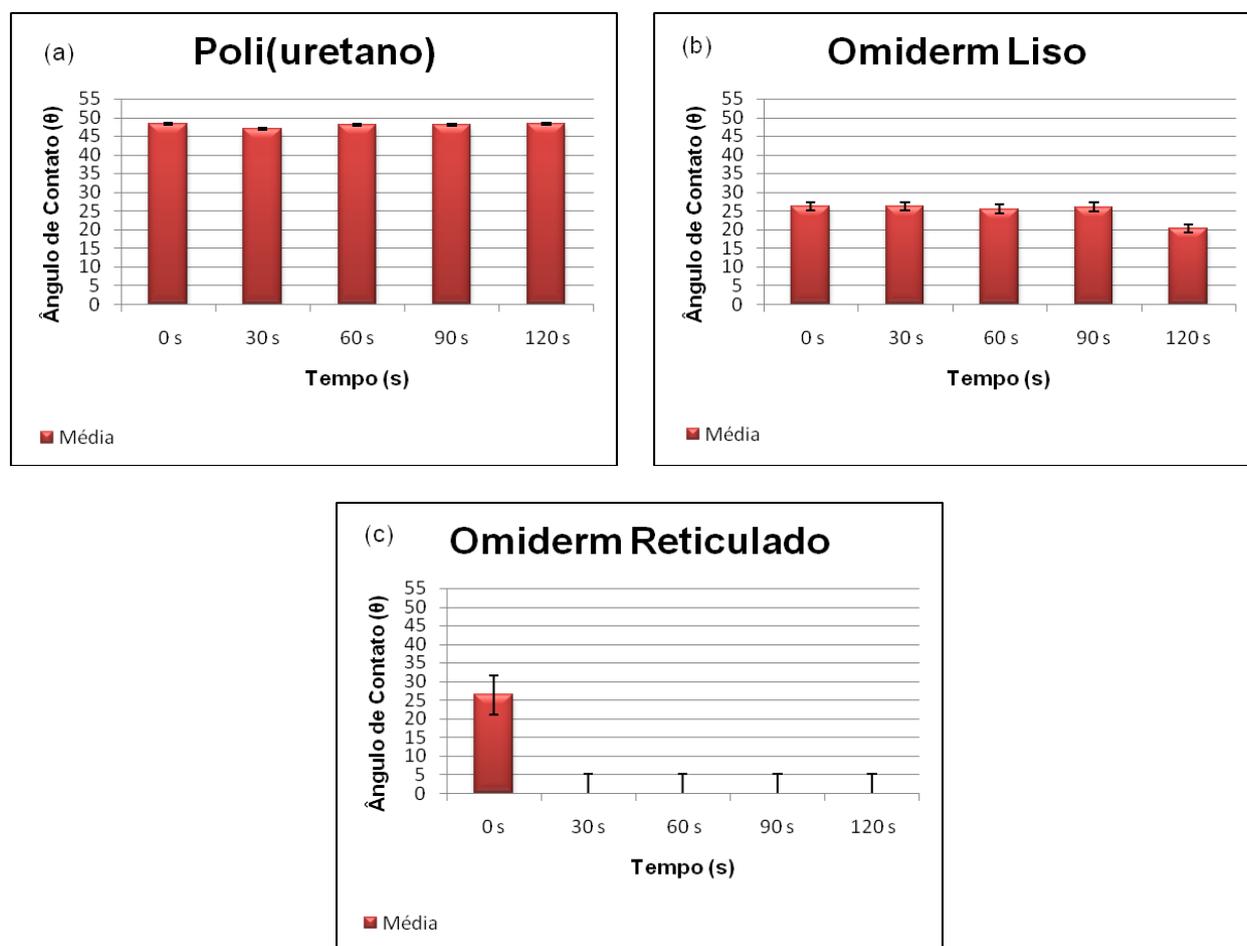


Figura 5 – Valores obtidos a partir da medida do meio ângulo de contato entre uma gota de água destilada com: filme de poli(uretano) (a), Omiderm® Liso (b) e Omiderm® Reticulado (c).

Os valores dos ângulos de contato θ obtidos para o filme de poli(uretano) (Figura 5a) mostram que o ângulo de contato médio não varia significativamente com o tempo.

De acordo com Marques (2009), o ângulo de contato permite quantificar a afinidade do líquido pelo sólido e este é nulo quando a molhabilidade é perfeita e indica a máxima afinidade da gota pelo substrato.

Um ângulo de contato θ menor que 90° ($\theta < 90^\circ$) caracteriza molhabilidade intermediária, um ângulo θ maior que 90° ($\theta > 90^\circ$) indica molhabilidade baixa. De forma geral, os materiais que apresentam ângulos de contato θ menores que 90° são considerados hidrofílicos, ou seja, possuem afinidade eletrostática com a água.

O poli(uretano) apresentou ângulo de contato médio $\theta = 47,92 (\pm 0,54)^\circ$, valor menor que 90° , demonstrando ter afinidade eletrostática com a água e molhabilidade intermediária, enquadrando-se, portanto, como um material hidrofílico.

Os valores dos ângulos de contato θ obtidos para o curativo Omiderm® Liso (Figura 5b) evidenciam que o ângulo de contato médio mantém-se estável até 90 s, com valor médio de $25,98 (\pm 0,33)^\circ$, e depois cai para aproximadamente $20,35^\circ$ e permanece estável nesse valor. Nesse caso, houve absorção de parte da gota de água que foi gotejada sobre a amostra. De qualquer forma, o Omiderm® Liso mostra ter alta afinidade eletrostática com a água e molhabilidade intermediária, sendo, no entanto, mais hidrofílico que o poli(uretano).

Para o curativo Omiderm® Reticulado (Figura 5c) não foi possível o prosseguimento das medidas com relação ao tempo, em virtude da presença de pequenos cortes na sua superfície, de forma que a gota de água escoou por entre os cortes. Contudo, foi possível o registro do ângulo de contato no momento em que a gota foi solta sobre a superfície da amostra. O registro inicial permitiu a medição do ângulo de contato que mostrou um valor semelhante ao encontrado para o Omiderm® Liso ($\theta = 26,38^\circ$).

Contudo, ficou evidenciado por meio deste ensaio que o tratamento superficial feito a partir da imersão do poli(uretano) em solução de poli(acrilamida e poli(hidróxi metil-metacrilato) propiciou o aumento da afinidade eletrostática entre o filme polimérico e a água destilada, com o consequente aumento da hidrofiliçidade.

Ensaio de Tensão-Deformação

As Figuras 3a, 3b e 3c mostram gráficos em colunas para o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura para o filme de poli(uretano). Os gráficos mostram que não há variação significativa para as grandezas medidas entre as direções transversal e longitudinal de corte, exceto para os valores de alongamento percentual dos corpos de prova 3 e 6. Esses valores podem ser observados na Tabela 1.

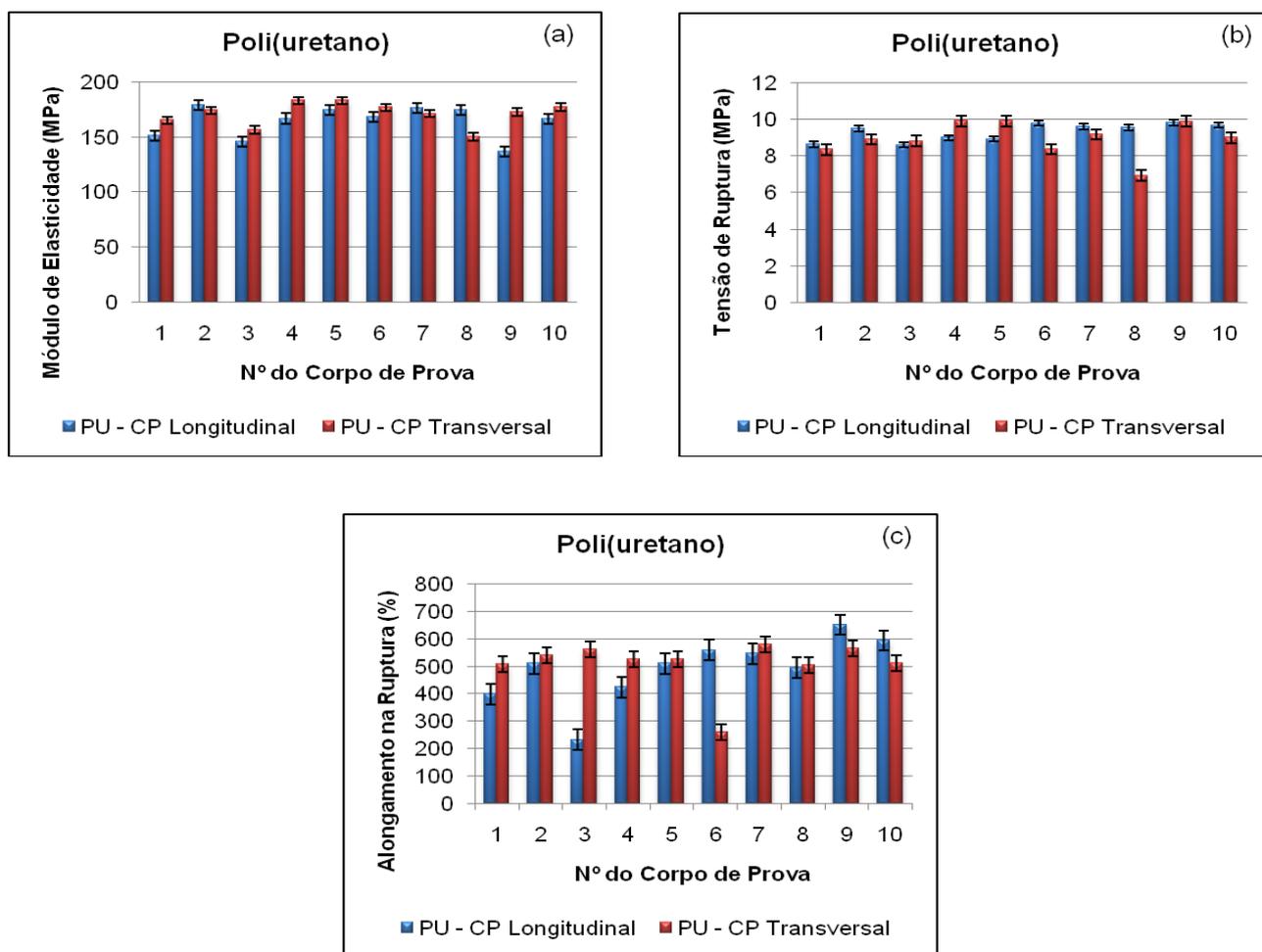


Figura 3 – Ensaio de tração para o filme de poli(uretano) (PU). Comparação entre as direções de corte Longitudinal e Transversal: módulo de elasticidade (a), tensão de ruptura (b) e alongamento na ruptura (c).

Tabela 1 – Tensão de ruptura média, alongamento na ruptura médio e módulo de elasticidade médio para os corpos de prova cortados transversalmente e longitudinalmente da amostra de poli(uretano) (PU).

Filme de Poli(uretano)			
Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PU - CP Longitudinal	9,308 (± 0,446)	491,842 (± 111,459)	163,862 (± 13,630)
PU - CP Transversal	8,924 (± 0,864)	508,117 (± 86,668)	170,931 (± 10,180)

Conforme a Tabela 1, os valores médios de tensão de ruptura e módulo de elasticidade se mostram semelhantes quando se considera as duas direções de corte do poli(uretano); ou seja, o filme de poli(uretano) distende-se em todos os sentidos sem direção preferencial.

Pode ser observado que houve equivalência de alongamento na ruptura nas duas direções de corte, quando se considera o valor do desvio padrão. O valor elevado de desvio padrão pode ser explicado pela heterogeneidade de locais de corte dos corpos de prova. Este procedimento foi adotado para que se tivesse um estudo efetivo das propriedades mecânicas levando em consideração as possíveis irregularidades deixadas pelo processo de extrusão do filme.

As Figuras 4a, 4b e 4c mostram gráficos em colunas para o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongamento na ruptura para o curativo Omiderm®. Observa-se que não há variação significativa para os valores do módulo de elasticidade nos dois sentidos de corte. Contudo, essa regularidade não persiste na análise da tensão de ruptura e do alongamento na ruptura, com ênfase para a notável diferença de valores no gráfico da tensão de ruptura, principalmente para os corpos de prova 3 e 7. Esses valores podem ser mais bem observados na Tabela 2.

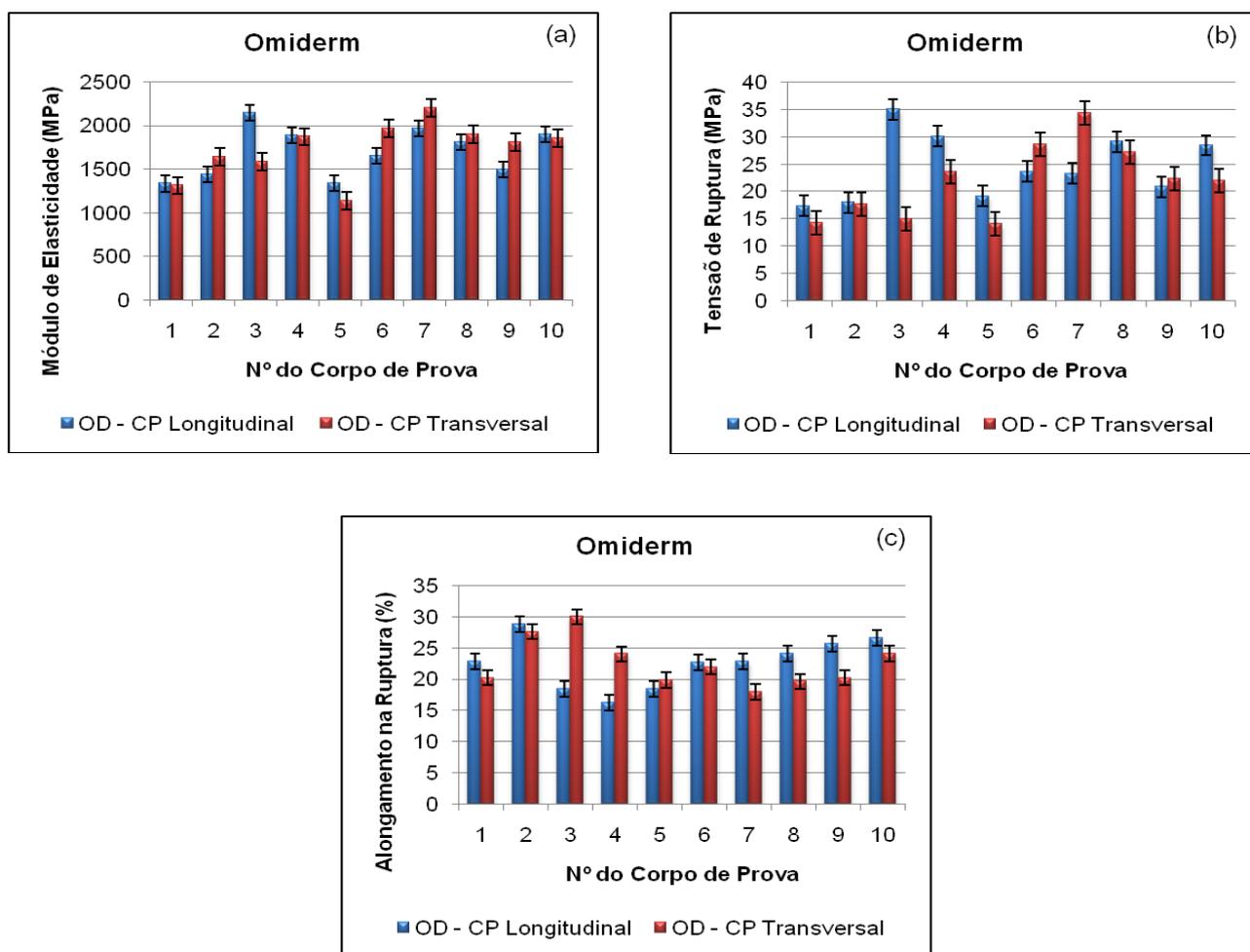


Figura 4 – Ensaio de tração para o curativo Omiderm® (OD). Comparação entre as direções de corte Longitudinal e Transversal: módulo de elasticidade (a), tensão de ruptura (b) e alongamento na ruptura (c).

Tabela 2 – Tensão de ruptura média, alongamento na ruptura médio e módulo de elasticidade médio para os corpos de prova cortados transversalmente e longitudinalmente da amostra de Omiderm® (OD).

Curativo Omiderm			
Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
OD - CP Longitudinal	24,484 (± 5,632)	22,667 (± 3,760)	1697,809 (± 271,506)
OD - CP Transversal	21,892 (± 6,464)	22,551 (± 3,654)	1729,102 (± 299,918)

Pode-se notar que o tratamento superficial a que é submetido o poli(uretano) altera as propriedades mecânicas do mesmo. O alongamento na ruptura que foi de 491,842 (\pm 111,459) % para a direção longitudinal no poli(uretano), cai abruptamente e passa a 22,667 (\pm 3,760) % para a mesma direção no Omiderm®. De forma semelhante, o módulo de elasticidade, cujo valor era 163,862 (\pm 13,630) MPa para a direção longitudinal no poli(uretano), passa a 1697,809 (\pm 271,506) MPa para a mesma direção no Omiderm®. Esta análise também se estende para a direção transversal.

Este resultado evidencia que o poli(uretano) é um material dúctil, pois apresenta elevada deformação até a ruptura, e passa, após tratamento superficial com solução de poli(acrilamida e poli(hidróxi metilmetacrilato)), a apresentar características frágeis com a elevação, inclusive, do módulo de elasticidade.

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a acrilamida é responsável por provocar a modificação superficial do filme de poli(uretano), conferindo a este características hidrofílicas, possibilitando a sua aderência à pele do paciente e aumentando sua capacidade de absorção e retenção de líquidos. O caráter hidrofílico do poli(uretano) e do Omiderm® é atribuído à presença dos grupos funcionais amina e amida. A modificação superficial reduz a resistência mecânica do poli(uretano), que normalmente é um material dúctil, e este passa a apresentar um caráter frágil, como foi visto por meio do ensaio mecânico.

Por meio da técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), foi visto que o Omiderm® apresenta a estrutura molecular da acrilamida e do poli(uretano) combinadas, com bandas de absorção características de cada um destes materiais. Os grupos funcionais detectados por meio desta técnica foram confirmados pela análise por Espectroscopia Dispersiva de Raios x (EDS).

A análise morfológica das superfícies dos materiais utilizados na fabricação do curativo Omiderm® mostrou evidências da presença de cloreto de sódio (sal de cozinha) na forma de pequenos aglomerados esféricos dispostos uniformemente sobre a superfície, confirmados pela análise de EDS. A presença de cloreto de sódio e cloreto de potássio, foi detectada na amostra do poli(uretano) usado na fabricação do Omiderm®, trazendo evidências de que esta seja a origem do sal encontrado na superfície do Omiderm®.

Tanto o filme de poli(uretano) quanto o curativo Omiderm® apresentaram superfície rugosa, sendo que o Omiderm® apresenta-se mais rugoso, provavelmente por causa do processamento a que é submetido. Por outro lado, o poli(uretano) apresentou poros em sua superfície que não foram detectados na superfície do Omiderm®.

A análise por Difração de Raios X (DRX) mostrou que a acrilamida é mais cristalina que o poli(uretano) e o Omiderm®. Estes últimos apresentam picos semelhantes, evidenciando que o processamento do Omiderm® não alterou o grau de cristalinidade encontrado no poli(uretano).

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento do projeto e pela concessão da bolsa PIBITI;

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais do Nordeste (CertBIO) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais e à Medical Brasil – MB Indústria Cirúrgica Ltda., por todo apoio e contribuição;

Ao professor Marcus Vinícius Lia Fook pela orientação.

REFERÊNCIAS

ASTM International: *D882-1*. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, 2001.

BALASUBRAMANI, M.; KUMAR, T. R.; BABU, M. Skin substitutes: a review. **Burns**. v.27, p.534-544, 2001.

BRANDON, D., KAPLAN, W. D., **Microstructural characterization of materials**. 2.ed. London: John Wiley e Sons Ltd., 2008. p.261-326.

CANDIDO, L.C., **Nova abordagem no tratamento de feridas**. São Paulo: Editora Senac, 2001. 282p.

CARVALHO, G. A. **Beneficiamento e acabamento de polímeros: aditivos e adesivos**. Caxias do Sul: UCS/CCET/DENQ: p.1-28. Disponível em: http://www.ucs.br/ccet/denq/prof/glaucio/aulas/benef/9_Adesivos_aditivos.pdf. Data da última atualização: novembro de 2004. Acessado em 30/01/2009.

COUTINHO, B. B. A.; BALBUENA, M. B.; ANBAR, R. A.; ALMEIDA, K. G.; ALMEIDA, P. Y. N. G. Perfil epidemiológico de pacientes internados na enfermaria de queimados da associação beneficente de Campo Grande Santa Casa/MS. **Revista Brasileira de Queimaduras**. Campo Grande, v.9, p.50-53, 2010.

DALLAN, P. **Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração de pele**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2005. 212p.

FERREIRA, E.; LUCAS, R.; ROSSI, L. A.; ANDRADE, D. Curativo do paciente queimado: uma revisão de literatura. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**. São Paulo, v.37, p.44-51, 2003.

JUNQUEIRA, L.; CARNEIRO, J., **Histologia básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004.

LIMA, R. S. C. **Desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos: quitosana/insulina**. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2010.

MARQUES, J. L. S. **Desenvolvimento de adesivos nanocompósitos de poliuretano à base de óleo de mamona**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2009.

Medical Brasil - MB Indústria LTDA.

NICOLOSI, J.; MORAES, A. **Biomateriais destinados a terapia de queimaduras: estudo entre o custo e o potencial de efetividade de curativos avançados**. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2005, Campinas.

PALMIERI, B., GOZZI, G., PALMIERI, G., Il poliuretano come materiale de medicazione: rassegna sintética e descrizione di um nuovo composto. **Gazz Med Ital**. Torino, v.156, p.1-11, 1997.

PESSOLATO, A. G. T.; MARTINS, D. S.; AMBRÓSIO, C. E.; MANÇANARES, C. A. F.; CARVALHO, A. F. Propolis and amnion reepithelialise second-degree burns in rats. **Burns**. São Paulo, v.37, p.1192-1201, 2011.

ROSSI, L.; FERREIRA, E.; COSTA, E.; BERGAMASCO, E.; CAMARGO, C. Prevenção de queimaduras: percepção de pacientes e de seus familiares. **Rev Latino-Americano Enfermagem**, 7p, 2003.

SAMPAIO, S. A. P.; RIVITTI, E. A. Anatomia e fisiologia. **Dermatologia**. São Paulo: Artes Médicas, 2001, cap. 1, p.5.

SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P., Características e propriedades de quitosanas purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.11, n.2, p.58-64, 2001.

VALE, E. **Primeiro atendimento em queimaduras: a abordagem do dermatologista**. Anais de dermatologia. , 2005.11p.

WHO. **The global burden of disease: 2004**. Disponível em: <http://www.who.int/healthinfo/global_burden_disease_2004update_full.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2011.