

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Carine Lourenço Alves

**Ressonância Magnética Nuclear aplicada à inspeção não
destrutiva de laminados compósitos poliméricos para
implantes cirúrgicos estruturais em humanos**

São Carlos
2016

Carine Lourenço Alves

Ressonância Magnética Nuclear aplicada à inspeção não-destrutiva de
laminados
compósitos poliméricos para implantes cirúrgicos estruturais em humanos

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo,

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo
Tarpani

São Carlos
2016

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

L277r Lourenço Alves, Carine
Ressonância Magnética Nuclear aplicada à inspeção
não destrutiva de laminados compósitos poliméricos para
implantes cirúrgicos estruturais em humanos / Carine
Lourenço Alves; orientador José Ricardo Tarpani. São
Carlos, 2016.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Danificação Mecânica. 2. Imageamento por
ressonância Magnética nuclear. 3. Implante estrutural
humano. 4. Inspeção não-destrutiva. 5. Laminado
compósito polimérico. I. Título.

Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia
de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Aluno	Carine Lourenço Alves	No. USP: 8004012
Orientador ou resp. pela disciplina	José Ricardo Tarpani	No. USP: 981537
Titulo do TCC	Ressonância Magnética Nuclear aplicada à inspeção não-destrutiva de laminados compósitos poliméricos para implantes cirúrgicos estruturais em humanos	
Curso ou Ênfase	Engenharia de Materiais e Manufatura	
Disciplina	SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso	
Local da defesa:	São Carlos	Data de defesa: 13 /05/2016 às 14h30 ou período da tarde

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

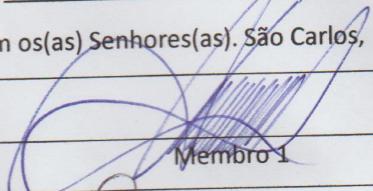
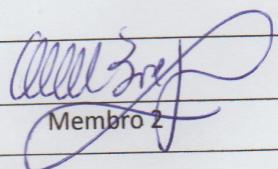
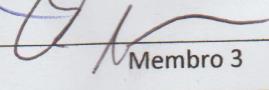
Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
José Ricardo Tarpani	Professor	SMM	10,0
Waldeck Wladimir Bose Filho	Professor	SMM	10,0
Antonio José Felix de Carvalho	Professor	SMM	10,0

Média =	<u>10,0</u>
Resultado final	<u>Aprovado</u> <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> Necessita de ajustes <input type="checkbox"/> Reprovado

Observações da Comissão Julgadora

Eu, _____, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino

com os(as) Senhores(as). São Carlos, _____.

	
Membro 1	Membro 2
	Membro 4
Membro 3	
Orientador(a) ou responsável pela disciplina	Auxiliar Acadêmico

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. José Ricardo Tarpani, meu orientador, por todo apoio, ensino, disposição, dedicação, paciência e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Alberto Tannús e Édson Luiz Géa Vidotto, do Instituto de Física de São Carlos, por todas dúvidas sanadas, disposição, atenção e ajuda na realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura da EESC-USP e aos seus funcionários pelo auxílio com a realização do projeto.

Ao Departamento de Ressonância Magnética Nuclear do IFSC-USP e aos seus funcionários pela disponibilização do equipamento utilizado e todo auxílio para este projeto.

A todos os professores que me encorajaram e compartilharam conhecimento, enriquecendo minha formação profissional.

Aos amigos que me ofereceram suporte e me encorajaram durante a graduação em todos os instantes.

Aos meus pais, Itamar Vicente Alves e Eunice Lourenço de Oliveira Alves, e minha irmã, Caroline Lourenço Alves, que me encorajaram, apoiaram, fortaleceram em todos os momentos de minha vida e por serem exemplos de pessoas.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro que possibilitou a concretização do projeto.

RESUMO

ALVES, C.L. Ressonância Magnética Nuclear aplicada à inspeção não-destrutiva de laminados compósitos poliméricos para implantes cirúrgicos estruturais em humanos.
74f. Monografia (Especialização) – Departamento de Engenharia de Materiais e Manufatura, Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Uma profunda pesquisa bibliográfica recentemente conduzida permitiu inferir uma carência quanto ao número de técnicas de inspeção não-destrutiva *in vivo* da integridade estrutural de implantes em humanos confeccionados com biomateriais compósitos fibrosos de matriz polimérica exibindo altíssimo desempenho mecânico e eficiência estrutural. De fato, apenas uma técnica com base em ondas acústicas (Yang et al., 2012) foi proposta até o presente momento exclusivamente com tal intento. O desenvolvimento de novas técnicas seguras, confiáveis e precisas de monitoramento *in loco* de integridade destes implantes tecnologicamente mais avançados. Estas haveriam de ser rapidamente implementadas e utilizadas nos casos da ocorrência de potenciais falhas decorrentes da própria funcionalidade e do meio em que opera os dispositivos implantados (ou seja, término da vida útil do mesmo), bem como em situações de danos causados por eventos inesperados a que eles estão sujeitos em serviço (por exemplo, quedas do paciente, acidentes envolvendo impacto, movimentação esquelética do usuário fora dos padrões previamente estabelecidos, levando ao comprometimento do implante).

Em ambas as circunstâncias as propriedades mecânicas destes elementos estruturais podem ser drasticamente reduzidas com claros prejuízos ao indivíduo que deles se utiliza. Pode-se inclusive prever que o desenvolvimento de técnicas de avaliação *in vivo* destes implantes estruturais poliméricos reforçados com fibras cerâmicas haverão de possibilitar não só a detecção de danos causados pela simultaneidade da ação degradatória dos fluidos corporais e dos carregamentos mecânicos (sejam eles estáticos, cíclicos/fadiga e dinâmicos/impacto) a que estão sujeitos em condições de serviço, mas também a caracterização (identificação) e a quantificação dos mesmos. De acordo com experiências prévias do orientador, o Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN) apresenta um excelente potencial para a obtenção de diagnósticos rápidos, indolores e confiáveis quanto à integridade estrutural de implantes estruturais confeccionados com biomateriais compósitos poliméricos fibrosos não-magnéticos. Neste trabalho, dois tipos de laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras continuas de carbono, um de matriz termorrígida (epóxi) e outro de matriz termoplástica (poli-sulfeto de

fenileno-PPS) e um laminado compósito polimérico de matriz termofixa epoxídica reforçada com fibras contínuas de vidro serão submetidos à inspeção por IRMN após fraturamento mecânico intencional realizado sob condições bem controladas, e subsequente exposição a uma solução simuladora de fluidos corporais. Desta forma, vislumbrou-se a possibilidade da técnica na estimativa da vida residual do implante estrutural por intermédio da análise e da interpretação dos correspondentes imageamentos RMN, incluindo inferência da eventual extensão da vida útil do dispositivo.

Palavras-chave: Danificação mecânica, imageamento por ressonância magnética nuclear, implante estrutural humano, inspeção não-destrutiva, laminado compósito polimérico.

ABSTRACT

ALVES, C.L. **Nuclear magnetic ressonance applied to nondestructive analysis of polymer composites laminates for cirugical structural implants on humans.** 74f. Monograph (Coursework final) - Department of Material and Manufacturing Engineering, School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2016.

A detailed literature research recently conducted by these researchers allowed inferring an extraordinary lack in the number of in-vivo inspection techniques of structural integrity of implants on humans made by fiber composites biomaterials of polymer matrices, showing high mechanic performance and structural efficiency. Indeed, only one technique based on acoustic waves was proposed until this moment, just to this objective. The development of new safe techniques, trustful and precise of monitoring in-loco of the integrity of these high-tech implants have to be implanted quickly as possible and used on cases of high potential of failure, due to the functionality of the external enviroment of the device, as well in damage caused by unexpected events. In both cases, the mechanical properties of these structural elements can be drastically reduced with clear damages to the individual that is using the respective implant. In accordance the previous experience of the coordinator of this project, the technique of imaging by nuclear magnetic ressonance show a great potential of obtaining quick, painless and trustful diagnostics, to the structural integrity of structural implants made of non-magnetic fibrous polymer composites biomaterials. In this work, two types of polymer composites, reinforced with continue carbon fibers, one with a termorigid matrix (epoxy) e another termoplastic (poly-sulfide of phenylen-PPS), and a laminate polymer composite of epoxy thermofixed reinforced with continuous glass fibers will be submitted to analysis by Nuclear Magnetic Ressonance Imaging (NMRI) after intentional mechanical fracturing made in controlled situations, and afterwards a exposure to fluid that will simulate corporal fluids. This way, it will be possible to catch a glimpse of the possibility to estimate the residual life of the implant by means of analysis and interpretation of the corresponding NMRI images, or see the extension of useful life of the device in the most favorable cases.

Key-words: Mechanical Damages, Nuclear magnetic resonance imaging, human structural implant, non-destructive inspection, polymer composite laminate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquemático mostrando o extraordinário potencial de uso de metais, polímeros, de cerâmicas e de compósitos poliméricos fibrosos com matriz polimérica em implantes e próteses humanos (RAMAKRISHNA et al., 2001; PUROHIT et al., 2012; KUMAR, 2012). Conforme enfatizado por Thompson (2010), o polímero termoplástico semi-cristalino PPS tem mostrado excelente potencial de substituição do PEEK.....	29
Figura 2. Movimento de precessão de um momento magnético μ	33
Figura 3. Orientações dos spins atômicos relativamente ao campo magnético externo constante B_0	35
Figura 4. Descrição do fenômeno de FID, decaimento do sinal de ressonância magnética.	36
Figura 5. Cupons do tipo barras compósitas laminadas de EPX-FC e PPS-FC empregados em dois diferentes tamanhos no presente estudo: (a) Dimensão da largura voltada para cima; (b) Dimensão da espessura voltada para cima.	38
Figura 6. Visão frontal e lateral dos espécimes de EPX-FV sem danos mecânicos	39
Figura 7. (a) Magneto supercondutor horizontal com campo 2T da Oxford Instruments TM utilizado para o imageamento por RMN; (b) Bobina e transdutor de radiofrequência de campo próximo empregadas neste estudo; (c) Montagem do falcon contendo amostra laminada compósita (flecha vermelha) imersa em SSFCH. O posicionamento da bobina no centro do magneto supercondutor pode ser visualizado na Figura 7a, assim como a localização do espécime a ser imageado no interior da bobina na Figura 7b são indicados por setas.	41
Figura 8. Comparação entre duas diferentes maneiras e se criarem e propagarem danos por flexão nas barras compósitas de pequeno porte: (a) Danos translaminares ao longo da largura do espécime, e (b) Danos intralaminares ao longo da espessura do cupom de ensaio. No caso (a) um pequeno entalhe mecânico foi originalmente usinado nas peças	43
Figura 9. (a) Posicionamento dos CDPs tipo-barra no magneto indicando-se os três principais planos de imageamento: axial (A), sagital (S), e coronal (C); (b) Alinhamento e orientação espacial exatas dos espécimes danificados trans- e intralaminarmente, respectivamente destacados com flechas amarelas e vermelhas, com relação ao eixo do magneto RMN cilíndrico.	44
Figura 10. Comparação do ganho da umidade para cada grupo avaliado de CDPs laminados compósitos tipo-barra. CDPs retirados da estufa a 80°C e resfriados ao ambiente em 25°C, e ainda mantidos sob imersão na SSFCH sendo no Grupo A realizada somente imersão em SSF mantida a 25°C.	45
Figura 11. Imagem obtida em corte Axial do espécime laminado compósito PPS-FC fraturado intralaminarmente e imerso em SSFCH a temperatura ambiente, de acordo com o protocolo FLASH cujos parâmetros foram modificados frente ao FLASH 3D. Em vermelho, destaca-se a fratura próxima à superfície e, em amarelo, distorções da imagem do CDP (artefato).....	47
Figura 12. Imagem obtida em corte Sagital de espécime EPX-FC fraturado intralaminarmente e subsequente imerso em SSFCH a 25°C, segundo protocolo FLASH. Em	

vermelho é destacada a fratura classe interlaminar ocorrendo em planos paralelos ao de deposição das camadas individuais do laminado compósito durante sua manufatura.48

Figura 13. Imagem em corte Axial do espécime PPS-FC do grupo B com fratura intralaminar e imerso em água destilada quente, utilizando-se protocolo FLASH 3D. Em destaque vermelho a fratura próxima à superfície colocada em tração na flexão, e em amarelo destaque para distorções da imagem da amostra (artefato).....49

Figura 14. Imagem adquirida via protocolo RARE com 2 médias, FOV de 30x30 mm² e matriz de 128x128 pontos para CDP PPS-FC danificado intralaminarmente e imerso em SSFCH a quente. Em vermelho os danos causados pelo pico de tração superficial na flexão do espécime, e, em amarelo, distorções geradas na captura da imagem da amostra.....50

Figura 15. Imagem adquirida do CDP EPX-FC número 2 via protocolo RARE com 5 médias, FOV de 50x40 mm², matriz de 312x312 pontos e corte Sagital (S). Em vermelho é destacada a fratura translaminar do cupom inspecionado51

Figura 16. Figura 15. Imagem adquirida do CDP EPX-FC número 2 via protocolo RARE com 5 médias, FOV de 50x40 mm², matriz de 312x312 pontos e corte Coronal (C). Em vermelho é destacada a fratura translaminar do cupom inspecionado.52

Figura 17. Imagem adquirida do CDP PPS-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com 7 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 256x256 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em amarelo e verde são destacados danos impingidos involuntária e voluntariamente ao espécime em questão.53

Figura 18. Imagem adquirida da amostra EPX-FV número 01 em imersa em água destilada, adquirida pelo protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se a fratura e, em verde, imageamento da fixação do CDP54

Figura 19. (a, b) Imagens adquiridas a partir da amostra EPX-FV pelo protocolo RARE com 5 médias, FOV de 27x27 mm², matriz de 256x256 pontos e cortes Axiais levemente deslocados um do outro. Destacado em vermelho o fluido interno ao espécime e em verde a fixação do CDP confeccionada em PVA55

Figura 20. Imagem adquirida pelo protocolo RARE com 5 médias, FOV de 80x27 mm², matriz de 256x256 pontos e corte Coronal do mesmo espécime imageado na Figura 18. Destaques nas cores azul e laranja relativamente a existência de fluido e solidez, respectivamente, em regiões distintas do CDP EPX-FV56

Figura 21. Imagem obtida do CDP EPX-FV número 04, grupo D, a partir do protocolo RARE, com parâmetros FOV de 30x32 mm², matriz de 312x312 pontos, 5 médias e corte Axial. Em destaque em vermelho, nota-se a presença de fluidos internos na amostra.57

Figura 22. CDP da Figura 21 visualizado através do protocolo RARE com FOV de 80x32x93mm³ e segundo corte Sagital. Em destaque em vermelho, nota-se a presença de fluidos internos a amostra57

Figura 23. Imagem obtida da amostra EPX-FC número 04 imersa em SSFCH, pelo protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se a região de fratura58

Figura 24. Aparato para medição da condutividade da amostra constituído de uma morsa, apoios de material isolante, folhas de papel alumínio e multímetro As folhas de alumínio foram utilizadas para passagem uniforme de corrente elétrica no corpo de prova	59
Figura 25. Imagem obtida da amostra EPX-FC pelo protocolo RARE, com parâmetros FOV de 40x40 mm ² , matriz de 256x256, 10 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se distorções da imagem	61
Figura 26. Imagem obtida da amostra EPX-FC pelo protocolo RARE, com parâmetros FOV de 160x40 mm ² , matriz de 256x256, 10 médias e corte Sagital	62
Figura 27. Imagem obtida em corte coronal do espécime laminado compósito PPS-FC virgem, de acordo com o protocolo FLASH cujos parâmetros foram modificados frente ao FLASH 3D	62
Figura 28. Imagem melhorada adquirida do CDP PPS-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm ² , matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em amarelo e verde são destacados danos impingidos involuntária e voluntariamente ao espécime em questão.....	63
Figura 29. Comparação de melhoria de imagem com mesmo protocolo e FOV para mesmo CDP PPS-FC número 4 . (a) imagem adquirida com 7 médias e matriz de 256x256 pontos (b) imagem adquirida com 20 média e matriz de 1024x1024 pontos	64
Figura 30. .Obtenção de textura do CDP EPX-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm ² , matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em vermelho, destaca-se marcas observadas na superfície do corpo de prova....	65
Figura 31. Figura 29.Obtenção de textura do CDP EPX-FV número 2 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm ² , matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em vermelho, destaca-se indícios de fluidos internos e em amarelo bolhas superficiais.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados na preparação da solução SSFCH.....39

Tabela 2. Classificação dos grupos dos corpos de prova.....43

Lista de Abreviaturas e Siglas

IRMN: Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

PEEK: Poli-éter-éter-cetona

PPS: Poli-sulfeto de fenileno

FC: Fibra de carbono

FV: Fibra de vidro

PEEK-FC: compósito de poli-éter-éter-cetona reforçado com fibras de vidro

PPS-FC: compósitos de poli-sulfeto de fenileno reforçado
com fibras de carbono

EPX-FC: compósitos de epóxi reforçado com fibras de carbono

EPX-FV: compósitos de epóxi reforçado com fibras de vidro

FID: Decaimento de indução livre (Free Induction Decay)

SSFCH: Solução simuladora de fluido corporal humano

CDP: Corpo de prova

RARE: Aquisição rápida com relaxamento ampliado (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement)

FOV: Campo de visão (Field of View)

A: plano axial de corte

S: plano sagital de corte

C: plano coronal de corte

Lista de Símbolos

μ : Momento magnético intrínseco

ω : Frequência angular de precessão do núcleo atômico

γ : Razão magnética ou giromagnética

B_0 : Campo magnético estático

δ : Momentos angular intrínseco

I : Spin nuclear

R : Resistência elétrica

S : Seção transversal

σ : Condutividade

ρ : Resistividade

L : Comprimento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Referencial teórico	27
1.1.1 Implantes cirúrgicos estruturais em humanos	27
1.1.2 Biocompatibilidade	29
1.1.3 Compósitos poliméricos estruturais fibrosos como implantes.....	30
1.1.4 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN)	33
2 MATERIAIS.....	36
2.1 Laminados Compósitos Poliméricos.....	36
2.2 Corpos de prova tipo barra retangular	37
2.3 Solução simuladora de fluido corporal (SSFCH)	39
3 EQUIPAMENTOS, PROTOCOLOS E MÉTODOS	40
3.1 Equipamento	40
3.2 Protocolos IRMN	41
3.3 Metodologia Experimental.....	42
3.3.1 Danificação Das Barras Compósitas	42
4 RESULTADOS	45
4.1 Absorção de umidade.....	45
4.2 Imageamento RMN.....	45
4.2.1 Corpos de prova do Grupo A	46
4.2.3 Corpos de Prova do Grupo C.....	50
4.2.4 Corpos de prova do grupo D	53
4.3 Análise da Condutividade das amostras reforçadas com fibra de carbono	59
4.4 Imageamento de amostras virgens	60
4.5 Melhoria de imagens e obtenção de textura	63
5.0 SÍNTESES DE PRINCIPAIS RESULTADOS	66
5.1 Efeito da natureza do material compósito	66
5.2 Efeito do protocolo empregado	67
5.3 Efeito da direção de criação e propagação de danos	67
5.4 Análise da capacidade de detecção de água absorvida pelo compósito EPX-FV....	67
5.5 Efeito da temperatura da SSFCH	68
5.6 Constatação de Condutividade das amostras.....	68
5.7 Imageamento de amostras virgens	69
5.8 Consequências da melhoria de imagens e obtenção de textura.....	69
6.0 CONCLUSÃO.....	70
7.0 REFERÊNCIAS.....	71

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste estudo é verificar o potencial da técnica de Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN) em detectar, caracterizar e quantificar, de modo não-destrutivo, danos mecanicamente provocados de modo controlado em laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de carbono, os quais foram, subsequentemente à introdução deliberada dos danos, imersos por longos tempos em um ambiente simulando o interior do corpo humano, rico em fluidos corporais.

A meta do trabalho consiste em prover subsídios para o futuro emprego do IRMN para a mensuração confiável e segura *in vivo* do grau de degradação mecânica, ou, inversamente, da integridade estrutural de implantes humanos confeccionados em compósitos fibrosos não magnéticos de matriz polimérica, durante avaliações periódicas ou emergenciais não-invasivas realizadas em seres humanos que deles se utilizam. Isto possibilitou uma metodologia alternativa de inspeção não destrutiva considerando a falta de tais metodologias presentes.

Destaca-se como justificativas do projeto: a substancial experiência e conhecimentos prévios do Grupo de Materiais Compósitos Estruturais do SMM-EESC-USP na caracterização mecânica, estrutural, não destrutiva e de análise de falhas de laminados compósitos fibrosos de matriz polimérica termorrígida e termoplástica; extensão de trabalhos anteriores bem-sucedidos em IRMN, direcionando-se para Área de Ciências da Saúde, Área de Medicina e Sub-Área de Cirurgia procedimentos e técnicas já bem estabelecidas e dominadas, porém mantendo-se ainda o foco principal na Área de Engenharia de Materiais, Área de Materiais Não-Metálicos e Sub-Área de Materiais Conjugados Não-Metálicos; alto potencial de impacto social e econômico do tema proposto, além de elevado potencial de inovação e de patenteamento associado ao desenvolvimento do projeto, e de formação de recursos humanos altamente especializados em materiais estruturais e técnicas experimentais situados na fronteira do conhecimento; além da execução de projeto de natureza claramente transdisciplinar (engenharia, física, medicina), o que está plenamente em linha com as recentes diretrizes preconizadas nos centros mais avançados de educação, ciência e tecnologia.

1.1 Referencial teórico

1.1.1 Implantes cirúrgicos estruturais em humanos

Com o aumento da expectativa de vida da população humana e do número de vítimas de acidentes de trânsito, dentre outros incidentes traumáticos, é crescente a procura por materiais capazes de direcionar, complementar ou substituir as funções de tecidos vivos do

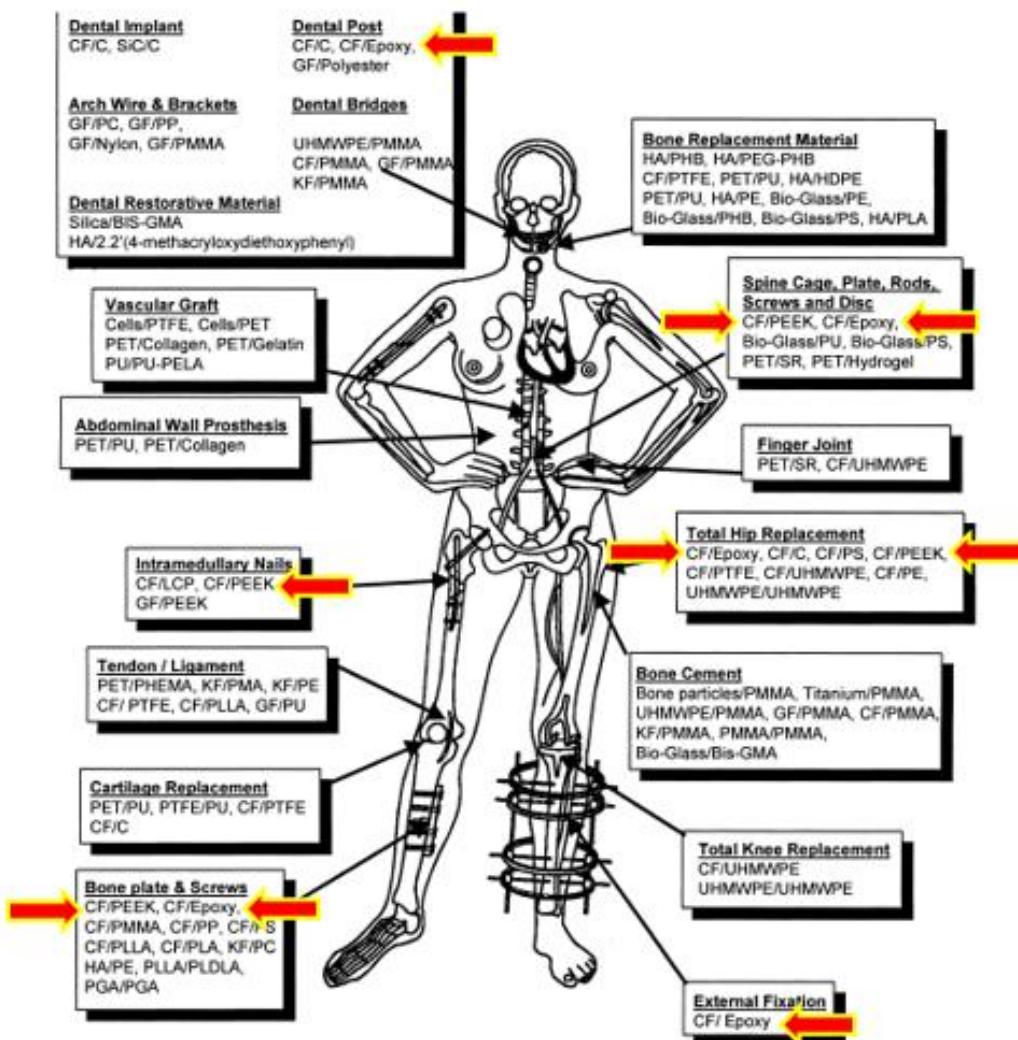
corpo humano. A esses materiais dá-se o nome de biomateriais, os quais podem ser naturais ou artificiais, e de natureza: (a) metálica, (b) cerâmica, (c) polimérica, ou (d) compósita, estes confeccionados a partir da combinação de (a), (b), e (c).

Próteses e implantes são substitutos artificiais para partes do corpo humano, sendo utilizados com objetivos cosméticos, funcionais e terapêuticos. Próteses podem ser funcionais, tais como no caso de braços e pernas artificiais, ou cosméticas como no caso de um olho artificial. Implantes, todos inseridos cirurgicamente ou enxertados no corpo, tendem a ser empregados terapeuticamente.

Alguns implantes são feitos de pele, osso ou outro tecido do corpo. Outros são feitos de metais, polímeros, cerâmicos ou compósitos. No presente trabalho serão avaliados exclusivamente os implantes confeccionados na forma de laminados compósitos de matriz polimérica avançada reforçada com fibras contínuas de alto desempenho mecânico.

Implantes podem ser permanentes ou removíveis, ou então podem ser retirados uma vez que não sejam mais necessários. Por exemplo, stents ou implantes de quadris são projetados para ser permanentes. Já parafusos para reparo de ossos fraturados podem ser removidos uma vez tenham cumprido sua função, ou então quando danificados, devendo neste caso ser substituídos por novos. Os riscos de implantes médicos, desde a etapa de inserção até a eventual remoção do dispositivo, incluem os perigos típicos de procedimentos cirúrgicos, além da possibilidade de infecção, rejeição, e da falha (frequentemente por fratura), dos implantes.

A Figura 1 mostra a multiplicidade de possibilidades do emprego de biomateriais metálicos, cerâmicos, poliméricos e compósitos em implantes e próteses em seres humanos, com destaque apontados por setas para as aplicações dos materiais compósitos poliméricos fibrosos que serão avaliados no presente estudo.



CF: carbon fibers, C: carbon, GF: glass fibers, KF: kevlar fibers, PMMA: Polymethylmethacrylate, PS: polysulfone, PP: Polypropylene, UHMWPE: ultra-high-molecular weight polyethylene, PLDLA: poly(L-DL-lactide), PLLA: poly (L-lactic acid), PGA: polylactic acid, PC: polycarbonate, PEEK: polyetheretherketone; HA: hydroxyapatite, PMA: polymethylacrylate, BIS-GMA: bis-phenol A glycidyl methacrylate, PU: polyurethane, PTFE: polytetrafluoroethylene, PET: polyethyleneterephthalate, PEA: polylethacrylate, SR: silicone rubber, PELA: Block co-polymer of lactic acid and polyethylene glycol, LCP: liquid crystalline polymer, PHB: polyhydroxybutyrate, PEG: polyethyleneglycol, PHEMA: poly(2-hydroxyethyl methacrylate)

Figura 1. Esquemático mostrando o extraordinário potencial de uso de metais, polímeros, de cerâmicas e de compósitos poliméricos fibrosos com matriz polimérica em implantes e próteses humanas. Conforme enfatizado por Thompson (2010), o polímero termoplástico semi-cristalino PPS tem mostrado excelente potencial de substituição do PEEK.

Fonte: RAMAKRISHNA et al., 2001

Ao longo do tempo em serviço, os implantes podem se mover, quebrar ou parar de funcionar adequadamente (i.e., falhar). Neste caso, poderá ser requerida cirurgia adicional para reparar ou substituir o implante. Rigorosamente, nenhum implante possui durabilidade infinita em função do meio agressivo em que opera e das funções mecânicas severas que eventualmente realiza (National center for biotechnology information, 1998; U.S. Food and Drug Administration, 2015).

1.1.2 Biocompatibilidade

Entende-se por biocompatibilidade a capacidade de um material implantado em um ser vivo realizar sua função, sem induzir resposta imunológica no tecido do hospedeiro. Nesse âmbito, os biomateriais são capazes de permanecer em contato direto e permanente

com os tecidos humanos sem lhes causar nenhum dano inaceitável para o corpo, seja este dano local ou sistêmico e realizar sua função gerando a resposta adequada ao organismo em que se inserem, de acordo com a aplicação específica para o qual o conjunto material-componente foram concebidos e manufaturados.

A biocompatibilidade dos compósitos com matrizes de determinados polímeros reforçados com fibras de carbono está relacionada com o fato de estes materiais serem atóxicos, não-cancerígenos, não-imunogênicos, não-trombogênicos, não-irritantes, não-alergênicos, além de apresentarem alta resistência à degradação, minimizarem a taxa de libertação de detritos de desgaste e exibirem baixo potencial de rejeição pelo organismo vivo em que estão inclusos. Pode-se também incluir, nesta definição de biocompatibilidade, a capacidade do material implantado (seja ele monolítico ou multifásico, tal como os compósitos) prover suporte a atividade celular apropriada, incluindo a facilitação de sistemas moleculares e mecânicos de modo a otimizar a regeneração de, respectivamente, tecidos moles e duros (WILLIAMS, 2008; PUROHIT et al., 2012).

1.1.3 Compósitos poliméricos estruturais fibrosos como implantes

Os materiais compósitos são multifásicos, em que as fases constituintes são quimicamente diferentes e imiscíveis entre si, estando separadas por uma interface/interfase claramente distinta. Chamamos de matriz a fase contínua, de natureza relativamente dúctil e tenaz que envolve e protege a fase dispersa ou descontínua. Esta última exibe uma natureza mais resistente e frágil, que sempre reforça a matriz, por vezes a tenacifica, e invariavelmente aumenta a rigidez global do sistema.

O objetivo principal de se produzirem compósitos é combinar dois diferentes materiais para gerar um terceiro que possua propriedades otimizadas relativamente àquelas dos seus componentes individuais.

Considerando que os tecidos que constituem o corpo humano são tipicamente compósitos, como, por exemplo, o tecido ósseo que é formado pela combinação de partículas minerais de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) com fibras de colágeno, os biomateriais compósitos são promissores candidatos a substitutos desses tecidos, ou ao menos exibem boa compatibilidade aos mesmos.

Uma das grandes vantagens dos biocompósitos fibrosos é o fato de que, variando-se alguns parâmetros tais como a morfologia do agente de reforço, a orientação das fibras, o tamanho das entidades de reforço, etc., é possível projetar de maneira flexível (flexibilidade

de projeto) materiais com propriedades adequadas para serem usados em determinada aplicação biomédica específica.

Compósitos poliméricos reforçados com fibras artificiais de alto desempenho apresentam grandes vantagens perante outros materiais quando se vislumbram aplicações biomédicas, tais como baixa densidade, elevadas propriedades mecânicas e rigidez específicas (por unidade de massa), biocompatibilidade, potencial de conformabilidade para se adequarem às necessidades do cirurgião, baixa suscetibilidade às forças aplicadas de maneira repetida (fadiga), baixíssima probabilidade de falha por fratura catastrófica sob qualquer tipo de esforço mecânico aplicado, dentre outras virtudes, as quais se contrapõem frontalmente, por exemplo, à reconhecida reatividade química e ao alto peso relativo dos metais, à fragilidade/friabilidade e à baixa resistência à tração das cerâmicas que impossibilitam seu uso em aplicações onde há carregamento mecânico na presença de furações e detalhes construtivos agudos de projeto, tais como frequentemente presentes nos implantes humanos.

Além de serem ótimas opções frente às ligas metálicas e aos materiais cerâmicos, os compósitos poliméricos fibrosos vêm sendo utilizados também como uma alternativa para superar deficiências dos polímeros e resinas puros (homogêneos ou monolíticos), como por exemplo, o polietileno de ultra-alto peso molecular, o polipropileno, os acrílicos, a epóxi, o poliéter- éter-cetona, o poli-metil-metacrilato, o politetrafluoretileno, dentre outros. Por consequência, o emprego de boa parte destas matrizes com reforços de sílica, carbono, vidro, etc. Especificamente em aplicações ortopédicas, os compósitos poliméricos surgem como uma alternativa para resolver o problema da defasagem entre as rigidezes do osso e dos implantes metálicos ou cerâmicos. Na distribuição das cargas entre o osso e o implante, a quantidade de tensão atuante em cada uma das partes está inexoravelmente relacionada com as rigidezes das mesmas. Assim, o osso, por ser menos rígido que os metais e as cerâmicas, é insuficientemente solicitado mecanicamente em relação ao implante, sendo esse fenômeno denominado blindagem de tensão (“stress shielding”), levando a um aumento da porosidade óssea (fenômeno conhecido com atrofia óssea). Os compostos poliméricos, portanto, são excelentes candidatos a materiais para aplicações ortopédicas já que exibem, simultaneamente, um módulo de elasticidade compatível ao do osso e uma alta resistência mecânica.

O compósito polimérico confeccionado com fibras de carbono e resina epóxi vem ganhando aceitação como material para a fabricação de fixadores externos devido à sua leveza, bem como adequadas resistências mecânicas e rigidez. Além disso, a avaliação da consolidação óssea por radiografias torna-se fácil, já que a radioluscência (capacidade de

absorção de raios-X) do compósito polimérico é baixa e não causa artefatos (sombras, fantasmas) nas radiografias.

De fato, esta característica típica dos compósitos poliméricos, radioluscência, que favorece grandemente o acompanhamento e a monitoração da reconsolidação óssea de um paciente por intermédio de Tomografia Computadorizada de Raios-X (CAT Scan – X-Rays Computed Axial Tomography), limita, ou mesmo impede que a integridade do fixador estrutural compósitos possa ser adequadamente apreciada por esta avançada técnica de inspeção não-destrutiva, excluindo-a, portanto, do rol de técnicas que possam satisfazer o objetivo básico deste projeto de pesquisa.

Por sua vez, o polímero termoplástico PPS (poli-sulfeto de fenileno) exibe um alto potencial de substituição do já amplamente empregado PEEK (poli-éter-éter-cetona), visto que eles possuem propriedades físico-químicas bastante semelhantes entre si. Entretanto, o PEEK exibe notáveis desvantagens perante o PPS, tais como altíssimo custo, difícil processabilidade, baixo módulo de Young, dentre outras. Thompson (2010) em um estudo aprofundado de seleção de materiais para a fabricação de prótese de joelho de altíssimo desempenho, projetada para maratonistas profissionais, concluiu destes que a melhor escolha seria o compósito PPS-FC (fibra de carbono) em função de uma série de vantagens contra seus mais poderosos concorrentes: PEEK-FC, Acetal-FC, Nylon-FC, Policarbonato-FC, Polisulfona-FC, Polietileno de ultra-alta peso molecular-FC, Polipropileno-FC, Aço inoxidável austenítico 314, e Alumina (Al_2O_3). Os motivos para a seleção do PPS-FC foram: a reduzida massa (peso) da prótese (entre 25 e 50% daquela máxima especificada no projeto), suas elevadas estabilidades térmica e dimensional (refletindo sua baixa absorção de fluidos) e excelente resistência química (o PPS é essencialmente insolúvel em meios conhecidos), fácil moldabilidade e baixa contração de moldagem (garantindo assim a satisfação das estritas tolerâncias do projeto mecânico da prótese), altas resistência mecânica e rigidez (particularmente por unidade de massa empregada na manufatura do componente), dentre outras.

Além disso, por serem os compósitos poliméricos termorrígidos ou termoplásticos fortalecidos com fibras de carbono e vidro materiais intrinsecamente não-magnéticos, pacientes, utilizando-se de implantes confeccionados com estes materiais, podem ser examinados sem qualquer risco pela técnica de imageamento por ressonância magnética nuclear (NMR – Nuclear Magnetic Resonance), haja vista o intenso campo magnético (usualmente 3 Tesla) tipicamente empregado nesta técnica (SHELLOCK, 2002), o que já não ocorre com os indivíduos implantados com dispositivos metálicos magnéticos, o que inclui marca-passos e cardio-desfibriladores.

1.1.4 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN)

Alguns núcleos atômicos presentes na natureza exibem uma propriedade fundamental para que exista o fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear, qual seja, o chamado momento magnético nuclear (μ). Essa propriedade permite que um determinado núcleo atômico seja capaz de se comportar como um pequeno imã, possuindo um movimento giratório em torno do seu próprio eixo (Rothwell, 1985; Noll, 2001; Hore, 2015).

Um núcleo atômico submetido a um campo magnético externo B_0 produz um torque sobre o momento magnético nuclear, o qual altera sua direção e, como consequência, promove uma mudança de posicionamento e de movimentação dos spins, de sorte que o momento μ experimenta um movimento conhecido como precessão (tal como o movimento de um pião que gira) em torno do campo externo B_0 como visto na figura 2.

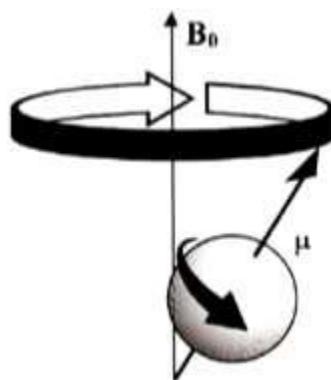


Figura 2. Movimento de precessão de um momento magnético μ
Fonte: Rothwell, 1985; Noll, 2001.

O movimento de precessão do núcleo atômico em reação ao campo magnético aplicado B_0 , é descrito segundo a frequência de Larmor pela Equação (1):

$$\omega = \gamma * B_0 \quad (1)$$

onde ω representa a frequência angular de precessão do núcleo atômico, γ é a constante que depende da espécie do núcleo chamada razão magnética, e B_0 corresponde ao valor do campo magnético estático externamente aplicado.

Tanto prótons quanto nêutrons tem momentos angulares intrínsecos (δ) e momentos magnéticos intrínsecos (μ), consequentemente se comportam como pequenos magnetos com um polo norte e um polo sul em oposição. Por essa razão, ambos δ e μ são vetores com grandezas e direções no espaço de forma que a magnitude do momento angular e assim a magnitude do momento magnético é caracterizada pelo spin nuclear (I), e tanto o próton e o nêutron têm $I = 1/2$. O momento magnético líquido de um núcleo atômico é simplesmente a soma dos momentos magnéticos de todos os prótons e nêutrons no núcleo. Por exemplo,

hélio tem dois prótons e dois neutros. Os dois prótons estão emparelhados no mesmo orbital, com os seus momentos magnéticos (pólos norte e sul) opostos e cancelando-se mutuamente. O mesmo é verdadeiro para os nêutrons, de modo que os átomos deste elemento químico têm nenhuma rotação líquida e, portanto, sem momentos magnéticos. Acontece que núcleos atômicos com um número ímpar de nêutrons, ou com um número ímpar de prótons, ou ambos, terão um momento magnético líquido e se comportarão como pequeno ímã, com o vetor momento possuindo movimento angular giratório em torno do seu próprio eixo, o qual é denominado movimento de precessão, ou momento de precessão de Larmor. (Laplante et al., 2005). O fenômeno de RMN baseia-se essencialmente na propriedade quântica do spin nuclear. Assim elementos com momento magnético líquido são passíveis do fenômeno de RMN.

No que diz respeito à sensibilidade das espécies atómicas para o efeito de Ressonância Magnética Nuclear, deve-se recordar a relação entre o momento magnético (μ) e o momento angular (δ), como segue na equação 2.

$$\mu = \gamma \cdot \delta \quad (2)$$

Sendo novamente γ a razão giromagnética. Cada núcleo atômico tem um único valor de γ , cuja unidade é $s^{-1}T$, onde T é igual a Tesla a unidade de força de campo magnético. Hidrogênio tem o valor de razão γ de $26,8\ s^{-1}T$, o maior valor conhecido, de forma que este elemento químico é o mais sensível ao efeito de RMN. Para que seja possível o imageamento de um elemento, substância ou composto químicos por RMN (i.e., IRMN) é necessária uma interação entre um campo magnético externamente aplicado e os núcleos atômicos que possuam momentos magnéticos não nulos (Haacke et al., 1999), condição esta satisfeita pelos principais átomos que compõem o tecido humano.

Os principais átomos que compõem o tecido humano são: hidrogênio, oxigênio, carbono, fósforo, cálcio, flúor, sódio, potássio e nitrogênio. Estes átomos, exceto o hidrogênio, possuem no núcleo atômico prótons e nêutrons. Apesar dos núcleos da maioria dos elementos acima citados possuírem propriedades que permitam a sua utilização em IRMN, usualmente o hidrogênio (1H) é preferido, pois o efeito RMN é mais intenso (alta sensibilidade do método) em virtude da alta concentração deste elemento químico em diversos sistemas orgânicos e inorgânicos, além do fato de o próton do hidrogênio possuir o maior momento magnético dentre todos os elementos químicos (Mazzolla, 2009).

Considerando um objeto volumétrico que contenha muitos núcleos de hidrogênio, cada um destes núcleos possui um spin nuclear característico e de natureza aleatória. Em um experimento de RMN, o objeto a ser “imageado” é colocado sob a ação externa de um intenso

campo magnético estático. O campo magnético estático é normalmente fornecido por um ímã supercondutor que permanece continuamente ativo. Nestas circunstâncias, os momentos magnéticos associados com o spin nuclear tendem a se alinhar paralelamente ou anti-paralelamente ao campo magnético estático B_0 , de acordo com o estado de energia (baixa ou alta) em que o próton se encontra (vide Figura 3).

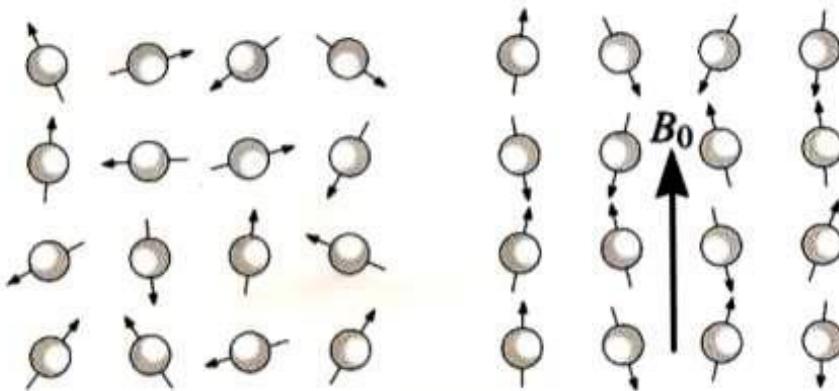


Figura 3. Orientações dos spins atômicos relativamente ao campo magnético externo constante B_0
Fonte: Noll, 2001.

Uma pequena fração dos momentos magnéticos nucleares se alinha paralelamente ao campo magnético principal B_0 , formando uma rede paralela de magnetização para o mesmo, de sorte que a somatória vetorial da energia que envolve a rede forma um vetor magnético não-nulo na direção do campo B_0 .

Quando este volume de prótons é submetido a um segundo campo magnético externo oscilante numa frequência de ressonância, os spins absorverão energia e se excitarão. O campo magnético externo oscilante é denominado radiofrequência (RF), porque as frequências de oscilação são semelhantes às utilizadas nas transmissões de rádio. O resultado final de toda esta ação é uma magnetização parcial, ou total no plano perpendicular ao campo magnético principal (Callaghan, 1991).

Após a interação do spin atômico com um campo magnético estático B_0 , dando assim origem ao fenômeno de precessão, e seguindo-se a interação do movimento de precessão com o campo de RF, uma bobina colocada próxima ao objeto de estudo pode detectar a magnetização de precessão, a qual decairá com o passar do tempo. O sinal capturado pela bobina posicionada perpendicularmente ao plano de magnetização é chamado de FID - Free Induction Decay (Ishida, 2010; Hore, 2015).

Após a excitação, a magnetização retorna ao seu estado de equilíbrio de acordo com um decaimento exponencial no tempo, descrito por uma função denominada T1. A precessão da magnetização no plano perpendicular ao campo estático B_0 também decaí

exponencialmente com o tempo, onde T_2 é a função que descreve a redução, no tempo, da magnetização neste plano transversal (Figura 4). Devido às interações entre os spins nucleares, o mecanismo subjacente é irrecuperável em termos de decaimento e da dispersão da fase do sinal.

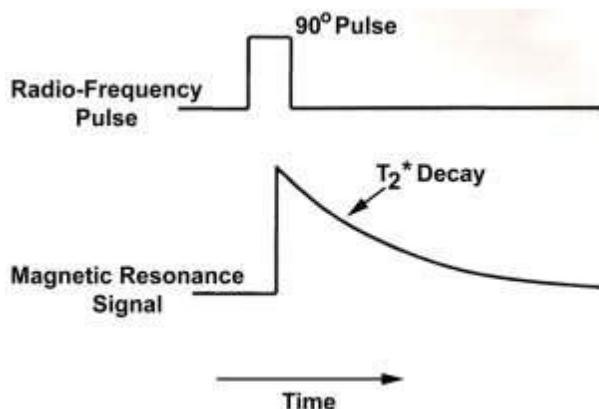


Figura 4. Descrição do fenômeno de FID, decaimento do sinal de ressonância magnética
Fonte: (Marble, 2009).

O decaimento da magnetização da rede faz com que o sistema perca a coerência da fase entre os *spins*, levando a uma rápida desmagnetização transversal. A subsequente aplicação de um pulso magnético gera assim um sinal conhecido como eco de *spins*, e a captação deste sinal, seguida da sua decodificação e reconstrução, possibilita a formação da imagem final via RMN (Marble, 2009).

Grande parte da Ciência da Ressonância Magnética Nuclear se fundamenta na exploração das diferenças entre estes parâmetros de excitação para se desenvolver o contraste da imagem com base nas diferentes densidades do objeto em estudo o que, no caso específico da medicina, resume-se aos diferentes tecidos que constituem o corpo humano. No presente projeto, pretende-se estender o potencial de utilização do IRMN à inspeção não-destrutiva do grau de integridade de implantes compósitos fibrosos poliméricos com função estrutural em seres humanos.

2 MATERIAIS

2.1 Laminados Compósitos Poliméricos

Neste estudo foram avaliados três laminados planos compósitos fibrosos de matriz polimérica, sendo dois deles de matriz termorrígida epoxídica reforçada, respectivamente, com fibras contínuas de carbono (EPX-FC) e de vidro (EPX-FV), e um de matriz polimérica termoplástica de poli-sulfeto de fenileno fortalecida com fibras contínuas de carbono (PPS-FC).

O laminado EPX-FC foi manufaturado pela Embraer S.A. via bolsa de vácuo em autoclave a 180°C através do empilhamento de 24 lâminas (espessura individual de 0,205 mm) com fibras contínuas bidirecionais 0/90° de carbono AGP193 tipo AS4 da Hexcel®. Estas lâminas possuem massa areal de 193 g/m², 11,5 urdumes/polegada x 11,5 tramas/polegada e 3000 filamentos por corda longitudinal e transversal (3K), exibindo trançamento simples (plain weave), já estando embebidas (pré-impregnadas) em resina epóxi HexPly 8552 curada com amina e tenacificada com partículas de elastômero termoplástico. A disposição de empilhamento das lâminas seguiu o arranjo (0/90, ±45, 0/90)6, resultando num laminado plano com espessura integral de 5 mm e exibindo uma fração volumétrica de fibras de 60%.

O laminado EPX-FV foi obtido nas dependências do SMM-EESC-USP por infusão a vácuo de resina líquida epoxídica HexPly 8552 em uma pré-forma laminar plana de fibras secas, empregando ferramental flexível superior (bolsa plástica de vácuo) e rígido inferior (vidro plano laminado). Foram empilhadas cerca de 20 lâminas individuais de tecido bidirecional de fibras e vidro trançado na configuração plain-weave e cedido pela Owens Corning®. O tecido exibe massa areal de 280 g/m² e 3000 filamentos por corda longitudinal e transversal (3K), sendo a resina infundida sob uma pressão negativa de 1 atm, perfazendo ao final do processo de cura, realizada por 24 h a temperatura ambiente, um laminado com 3,5 mm de espessura e com fração volumétrica de fibras da ordem de 55%.

Por fim, como previamente citado, serão avaliados também laminados compósitos sólidos de matriz polimérica termoplástica de poli-sulfeto de fenileno (PPS) reforçada com fibras contínuas de carbono (PPS-FC) da classe T300 JB, cuja matéria-prima é provida originalmente na forma de tecido bidirecional 0/90° com trançamento cetim 5HS já semi-impregnado com o polímero. O tecido exibe uma massa areal de 280 g/m², com 17,8 urdumes/polegada x 17,8 tramas/polegada e 3000 filamentos por corda longitudinal e transversal (3K), sendo a espessura individual da lâmina de 0,310 mm. A fração volumétrica alvo de fibras no laminado final é de 50%. O laminado foi montado por intermédio do empilhamento de 16 lâminas individuais seguindo a arquitetura [(0/90),(+45/-45)2,(0/90)]4. Compressão a quente do conjunto sob a temperatura de 300°C e pressão próxima de 1 MPa foi realizada pela Tencate Composites®, resultando em laminados com 5 mm de espessura e fração volumétrica de fibras de 50%.

2.2 Corpos de prova tipo barra retangular

Foram avaliados neste estudo corpos de prova na forma de tabletes retangulares extraídos por intermédio de serra diamantada circular a partir dos laminados compósitos

planos. Para os laminados EPX-FC e PPS-FC, ambos de qualidade industrial aeronáutica, foram usados tabletes nas dimensões de espessura, largura e comprimento de, respectivamente, 5 x 15 x 50 mm³ e 5 x 15 x 100 mm³ como pode ser visto na figura 5. Do laminado EPX-FV extraíram-se corpos de prova nas dimensões de espessura, largura e comprimento de, respectivamente, 3.5 x 12.5 x 50 mm³, como se observa na figura 6.

As barras mais longas foram empregadas em casos nos quais fratura propositadamente induzida por flexão das barras era do tipo intralaminar (fratura/danos caminhando ao longo da espessura da peça), enquanto que as barras mais curtas foram utilizadas nos casos em que a fratura intencionalmente provocada por flexão era do tipo translaminar (fratura/danos caminhando ao longo da largura da peça), no qual a espessura corresponde à menor dimensão da barra, a largura à dimensão intermediária e o comprimento à maior das dimensões como será explicado detalhadamente posteriormente.

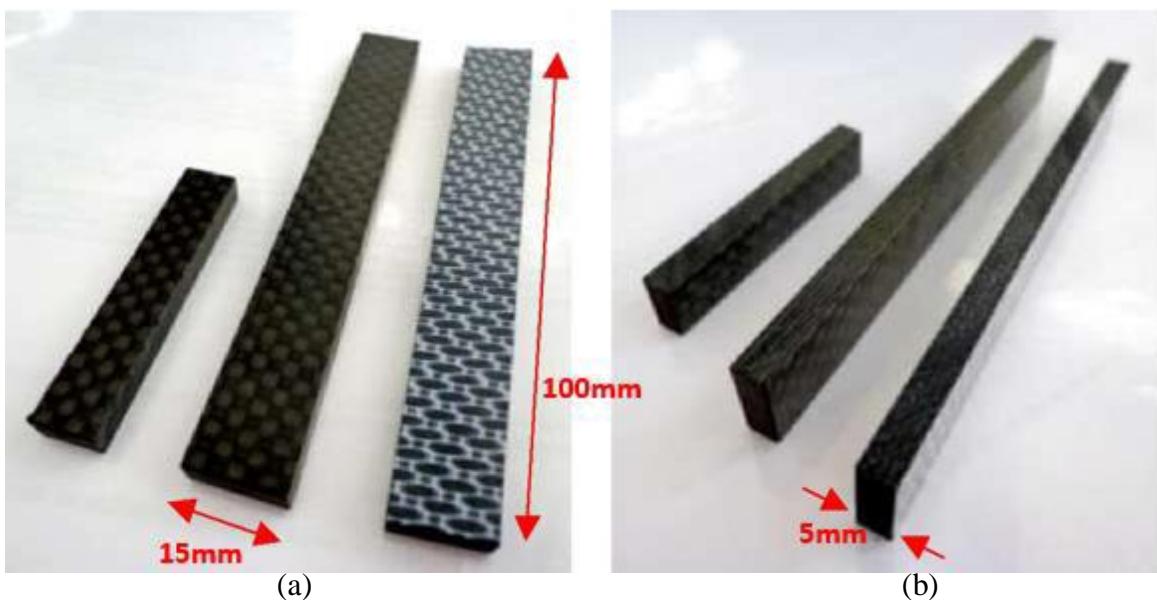


Figura 5. Cupons do tipo barras compósitos laminadas de EPX-FC e PPS-FC empregados em dois diferentes tamanhos no presente estudo: (a) Dimensão da largura voltada para cima; (b) Dimensão da espessura voltada para cima.

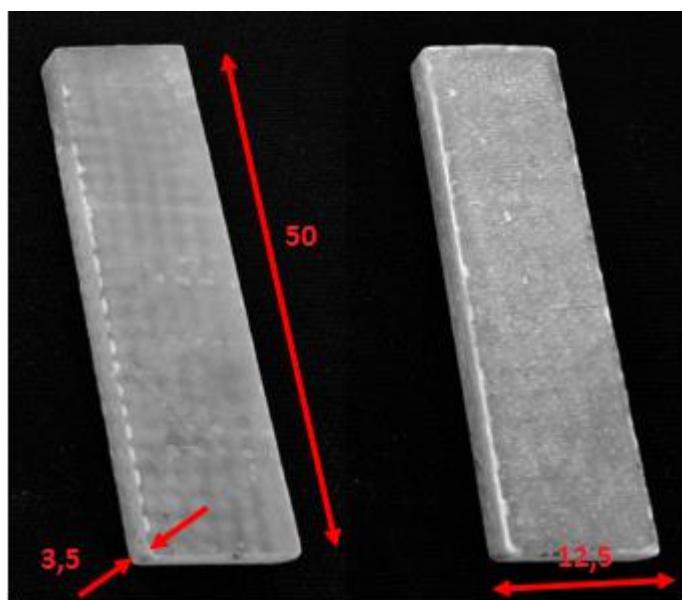


Figura 6. Visão frontal e lateral dos espécimes de EPX-FV sem danos mecânicos

2.3 Solução simuladora de fluido corporal (SSFCH)

A Tabela 1 fornece a composição química da solução simuladora de fluido corporal (SSFCH) especificada por Kokubo et al. (1990), empregada no presente estudo. Esta solução foi utilizada tanto no longo condicionamento a que foram submetidos os corpos de prova (CDP) compósitos íntegros, bem como aqueles previamente danificados mecanicamente, e também foi empregada no preenchimento dos tubos Falcon que continha os espécimes no procedimento de inspeção de danos durante imageamento por ressonância magnética nuclear.

Tabela 1. Tabela 1. Reagentes utilizados na preparação da solução SSFCH.

ORDEM	REAGENTES	QUANTIDADES (g/L)	
1	NaCl	Cloreto de sódio	7,996
2	NaHCO ₃	Bicarbonato de sódio	0,350
3	KCl	Cloreto de potássio	0,224
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	Dipotássio de fosfato de hidrogênio tri-hidratado	0,228
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de magnésiohexahidratado	0,305
6	1kmol/m HCl	Ácido Clorídrico	40cm ³ /L
7	CaCl ₂	Cloreto de cálcio	0,278
8	Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio	0,071
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	Tri(hidroximetil)aminometano	6,057
10	1kmol/m HCl	*	

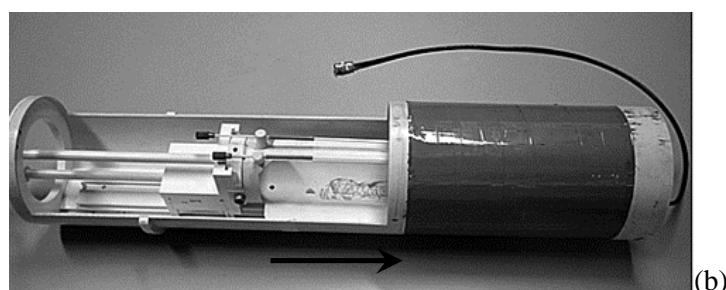
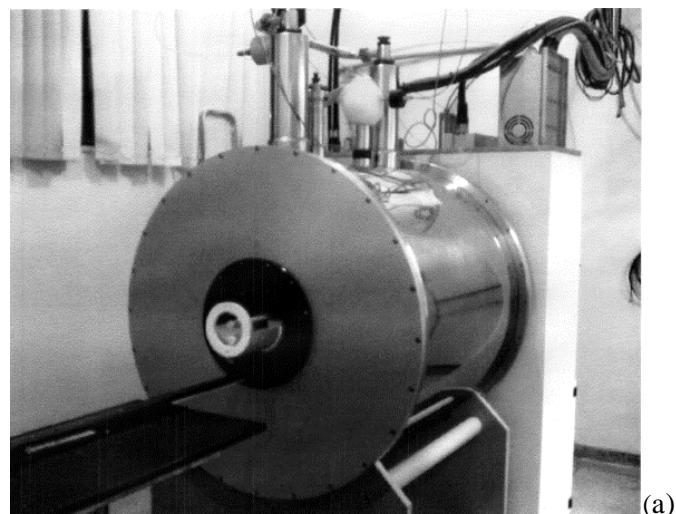
*Quantidade adequada para ajustar pH

Fonte: Kokubo et. Al, 1990

3 EQUIPAMENTOS, PROTOCOLOS E MÉTODOS

3.1 Equipamento

O equipamento RMN empregado é baseado em um magneto supercondutor horizontal de 2.0 Tesla da Oxford Instruments™, modelo 85310HR, 85 MHz, 310 cm de diâmetro interno, horizontal, provido de um conjunto de bobinas de gradiente X, Y e Z de alta velocidade com eficiência de 0.16 Gauss/(cm.Ampere) e capaz de produzir gradientes de campo magnético de aproximadamente 30 Gauss/cm com tempo de estabelecimento de 160 microssegundos (Figura 7). O sistema opera com uma eletrônica Bruker Biospin™ e console Paravision™ V, e utiliza os protocolos operacionais RARE-2D - Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement, conhecido também por sequencia turbo-spin-eco, assim como o FLASH-2D e FLASH-3D para a geração de imagens.



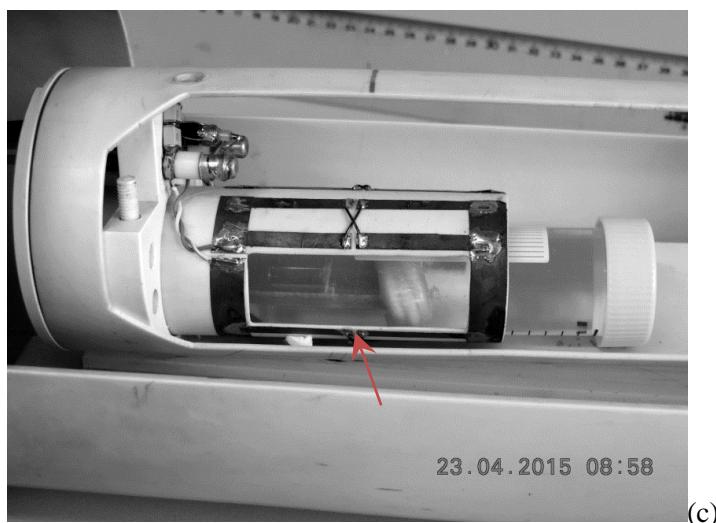


Figura 7. (a) Magneto supercondutor horizontal com campo 2T da Oxford InstrumentsTM utilizado para o imageamento por RMN; (b) Bobina e transdutor de radiofrequência de campo próximo empregadas neste estudo; (c) Montagem do falcon contendo amostra laminada compósita (flecha vermelha) imersa em SSFCH. O posicionamento da bobina no centro do magneto supercondutor pode ser visualizado na Figura 7a, assim como a localização do espécime a ser imageado no interior da bobina na Figura 7b são indicados por setas.

3.2 Protocolos IRMN

No presente estudo foram utilizados protocolos denominados RARE-2D e FLASH-2D, ambos de caráter bidimensionais no qual as imagens são adquiridas são bidimensionais formadas por pixels, no qual a terceira dimensão é avaliada por slices(também denominados fatias) paralelos entre si e que são controlados pelo operador através do qual interslice distance (distância entre as fatias), slice thickness (espessura da fatia) e da quantidade de slices desejada.

Para um melhor imageamento das estruturas compósitas de interesse neste estudo, a experiência prévia no equipamento RMN empregado recomenda que a slice thickness nestes protocolos 2D seja da ordem de 1 a 2 mm, visto que dentro deste intervalo dimensional que se encontram as nuances e detalhes mais característicos do material sendo inspecionado. Por sua vez, ensaios prévios com materiais compósitos similares aos empregados neste trabalho também sugerem uma interslice distance seja, no mínimo, 1 mm maior que aqueles valores, respectivamente, ou até mesmo o dobro deles, de modo a garantir que não haja não superposição de slices visando não comprometer as imagens adquiridas.

O Field of View (FOV) é, neste caso, determinado por dois valores correspondentes ao plano de imageamento, sendo que menores valores FOV correspondem a maiores resoluções de imagem para uma determinada matriz numérica, também bidimensional (correspondente ao arranjo de linhas e colunas da imagem reconstruída), representativa daquela imagem digital. Resoluções espaciais tipicamente fornecidas pelo equipamento RMN ora empregado são da ordem de 0,1 mm/pixel, embora no presente trabalho valores elevados

de resolução próximos de até 0,02 mm/pixel tenham sido utilizados em alguns casos analisados.

O tamanho da matriz numérica que corresponde à imagem digital indica a quantidade de pixels em cada direção avaliada. Desta forma, quanto maior a matrix size mais elevada é a resolução espacial das imagens. Contudo, na medida em que se aumentam os valores numéricos da matriz, aumenta-se consequentemente o tempo de aquisição das imagens. Por exemplo, o protocolo RARE-2D admite valores típicos desde 16 até 2048 pixels nas duas direções espaciais principais (paralelas, respectivamente, à largura e ao comprimento do objeto inspecionado).

Por fim também foi utilizado protocolo 3D denominado FLASH-3D, em que se tem aquisição de imagens tridimensionais, constituída por voxels, de forma que o FOV é, neste caso, determinado por três valores de acordo com as três dimensões principais da peça inspecionada. Nestas circunstâncias, o protocolo 3D restringe-se a apenas um slice, cuja espessura é fixada pelo operador. O protocolo FLASH-3D é assumido como um protocolo-padrão em vista de ele possibilitar, numa condição de baixa resolução de imagem, uma rápida verificação (i.e., via uma maior velocidade de aquisição de imagens) do correto posicionamento do espécime sob inspeção no interior do supermagneto, de modo a que, uma vez que esta condição seja satisfeita, podem ser imediatamente iniciadas sequências de imageamento com maiores resoluções, inclusive empregando-se o próprio protocolo FLASH-3D. Valores típicos do tamanho da matriz para o protocolo FLASH-3D vão de 16 a 1024 pixels nas 3 direções espaciais principais (paralelas, respectivamente, à largura, ao comprimento e à espessura do objeto examinado).

3.3 Metodologia Experimental

3.3.1 Danificação Das Barras Compósitas

Conforme citado anteriormente, pequenas barras compósitas foram deliberadamente e controladamente submetidas à flexão em três pontos de modo a se criar e propagar alguns danos tipicamente verificados em laminados compósitos sólidos, os quais pudessem ser posteriormente imageados e caracterizados por intermédio da técnica de ressonância magnética nuclear (IRMN) subsequentemente a imersão das barras danificadas por longos períodos de tempo em SSFCH. Na figura 8 tem-se a ilustração de como foram induzidos estes danos. Novamente, a barra de menor comprimento, como pode ser visto na figura 8(a), foi sujeita a um carregamento dito translaminar, em que danos são forçados a se propagarem na direção da largura do espécime (direção do carregamento mecânico fletivo). De modo análogo, mas numa direção ortogonal de disposição da barra de maior comprimento no

dispositivo de carregamento mecânico, a Fig. 8(b) mostra como foram criados e difundidos danos ditos intralaminares, os quais se propagam também na direção do carregamento mecânico, estabelecendo-se ao longo da espessura do cupom de ensaio.

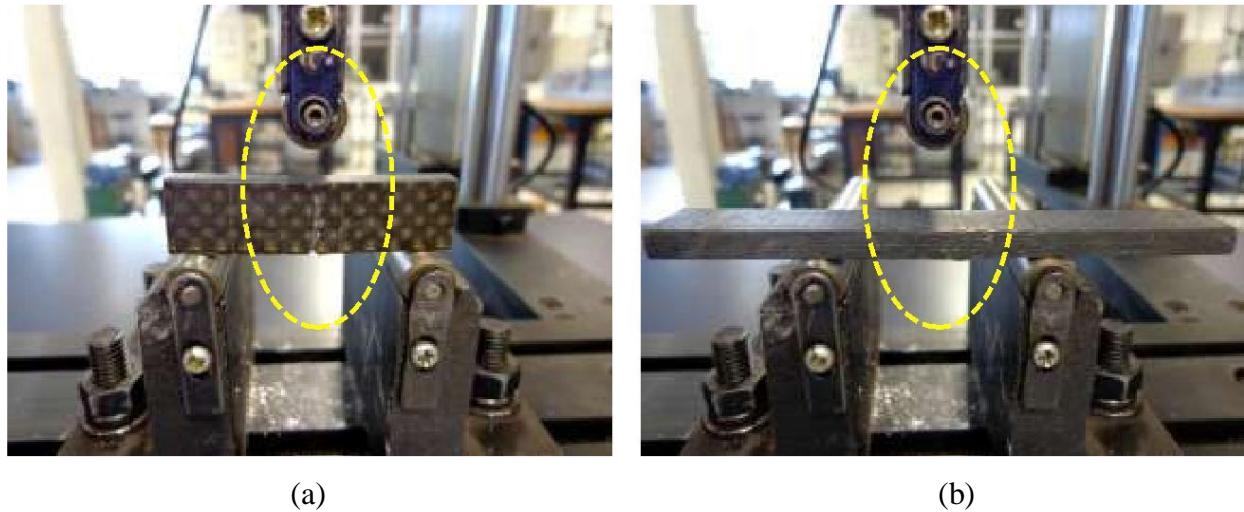


Figura 8. Comparação entre duas diferentes maneiras e se criarem e propagarem danos por flexão nas barras compósitas de pequeno porte: (a) Danos translaminares ao longo da largura do espécime, e (b) Danos intralaminares ao longo da espessura do cupom de ensaio. No caso (a) um pequeno entalhe mecânico foi originalmente usinado nas peças

A tabela 2 apresenta a classificação dos grupos dos corpos de prova avaliados no presente estudo.

Tabela 2. Classificação dos grupos dos corpos de prova

GRUPOS	A	B	C	D
Laminado Compósito	EPX-FC PPS-FC	EPX-FC PPS-FC	EPX-FC PPS-FC	EPX-FV
Direção de propagação de danos	Espessura (Intralaminar)	Espessura (Intralaminar)	Largura (translaminar)	Espessura (Intralaminar)
Temperatura de imersão em SSFCH	25°C	80°C*	80°C*	80°C*
Quantidade de CDPs	04	07	04	04

EPX - resina termorrígida epoxídica; PPS - polímero termoplástico poli-sulfeto de fenileno; FC - fibra de carbono; FV - fibra de vidro; * alterado para 25°C passado determinado tempo de imersão a 80°C

De modo a se evitarem efeitos indesejáveis da presença de precipitados na SSFCH em que estavam originalmente e a longo tempo imersos os CDPs compósitos tipo-barra, visto

que estas partículas pudessem estar eletrostaticamente carregadas, e/ou serem bons condutores elétricos e/ou mesmo exibirem natureza magnética, tubos falcon foram inicialmente preenchidos com água destilada para avaliação da possibilidade de imageamento. Na sequência, os falcons foram preenchidos com nova corrida de SSFCH sem precipitados de modo a, aí sim, serem, nestas cápsulas confeccionadas em material polimérico termoplástico e contendo líquidos límpidos, introduzidos os espécimes compósitos para imageamento via RMN.

A Figura 9 mostra em detalhes as barras respectivamente sujeitas a carregamento fletivo translaminar e intralaminar em que ficam claras as diferenças entre os danos criados e propagados em ambos os casos via flexão em três pontos. Vale ressaltar que estes danos são os principais responsáveis pela intrusão e pela percolação da SSFCH no interior das barras de laminados compósitos quando de sua imersão na solução líquida, o que, em última instância, permitirá, para as técnicas de imageamento por RMN empregadas neste estudo, a visualização e caracterização dos primeiros (danos). Os tubos falcon contendo os CDPs previamente danificados mecanicamente foram posicionados no interior do magneto, representado como cilindro presente na Figura 9(a), de sorte a que os espécimes ficassem sempre orientados paralelamente ao eixo central do magneto cilíndrico e com a dimensão da largura invariavelmente voltada para cima de modo a se obter um padrão de disposição e orientação espacial dos cupons que pudesse ser respeitado em todos os casos, permitindo assim a comparação dos resultados independentemente do grupo a que pertencia o CDP imageado. A figura 9 ilustra claramente o raciocínio acima, e mostra que sob tais circunstâncias são possíveis 3 planos principais de obtenção de imagens RMN, a saber: plano axial (A), plano sagital (S), e plano coronal (C).

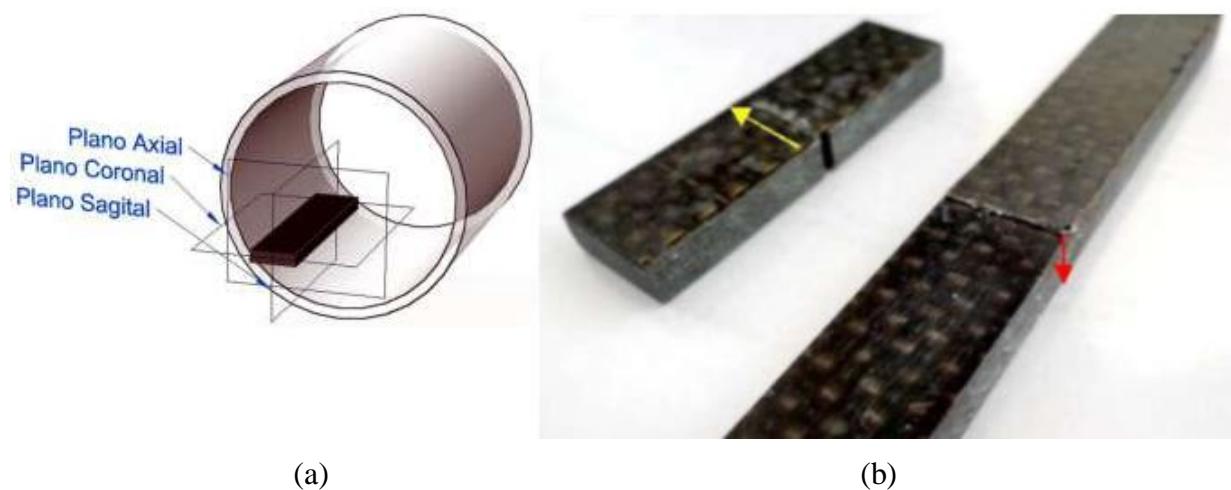


Figura 9. (a) Posicionamento dos CDPs tipo-barra no magneto indicando-se os três principais planos de imageamento: axial (A), sagital (S), e coronal (C); (b) Alinhamento e orientação espacial exatas dos espécimes danificados trans- e intralaminarmente, respectivamente destacados com flechas amarelas e vermelhas, com relação ao eixo do magneto RMN cilíndrico.

4 RESULTADOS

4.1 Absorção de umidade

A pesagem dos CDPs submersos em SSFCH foi registrada periodicamente para fins de comparação da capacidade de cada material avaliado em absorver a solução simuladora ao longo do tempo, e por vezes em função da temperatura do banho, conforme mostram os resultados plotados no gráfico presente na figura 10.

Nota-se que os CDPs correspondentes ao grupo D, constituídos de fibra de vidro e resina epóxi, apresentaram o maior ganho de umidade percentual ao longo do tempo, e para qualquer tempo considerado. Isto está relacionado à maior hidrofilia das fibras de vidro perante as de carbono, assim como a maior higrofilia da resina termorrígida EPX (de natureza polar, como a água) frente à resina termoplástica de PPS (de natureza essencialmente apolar). Também a qualidade do produto final pode ter favorecido a maior intrusão e percolação de água no laminado EPX-FV, haja vista que o processamento por infusão possibilita a geração de maior teor de bolhas e vazios na massa compósita.

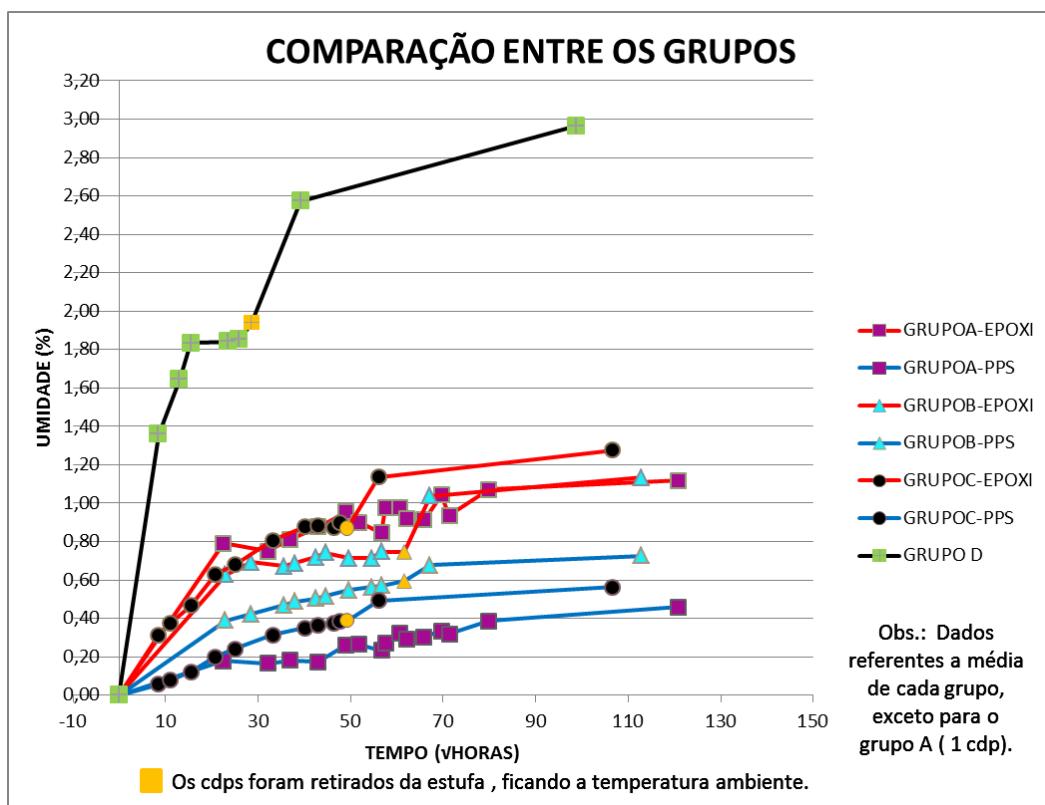


Figura 10. Comparação do ganho da umidade para cada grupo avaliado de CDPs laminados compósitos tipo-barra. CDPs retirados da estufa a 80°C e resfriados ao ambiente em 25°C, e ainda mantidos sob imersão na SSFCH sendo no Grupo A realizada somente imersão em SSF mantida a 25°C.

4.2 Imageamento RMN

A fim de avaliar a possibilidade de imageamento, como explicado anteriormente, o SSFCH em que estavam originalmente e a longo tempo imersos os CDPs foram substituídos inicialmente com água destilada. Após constatada a viabilidade de imageamento, os falcons

foram preenchidos por SSFCH sem precipitados simulando o fluido corporal. Os resultados das inspeções foram dispostos na ordem sequencial dos grupos independe da ordem cronológica que foram realizados.

4.2.1 Corpos de prova do Grupo A

Analisou-se primeiramente um espécime de PPS reforçado com fibra de carbono, o qual foi fraturado intralaminarmente e posteriormente imerso em SSFCH. Visando-se reduzir o tempo ao eco e assim aumentar a resolução do imageamento, mas simultaneamente objetivando-se reduzir o período de aquisição da imagem, utilizou-se o protocolo FLASH (protocolo similar ao FLASH 3D; no entanto, este último privilegia duas dimensões ao invés de uma) com parâmetros de *repetition time* de 105 ms, forma de pulso *gauss*, *length* de 1,2 ms, *flip angle* de 45 graus, *atenuation* de 35.1, *Spectral Bandwidth* de 69444.4 Hz, FOV - *Field of View* de 80x40 mm², matriz de 192x128 pontos, 10 médias e corte Axial. Com essas configurações, o tempo ao eco e o tempo de aquisição de 10,6 ms e cerca de 30 min do protocolo padrão FLASH 3D caiu para 5 ms e cerca de 18 min para o protocolo FLASH ora empregado. No entanto, as imagens tenderam a ficar com aspecto mais granuloso visto que as alterações promoveram maior ruído de fundo. A imagem assim obtida é fornecida na Figura 11, em que se nota que, mesmo sendo perceptível a maior granulação se comparada às imagens obtidas pelo protocolo padrão FLASH 3D, a presença de danos próximos à superfície que experimentou tensões trativas durante a flexão em três pontos, destacados em vermelho, são perfeitamente visualizados.

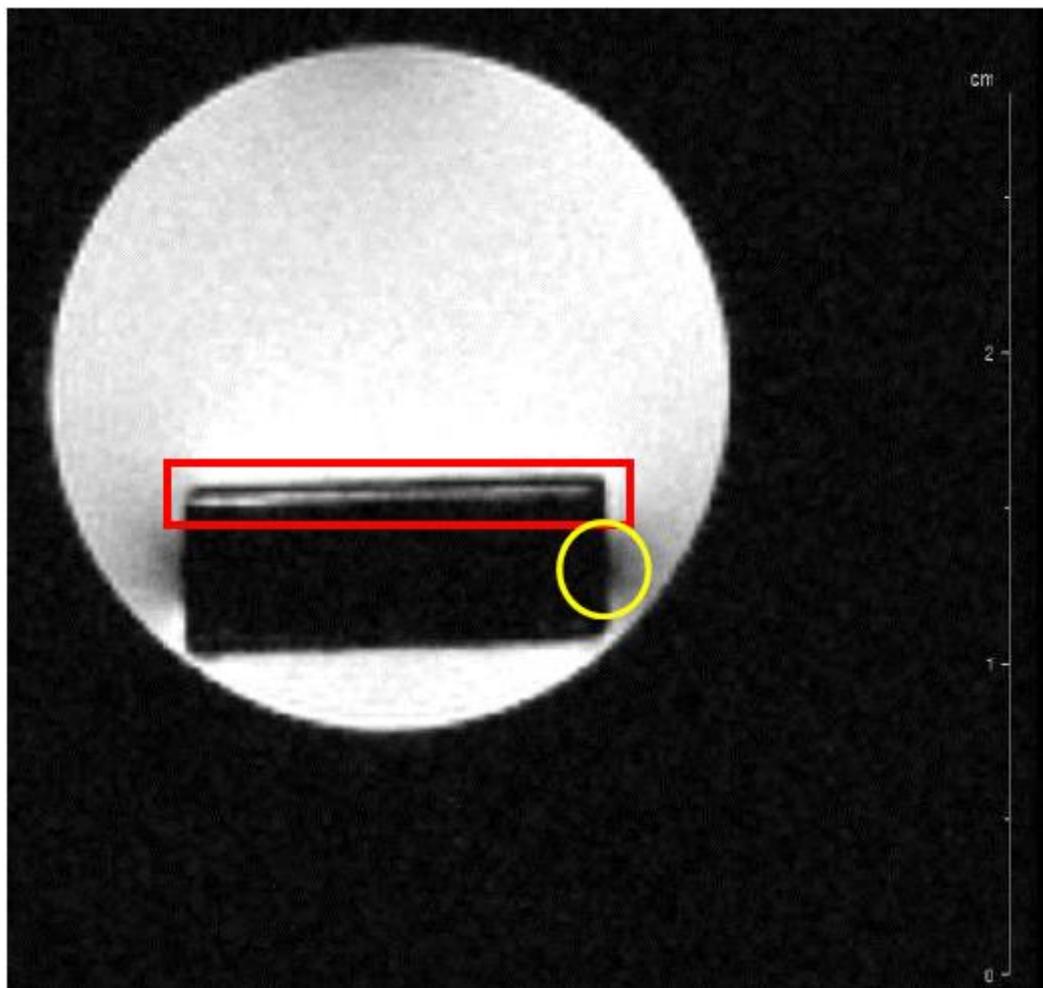


Figura 11. Imagem obtida em corte Axial do espécime laminado compósito PPS-FC fraturado intralaminarmente e imerso em SSFCH a temperatura ambiente, de acordo com o protocolo FLASH cujos parâmetros foram modificados frente ao FLASH 3D. Em vermelho, destaca-se a fratura próxima à superfície e, em amarelo, distorções da imagem do CDP (artefato).

Vale enfatizar que o incremento de resolução obtido para a imagem da Figura 11 proporcionado pelas alterações de protocolo foi tão bom quanto aquele apresentado utilizando-se o protocolo RARE que, até então, gerou imagens com maior resolução como será observado posteriormente. No entanto, ainda se nota a presença de distorções de imagem, destacadas em amarelo, que indicam possíveis distorções do campo magnético, oriundas possivelmente da condutividade elétrica da amostra, tipicamente exibidas por espécimes reforçados com fibra de carbono.

O mesmo foi observável ao se realizar o imageamento do espécime EPX-FC fraturado intralaminarmente e subsequente imerso em SSFCH a 25°C, pertencente ao mesmo grupo que cupon imageado na Figura 12, utilizando o mesmo protocolo, mas empregando-se FOV de 160x40 mm², matriz de 192x128 pontos, 10 médias e corte sagital, o qual pode ser apreciado na Figura 7, onde o retângulo vermelho destaca a fratura por delaminação no centro do comprimento do cupom fletido em três pontos.



Figura 12. Imagem obtida em corte Sagital de espécime EPX-FC fraturado intralaminarmente e subsequente imerso em SSFCH a 25°C, segundo protocolo FLASH. Em vermelho é destacada a fratura classe interlaminar ocorrendo em planos paralelos ao de deposição das camadas individuais do laminado compósito durante sua manufatura.

4.2.2 Corpos de prova do Grupo B

Inicialmente, realizou-se o imageamento do cupom PPS-FC número 02, com fratura intralaminar e imerso em água destilada a 80°C, empregando o protocolo pré-estabelecido FLASH 3D com os parâmetros: 16 médias, resultando em um tempo de aquisição próximo de 16 minutos, com matrizes de 128x128x16 pontos e FOV de 25x25x10 mm³. O corte empregado foi Axial e a imagem é mostrada na Figura 13.

Nota-se a presença de uma lâmina mais clara na interface entre o laminado e a água, e, em destaque, região de danificação da peça. Nota-se, também, a presença de distorções nas bordas da amostra, indicando certa condutividade da mesma (muito provavelmente oriunda das fibras de carbono) afetando o magneto, e, consequentemente a qualidade das fotos obtidas. Não foi possível se observar a presença de água internamente a amostra, e, devido ao ruído de fundo, obter o mesmo padrão de imagem do interior da amostra. A não revelação de fluidos internos não é condizente com a pesagem executada, a qual indicou considerável absorção de umidade pela mesma. Isto, juntamente com outras incongruências naturalmente

detectadas em função do ineditismo do tema aplicado aos compósitos poliméricos com fibras de carbono, serão objetos de maior aprofundamento no próximo semestre de pesquisa.

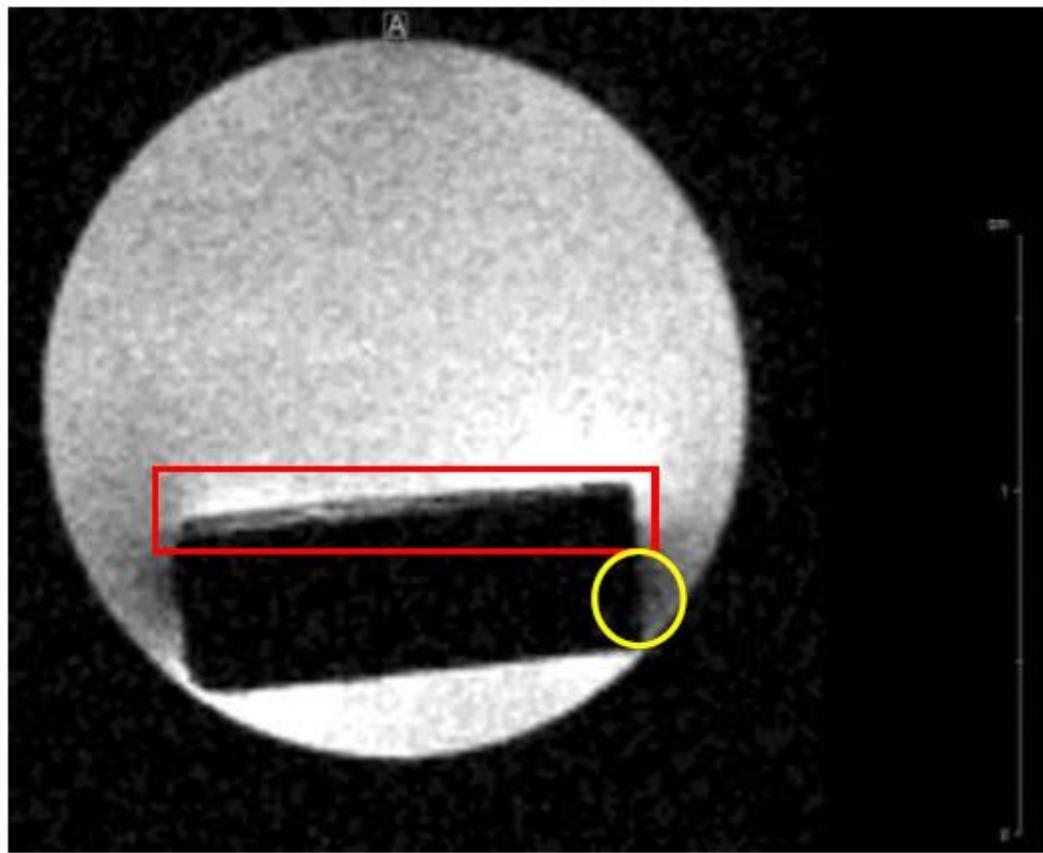


Figura 13. Imagem em corte Axial do espécime PPS-FC do grupo B com fratura intralaminar e imerso em água destilada quente, utilizando-se protocolo FLASH 3D. Em destaque vermelho a fratura próxima à superfície colocada em tração na flexão, e em amarelo destaque para distorções da imagem da amostra (artefato).

Com o mesmo cupom de ensaio PPS-FC número 02, reproduziu-se o imageamento por RMN desta feita o espécime fraturado submerso em SSFCH sem a presença de precipitados, e verificou-se que utilizando o mesmo protocolo anteriormente empregado (FLASH 3D) não foi possível se observar nem os danos e nem a presença de água interna.

Utilizou-se, na sequência, o protocolo RARE com os seguintes parâmetros: 2 médias, FOV de 30x30 mm², matriz de 128x128 pontos, com vista de corte também axial, para um tempo de imageamento próximo de 8 minutos. Foi assim obtida a imagem mostrada na Figura 14.

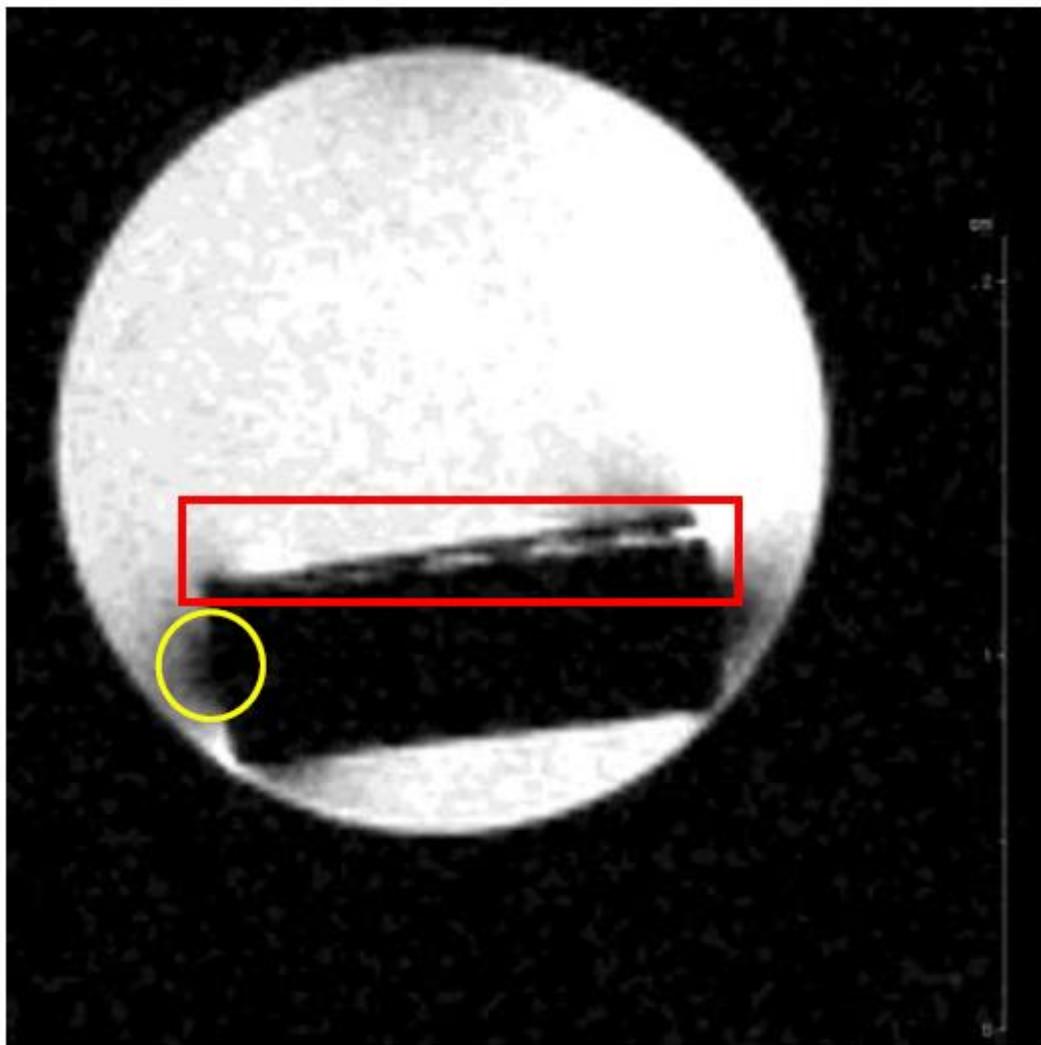


Figura 14. Imagem adquirida via protocolo RARE com 2 médias, FOV de 30x30 mm² e matriz de 128x128 pontos para CDP PPS-C danificado intralaminarmente e imerso em SSFCH a quente. Em vermelho os danos causados pelo pico de tração superficial na flexão do espécime, e, em amarelo, distorções geradas na captura da imagem da amostra.

4.2.3 Corpos de Prova do Grupo C

Iniciou-se o imageamento deste grupo através da amostra 02 de EPX-FC fraturada, ao contrário dos demais grupos (A, B e D), na direção da largura do espécime (danificação translaminar), conforme mostra a Figura 2(a) e 3. Utilizou-se primeiramente o protocolo RARE com parâmetros de 5 médias, FOV de 50x40 mm², matriz de 312x312 pontos e corte Sagital (S), com um tempo de aquisição próximo de 34 minutos. A imagem assim obtida é mostrada na Figura 15, em que em vermelho se destacam os danos criados por flexão do cupom. Não obstante, não se observa a presença de fluidos; de fato, nota-se o mesmo padrão do ruído de fundo no interior da amostra, indicativo de que, em princípio, ela é inteiramente sólida. Conforme já visto, tal fato foi constatado em todas as amostras compósitas reforçadas com fibra de carbono, sejam elas de matriz termoplástica ou termorrígida, indicativo, como

já mencionado, de uma condutividade elétrica substancial dos CDPs em questão, muito provavelmente da presença das fibras cerâmicas carbonosas.

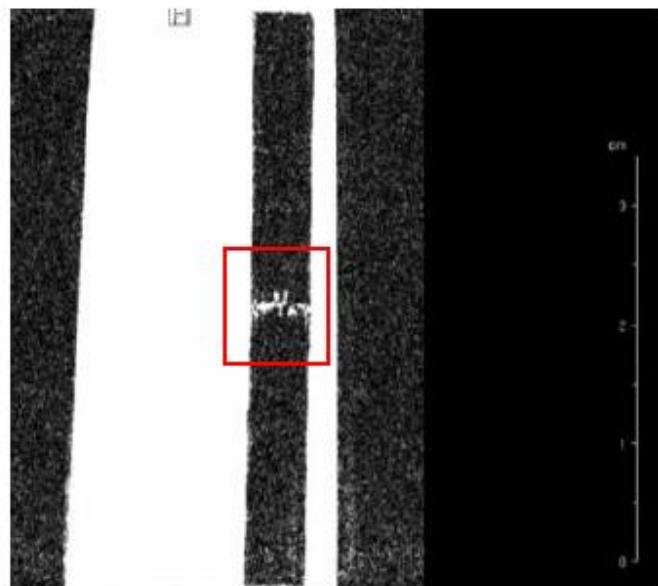


Figura 15. Imagem adquirida do CDP EPX-FC número 2 via protocolo RARE com 5 médias, FOV de 50x40 mm², matriz de 312x312 pontos e corte Sagital (S). Em vermelho é destacada a fratura translaminar do cupom inspecionado

No intuito de se visualizar a mesma fratura do CDP EPX-FC número 2 através de outro corte de inspeção, realizou-se o imageamento com mesmo protocolo e parâmetros acima mencionados, alterando-se somente o corte de Sagital para Coronal, resultando na imagem exibida na Figura 16. Destacada em vermelho está a fratura translaminar sob nova perspectiva.

Novamente, veem-se claramente os danos impingidos propositadamente e controladamente no CDP avaliado. Uma vez mais, não foi possível a observação de fluidos absorvidos internamente pelo espécime.

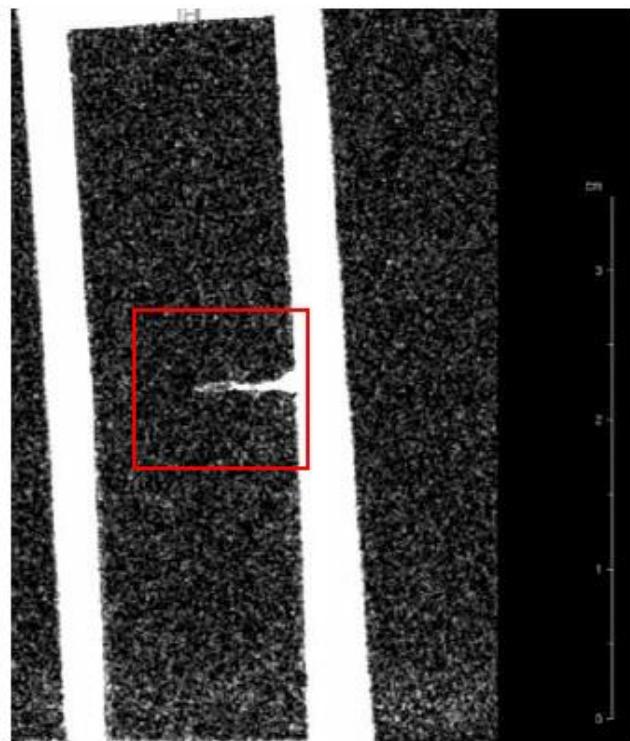


Figura 16. Imagem adquirida do CDP EPX-FC número 2 via protocolo RARE com 5 médias, FOV de 50x40 mm², matriz de 312x312 pontos e corte Coronal (C). Em vermelho é destacada a fratura translaminar do cupom inspecionado.

Analogamente, foi imageado o CDP PPS-FC número 4 do mesmo grupo C, também exibindo danificação translaminar. Empregou-se na tarefa o protocolo RARE com parâmetros de 7 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 256x256 pontos, corte Coronal (C) e tempo de aquisição de aproximadamente 40 minutos, obtendo-se a imagem ilustrada na Figura 17. Em destaque, observam-se o entalhamento proposital para favorecer e direcionar a fratura da amostra (à direita) e o amassamento causado pelo contato do pino central do sistema de carregamento em flexão três pontos durante a geração da fratura (à esquerda), os quais são destacados em amarelo e verde, respectivamente.

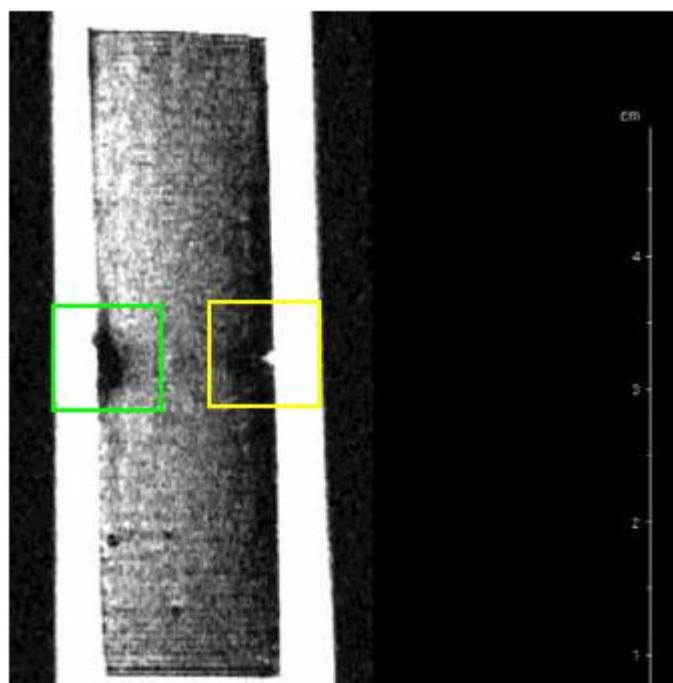


Figura 17. Imagem adquirida do CDP PPS-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com de 7 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 256x256 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em amarelo e verde são destacados danos impingidos involuntária e voluntariamente ao espécime em questão.

As imagens obtidas para este grupo de CDPs permitem concluir que as fraturas translaminares são também passíveis de clara e inequívoca visualização por IRMN. Acreditava-se, de início, que este tipo de fratura (translaminar) fosse de mais difícil visualização que a intralaminar (grupos A, B e D), contudo tal fato não foi constatado. Notou-se também, assim como as demais amostras reforçadas com fibra de carbono, que não foi possibilitada a visualização de fluidos internos absorvidos durante a manutenção dos espécimes imersos em SSFCH, devido, muito possivelmente, à ação prejudicial da condutividade intrínseca destes espécimes, oriunda certamente da presença massiva do reforço com fibras contínuas de carbono.

4.2.4 Corpos de prova do grupo D

A fim de se adquirem imagens do espécime danificado EPX-FV de número 01, mergulhado por longo tempo em água destilada, foi necessário utilizar uma fixação feita de poli-acetato de vinila (PVA), polímero termoplástico que não influencia no imageamento do objeto-alvo já que não é um condutor elétrico. A fixação foi realizada com intuito de minimizar a mobilidade da amostra no interior do tubo falcon, que ocorria em virtude do tamanho reduzido do CDP. Utilizando-se o protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias, vista de corte Axial, o que resultou num tempo de aquisição próximo de 30 minutos, obteve-se a imagem exibida na Figura 18,

na qual se acredita ver em destaque vermelho a danificação causada pela flexão da amostra na superfície submetida às tensões trativas máximas, e, em verde, nota-se os detalhes da fixação de PVA

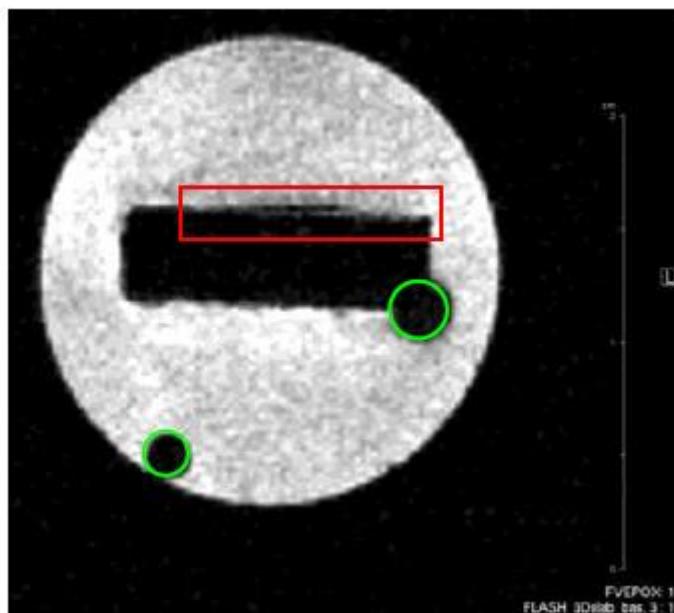


Figura 18. Imagem adquirida da amostra EPX-FV número 01 em imersa em água destilada, adquirida pelo protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se a fratura e, em verde, imageamento da fixação do CDP

Na sequência, utilizou- se para a mesma amostra o protocolo RARE que, devido ao tempo ao eco ser menor em comparação ao FLASH 3D, possibilitaria melhor resolução e assim a visualização do fluido internamente absorvido pelo espécime. Os parâmetros utilizados foram 5 médias, FOV de 27x27 mm², matriz de 256x256 pontos e corte também Axial, resultando em imagem após um tempo de aquisição de sinais próximo a 23 minutos. Duas destas imagens obtidas são mostradas na Figura 19, e em que se observa, no destaque em vermelho, a presença de água interna, revelada por uma tonalidade mais clara, muito próxima a exibida pelo conteúdo líquido do *falcon*, o qual era preenchido por água destilada.

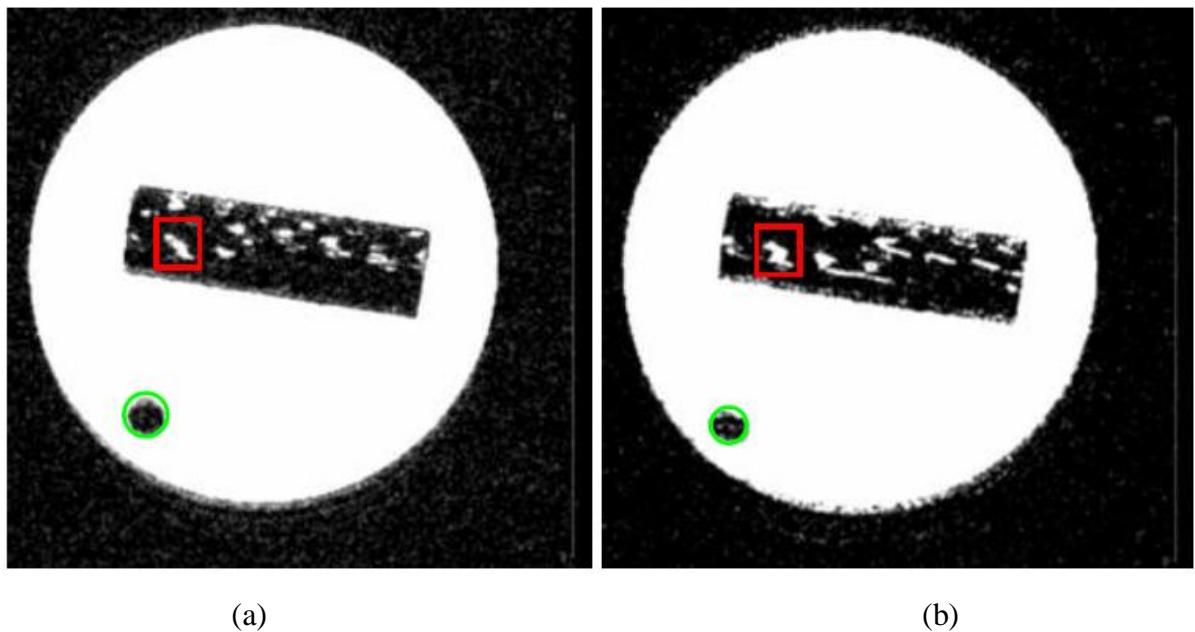


Figura 19. (a, b) Imagens adquiridas a partir da amostra EPX-FV pelo protocolo RARE com 5 médias, FOV de 27x27 mm², matriz de 256x256 pontos e cortes Axiais levemente deslocados um do outro. Destacado em vermelho o fluido interno ao espécime e em verde a fixação do CDP confeccionada em PVA

. No intuito de visualizar a presença de fluidos internos sob outra perspectiva, com o mesmo protocolo assim como com os mesmos parâmetros operacionais do equipamento de RMN, alterando-se somente o FOV para 80x27 mm² e corte Coronal, obteve-se a imagem mostrada na Figura 20.

Nota-se que a tonalidade das regiões do tubo *falcon* contendo líquido é a mesma apresentada por certas regiões do CDP EPX-FV (indicado por cor azul), o que consiste num claro indicativo da presença de fluido líquido no interior da estrutura do espécime avaliado. Por outro lado, e complementarmente, o ruído de fundo, denotado pelas regiões de tonalidade mais escura (indicada por cor laranja), apresenta um padrão homogêneo de imageamento, tal como também observado no caso das Figuras 18 e 19, o que também consiste num forte indicativo de que, no que se refere aos CDPs, tratarem-se de regiões densas, sem presença de fluidos, sendo, portanto, inteiramente sólidas consideradas as variáveis ora empregadas no processamento de sinais RMN.

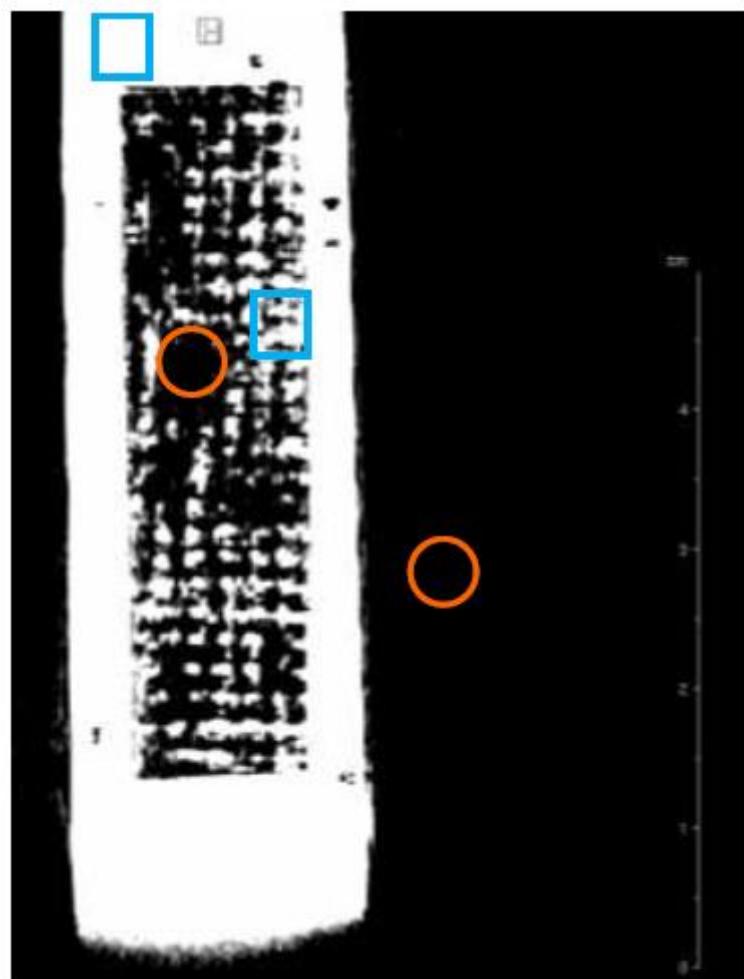


Figura 20. Imagem adquirida pelo protocolo RARE com 5 médias, FOV de $80 \times 27 \text{ mm}^2$, matriz de 256×256 pontos e corte Coronal do mesmo espécime imageado na Figura 18. Destaques nas cores azul e laranja relativamente a existência de fluido e solidez, respectivamente, em regiões distintas do CDP EPX-FV

Constatada a viabilidade do imageamento por RMN das amostras EPX-FV imersas em água destilada, realizou-se o imageamento da amostra número 04 deste mesmo grupo D, porém desta feita imersa em SSFCH sem a presença de precipitados de sais. Vale ressaltar que não houve a necessidade de fixação da amostra uma vez que ela não apresentou mobilidade no interior do tubo falcon. Com o protocolo também RARE, cujos parâmetros foram FOV de $30 \times 32 \text{ mm}^2$, matriz de 312×312 pontos e 5 médias, resultando num tempo de aquisição próximo de 27 minutos, foi possível obter imagens tais como a exibida na Figura 21, observada segundo um corte Axial. Em seguida, somente alterando-se o FOV para $80 \times 32 \text{ mm}^2$ e o corte de visualização para Sagital, obteve-se a imagem apresentada na Figura 22.

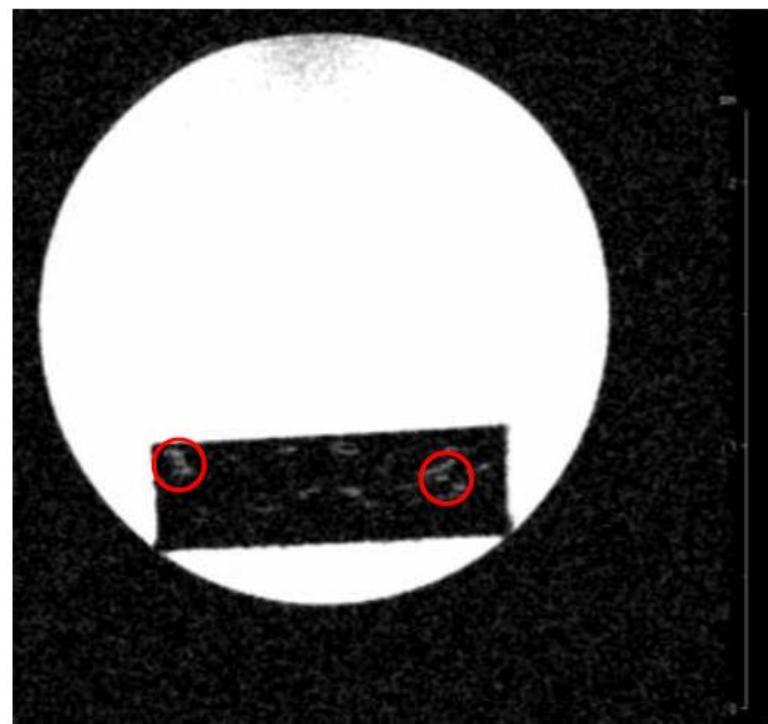


Figura 21. Imagem obtida do CDP EPX-FV número 04, grupo D, a partir do protocolo RARE, com parâmetros FOV de 30x32 mm², matriz de 312x312 pontos, 5 médias e corte Axial. Em destaque em vermelho, nota-se a presença de fluidos internos na amostra.

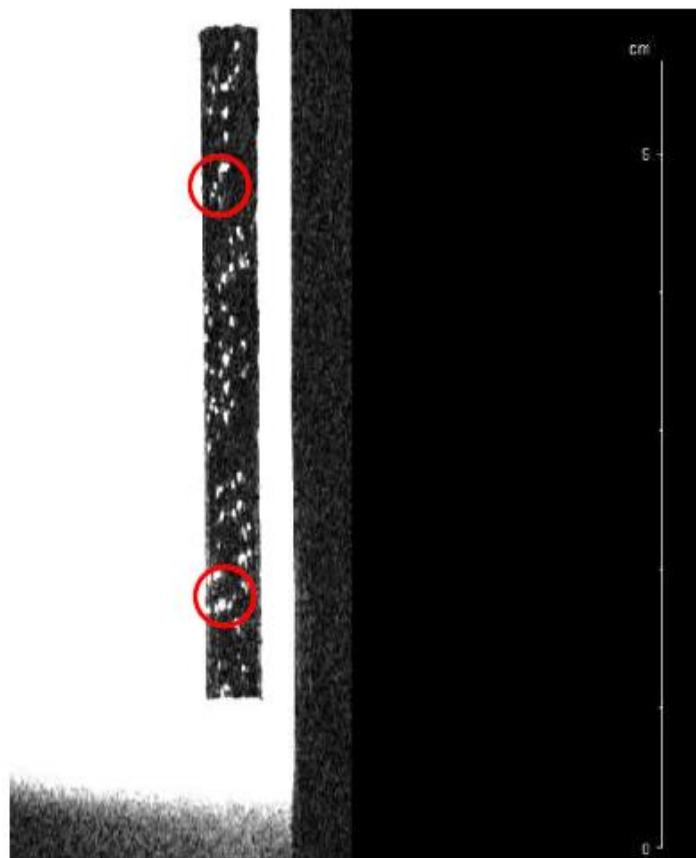


Figura 22. CDP da Figura 21 visualizado através do protocolo RARE com FOV de 80x32x93mm³ e segundo corte Sagital. Em destaque em vermelho, nota-se a presença de fluidos internos a amostra

Nota-se que a resolução da Figura 18 foi muito superior a da Figura 20, e de modo a verificar se o responsável por isso era unicamente o tipo de fluido empregado na imersão (água destilada vs. SSFCH sem precipitados eletricamente carregados) optou-se por reproduzir o experimento que levou a imagem 21 usando-se idênticas condições (exceto pelo fluido utilizado e número da amostra avaliada) que geraram a imagem 18, quais sejam, protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias e corte Axial, o que resultou na imagem mostrada na Figura 23.

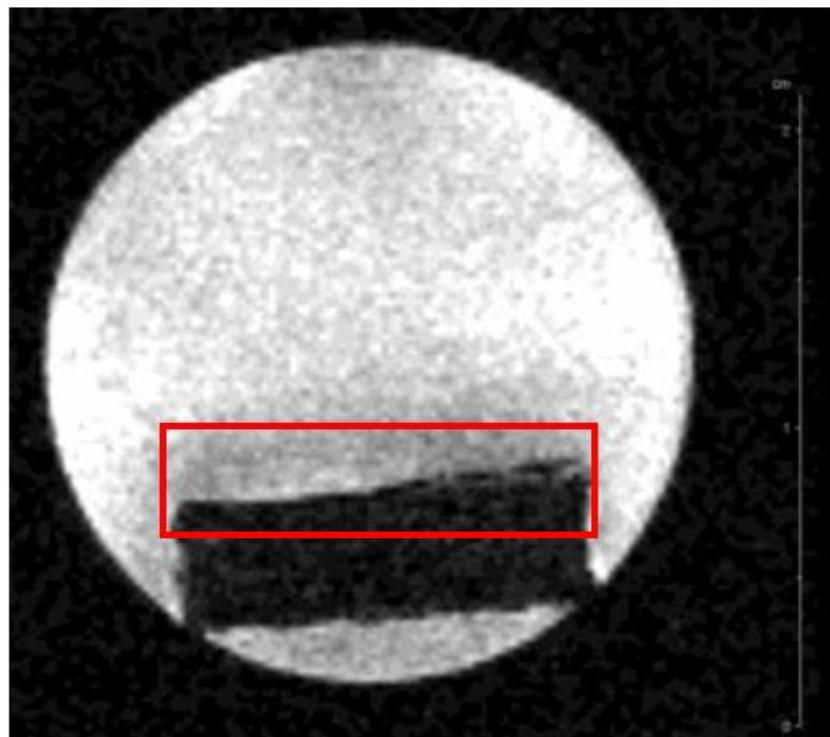


Figura 23. Imagem obtida da amostra EPX-FC número 04 imersa em SSFCH, pelo protocolo FLASH 3D, com parâmetros FOV de 30x30x10 mm³, matriz de 128x128x16 pontos, 15 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se a região de fratura

Observa-se que a imagem acima apresentou resolução muito inferior quando comparada com a imagem da Figura 18, a qual foi obtida a partir de idênticos parâmetros e protocolo operacionais, porém imersa em água destilada e não em SSFCH.

Vale ressaltar também que, ao contrário dos CDPs poliméricos reforçados com fibra de carbono, não se observaram distorções de imageamento nas bordas das amostras do grupo D (reforçadas com fibras de vidro). Isto constitui um forte indicativo do efeito deletério da condutividade elétrica intrínseca das fibras de carbono no imageamento RMN.

Neste âmbito, foram programados experimentos de mensuração da resistividade elétrica exibida por espécimes fortalecidos com fibras contínuas de carbono, de modo a se quantificarem os valores e verificar eventuais efeitos de direcionamento desta propriedade, considerando que as fibras têm elevadíssima razão de aspecto e estão arranjadas e orientadas

de modo complexo no interior da massa compósita, fazendo com que, possivelmente, este efeito de distorção do imageamento seja maior ou menor dependendo da vista de corte inspecionada por IRMN.

4.3 Análise da Condutividade das amostras reforçadas com fibra de carbono

O aparato montado e posição de medida de condutividade dos espécimes é mostrado na figura 24. Vale ressaltar que se verificou a resistência de 5 espécimes intactas tanto de epóxi reforçadas com fibras de Carbono quanto PPS, bem como somente se ateu à direção transversal para medida da condutividade, uma vez que as amostras apresentaram revestimento isolantes nas outras direções que comprometeram as medidas. Entretanto, a verificação da condutividade nessa direção já comprovaria a interferência no imageamento.



Figura 24. Aparato para medição da condutividade da amostra constituído de uma morsa, apoios de material isolante, folhas de papel alumínio e multímetro. As folhas de alumínio foram utilizadas para passagem uniforme de corrente elétrica no corpo de prova

A partir da leitura da resistência elétrica dos corpos de prova e utilizando a Segunda lei de Ohm, dada pela equação 2, foi possível obter a condutividade dada pelo inverso da resistividade.

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} \therefore \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot S} \quad (2)$$

Em que σ constitui a condutividade, ρ a resistividade, R a medida de resistência elétrica obtida, S a área da seção transversal do CDP e L o comprimento .

Obtiveram-se como medidas de Resistência média para as amostras de EPX-FC e PPS-FC de $0,79 \Omega$ e $0,45\Omega$, respectivamente. Sabendo-se que em todos os corpos de prova em questão, tem-se área da seção transversal de 75mm^2 (S) e comprimento de 100mm (L), foi possível obter os valores de condutividade de $1,69 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$ e $2,96 \times 10^3 [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$ para o EPX-FC e PPS-FC respectivamente.

Na literatura, os materiais são classificados como condutores quando a sua condutividade é maior que $10^4 [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$, semicondutores se sua condutividade estiver no intervalo entre $10^{-10} [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$ e $10^4 [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$ e isolantes se sua condutividade for menor que $10^{-10} [\Omega \cdot \text{m}^{-1}]$. Portanto, tanto as amostras de epóxi quanto PPS reforçadas com fibras de carbono apresentam semicondutividade, no entanto PPS-FC apresentou 75,6% a mais condutividade que EPX-FC. Como esperado, as amostras apresentaram valores significativos de condutividade o que pode ter acarretado a presença de distorção nas imagens como citado anteriormente bem como maior dificuldade para observação de fluidos internos.

4.4 Imageamento de amostras virgens

No intuito de se comprovar o efeito da condutividade das amostras reforçadas com fibra de carbono, realizou-se o imageamento da amostra virgem de EPX-FC do grupo B pelo protocolo RARE, 10 médias, matriz de 256×256 pontos, FOV de $40 \times 40\text{mm}^2$ e corte axial (S) resultando em um tempo de aquisição de aproximadamente 40minutos. A imagem obtida pode ser vista na figura 25.

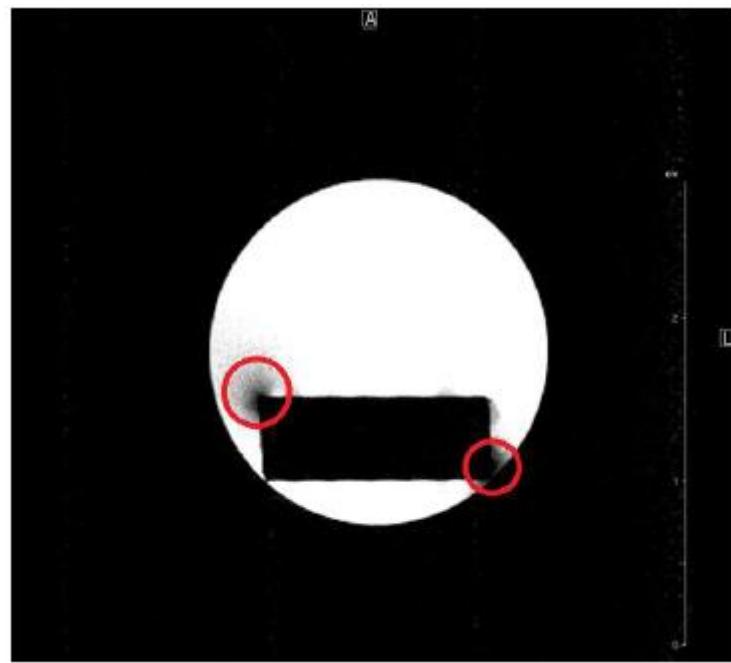


Figura 25. Imagem obtida da amostra EPX-FC pelo protocolo RARE, com parâmetros FOV de 40x40 mm², matriz de 256x256, 10 médias e corte Axial. Em vermelho, observa-se distorções da imagem

Pela imagem, nota-se que não foi possível observar a presença de fluidos internos como esperado em detrimento da semicondutividade comprovada, novamente também, observa-se a presença de distorções na imagem em virtude de distorções das linhas de campo magnético devido, mais uma vez, a semicondutividade das amostras.

Com a mesma amostra, realizou-se o mesmo procedimento, utilizando-se, no entanto, o protocolo RARE, com matriz de 256x256 pontos, FOV de 160x40mm², corte Sagital e 10 médias, resultando em um tempo de aquisição de aproximadamente 40 minutos. A imagem obtida pode ser vista na figura 26.

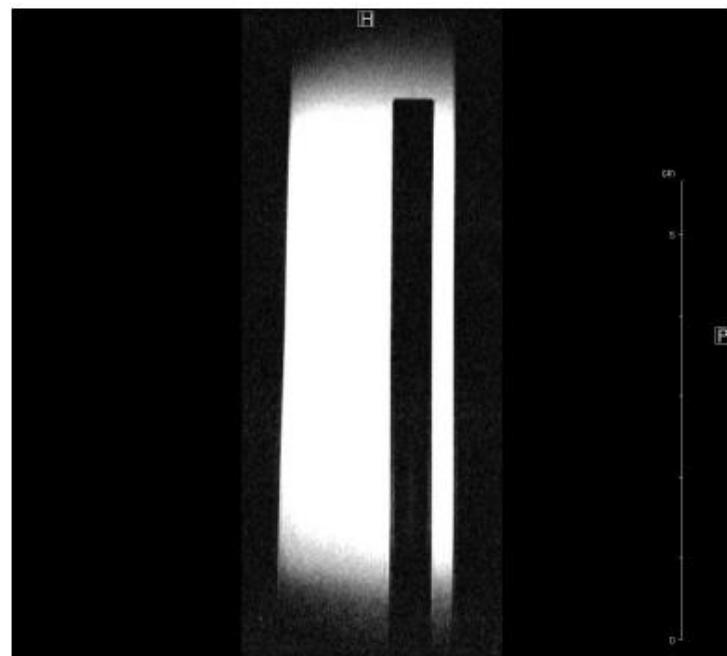


Figura 26. Imagem obtida da amostra EPX-FC pelo protocolo RARE, com parâmetros FOV de 160x40 mm², matriz de 256x256, 10 médias e corte Sagital

Realizando o imageamento da amostra de PPS-FC através do protocolo FLASH com os parâmetros modificados de repetition time para 105 ms, forma de pulso para gauss, length para 1,2 ms, flip angle para 45 graus, attenuation para 35.1 e Spectral Bandwidth para 69444.4 Hz, bem como se utilizando FOV - Field of Vision de 160x40 mm², matriz de 192x128 pontos, 10 médias e corte coronal, obteve-se a imagem da figura 27 após um tempo de aquisição de 18 minutos aproximadamente.

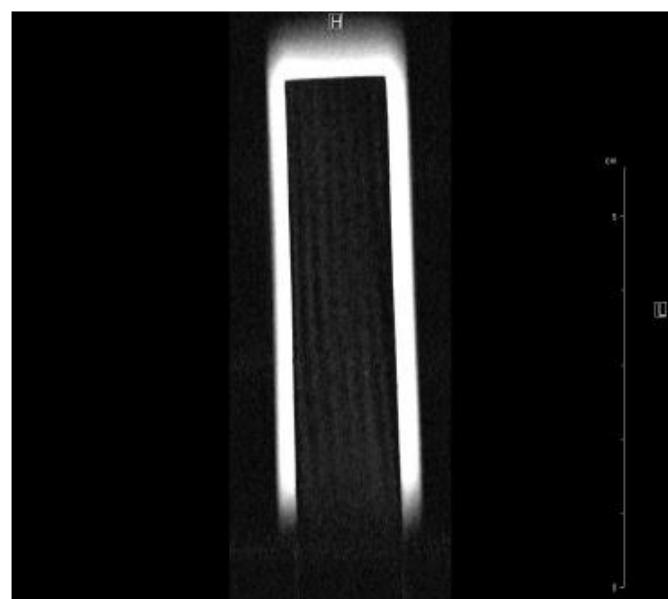


Figura 27. Imagem obtida em corte coronal do espécime laminado compósito PPS-FC virgem, de acordo com o protocolo FLASH cujos parâmetros foram modificados frente ao FLASH 3D

Comprovou-se que, independentemente do protocolo utilizado, não foi possível observar fluídos internos nas amostras reforçadas com fibra de carbono com matrizes seja de Epóxi ou PPS e, por possuírem o mesmo padrão no interior das amostras e no ruído de fundo, acredita-se que as amostras seriam completamente densas, sem presença de fluídos internamente absorvidos, fato contraditório ao gráfico da porcentagem de ganho de umidade. No entanto, deve-se ainda inspecionar se a impossibilidade de visualização dos fluidos decorre inteiramente da condutividade das fibras de carbono ou por se tratar apenas de uma microestrutura fina do laminado compósito ao contrário das amostras reforçadas com fibra de vidro que se tratam de espécimes mais grosseiros apresentando uma microestrutura mais bruta do laminado compósito. Para tal, pretende-se realizar investigações posteriores.

4.5 Melhoria de imagens e obtenção de textura

Após constatação da possibilidade de visualização das fraturas nos corpos de prova, realizou-se o procedimento de melhoria de imagens. Para tal, usando o grupo C de fratura translaminar, utilizou-se o mesmo Protocolo RARE com modificação do FOV para 70x30mm², matriz de 1024x1024 pontos, 20 médias e tempo de aquisição de 2h40. A comparação da melhoria pode ser observada na figura 28 e 29.

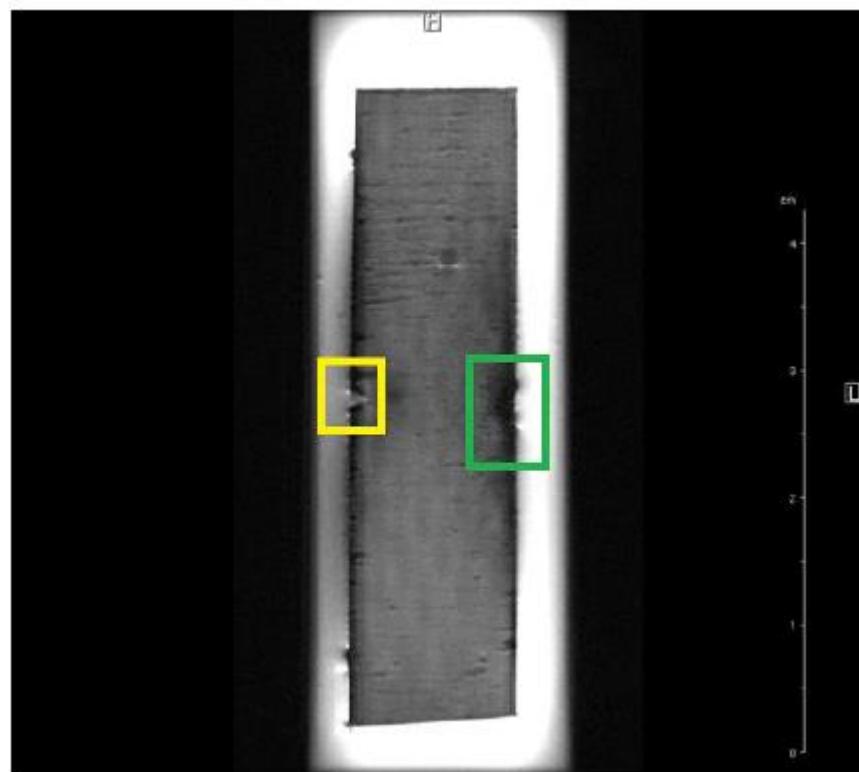


Figura 28. Imagem melhorada adquirida do CDP PPS-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em amarelo e verde são destacados danos impingidos involuntária e voluntariamente ao espécime em questão.

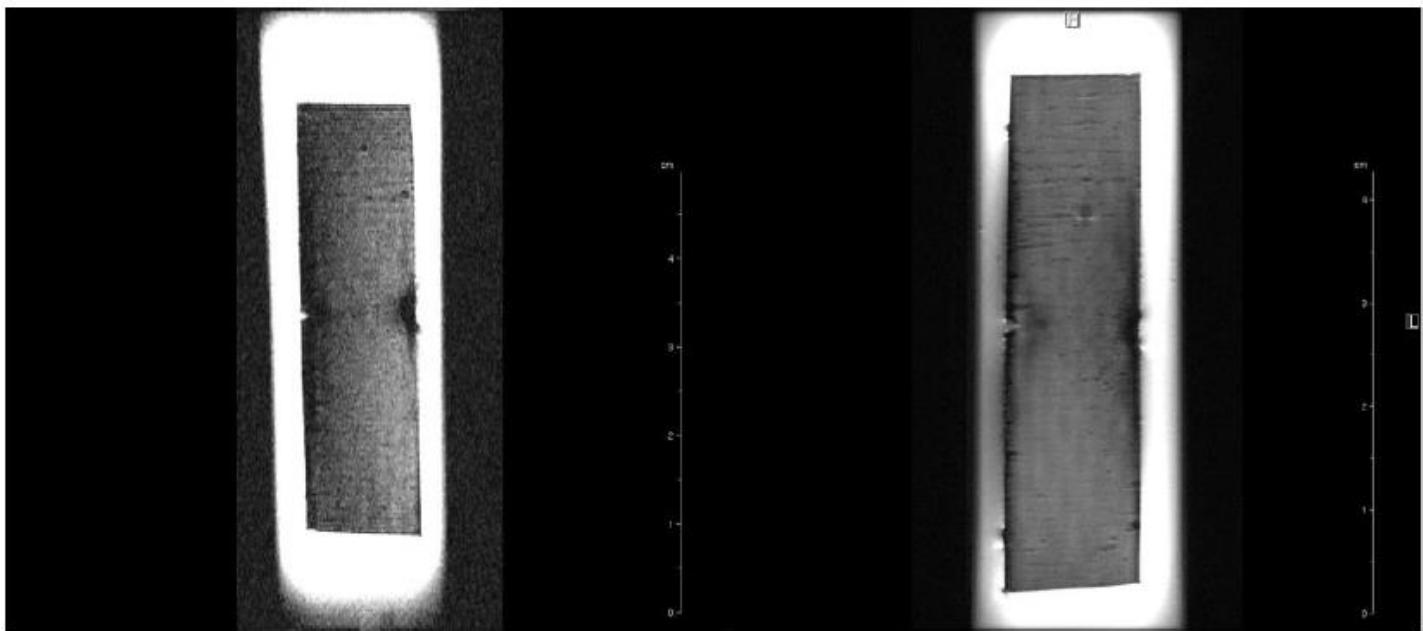


Figura 29. Comparação de melhoria de imagem com mesmo protocolo e FOV para mesmo CDP PPS-FC número 4 . (a) imagem adquirida com 7 médias e matriz de 256x256 pontos (b) imagem adquirida com 20 médias e matriz de 1024x1024 pontos

Pode-se observar que se utilizando um número superior de médias e matriz com maior número de pontos, adquire-se maior resolução. No entanto, é necessário um tempo bem superior, o que se torna um empecilho, principalmente quando se considera a possibilidade de inspeção *in vivo*. Vale ressaltar também que na obtenção da imagem presente na figura 28, trabalhou-se no limite de operação do equipamento que se trata de aproximadamente 0,02 mm/ponto ou 0,02 pixel/mm, tal fato indica que a resolução da imagem não pode ser aprimorada se utilizar a mesma bobina e mesmo equipamento para tamanhos superiores de matrizes e número de médias maiores acarretariam tempo de aquisição muito longos.

Com a possibilidade de se trabalhar no limite do equipamento com 0,02 pixel/mm, pode-se obter a textura dos corpos de prova realizando-se um corte superficial no espécime. Assim, para os corpos de prova do grupo B com fratura intralaminar, pode-se obter imagens conforme a figura 30 na qual se utilizou o protocolo RARE com FOV de 70x30mm², matriz de 1024x1024, corte Coronal e 20 médias resultando em um tempo de obtenção de 3h10min.

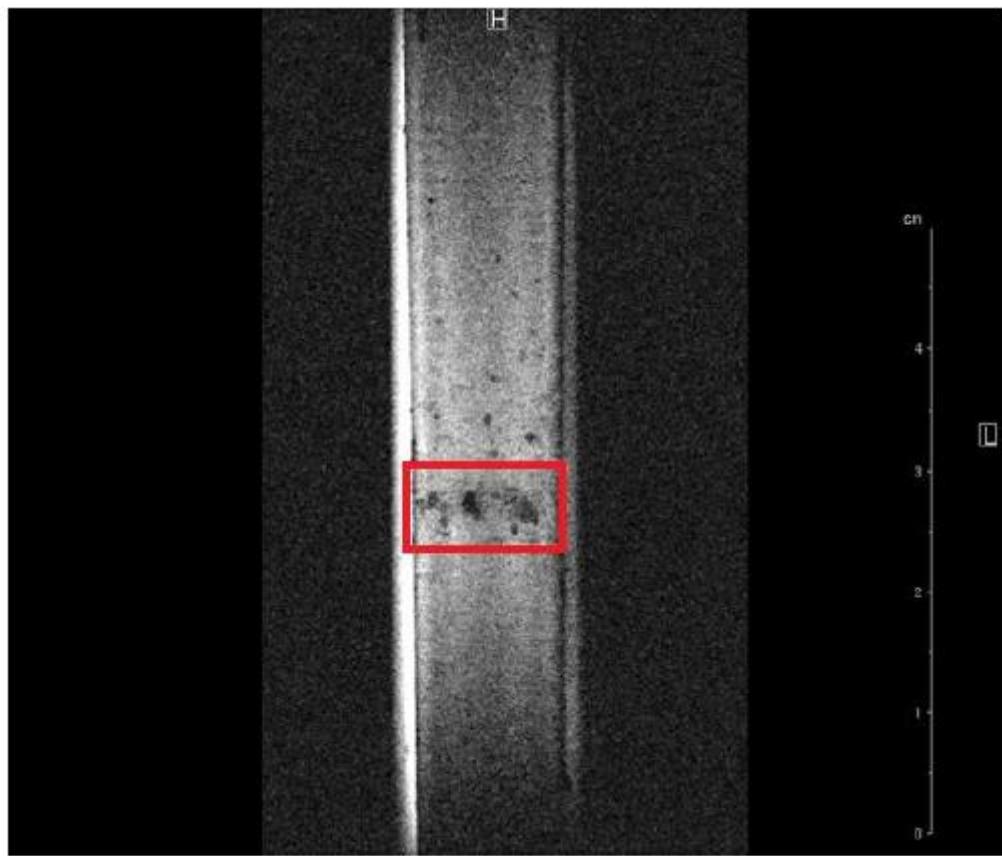


Figura 30. .Obtenção de textura do CDP EPX-FC número 4 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em vermelho, destaca-se marcas observadas na superfície do corpo de prova.

As marcas observadas na imagem na superfície do corpo de prova são indícios da posição na qual a fratura foi realizada intencionalmente. A partir disto, decorre-se a possibilidade de observação de detalhes em corpos maiores e de geometrias mais complexas.

Realizando-se o mesmo procedimento com mesmo parâmetros, mas para o corpo de prova de EPX-FV do grupo D, obtém-se a imagem da figura 31.

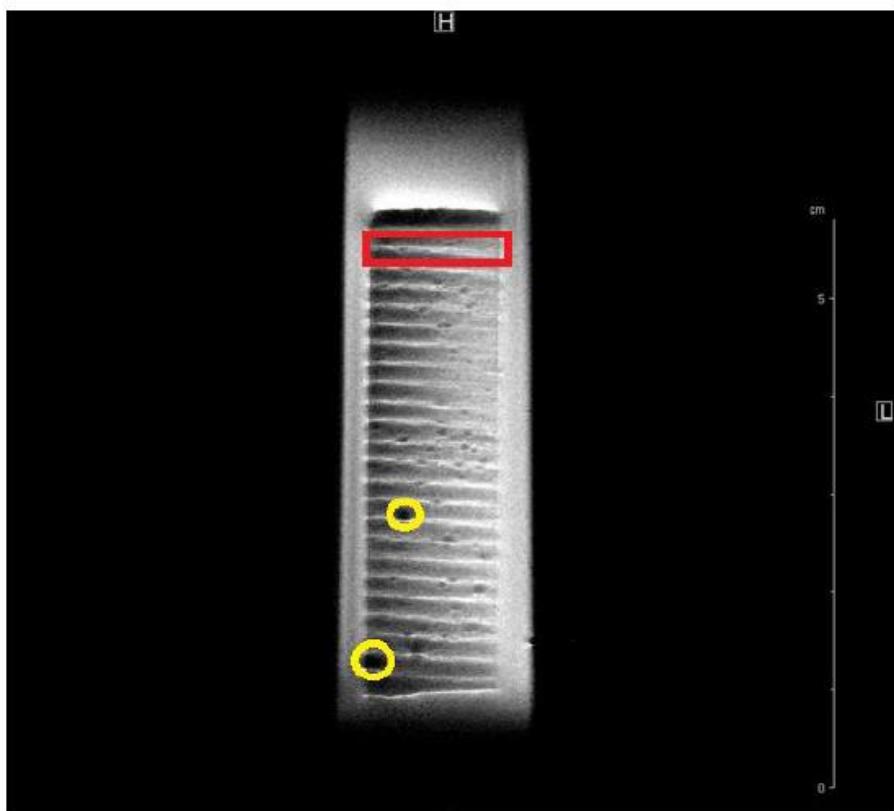


Figura 31. Figura 29. Obtenção de textura do CDP EPX-FV número 2 aplicando-se o protocolo RARE com de 20 médias, FOV de 70x30 mm², matriz de 1024x1024 pontos e corte Coronal (C) do espécime. Em vermelho, destaca-se indícios de fluidos internos e em amarelo bolhas superficiais.

Devido a maior susceptibilidade deste corpo de prova ao campo magnético bem como associado ao caráter mais hidrofílico deste, nota-se a presença de bolhas na superfície do corpo de prova mais claramente, destacado em amarelo. Em vermelho, destaca-se faixas mais claras, indicativos de fluidos internos presentes nas amostras, além de se comprovar a microestrutura mais bruta ou grosseira do laminado compósito decorrente da manufatura grosseira destes.

5.0 SÍNTESES DE PRINCIPAIS RESULTADOS

Dentre as principais conclusões do trabalho que podem ser extraídas, tem-se:

5.1 Efeito da natureza do material compósito

Nos laminados compósitos reforçados com fibras de carbono, sejam o EPX-FC (matriz termorrígida) ou o PPS-FC (matriz termoplástica) não foi possível observar-se a presença de fluidos internos na forma de umidade absorvida pelos respectivos espécimes. Supõe-se que a condutividade elétrica intrínseca das fibras de carbono interfira negativamente na capacidade da técnica de RMN imagear esta água livre disponível no interior das amostras. Por outro lado, foi também levantada a hipótese de que microestruturas mais homogêneas,

tais como as dos compósitos EPX-FC e PPS-FC, manufaturados industrialmente, absorvam água de modo mais uniformizado se comparadas, por exemplo, a do laminado EPX-FV, fabricado laboratorialmente. O fato de que resinas termorrígidas (em geral altamente polares) e fibras de vidro (exibindo tipicamente comportamento dielétrico) são intrinsecamente mais hidrofílicas que, respectivamente, polímeros termoplásticos e fibras de carbono foi aventado também como possível explicação para uma melhor visualização da água absorvida. A despeito destas verificações, a caracterização de fraturas/danos de naturezas intra- e translaminares nos laminados avançados EPX-FC e PPS-FC, potenciais candidatos a materiais para implantes estruturais em humanos, foi demonstrada ser absolutamente viável, confiável e repetível num ambiente muito próximo ao *in vivo*.

5.2 Efeito do protocolo empregado

O protocolo RARE foi o mais promissor para a visualização tanto de fraturas/danos nos laminados compósitos quanto de fluidos internos aos mesmos. Entretanto, após modificações, o protocolo FLASH mostrou-se não somente mais rápido que o concorrente RARE como também se equiparou ao mesmo em termos da resolução espacial no que diz respeito à visualização das fraturas, embora o mesmo não se aplique para a observação de fluidos absorvidos pelos compósitos. Por sua vez, o protocolo FLASH 3D, embora não tenha apresentado boa resolução espacial de imageamento, serviu de base/referência na busca por outros protocolos que possibilassem uma aquisição mais eficiente de imagens.

5.3 Efeito da direção de criação e propagação de danos

Para ambas as direções empregadas na criação/propagação de fratura, quais sejam, intralaminar e translaminar, pôde-se visualizar clara e inequivocamente os danos mecânicos correspondentes, ficando, entretanto, prejudicada a verificação de quaisquer efeitos desta variável na capacidade (e direcionalidade) dos laminados reforçados com fibras de carbono absorverem umidade.

5.4 Análise da capacidade de detecção de água absorvida pelo compósito EPX-FV

Em todos os laminados compósitos reforçados com fibras de carbono não foi possível observar a presença de fluidos internos nos corpos de prova. Acredita-se que a condutividade elétrica das fibras de carbono interna na capacidade de imageamento. No entanto, também se levantou a hipótese de que microestruturas mais homogêneas dos laminados reforçados com fibras de carbono, manufaturados industrialmente, absorvam água de modo mais

uniformizado quando comparado com os laminados EPX-FV manufaturados laboratorialmente, e possivelmente num teor abaixo daquele minimamente necessário para resolução por imageamento RMN. O fato de que resinas termorrígidas (em geral altamente polares) e fibras de vidro (exibindo tipicamente comportamento dielétrico) são intrinsecamente mais hidrofílicas que, respectivamente, polímeros termoplásticos e fibras de carbono foi aventado também como possível explicação para uma melhor visualização da água absorvida no primeiro caso (EPX-FV). A despeito destas verificações, a caracterização de fraturas/danos de naturezas intra- e translaminares nos laminados avançados EPX-FC e PPS-FC, potenciais candidatos a materiais para implantes estruturais em humanos, foi demonstrada ser absolutamente viável, confiável e repetível num ambiente próximo ao in vivo.

5.5 Efeito da temperatura da SSFCH

Os dados e os resultados obtidos não possibilitaram verificar efeitos claros e inequívocos quanto a temperatura do banho de imersão de SSFCH, o que não era esperado no caso do laminado compósito EPX-FC, tendo em vista os valores de absorção de umidade em função do tempo de manutenção dos CDPs no banho serem muito próximos para as duas temperaturas, de 25°C e de 80°C. Já para o PPS-FC, a temperatura mais elevada incrementou sensivelmente a capacidade de absorção de umidade do material e, portanto, pode-se aventar os efeitos decorrentes da temperatura da SSFCH. Entretanto, quando se compara o teor de umidade absorvida pelo laminado artesanal EPX-FV frente aos compósitos manufaturados EPX-FC e PPS-FC observa-se que o primeiro é substancialmente mais hidrofílico que os dois últimos. Isto pode até mesmo significar que, nestes últimos casos, a quantidade de umidade é baixa o suficiente para não ser potencialmente detectada por IRMN, de forma que a temperatura do banho de imersão, nestes dois casos, não haveria de ter efeitos significativos, ou mesmo passíveis de inferência pelo equipamento e instrumental empregados no presente estudo.

5.6 Constatação de Condutividade das amostras

Constatou-se semicondutividade das amostras reforçadas com fibra de carbono, apresentando todas as amostras verificadas valores de condutividade entre 10^{-10} [$\Omega \cdot m^{-1}$] e 10^4 [$\Omega \cdot m^{-1}$], sendo que os corpos de prova de PPS-FC apresentaram, em média, 75,6% a mais condutividade que EPX-FC. Em ambos os casos, no entanto, trataram-se de valores de condutividade significativos e plausíveis de interferência do campo magnético acarretando distorções nas imagens e dificultando a observação de fluidos internos. Embora, por se tratar

de corpos de prova essencialmente heterogêneos e, consequentemente, apresentarem possivelmente condutividade distintas em diferentes direções, o mesmo não pode ser constatado pelos revestimentos isolantes que interferiram nas medidas, no entanto alta condutividade na direção transversal da mesma já constata a interferência das amostras no campo magnético do magneto.

5.7 Imageamento de amostras virgens

Através do imageamento das amostras não danificadas, constatou-se que, independentemente do protocolo utilizado, não foi possível observar fluídos internos nas amostras reforçadas com fibra de carbono com matrizes seja de Epóxi ou PPS. Bem como, por possuírem o mesmo padrão no interior das amostras e no ruído de fundo, acredita-se que as amostras seriam completamente densas, sem presença de fluídos internamente absorvidos, o que contradiz a porcentagem de ganho de massa.

Entre os motivos possíveis de tal fato, destaca-se a condutividade expressiva das amostras das fibras de carbono ou a microestrutura fina do laminado compósito. Ao contrário das amostras reforçadas com fibra de vidro que se tratam de espécimes mais grosseiros apresentando uma microestrutura mais bruta do laminado compósito, as amostras reforçadas com fibra de carbono apresentam estrutura mais fina dada as condições de manufaturas, acarretando menor quantidade de descontinuidades relacionadas a microestrutura. Este fato associado caráter intrinsecamente hidrofílico de ambos resina epóxi e fibras de vidro podem ter possibilitado a visualização de fluídos nos corpos de prova EPX-FV e o mesmo não ocorreu com amostras reforçadas com fibra de Carbono.

5.8 Consequências da melhoria de imagens e obtenção de textura

Apesar da constatação da possibilidade de melhoria de imagens através do aumento do número de médias e do tamanho da matriz chegando-se ao limite de operação do equipamento, tem-se aumento do tempo de aquisição das imagens o que se trata de um inconveniente quando se considera inspeção in vivo. No entanto, ao se ter como objetivo a observação, localização e detecção de danos nos corpos de prova, tal fato pode ser constatado anteriormente mesmo com resolução inferior, além da possibilidade de uso de equipamento de resolução superiores ou mesmo o desenvolvimento de novos protocolos poderiam contornar essa dificuldade.

Com a possibilidade de se trabalhar no limite do equipamento, de cerca de 0,02 pixel/mm, comprovou-se a possibilidade de detecção de detalhes e geometrias mais

complexas. Através da obtenção de textura de corpos de prova qualificaria o método para inspeção de formas mais complexas como ossos expandindo o uso da técnica aplicada.

6.0 CONCLUSÃO

Pelo presente estudo, tem-se forte indícios para possibilidade do emprego de IMRN para mensuração confiável e segura *in vivo* de danos presentes em implantes cirúrgicos estruturais confeccionados a partir de laminados compósitos fibrosos com matrizes poliméricas, EPX-FC, PPS-FC e EPX-FV.

7.0 REFERÊNCIAS

- ANTTI O.K.; NIEMINEN S.P.; KOENIG, Jack L. **NMR imaging of the interfaces of epoxy adhesive joints.** The Journal of Adhesion, v. 30, n. 1-4, p. 47-56, 1989.
- ARVANITOPOULOS, C. D.; KOENIG, J. L. **An NMR imaging study of the interface of epoxy resin-glass fiber reinforced composites.** The Journal of Adhesion, v. 53, n. 1-2, p. 15-31, 1995.
- CALLAGHAN, P.T. **Principles of nuclear magnetic resonance microscopy.** Oxford University Press on Demand, 1993.
- GATTI M.C.A.; PORTELA A.M.A.; BRISIGELLO R.R.; TARPANI J.R. **Towards the application of artificial neural network to nondestructive inspection of composite sandwich panel honeycomb cores.** 1st Brazilian conference on composite materials (BCCM1), Natal-RN, 10 P, 2012.
- GUSSONI, M.; GRECO, F.; MAPELLI, M.; VEZZOLI, A.; RANUCCI, E.; FERRUTI, P.; ZETTA, L. **Elastomeric polymers. 1. Application of proton NMR imaging to the morphological study of a silicone rubber.** Macromolecules, v. 35, n. 5, p. 1714-1721, 2002.
- HAACKE E.M.; BROWN, R.W.; THOMPSON, M.R.; VENKATESAN, R. **Magnetic resonance imaging: physical principles and sequence design.** John Wiley & Sons, 2014.
- HAFNER, S.; KUHN, W. **NMR-imaging of water content in the polymer matrix of silicon chips.** Magnetic resonance imaging, v. 12, n. 7, p. 1075-1078, 1994.
- HORE, P. **Nuclear magnetic resonance.** Oxford University Press, USA, 2015.
- ISHIDA, H. **NMR Imaging of composites.** In : ISHIDA, H. **Characterization of Composite Materials. - Technology & Engineering,** EDS. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, JR., Momentum Press, 277 P.
- KANTZAS, Apostolos; AXELSON, David. **Characterization of Semi-crystalline Polymers Using MRI.** 1ST World Congress On Industrial Process Tomography, Buxton, UK, 14-17 Apr., p.256-263.

KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKAS, K.T.; YAMAMURO, T. **Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3.** Journal of biomedical materials research, v. 24, n. 6, p. 721-734, 1990.

KOTSIKOS, G.; GIBSON, A. G.; MAWELLA, J. **Assessment of moisture absorption in marine GRP laminates with aid of nuclear magnetic resonance imaging.** Plastics, Rubber and Composites, v. 36, n. 9, p. 413-418, 2007.

KUMAR, Praveen; JACKSON IRUDHAYAM, S.; NAVIIN, D. **A Review on Importance and Recent Applications of Polymer Composites in Orthopaedics.** International Journal of Engineering Research and Development, v.5, n.2, p.40-43, 2012

LAPLANTE, G.; MARBLE, A.E.; MACMILLAN, B.; SULLIVAN, L.; COLPITTS, B.G.; BALCOM, B.J. **Detection of water ingress in composite sandwich structures: a magnetic resonance approach.** NDT & E International, v. 38, n. 6, p. 501-507, 2005.

MARBLE, A.E.; LAPLANTE, G.; MASTIKHINI, V.; BALCOM, B.J. **Magnetic resonance detection of water in composite sandwich structures.** NDT & E International, v. 42, n. 5, p. 404-409, 2009.

MAZZOLA, A.A. **Magnetic resonance: principles of image formation and application in functional imaging.** Revista Brasileira de Física Médica, v. 3, n. 1, p. 117-118, 2009.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Prothesis and Implants.** U.S. National Library of Medicine, 1998. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68019736>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2012

NOLL, Douglas C. **A primer on MRI and functional MRI.** Departments of Biomedical Engineering and Radiology, University of Michigan, 2001. Disponível em:< <http://www.eecs.umich.edu/dnoll/primer2.pdf>>. Acesso em : 20 de Julho de 2015

PETERSEN, M.E.; RIDDER, D.; HANDELS, H. **Image processing with neural networks—a review.** Pattern recognition, v. 35, n. 10, p. 2279-2301, 2002.

PORTELA, A.M.A.; VIDOTO, E.L.G.; MARTINS, M.J.; TANNÚS, A.; TARPAÑI, J.R. **Imageamento e caracterização de danos em núcleos de painéis-sanduíche aeronáuticos por ressonância magnética nuclear.** In: vi congresso nacional de engenharia mecânica (conem 2010), Campina Grande - PB, 10 P, 2010.

PORTELA, A.M.A.; VIDOTO, E.L.G.; MARTINS, M.J.; TANNÚS, A.; TARPANI, J.R. **Inspeção por ressonância magnética nuclear de painéis- sanduíche estruturais de grau aeronáutico.** In:XXVIII Congresso Nacional de ensaios não-destrutivos e inspeção (XXVIII CONAENDI) & XIV Conferencia internacional sobre evaluación de integridad y extensión de vida de equipos industriales (XIV IEV), Santos-SP, P.536-545, 2010.

PORTELA, A.M.A.; TARPANI, J.R. **Nuclear magnetic resonance applied to the detection of water and deicing agent ingress in structural sandwich panels.** IN: 9º Encontro Da Sociedade Brasileira De Pesquisa Em Materiais (SBPMAT9), Ouro Preto - MG, 8P,2010

PORTELA, A.M.A.. **Inspeção por ressonância magnética nuclear de painéis-sanduíche compósitos de grau aeronáutico.** Dissertação (Mestrado em interunidades ciência Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, 2011

PUROHIT R.; PRAMOD S.; ASHUTOSH, K.J.H.A.; DAS, A.K.; GUPTA, C.; KUMAR, D.; SHAH, P.K. **An overview of biomedical application of composite materials,** International Journal of Biotechnology And Research, v.2, n.1, p.46-61, 2012.

RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTELE, E.; LEONG, K.W. **Biomedical applications of polymer-composite materials: a review.** Composites science and technology, v. 61, n. 9, p. 1189-1224, 2001.

ROTHWELL ,W.P. **Nuclear Magnetic Resonance Imaging,** Applied Optics, v.24, n.23, p.3958-3968, 1984.

ROTHWELL, W. P.; HOLECEK, D. R.; KERSHAW, J. A. **NMR imaging: Study of fluid absorption by polymer composites.** Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, v. 22, n. 5, p. 241-247, 1984.

SHELLOCK, F.G. **Biomedical implants and devices: Assessment of magnetic field interactions with a 3.0-Tesla MR system.** Journal of Magnetic Resonance Imaging, v. 16, n. 6, p. 721-732, 2002.

THOMPSON, W.J. **Materials selection project: polyphenylene sulfide in athletic below-knee prosthesis,** 2010. Disponível em:

<http://www.prism.gatech.edu/~wthompson9/files/pps_prosthesis.pdf - 2010>. Acesso em : 2 de fevereiro de 2012

U.S. Food and Drug Administration. **Implants and Prosthetics**,2015. Disponível em: <<http://www.fda.gov/MedicalDevices/ProductsandMedicalProcedures/ImplantsandProsthetics/>>. Acesso em : 12 de março de 2016

WILLIAMS, David F. **On the mechanisms of biocompatibility**. Biomaterials, v. 29, n. 20, p. 2941-2953, 2008.

YANG, J.; SILVESTRO, C.; SANGIORGIO, S.N.; BORKOWISKI, S.L.; EBRAZADEHE, E., DE NARDO, L.; DARAIO, C. **Nondestructive evaluation of orthopaedic implant stability in THA using highly nonlinear solitary waves**. Smart Materials and Structures, v. 21, n. 1, p. 012002, 2012.