

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JANETE SCHULTZ OLIVEIRA

**Imageamento por ressonância magnética nuclear de biomateriais compósitos mantidos
em solução simuladora do fluido corporal**

São Carlos

2015

JANETE SCHULTZ OLIVEIRA

Imageamento por ressonância magnética nuclear de biomateriais compósitos mantidos em solução simuladora do fluido corporal

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. José Ricardo Tarpani

São Carlos

2015

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

Oliveira, Janete Schultz
048i Imageamento por ressonância magnética nuclear de
biomateriais compósitos mantidos em solução simuladora
do fluido corporal / Janete Schultz Oliveira;
orientador José Ricardo Tarpani. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Inspeção de integridade. 2. Laminado compósito
polimérico fibroso. 3. Ressonância magnética nuclear.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **JANETE SCHULTZ OLIVEIRA.**

Título da dissertação: "Imageamento por ressonância magnética nuclear de biomateriais compósitos mantidos em solução simuladora do fluido corporal".

Data da defesa: 05/02/2016

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **José Ricardo Tarpani (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Rodrigo Bresciani Canto**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Alberto Tannus**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Resultado:

APROVADA

APROVADA

APROVADA

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

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais José e Gleci,
ao meu marido Rodrigo e a nossa filha Fernanda .*

*Dedico este trabalho com amor
e gratidão pela compreensão, carinho,
presença e incansável apoio ao longo desta jornada.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Agradeço ao Prof e Orientador José Ricardo Tarpani pela orientação e ensinamentos.

Ao professor Dr Alberto Tannús pelo apoio e por ter proporcionado boa parte do desenvolvimento deste trabalho em seu laboratório

Aos funcionários do Instituto de Física de São Carlos, em especial ao Dr Edson Vidoto pelos conselhos e ensinamentos na obtenção e análise das imagens.

A todos os funcionários do PPG Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais e da Engenharia de Materiais da EESC-USP.

Aos colegas do Grupo de Materiais Compósitos Estruturais do SMM-EESC-USP pela harmonia, colaboração e companheirismo.

Ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais da USP-São Carlos pela infra-estrutura e formação acadêmica providas durante meu Mestrado.

Aos meus pais por acreditarem em mim, pela exemplar educação dada e por serem responsáveis por tudo que sou.

Ao meu marido Rodrigo pelo incentivo, apoio e compreensão. Obrigada pelo carinho, amor e companheirismo.

À minha filha Fernanda por ser a razão de tudo em minha vida. Obrigada pelos beijos e abraços carinhosos que me deram força nos momentos mais difíceis.

A todos os que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre”.

Paulo Freire

RESUMO

OLIVEIRA, J.S. **Imageamento por ressonância magnética nuclear de biomateriais compósitos mantidos em solução simuladora do fluido corporal.** 110 p. Dissertação de Mestrado em Ciências & Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo: Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos-SP, 2015

Laminados compósitos com matrizes poliméricas foram submetidos à danificação mecânica por ensaios de flexão em três pontos e imersão prolongada em solução simuladora de fluido corporal (SBF). Uma das matrizes era composta de resina termorrígida epóxi reforçada com fibras de vidro (EPX-V) e fibras de carbono (EPX-C), enquanto que a outra era constituída por resina termoplástica poli sulfeto de fenileno reforçada com fibras de carbono (PPS-C). A absorção da solução pelos laminados compósitos e os danos neles inferidos foram avaliados pela técnica de imageamento por ressonância magnética nuclear (IRMN). A técnica mostrou-se eficaz na detecção de vários tipos de danos, como entalhes, delaminações, fissuras e deformações, e no controle de qualidade de biomateriais compósitos, desde que seus eventuais danos estivessem preenchidos por líquidos. A diferença na condutibilidade elétrica das fibras, isto é, baixa condutividade elétrica das fibras de vidro, em comparação com as fibras de carbono influenciou significativamente a qualidade das imagens. As imagens obtidas tinham menos artefatos no CDP EPX-V do que nos CDP de EPX-C e PPS-C. A diferença nos processos de manufatura também influenciou os resultados, para os CDP de EPX-V, oriundos de processo de manufatura menos criterioso, foi possível notar espaços vazios que foram preenchidos pela solução SBF e identificados nas imagens obtidas, por sua vez, nos CDP de EPX-C e PPS-C, que são produto de um processo de manufatura mais criterioso, o que lhes confere qualidade superior e menos defeitos, não foi possível identificar espaços vazios, ou pela sua inexistência ou talvez porque a resolução do equipamento não era alta o suficiente para capturar as imagens dos espaços vazios. Os resultados permitiram concluir que o imageamento via ressonância magnética nuclear é um método de inspeção eficiente e confiável para detecção de danos, *in vitro*, em laminados compósitos poliméricos reforçados tanto com fibras de vidro quanto com fibras de carbono.

Palavra chave: Inspeção de integridade. Laminado compósito polimérico fibroso. Ressonância magnética nuclear

ABSTRACT

OLIVEIRA, J.S. **Imaging of composite biomaterials in simulated solution body fluid by nuclear magnetic resonance.** 110 p. Dissertation Mastering Interunits in Materials Science & Engineering Program of University of São Paulo: Engineering School of São Carlos, São Carlos-SP, 2015.

Laminated composites with polymeric matrices were subjected to mechanical damage by bending tests at three points and prolonged immersion in a simulated body fluid solution (SBF). One of the matrices was composed of thermoset epoxy reinforced with glass fibers (EPX-V) and carbon fibers (EPX-C), whereas the other was constituted by polyphenylene sulfide thermoplastic reinforced with carbon fibers (PPS-C). The absorption of the solution by the composite laminates and the damage inflicted on them were evaluated by imaging technique via nuclear magnetic resonance. The technique showed efficient in the detection of various types of damage, as notches, delaminations, cracks and deformations, and control of the quality of composite biomaterials, as their damage was filled with liquid. The difference in the electrical conductivity of the fibers, i.e., lower electrical conductivity of the glass fibers in comparison to the carbon fibers significantly influenced the quality of the images. The images obtained had fewer artifacts in CDP EPX-V than those of CDP EPX-C and PPS-C. The difference in the manufacturing processes also influenced the results, as the voids of EPX-V CDP manufactured by a less careful process were filled with an SBF solution identified in the images. On the other hand, CDP EPX-C and PPS-C, which were the product of a higher quality manufacturing process showed no gaps, because the resolution of the equipment was not high enough to capture the images of the voids. The results show imaging via nuclear magnetic resonance is an efficient and reliable method for the detection of damage of *in vitro* polymeric composite laminates with glass fibers and carbon fibers.

Keyword: Health inspection, laminated fibrous polymer composite, nuclear magnetic resonance.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- ESQUEMA DE CLASSIFICAÇÃO PARA OS VÁRIOS TIPOS DE COMPÓSITOS	30
FIGURA 2 - ESQUEMA MOSTRANDO A GRANDE VARIEDADE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM APLICAÇÕES BIOMÉDICAS COM DESTAQUE (EM VERMELHO) PARA O CF/EPOXY E CF/PEEK	37
FIGURA 3 - IMAGENS DA CONDUÇÃO DA DANIFICAÇÃO MECÂNICA POR ENSAIO F3P DE DOIS CDP DE EPX-C FLETIDOS LENTAMENTE ATÉ A CARGA DE MÁXIMA RESISTÊNCIA MECÂNICA. SENDO QUE, EM (A) A CARGA FOI APLICADA NO SENTIDO DA ESPESSURA (5MM), EM (B) NO SENTIDO DA LARGURA (13MM).	43
FIGURA 4 - (A) MAGNETO SUPERCONDUTOR HORIZONTAL COM CAMPO 2T DA OXFORD INSTRUMENTS® UTILIZADO PARA O IMAGEAMENTO POR RMN NO IFSC-USP; (B) BOBINA DE RADIOFREQUÊNCIA	45
FIGURA 5 - IMAGEM DA MONTAGEM PARA REALIZAÇÃO DO IRMN: (A) CDP FIXADO EM TUBO TIPO <i>FALCON</i> UTILIZANDO UMA VARETA DE PVC E PREENCHIDO COM ÁGUA DESTILADA E (B) CDP POSICIONADO DENTRO DA BOBINA.	46
FIGURA 6 – ESQUEMA DOS TRÊS CORTES: EM (A) APRESENTA A REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CORTE AXIAL (REGIÃO VERMELHA), EM (B) O CORTE SAGITAL E EM (C) O CORTE CORONAL.....	46
FIGURA 7 - FOTOGRAFIAS DOS CDP DO GRUPO D MOSTRANDO OS DANOS, EM AMBAS AS FACES CAUSADOS PELA DANIFICAÇÃO MECÂNICA VIA ENSAIO F3P (D1, D2, E D3) E O CDP D4 SEM FRATURA.....	47
FIGURA 8 - FOTOGRAFIAS DE DOIS CDP EPX-C DANIFICADOS PROPOSITAMENTE POR ENSAIO F3P. EM (A) FOTOGRAFIA DO CDP B5 MOSTRANDO OS DANOS NA FACE E EM (B) FOTOGRAFIA DO CDP C1 ONDE É POSSÍVEL VISUALIZAR O ENTALHE E UMA TRINCA NA FACE.....	48
FIGURA 9 - FOTOGRAFIAS DE DOIS CDP PPS-C DANIFICADOS POR ENSAIO F3P. EM (A) FOTOGRAFIA DO CDP B1 MOSTRANDO DANOS EM UMA DAS FACES E EM (B) FOTOGRAFIA DO CDP C3 ONDE É POSSÍVEL VISUALIZAR O ENTALHE.....	49
FIGURA 10 - GRÁFICO DA MÉDIA DA ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO SBF PARA TODOS OS GRUPOS	50
FIGURA 11- ESQUEMA MOSTRANDO AS PRINCIPAIS REGIÕES DAS IMAGENS OBTIDAS POR IRMN.....	51
FIGURA 12 - IMAGENS DOS CDP D1, D2, D3 E D4 MOSTRANDO A PRESENÇA DE SOLUÇÃO SBF (SETA VERMELHA) EM TODOS OS CDP. A SETA AMARELA INDICA ÁGUA DO <i>FALCON</i> NA SUPERFÍCIE DOS CDP E A SETA PRETA INDICA O SUPORTE UTILIZADO PARA FIXAÇÃO DOS CDP.	52
FIGURA 13 - IMAGENS DOS TRÊS CORTES ((A) CORONAL, (B) SAGITAL E (C) AXIAL) DO CDP D1. AS SETAS VERMELHAS INDICAM PEQUENOS POROS PREENCHIDOS COM SOLUÇÃO SBF, AS SETAS PRETAS APONTAM PARA PEQUENAS BOLHAS DE AR QUE ADERIRAM A SUPERFÍCIE DO CDP E A PAREDE DO <i>FALCON</i> DURANTE A OBTENÇÃO DAS IMAGENS E A SETA AMARELA MOSTRA A VARETA DE PVC USADO NO SUPORTE DE FIXAÇÃO.....	54
FIGURA 14: IMAGENS DO CDP A2 EM (A) CORTE CORONAL, (B) CORTE SAGITAL E EM (C) CORTE AXIAL. AS SETAS VERMELHAS INDICAM OS PONTOS DE OCORRÊNCIA DE DANOS E COM INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO SBF, AS SETAS VERMELHAS E AS AZUIS APONTAM PARA ARTEFATOS DE IMAGENS.....	56
FIGURA 15: IMAGENS DOS TRÊS CORTES ((A) CORONAL, (B) SAGITAL E (C) AXIAL) DO CDP B3. AS SETAS VERMELHAS INDICAM REGIÕES BRILHANTES QUE DEMONSTRAM A PRESENÇA DE SOLUÇÃO SBF RETIDA EM DANOS CAUSADOS POR ENSAIO F3P. AS	

SETAS AMARELAS E AZUIS INDICAM ARTEFATOS DE IMAGEM DEVIDOS, PROVAVELMENTE, A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS FIBRAS DE CARBONO. AS SETAS PRETAS EM (B) MOSTRAM A VARETA DE PVC USADA PARA FIXAÇÃO DO CDP.....	58
FIGURA 16 - IMAGENS DOS DOIS CORTES (A) CORONAL E (B) SAGITAL DO CDP B4 NOS QUAIS FOI POSSÍVEL A VISUALIZAÇÃO DA REGIÃO DANIFICADA COM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SBF (SETAS VERMELHAS). NO SLICE 12 (A), SLICE QUE CORRESPONDE A UMA PORÇÃO SUPERFICIAL DO LAMINADO, PERCEBE-SE TRANÇAMENTO ONDULADO SIMPLES (PLAINWAVE) DO TECIDO.....	60
FIGURA 17 - IMAGENS DOS DOIS CORTES (A) CORONAL E (B) SAGITAL DO CDP B5. AS SETAS VERMELHAS INDICAM A REGIÃO DA FRATURA E QUE ESTA SE CONCENTRA NA SUPERFÍCIE DO LAMINADO.....	61
FIGURA 18 - SLICES DOS TRÊS CORTE DO CDP BV (EPX-C SEM FRATURA). SLICE 3 (AXIAL) PERCEBE-SE APENAS ARTEFATOS (SETAS VERMELHAS E AMARELAS) EXTERNOS AO CDP. NO SLICE 6 (CORONAL) NOTA-SE QUE O PERFIL DO CDP NÃO ESTÁ BEM DEFINIDO DEVIDO A PRESENÇA DE ARTEFATOS DO LADO DIREITO DA IMAGEM E NO SLICE 5 (SAGITAL) A PERCEPÇÃO DO PERFIL DO OBJETO É POSSÍVEL MESMO COM A RELAÇÃO SINAL RÚIDO RUIM	62
FIGURA 19 - IMAGENS DO CDP C1 EM (A) SLICES CORONAIS, (B) SLICES SAGITAIS, (C) SLICES AXIAIS E (D) FOTOGRAFIA DO CDP. ..	64
FIGURA 20 - SLICES AXIAIS DO CDP C2 NOS QUAIS É POSSÍVEL PERCEBER O ENTALHE NOS SLICES 16, 17 E 18 (SETAS VERMELHAS) E VÁRIAS REGIÕES BRILHANTES NO INTERIOR DO CDP (SETA AMARELAS) QUE SÃO DELAMINAÇÕES QUE FORAM PREENCHIDAS COM SOLUÇÃO SBF	65
FIGURA 21 - IMAGEM RELACIONANDO OS DANOS DO SLICE 17 DO CORTE AXIAL COM OS DANOS VISUALIZADOS NOS SLICES DO CORTE CORONAL DO CDP C2.....	66
FIGURA 22 - IMAGEM RELACIONANDO OS DANOS DO SLICE 17 DO CORTE AXIAL COM OS DANOS VISUALIZADOS NOS SLICES DO CORTE SAGITAL DO CDP C2.....	67
FIGURA 23 - SEQUÊNCIA DE SLICES SAGITAL DO CDP B1 DE PPS-C, ONDE, É POSSÍVEL PERCEBER CLARAMENTE A DELAMINAÇÃO, CAUSADA PELO ENSAIO F3P, COM PRESENÇA DE SOLUÇÃO SBF SOB A LAMINA DESPRENDIDA DO CDP (SETAS VERMELHAS) E DO LADO OPOSTO FIBRAS QUEBRADAS SE DESPRENDENDO DO LAMINADO (SETAS AMARELAS)	69
FIGURA 24 - IMAGENS DOS TRÊS CORTES DO CDP B2. (A) TRÊS SLICES DO CORTE CORONAL NOS QUAIS É POSSÍVEL VISUALIZAR INFILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO EM AMBAS AS FACES. (B) SEQUENCIA DE SLICES DO CORTE SAGITAL MOSTRANDO A DELAMINAÇÃO OCACIONADA PELO ENSAIO F3P (SETAS VERMELHAS) (C) QUATRO SLICES DO CORTE AXIAL COM CLARA VISUALIZAÇÃO DA DELAMINAÇÃO (SETAS VERMELHAS) E PRESENÇA DE ARTEFATOS DE IMAGEM (SETAS AZUIS).....	71
FIGURA 25 - IMAGENS DO CDP BV, QUE NÃO FOI SUBMETIDO A ENSAIO DE F3P, DE PPS-C. O SLICE 1 MOSTRA O CORTE AXIAL ONDE VISUALIZA-SE APENAS ARTEFATOS NAS BORDAS. O SLICE 6 APRESENTA O CORTE CORONAL E NO 15 O CORTE SAGITAL. NOTA-SE QUE EM NENHUM É POSSÍVEL VISUALIZAR DANOS OU PRESENÇA DE SOLUÇÃO	72
FIGURA 26 - IMAGENS DOS TRÊS CORTES DO CDP C3. (A) TRÊS SLICES DO CORTE CORONAL NOS QUAIS É POSSÍVEL VISUALIZAR O ENTALHE (SETAS VERMELHAS). (B) SLICES DO CORTE SAGITAL MOSTRANDO O DANO OCACIONADO PELO ENSAIO F3P (SETAS VERMELHAS) (C) SEQUÊNCIA DE SLICES DO CORTE AXIAL NOS QUAIS, APESAR DA PRESENÇA DOS ARTEFATOS (SETAS AZUIS) E POSSÍVEL PERCEBER O ENTALHE DO CDP (SETAS VERMELHAS)	73
FIGURA 27 - IMAGENS DOS TRÊS CORTES DO CDP C4. (A) SLICES DO CORTE CORONAL NOS QUAIS É POSSÍVEL VISUALIZAR O ENTALHE (SETAS VERMELHAS). (B) SLICES DO CORTE SAGITAL MOSTRANDO O DANO OCACIONADO PELO ENSAIO F3P (SETAS VERMELHAS) (C) SEQUÊNCIA DE SLICES DO CORTE AXIAL, NOS QUAIS, APESAR DA PRESENÇA DOS ARTEFATOS (SETAS PRETAS) E POSSÍVEL PERCEBER O ENTALHE DO CDP (SETAS VERMELHAS)	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FATORES DE IMPORTÂNCIA NA SELEÇÃO DE MATERIAL PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA	27
TABELA 2 - APLICAÇÕES CLÍNICAS DOS BIOMATERIAIS.....	29
TABELA 3 - PRINCIPAIS VANTAGENS DAS MATRIZES TERMORRÍGIDAS E TERMOPLÁSTICAS	34
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO IÔNICA DO PLASMA SANGUÍNEO HUMANO E DA SOLUÇÃO SIMULADORA DO FLUIDO CORPORAL - SBF ...	41
TABELA 5 - IDENTIFICAÇÃO DOS CDP POR GRUPOS	42
TABELA 6 - PORCENTAGEM DO GANHO DE MASSA PARA OS TRÊS TIPOS DE LAMINADO.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLASE SIMBOLOS

PMC	Compósitos de matriz polimérica.
IRMN	Imageamento por ressonância magnética.
EPX-V	Epóxi reforçado com fibras de vidro
EPX-C	Epóxi reforçado com fibras de carbono
PPS-C	Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono
CDP	Corpos de prova
SBF	Solução simuladora de fluidos corporais
F3P	Ensaio de flexão em três pontos
ASTM	American Society for Testing Materials
CIERMag	Centro de imagens e espectroscopia <i>in vivo</i> por ressonância Magnética
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
<i>RARE</i>	<i>Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement,</i>
TR	Tempo de repetição
TE	Tempo ao eco
FOV	Field of view

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	23
1.1 Motivação e Justificativa	23
1.2 Objetivos e Metas do trabalho	24
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	25
2.1 Considerações iniciais.....	25
2.2 Biomateriais	25
2.3 Materiais compósitos	30
2.3.1 A fase fibra	31
2.3.2 A fase matriz	32
2.3.3 Interface.....	34
2.3.4 Degradação de materiais compósitos poliméricos	34
2.3.5 Aplicações biomédicas de compósitos poliméricos	36
2.4 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN).....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 MATERIAIS.....	40
3.1.1 - Laminados compósitos poliméricos.....	40
3.1.2 Solução simuladora do fluido corporal - SBF.....	41
3.1.3 Corpos de prova	42
3.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS.....	43
3.2.1 Danificação mecânica por ensaio de flexão em três pontos.....	43
3.2.2 Imersão em solução SBF e acompanhamento do ganho de massa dos CDP.....	44
3.2.3 Imageamento por ressonância magnética nuclear.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 Danificação mecânica por ensaio de flexão em três pontos	47
4.1.1 Epóxi reforçado com fibras de vidro.....	47

4.1.2 Epóxi reforçado com fibras de carbono.....	47
4.1.3 Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono	48
4.2 Imersão em solução SBF e acompanhamento do ganho de massa dos CDP	49
4.3 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN)	51
4.3.1 Epóxi reforçado com fibras de vidro	51
4.3.2 Epóxi reforçado com fibras de carbono.....	55
4.3.3 Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono	68
5 CONCLUSÕES	77
6 REFERÊNCIAS.....	79
ANEXO A.....	83
APÊNDICE A.....	103

1 INTRODUÇÃO

Estudos demonstram a importância da inspeção periódica *in vivo* da integridade de biomateriais compósitos poliméricos fibrosos empregados em implantes estruturais. Dependendo da funcionalidade e do meio em que opera o implante, as suas propriedades mecânicas podem ser drasticamente reduzidas com claros prejuízos ao indivíduo que dele se utiliza. Portanto, avanços nas técnicas de avaliação *in loco* destes implantes não de possibilitar a detecção e a caracterização de eventuais danos a eles causados por contato com fluidos corporais (de natureza protônica) concomitante à aplicação de esforços mecânicos típicos da movimentação esquelética. Sendo assim, o Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN) pode ser uma excelente opção para a obtenção de diagnósticos rápidos, indolores e confiáveis quanto à integridade estrutural de implantes confeccionados com biomateriais compósitos poliméricos fibrosos não-magnéticos.

Neste trabalho, três tipos distintos de laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono e fibra de vidro, dois de matriz termorrígida e outro de matriz termoplástica, foram submetidos à inspeção por IRMN após danificação mecânica e exposição de solução simuladora de fluidos corporais.

Desta forma, pode-se vislumbrar a possibilidade da estimativa da vida residual do implante pela análise e interpretação do correspondente imageamento RMN, ou mesmo a extensão da vida-útil do mesmo.

1.1 Motivação e Justificativa

A utilização de materiais compósitos para aplicações biomédicas vem crescendo a cada ano, por oferecem muitas novas opções e possibilidades para conceber implantes com vasta gama de propriedades mecânicas e biológicas, porém a exposição às condições severas do corpo humano pode gerar sérios danos aos biomateriais compósitos levando a perda das propriedades mecânicas. Contudo, ainda não se estabeleceram métodos de acompanhamento de possíveis danos, destes materiais, após a implantação.

Em virtude desta demanda na utilização dos materiais compósitos e da ausência de inspeção periódica *in vivo* da integridade de biomateriais, detectou-se a necessidade de se analisar a aplicabilidade da técnica de IRMN a biomateriais compósitos.

1.2 Objetivos e Metas do trabalho

Este projeto de pesquisa teve como objetivo avaliar a aplicabilidade, *in vitro*, da técnica de IRMN na inspeção do grau de integridade estrutural de laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de carbono e vidro. E como meta, futuramente, avaliar a aplicabilidade *in vivo*.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações iniciais

O aumento da longevidade da população, o crescimento da violência no trânsito, acidentes de trabalho e outros fatores causam o envelhecimento e danos estruturais e funcionais a tecidos e órgãos vitais do corpo humano, gerando transtornos sociais e psicológicos (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

As deteriorações do corpo humano e os avanços científicos estimularam a pesquisa e o desenvolvimento de materiais e técnicas capazes de restabelecer as funções totais ou parciais de tecidos e órgãos danificados. Em consequência nos Estados Unidos cerca de dois milhões a três milhões de partes artificiais ou protéticas são implantadas por ano (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

2.2 Biomateriais

Os biomateriais são materiais de origem natural ou sintética usados na forma de implantes com o objetivo de direcionar, complementar ou substituir as funções dos tecidos vivos ou órgãos do corpo danificados (RAMAKRISHNA et al., 2001).

Biomateriais ainda são definidos como toda substância (com exceção de drogas ou fármacos) ou combinação de substâncias que durante um período de tempo indeterminado possam ser usadas como um todo, ou parte integrante de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (GOMES, 2010; NAVARRO, 2008; OLIVEIRA, 2010; RODRIGUES, 2013). Esses materiais diferenciam-se de outros por conterem uma combinação de propriedades mecânicas, químicas, físicas e biológicas que torna viável sua utilização no corpo humano (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Biomateriais são utilizados em medicina, cirurgia, odontologia e medicina veterinária. Constituem partes de implantes médicos, dispositivos extracorpóreos e descartáveis, tudo aquilo que de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos corpóreos, mesmo que esteja localizado fora do organismo.

Outro termo importante a ser definido é a biocompatibilidade, que indica a capacidade de um material para apresentar uma resposta adequada em uma aplicação específica (RAMAKRISHNA et al., 2001; RATNER et al., 2013). Ou seja, ambos, material implantado e tecido hospedeiro devem ter uma relação harmônica de compatibilidade.

Os biomateriais podem ser divididos quanto a sua origem (naturais ou sintéticos), ou ainda, quanto a sua composição química (metálicos, poliméricos, cerâmicos e compósitos).

Dependendo da funcionalidade em que opera o biomaterial, ele pode ser exposto a um ambiente muito agressivo. Por exemplo, o pH dos fluidos corporais em vários tecidos varia de um a nove. Durante atividades diárias, os ossos são submetidos a uma tensão de aproximadamente quatro Mpa e a carga média sobre uma articulação de quadril é três vezes o peso corporal (3000 N) (RAMAKRISHNA et al., 2001). Isso demonstra que a escolha de um material, para ser usado como biomaterial, deve considerar várias propriedades coerentes com a função específica do implante (por exemplo: mecânica, no caso de sistema ósseo, e óptica, no caso de lentes intraoculares). Além disso, o efeito do ambiente orgânico no material (corrosão, degradação) e o efeito do material no organismo (efeitos deletérios nos tecidos humanos), entre outros, que são apresentados na Tabela 1, são fenômenos que devem ser analisados (RODRIGUES, 2013).

Tabela 1 - Fatores de importância na seleção de material para aplicação biomédica

FATORES	DESCRIÇÃO		
	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS/BIOLÓGICAS	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS/ESTRUTURAIS
1º nível das propriedades dos materiais	Composição química (massa e superfície)	Densidade	Módulo elástico Módulo de cisalhamento Coeficiente de Poisson Resistência ao escoamento Resistência à tração Resistência à compressão
2º nível das propriedades dos materiais	Aderência	Topologia da superfície Textura Rugosidade	Dureza Módulo de flexão Resistência a flexão
Requisitos funcionais específicos (baseados na aplicação)	Biofuncionalidade Bioinerticidade Bioatividade Bioestabilidade Biodegradabilidade	Forma e geometria Coef. de expansão térmica Condutividade elétrica Cor, estética Índice de refração Opacidade ou translucidez	Dureza ou rigidez Tenacidade à fratura Resistência à fadiga Resistência à fluência Resistência ao atrito e desgaste Resistência de adesão Resistência ao impacto Resistência à abrasão
Processamento e fabricação	Reprodutibilidade, qualidade, esterilizável, acondicionamento, processabilidade secundária.		
	Características de acolhimento: tecido, órgão, espécie, idade, sexo, raça, condições de saúde, atividade, resposta sistêmica.		
	Procedimento médico/cirúrgico, período de aplicação/utilização		
	Custo		

Fonte: Adaptado de Ramakrishna et al.(2001)

Historicamente muitos materiais vêm sendo utilizados em várias aplicações biomédicas. Os metais, primeiros a serem utilizados com tal finalidade, apresentam boa resistência mecânica, conformabilidade adequada, além de alta resistência à fadiga, à tração e à fratura. As desvantagens desses materiais incluem: em atrito direto sofrem desgaste acentuado, e sua interação com o tecido adjacente ocasiona a liberação de íons metálicos por dissolução, desgaste ou corrosão que podem causar reações alérgicas dos tecidos; sua alta rigidez causa a perda de estímulo mecânico no osso, sítio de implante do material, podendo

induzir a reabsorção óssea local, que pode, ocasionar a falência e perda do implante. Além disso, muitos materiais metálicos possuem fases ferromagnéticas, produzindo interações adversas em meio a campos magnéticos, atualmente com ampla utilização em métodos diagnósticos como ressonância magnética. Os metais e suas ligas que são utilizados como biomateriais são: ouro, tântalo, aço inoxidável, CoCr, NiTi (liga de memória de forma) e ligas de Ti (OLIVEIRA, 2010; RAMAKRISHNA et al., 2001).

As cerâmicas são estruturalmente semelhantes ao composto inorgânico do osso, são biocompatíveis, osteocondutoras, não provocam rejeição pelo organismo, apresentam alta resistência à compressão e estabilidade química. Os inconvenientes das cerâmicas referem-se à sua baixa rigidez estrutural, sua natureza porosa o que aumenta o risco de fraturas. As principais cerâmicas disponíveis no mercado e utilizadas para reparação óssea são Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e o β - tricálcio Fosfato, a Alumina e a Zircônia (OLIVEIRA, 2010; RAMAKRISHNA et al., 2001).

Um grande número de polímeros são amplamente utilizados em várias aplicações biomédicas, devida à variedade de composições, propriedades e forma (sólidos, fibras, tecidos, filmes e géis). Dentre suas vantagens, destacam-se o fácil controle de síntese, origem ilimitada, não sofrem degradação mediada por células e são biodegradáveis. Sua principal desvantagem é a pouca resistência mecânica, além de sofrerem redução de tamanho ao longo do tempo, também podem sofrer perda das propriedades mecânicas durante processos de esterilização. O polietileno (PE), Poliuretano (PU), polissulfona (PS), poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) são alguns exemplos de polímeros utilizados em aplicações biomédicas (OLIVEIRA, 2010; RAMAKRISHNA et al., 2001).

Para solucionar as desvantagens dos materiais anteriormente citados (metálicos, cerâmicos e poliméricos), novos estudos têm sido realizados no intuito de desenvolver biomateriais sintéticos híbridos ou compósitos. Os compósitos são ótimos candidatos a biomateriais por apresentarem boa biocompatibilidade, resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas, especialmente, pelo fato de: alterando a fração fase reforço/matriz é possível conceber biocompósitos mecanicamente e fisicamente apropriados para diferentes tecidos. Os materiais compósitos, objeto de estudo do presente trabalho, serão detalhados mais adiante. A Tabela 2 traz um resumo das principais vantagens, desvantagens e de suas principais aplicações clínicas para cada classe de biomaterial.

Tabela 2 - Aplicações clínicas dos biomateriais

APLICAÇÕES CLÍNICAS DOS BIOMATERIAIS			
Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Metais e ligas Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto-cromo	Alta força de tensão, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios, hastes); implantes dentários.
Cerâmicas Alumina Zircônia Carbono Fosfato de cálcio Porcelana Vidros Bioativos	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão.	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traquéias artificiais.
Polímeros Poliétileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA Silicona	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento, tendão artificial, oftalmologia.
Compósitos Fibra de carbono-resina termofixa fibra de carbono-termoplástico Carbono-carbono Fosfato de cálcio-colágeno	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão.	Custo	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade).

Fonte: Adaptado de Kawashi, et al. (2000)

2.3 Materiais compósitos

Um compósito é um material multifásico, em que as fases constituintes são quimicamente diferentes e estão separadas por uma interface bem definida. (CALLISTER, 2002). Pelo menos uma destas fases apresenta característica filamentar, fibrosa ou particulada, chamada de reforço, dispersa e envolta em uma fase contínua denominada matriz (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS, 2009). O principal objetivo na manufatura de materiais compósitos é obter propriedades especiais, diferentes daquelas que cada constituinte (metálico, cerâmico ou polimérico) apresenta separadamente. Cada um, dos constituintes, mantém suas propriedades físicas e químicas, embora o material resultante dessa combinação apresente propriedades superiores às dos constituintes individuais (LEVY NETO; PARDINI, 2006; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011). A grande vantagem da utilização de compósitos está na possibilidade de se obterem propriedades finais (mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas) planejadas e projetadas para uso específico (GATTI, 2009). Isso é possível variando as quantidades relativas das fases constituintes e a geometria da fase dispersa (a forma, o tamanho, a distribuição e a orientação das partículas) (CALLISTER, 2002).

Com base no tipo, geometria, e orientação de reforço (fase dispersa) é possível classificar os materiais compósitos, conforme está representado na Figura 1 abaixo:



Figura 1- Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos

Fonte: Callister, (2002)

Como observado na Figura 1, os compósitos podem ser reforçados com partículas (grandes ou reforçado por dispersão), com fibras (contínuas ou descontínuas) e ainda podem ser estruturais (laminados ou painéis sanduíches). Neste trabalho foram estudados os compósitos estruturais laminados.

Formados por diferentes materiais, os compósitos apresentam características especiais para satisfazer as exigências das mais diversas aplicações (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS, 2009):

- Elevadas resistência e rigidez específicas (propriedade / densidade);
- Elevada resistência à fadiga mecânica;
- Flexibilidade de projeto, graças a excepcionais características de moldabilidade – inclusive sob baixa pressão.
- Elevada estabilidade dimensional.
- Resistência a ambientes quimicamente agressivos

Quanto à aplicação vão desde caixas d' água, tubos e pás eólicas, peças de barcos e ônibus e aviões até o uso com peças para implantes cirúrgicos, isso demonstra a grande versatilidade dos compósitos.

Considerando que, o foco do presente trabalho consiste em compósitos laminados, apresentaremos a seguir os principais tipos de fibra utilizada como reforço (fibras de vidro e fibras de carbono) e as matrizes do tipo poliméricas (termorrígidas e termoplásticas).

2.3.1 A fase fibra

As fibras são usadas, normalmente, como agentes sustentadores de tensões e visam conferir as elevadas propriedades mecânicas dos compósitos. São denominadas de reforço e apresentam uma elevada razão entre comprimento e as dimensões laterais, ou seja, pequeno diâmetro e grande comprimento. O fato de possuírem diâmetros tão pequenos (diâmetros entre 10 e 100 μm) torna as fibras muito mais resistentes do que o material volumétrico. À medida que se tornam mais finos, os materiais tendem a apresentar menos defeitos que possam induzir às falhas. Outra vantagem ao se utilizar fibras como agente de reforço é o alto valor na relação área superficial/volume que corresponde à área interfacial fibra/matriz responsável pela transferência de tensões (CALLISTER, 2002; LEVY NETO; PARDINI, 2006; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

As fibras, ou reforço, são responsáveis por (STRONG, 2008):

- Dar resistência, rigidez e outras propriedades mecânicas aos materiais compósitos;
- Influenciar nas propriedades, tais como o coeficiente de expansão térmica, a condutividade térmica e elétrica.

Vários tipos de fibras podem ser utilizados com reforço em compósitos dentre as quais estão as de vidro, carbono, Kevlar[®], polietileno e as fibras naturais.

Neste trabalho, abordaremos as fibras de vidro e carbono que fazem parte do objeto de estudos.

2.3.1.1 Fibras de vidro

É o tipo mais utilizado em compósitos com matriz polimérica, devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência mecânica, elevado valor de deformação na fratura, alta tenacidade, grande inércia química e a presença de grupos químicos superficiais (hidroxilas) que permite um acoplamento químico com a matriz. Além disso, procedimento de fabricação padronizado e difundido, infra-estrutura para produção já amplamente implantada (CALLISTER, 2002; LEVY NETO; PARDINI, 2006; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Como desvantagens, as fibras de vidro apresentam baixo módulo de elasticidade, elevada sensibilidade a defeitos e manuseio, maior densidade (quando comparadas com outras fibras), em ambientes aquosos podem sofrer degradação devido a lixiviação de seus componentes (cálcio, magnésio, alumínio etc.) e elevada absorção de água atribuída a hidrofiliabilidade da superfície das fibras (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

2.3.1.2 Fibras de Carbono

O carbono é o material mais usado como reforço em compósitos avançados, por ser um material fibroso de alto desempenho e que apresenta: elevado módulo de elasticidade e resistência mecânica, baixas densidades, baixos coeficientes de expansão térmica, alta condutividade elétrica e grande resistência à degradação ambiental e química (CALLISTER, 2002; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

As desvantagens são o custo de fabricação mais elevado que as fibras de vidro, propriedades anisotrópicas, pequena tenacidade à fratura e grande inerteabilidade química, que dificulta a adesão fibra/matriz, que é um dos fatores determinantes para o sucesso da aplicação desses materiais (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

2.3.2 A fase matriz

Vários materiais podem ser utilizados como matriz de um compósito, podendo ser metal, polímero ou cerâmica, a escolha depende das necessidades do projeto. Por exemplo, quanto se deseja ductilidade, em geral os metais e polímeros são mais utilizados.

De maneira geral, são funções da matriz (CALLISTER, 2002; ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011; STRONG, 2008):

- Dar forma à peça compósita;
- Unir e orientar os agentes de reforço (partículas ou fibras);
- Proteger os agentes de reforço contra danos por abrasão e atenuar os efeitos adversos das condições ambientais,
- Transferir e distribuir as tensões aplicadas externamente para o reforço;

2.3.2.1 Matrizes poliméricas

Os compósitos de matriz polimérica (PMC –Polymer-Matrix Composites) são os mais utilizados quando o desempenho mecânico específico é necessário, isso devido a facilidade de processamento, baixo custo, a baixa densidade dos polímeros (geralmente abaixo de $1,2 \text{ g/cm}^3$) e suas elevadas resistências à corrosão e à fadiga. Eles podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos (CALLISTER, 2002; FARIA, 2012).

Matrizes termorrígidas são formadas por polímeros que, uma vez moldados eles reagem quimicamente, não podendo ser reprocessados, pois uma elevação da temperatura leva à degradação do material (queima) antes que ocorra qualquer alteração mais dramática nas propriedades mecânicas. Sendo assim, tais materiais são de difícil reciclagem, infusíveis, insolúveis e estáveis com a variação de temperatura. Os principais polímeros termorrígidos utilizados são resinas fenólicas, as epóxi (que são objetos de nosso estudo) e as éster-vinílicas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS, 2009; FARIA, 2012; RODRIGUES, 2013).

- **Matrizes termoplásticas** são constituídas de polímeros que podem ser fundidos ou amolecidos, o que permite a sua deformação a partir da aplicação de temperatura e pressão. Quando resfriados, retomam a rigidez inicial. Sendo assim, são polímeros fusíveis, solúveis e recicláveis. O poli(cloreto de vinila), poli(estireno) e o poli(sulfeto de fenileno) são exemplos de polímeros termoplásticos sendo este último abordado no presente trabalho.

A Tabela 3 apresenta confronto das vantagens das matrizes termorrígidas e termoplásticas.

Tabela 3 - Principais vantagens das matrizes termorrígidas e termoplásticas

Termorrígida	Termoplástica
Baixa tenacidade à fratura	Alta tenacidade à fratura
Não reciclável	Reciclável
Curto tempo de armazenamento	Tempo ilimitado de armazenamento
Baixa viscosidade	Alta viscosidade
Altas resistência a solventes e à temperatura	Baixas resistência a solventes e à temperatura
Alta resistência à fluência	Baixa resistência à fluência
Hidrofílica	Hidrofóbica
Em média, menor custo	

Fonte: Adaptado de Gatti, (2009); ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006

2.3.3 Interface

O comportamento de um compósito é fruto das propriedades específicas de seus principais componentes, reforço e matriz, e é também influenciado pela interface entre o reforço e matriz. Sendo a interface definida como: A região bidimensional onde ocorre o contato entre os componentes dos compósitos e onde ocorre a descontinuidade de alguns parâmetros. Essa região tem gradientes nas propriedades físicas, que influenciam significativamente o desempenho do compósito final (FARIA, 2012; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Esta região é responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar falhas prematuras e absorção de umidade e/ou líquidos comprometendo a vida útil do compósito.

A umidade, reações químicas, adsorção e difusão, camada de tensão residual, morfologia da superfície e efeito da rugosidade são alguns fatores que influenciam a interação interfacial e conseqüentemente levam a degradação dos materiais compósitos poliméricos (FARIA, 2012).

2.3.4 Degradação de materiais compósitos poliméricos

Compósitos estruturais frequentemente são submetidos a situações adversas em relação a fatores como intempéries ou ambientes agressivos e diversos tipos de carregamento mecânicos, que isoladamente ou simultaneamente podem causar decréscimo das propriedades mecânicas destes materiais.

Os principais tipos de danos que podem ocorrer em compósitos são trincas, delaminações, quebra de fibras e falha na interface fibra/matriz. Todos esses danos surgem como resultado de defeitos de fabricação preexistentes, eventos que ocorrem durante o uso e envelhecimento ambiental, levando a progressiva degradação das propriedades do material (SALA, 2000).

Em particular, para os compósitos poliméricos utilizados como implantes, a principal preocupação é a exposição destes materiais a líquidos corpóreos, que uma vez absorvidos pelo implante podem levá-lo a falha causando sérios danos ao paciente.

Líquidos e/ou umidade penetram na matriz polimérica pelo processo de difusão, até que o equilíbrio da concentração seja atingido. Esse mecanismo é acentuado pelo aumento da temperatura, pois a movimentação das moléculas de água é o fator responsável pelo mecanismo de difusão de líquidos/umidade de uma região e alta concentração para outra de baixa concentração. Com a elevação da temperatura essa transferência de moléculas aumenta e a taxa de difusão de líquidos/umidade também. A umidade pode causar o inchamento da matriz polimérica e gerar pequenas variações dimensionais e tensões internas. Outra forma de absorção de líquidos/umidade para compósitos é pela interface fibra/matriz (CÂNDIDO, 2001; CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

A polaridade da matriz tem grande influência na absorção de água pelo compósito. Quanto maior for a polaridade da matriz maior será a sua capacidade de absorção de água. Porém, outros fatores como: tipo e orientação das fibras, sequência de empilhamento das camadas e o acabamento da borda livre do laminado, podem influenciar no processo de difusão de líquidos/umidade nos compósitos (CÂNDIDO, 2001; COSTA; BOTELHO; PARDINI, 2011; CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Outro modelo de mecanismo de difusão estabelece que, o polímero tem duas regiões definidas por um volume crítico v_0 dos poros, nas quais as moléculas possuem diferentes mobilidades. A difusão nas regiões menos densas (poros maiores) é ativada pelo processo térmico. Na região mais densa (poros menores) a difusão é mais difícil por envolver movimentos dos segmentos de cadeia e o impedimento estérico das mesmas (CÂNDIDO, 2001; REZENDE; COSTA; BOTELHO, 2011).

Os efeitos ambientais causados pela temperatura e umidade podem ser reversíveis, quando o período de exposição é de curta duração ou irreversíveis, quando o tempo de exposição é prolongado. Um tempo maior de exposição favorece a interação da água com grupos funcionais específicos de matrizes poliméricas de natureza polar. Nesse caso, geralmente ocorrem alterações destrutivas na interface reforço/matriz polimérica, devido à degradação das prováveis interações físico-químicas entre a resina e a fibra. Em consequência, ocorre deslocamento da fibra, provocando a delaminação do compósito com a consequente redução das propriedades mecânicas e termofísicas do materiais compósitos (COSTA; BOTELHO; PARDINI, 2011; CUNHA; COSTA; REZENDE, 2006; KOTSIKOS; GIBSON; MAWELLA, 2007;SALA, 2000).

Segundo Sala (2000) a absorção de água sempre induz a plastificação da resina e consequentemente reduz o desempenho do laminado

Mesmo estando sujeitos a problemas com degradação ambiental os materiais compósitos são uma ótima alternativa para diversas aplicações biomédicas. A seguir serão apresentados alguns exemplos dessas aplicações com enfoque em materiais compósitos poliméricos.

2.3.5 Aplicações biomédicas de compósitos poliméricos

Os materiais compósitos poliméricos já estão sendo amplamente utilizados para várias aplicações biomédicas, desde em odontologia (implantes dentários, arcos de arame e suportes, pontes dentárias e materiais de restauração odontológica) enxertos vasculares, cimentos ósseos a aplicações em ortopedia como em reparo/substituição de tecidos duros (gaiolas cervicais, placas, hastes, parafusos e discos), artroplastia total de quadril, hastes intramedulares e como fixação externa de fraturas, conforme é apresentando na Figura 2, com destaque para o CF/EPOXY, material de estudo do presente trabalho, e do CF/PEEK que conforme enfatizado por Thompson (2010) (http://www.prism.gatech.edu/~wthompson9/files/pps_prosthesis.pdf - 2010) pode ser substituído pelo CF/PPS, que também é material de estudo deste trabalho.

Uma das principais vantagens em se utilizar materiais compósitos poliméricos em ortopedia é a possibilidade de se combinar as suas propriedades elásticas com as do tecido hospedeiro. Isso é possível através da alteração de parâmetros de composição e sentido de

seus componentes. No caso de artroplastia de quadril, os materiais compósitos poliméricos podem solucionar o problema da perda de densidade óssea, resultado de um fenômeno denominado *stress shielding* (do inglês blindagem de tensões, em tradução livre) que é decorrente da grande diferença entre o módulo de elasticidade dos materiais e o módulo de elasticidade do fêmur (ANTONIALI, 2013; PUROHIT et al.,2012).

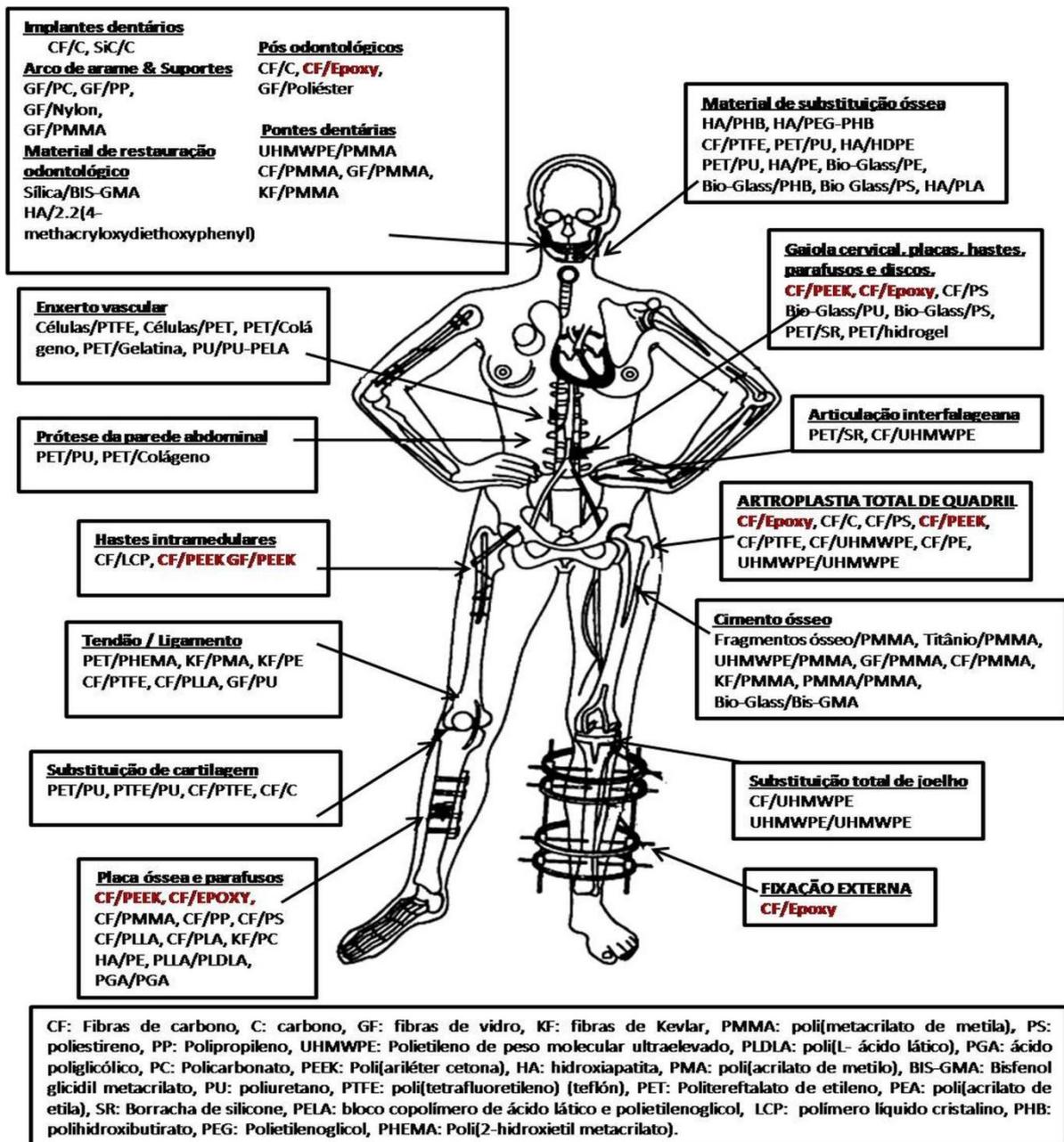


Figura 2 - Esquema mostrando a grande variedade de compósitos poliméricos utilizados em aplicações biomédicas com destaque (em vermelho) para o CF/EPOXY e CF/PEEK

Fonte: Adaptado de RAMAKRISHNA et al. (2001)

Além das vantagens quanto às propriedades mecânicas os materiais compósitos poliméricos ainda demonstram elevado grau de compatibilidade com muitos novos métodos de diagnóstico. Metais e cerâmicas pode mostrar algumas falhas na radiografia de raios-X e não são totalmente rádio transparente (KAWASHI et al., 2000; PRAVEEN KUMAR, A.; JACKSON IRUDHAYAM, S. NAVIIN, D.A; 2012).

2.4 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN)

A ressonância magnética é a propriedade física exibida por núcleos de determinados elementos que, quando submetidos a um campo magnético forte e excitados por ondas de rádio em determinada frequência (frequência de Larmor), emitem rádio sinal, que pode ser captado por um transdutor e transformado em imagem. O imageamento por ressonância magnética nuclear (IRMN) é hoje um método de diagnóstico por imagem estabelecido e em crescente desenvolvimento, não só na área médica, como também em estudos em física, química, medicina, biologia e agricultura.

O imageamento por ressonância magnética é um método de diagnóstico por imagem não invasivo e não destrutivo com grande potencial diagnóstico. Além da medicina o IRMN também é considerado uma importante ferramenta no campo de pesquisa de materiais, devido a sua sensibilidade a movimentos moleculares e de composição química o IRMN é bem adequado para a caracterização de materiais compósitos, que podem ser mapeados espacialmente de uma forma não destrutiva e não-invasiva (GUSSONI et al., 2002).

Os métodos de inspeção não destrutivos convencionais, tais como, ultrason e radiografia por raios-X, não são sensíveis o suficiente para inspecionar adequadamente as características de interesse de um componente compósito, especialmente quando o componente é grosso e apresenta geometria complexa. Em alguns casos, os materiais constituintes de um compósito podem ser idênticos (por exemplo, um compósito de fibras de alumina reforçado com matriz de alumina) o que inviabiliza sua inspeção por métodos de inspeção não-destrutivos convencionais (SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION, 2006).

A inspeção via IRMN apresenta-se como uma alternativa para superar as restrições de espessura e forma, uma vez que, a imagem obtida é independente da espessura e da forma do objeto. É possível a detecção de defeitos, tais como espaços vazios, delaminações e fissuras/trincas interlaminares (CLAYDEN, 1994).

É possível a inspeção de materiais compósitos usando IRMN parcialmente poroso, e de preferência, que tenham sido submetidos à absorção de um líquido e/ou gás, que funcionam como meio de contraste, como por exemplo: água, hidrocarboneto de baixa viscosidade, hélio e hidrogênio. O uso do IRMN não se limita aos compósitos não magnéticos e não condutores, podendo ser usado, caso do presente trabalho, em compósitos com fibras de carbono, por exemplo, que são condutoras (SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION, 2006).

Uma imagem de RMN pode ser considerada como uma representação tridimensional da densidade de núcleos ao longo do objeto. O desenvolvimento de equipamentos com resolução suficiente possibilitou a obtenção de imagens de moléculas de água em materiais compósitos poliméricos. Como os átomos de hidrogênio da matriz polimérica possuem tempos de relaxação transversal extremamente curto, quando comparados aos da água, eles podem ser removidos das imagens de RMN exibindo apenas o sinal da água difundida no compósito. Determinando, assim, a posição e o perfil de concentração da água (KOTSIKOS; GIBSON; MAWELLA, 2007).

Na inspeção de materiais compósitos poliméricos via IRMN são possíveis duas abordagens: A primeira, a matriz polimérica pode ser diretamente visualizada, porém com pouca resolução devido às propriedades intrínsecas do material. Já a segunda abordagem, visualização de fluido acumulado dentro do defeito, pode trazer melhores resultados de resolução e contraste (CLAYDEN, 1994). Neste trabalho, optou-se pela visualização da solução SBF acumulada dentro dos defeitos.

O anexo A apresenta informações e definições adicionais sobre IRMN.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 - Laminados compósitos poliméricos

Foram utilizados laminados estruturais de matriz termorrígida epóxi reforçado com fibras de vidro (EPX-V), epóxi reforçada com fibras de carbono de alta resistência mecânica (EPX-C), e de matriz termoplástica de poli sulfeto de fenileno, também reforçada com fibras contínuas de carbono (PPS-C). Sendo que, os laminados EPX-C e PPS-C foram fornecidos pela Embraer SA.

3.1.1.1 – Epóxi reforçado com fibras de vidro

O laminado Epóxi/Fibra de Vidro (EPX-V) 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). O laminado termorrígido EPX-V foi manufaturado com cerca de 25 lâminas individuais de tecido bidirecional de fibras de 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 1atm, perfazendo ao final do processo de cura, realizada por 24 h a temperatura ambiente, um laminado com 5 mm de espessura e com fração volumétrica de fibras da ordem de 55%.

3.1.1.2 – Epóxi reforçado com fibras de carbono

O laminado Epóxi/Fibra de carbono (EPX-C) é constituído por resina termorrígida Epóxi, tenacificada com partículas de elastômero termoplástico e fortalecida com fibras contínuas de carbono 193 AGP, gramatura 193 g/m², 11,5 feixes/polegada x 11,5 feixes/polegada, com 3000 filamentos por feixe, fornecido pela Hexcel® (<http://www.hexcel.com/>). A fração volumétrica média das fibras de carbono no compósito é de 60%. O laminado termorrígido é fabricado por empilhamento de 24 camadas de tecido bidirecional 0/90° com trançamento ondulado simples (*plainwave*) pré-impregnado com resina pré-polimerizada, seguindo a sequência [(0/90), (45 / -45) 2, (0 / 90)] 6 gerando uma espessura total do laminado de 5mm. Os laminados foram consolidados em autoclave, por intermédio de bolsa de vácuo, em temperatura próxima dos 180°C (HEXCEL, 2015).

3.1.1.3 – Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono

O laminado Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono (PPS-C) é formado por resina termoplástica Poli sulfeto de fenileno também reforçada com fibras contínuas de carbono T300JB, gramatura 280 g/m², 17,8 feixes/polegada x 17,8 feixes/polegada, 3000 filamentos por feixe fornecido pela Tencate® (<http://www.tencate.com/>). A fração volumétrica média de fibras de carbono no compósito é de 50%. Ele é confeccionado por empilhamento de 16 lâminas de tecido bidirecional 0/90° com trama 5HS (*harnesssatin*) semi-impregnado com polímero PPS, seguindo a sequência [(0/90), (45 / -45) 2, (0/90)] 4, totalizando, também, uma espessura de 5mm. Os laminados foram consolidados por compressão a quente, a partir de temperaturas próximas de 300°C (TENCATE, 2015).

3.1.2 Solução simuladora do fluido corporal - SBF

A solução simuladora de fluidos corporais, SBF (*Simulated Body Fluid*), é utilizada para testar, *in vitro*, a bioatividade dos biomateriais. Foi desenvolvida em 1991 por KOKUBO e reproduz a concentração iônica do plasma sanguíneo humano (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Tabela 4 - Concentração iônica do plasma sanguíneo humano e da solução simuladora do fluido corporal - SBF

Concentração (10³ mol/L)		
Íon	SBF	Plasma sanguíneo
Na ⁺	142	142
K ⁺	5	5
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻¹	148,8	103
HCO ³⁻	4,2	27
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH-final	7,4	7,20-7,40

Fonte: Adaptado de Kokubo e Takama (2006)

3.1.3 Corpos de prova

Foram empregados neste estudo laminados compósitos poliméricos usinados em serra diamantada circular.

Os corpos de prova (CDP) foram agrupados em 4 grupos considerando as diferenças e semelhanças quanto ao: tipo de laminado, posição do CDP durante danificação mecânica e temperatura de imersão em solução SBF. Conforme Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Identificação dos CDP por grupos

Identificação dos corpos de prova por grupos.				
GRUPOS	A	B	C	D
TIPO DE LAMINADO	EPX-C PPS-C	EPX-C PPS-C	EPX-C PPS-C	EPX-V
POSICÃO DO CDP DURANTE DANIFICAÇÃO MECÂNICA	FLEXÃO NA ESPESSURA	FLEXÃO NA ESPESSURA	FLEXÃO NA LARGURA*	FLEXÃO NA ESPESSURA
TEMPERATURA DE IMERSÃO EM SBF	25°C	80°C**	80°C**	80°C**
NÚMERO DE CDP	4	7	4	4

* Nos CDP do grupo B foi usinado um entalhe a fim de direcionar e concentrar as trincas.

**Os CDP foram mantidos em temperatura de 80°C até o ponto de saturação.

3.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

O presente trabalho foi realizado seguindo as seguintes etapas:

- ✓ Danificação mecânica por ensaio de flexão em três pontos;
- ✓ Imersão em solução SBF e acompanhamento do ganho de massa dos CDP;
- ✓ Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN).

Cada uma destas etapas será detalhada adiante.

3.2.1 Danificação mecânica por ensaio de flexão em três pontos.

Após a usinagem, os CDP foram submetidos a ensaio de flexão em três pontos (F3P) para danificação controlada, facilitando assim a absorção da solução SBF.

O ensaio foi conduzido utilizando duas posições distintas dos CDP. Na primeira, os espécimes foram fletidos no sentido da espessura, conforme o esquema da Figura a. No segundo, a flexão foi no sentido da largura com mostrado da Figura b.

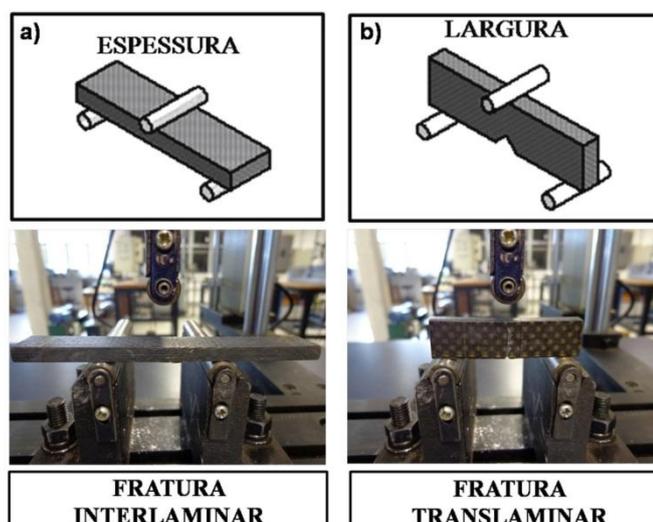


Figura 3 - Imagens da condução da danificação mecânica por ensaio F3P de dois CDP de EPX-C fletidos lentamente até a carga de máxima resistência mecânica. Sendo que, em (a) a carga foi aplicada no sentido da espessura (5mm), em (b) no sentido da largura (13mm).

Utilizou-se o procedimento A (ensaio de flexão em três pontos), máquina de ensaio universal, marca EMIC, modelo DL 10.000, com velocidade de ensaio de 1 mm/mim, distância do vão entre os apoios (L) 65 mm para os CDP dos grupos A e B e 40 mm para os espécimes dos grupos C e D e diâmetro dos apoios 6,9 mm para todos os CDP. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM 7264/D (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2007).

3.2.2 Imersão em solução SBF e acompanhamento do ganho de massa dos CDP.

Os CDP foram mantidos por uma hora em estufa, à temperatura de 100°C, a fim de eliminar possível umidade das amostras. Em seguida, foram pesados em balança de precisão para obtenção da massa seca.

A imersão em solução SBF teve por objetivo simular a condição dos implantes *in vivo* e possibilitar a infiltração da solução nos poros e trincas dos CDP.

A absorção da solução SBF pelos CDP foi acompanhada por pesagens periódicas em balança da marca Shimadzu, modelo AUW220D, com precisão de 0,01 mg.

Os CDP eram retirados da solução, envoltos em papel toalha, rapidamente, para retirada da solução da superfície. Em seguida, colocados na balança e registrado o primeiro valor apresentado. Devolvidos à imersão logo em seguida. Este procedimento foi cuidadosamente repetido em todas as pesagens para que não houvesse interferências nos resultados colhidos.

Para obtenção da curva de absorção da SBF foi feita a pesagem dos CDP antes da imersão na solução (0 dias) e periodicamente. Sabendo-se o peso inicial de cada amostra e através da equação abaixo foi determinado o percentual em peso (%M) de solução absorvida pelos CDP (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010).

$$\%M = \text{Mudança de massa em \%} = \left| \frac{W_i - W_b}{W_b} \right| \times 100$$

Equação 1 - Percentual de massa absorvida

Onde,

M = percentual de massa absorvida;

W_i = massa da amostra em um dado tempo;

W_b = massa da amostra seca (pesagem inicial);

3.2.3 Imageamento por ressonância magnética nuclear.

Foi empregado neste estudo o equipamento do CIERMag - Centro de Imagens e Espectroscopia in vivo por Ressonância Magnética, liderado pelo Prof. Alberto Tannús, do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo (IFSC-USP).

O sistema é baseado em um magneto supercondutor horizontal de 2.0 Tesla da Oxford Instruments®, modelo 85310HR, com 31 cm de diâmetro interno, provido de um conjunto de bobinas de gradiente de alta velocidade, com eficiência de 0.16 Gauss/(cm.Ampere), é capaz de produzir gradientes de campo magnético de aproximadamente 30 Gauss/cm com tempo de estabelecimento de 160 microssegundos. Opera com uma eletrônica Bruker Biospin®, console Paravision® 5.1 e bobinas RF para aplicações em experimentos com pequenos primatas.

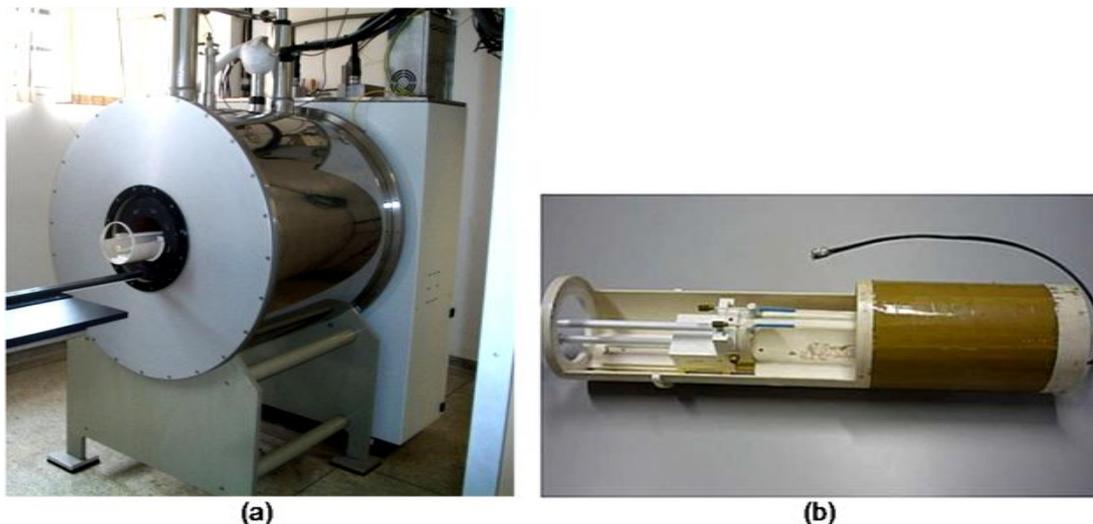


Figura 4 - (a) Magneto supercondutor horizontal com campo 2T da Oxford Instruments® utilizado para o imageamento por RMN no IFSC-USP; (b) Bobina de radiofrequência

Procurou-se selecionar, entre os vários protocolos disponíveis, um que melhor permitisse a detecção e ou visualização da solução SBF no interior dos CDP de laminado compósito.

Adotou-se, portanto, a sequência denominada *RARE – Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement*, conhecida também por sequência Turbo Spin Eco (TSE), ponderada em T_2 , é uma sequência que utiliza múltiplos pulsos de radiofrequência de 180° , combinando múltiplas codificações de fase dentro de um mesmo tempo de repetição.

Inicialmente o espécime foi fixado dentro de um tubo tipo *Falcon*, utilizou-se para isso uma vareta de PVC que foi enrolada no CDP, em seguida preenchido com água destilada e fechado com todo o cuidado para que bolhas de ar não ficassem aprisionadas, interferindo nas imagens. Em seguida, o tubo foi posicionado em uma bobina e todo esse conjunto inserido no magneto, conectando-se o transdutor ao sistema que realizou a aquisição e o processamento de todos os sinais.



Figura 5 - Imagem da montagem para realização do IRMN: (a) CDP fixado em tubo tipo *Falcon* utilizando uma vareta de PVC e preenchido com água destilada e (b) CDP posicionado dentro da bobina.

A fase subsequente foi o ajuste da frequência de operação do equipamento; após este ajuste, executou-se primeiramente uma série denominada *TRIPILLOT*, cuja imagem resultante serve como parâmetro de posicionamento da amostra para, posteriormente, rodar-se o protocolo denominado *RARE*. Todas estas séries já estavam predefinidas no programa Para Vision version 5.1 pertencente ao Laboratório de imagem do CIERMag do IFSC-USP de São Carlos.

Para cada material, foram necessários ajustes distintos nos parâmetros da sequência *RARE*, a fim de se obter a melhor resolução sem comprometer a intensidade do sinal.

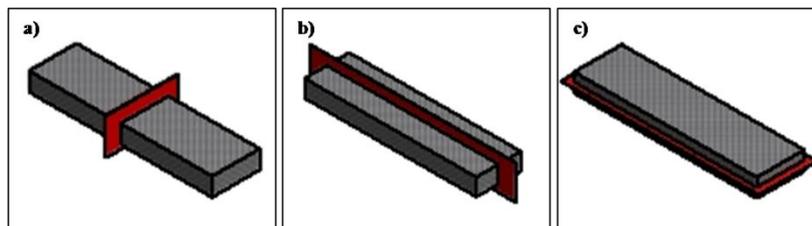


Figura 6 – Esquema dos três cortes: Em (a) apresenta a representação esquemática do corte axial (região vermelha), em (b) o corte sagital e em (c) o corte coronal

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Danificação mecânica por ensaio de flexão em três pontos

4.1.1 Epóxi reforçado com fibras de vidro

A Figura 7 mostra os quatro CDP do grupo D (EPX-V nos quais o ensaio F3P foi conduzido com a carga sendo aplicada no sentido da espessura), os CDP D1, D2 e D3 apresentam danos superficiais visíveis. Já no CDP D4, que não foi submetido ao ensaio F3P não apresenta danos aparentes.

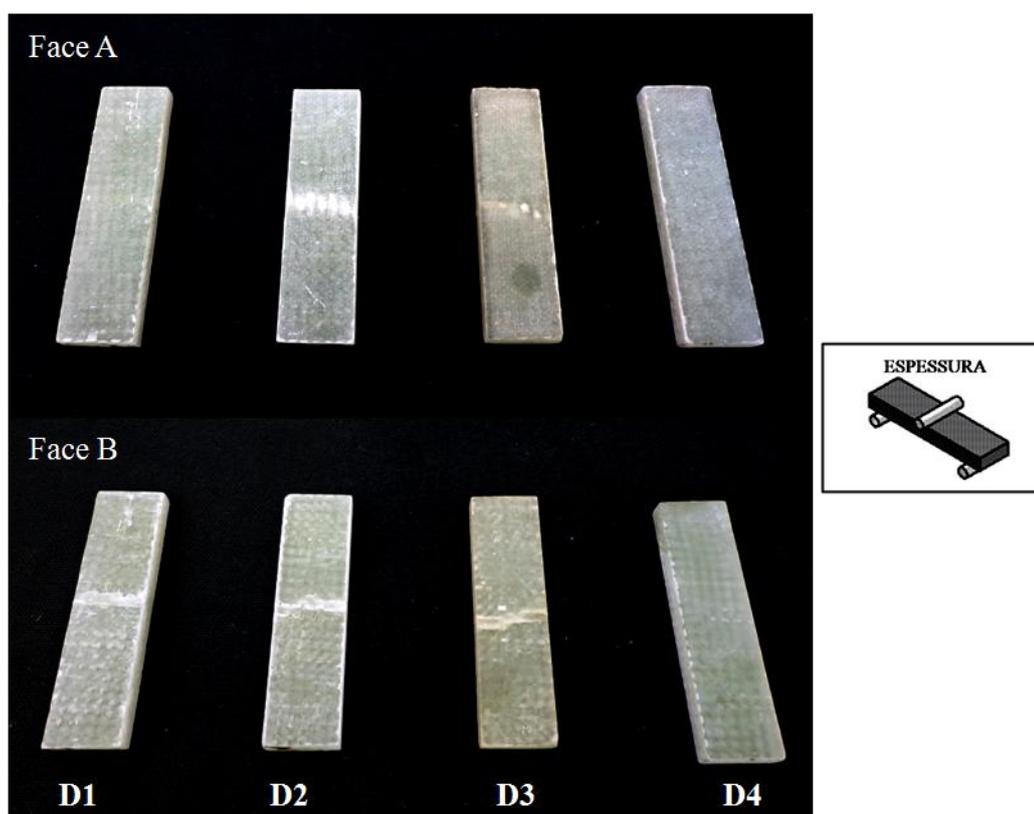


Figura 7 - Fotografias dos CDP do grupo D mostrando os danos, em ambas as faces causados pela danificação mecânica via ensaio F3P (D1, D2, e D3) e o CDP D4 sem fratura.

4.1.2 Epóxi reforçado com fibras de carbono

Na Figura 8, observa-se as fraturas de 2 CDP de EPX-C. Em (a) fotografia do CDP B5 (pertencente ao grupo B de EPX-C no qual a aplicação da carga durante ensaio F3P foi no sentido da espessura) é possível visualizar em uma de suas faces os danos causados pela danificação mecânica.

Ainda na Figura 8, em (b) no CDP C1 (que pertence ao grupo C de EPX-C danificados por ensaio de F3P conduzido com a carga sendo aplicada no sentido da largura) observa-se em umas das laterais o entalhe usinado, a partir do qual, visualiza-se uma pequena trinca propagando-se pela face em direção ao centro do CDP.

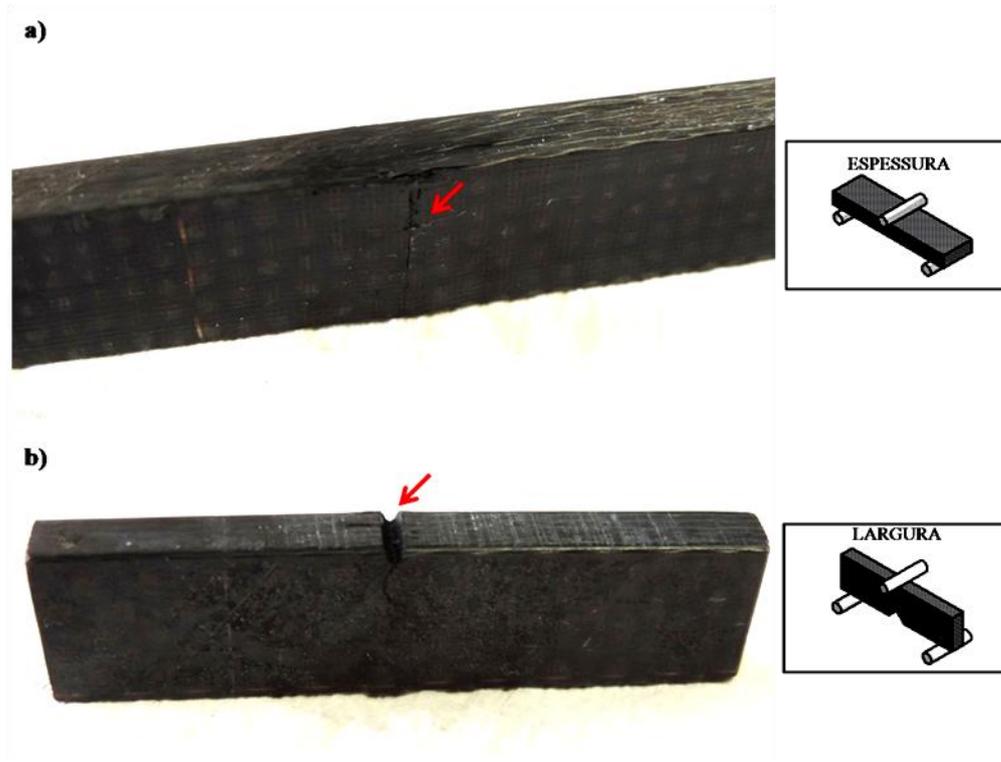


Figura 8 - Fotografias de dois CDP EPX-C danificados propositalmente por ensaio F3P. Em (a) fotografia do CDP B5 mostrando os danos na face e em (b) fotografia do CDP C1 onde é possível visualizar o entalhe e uma trinca na face.

4.1.3 Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono

A Figura 9 (a) fotografia do CDP B1 que representa os danos dos CDP do grupo B, que foram danificados com a aplicação da carga no sentido da espessura durante ensaio F3P, pode-se perceber danos na face do CDP. E em (b) apresenta fotografia do CDP C3 que representa os danos causados nos CDP do grupo C, danificados por ensaio de F3P conduzido com a carga sendo aplicada no sentido da largura. Podemos visualizar uma pequena trinca na face se propagando a partir do entalhe.

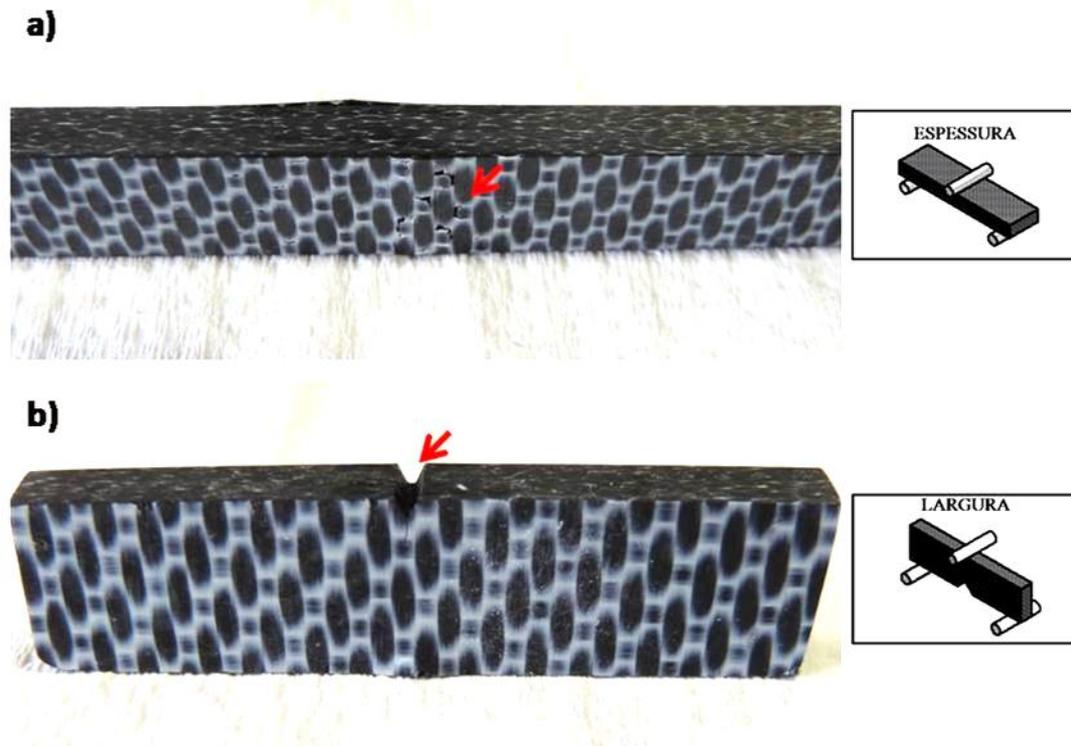


Figura 9 - Fotografias de dois CDP PPS-C danificados por ensaio F3P. Em (a) fotografia do CDP B1 mostrando danos em uma das faces e em (b) fotografia do CDP C3 onde é possível visualizar o entalhe.

Importante ressaltar que, as bordas de todos os CDP (EPX-V, EPX-C e PPS-C) não receberam nenhum tipo de tratamento, sendo consideradas bordas livres, estando assim mais suscetíveis à infiltração da solução SBF com relação às faces.

4.2 Imersão em solução SBF e acompanhamento do ganho de massa dos CDP

No gráfico da Figura 10, está representado o percentual de absorção da solução SBF para os diferentes grupos e materiais. Observa-se que o tipo de fratura provocado nos CDP (fraturados no sentido da largura ou no sentido da espessura) não influenciou significativa no percentual absorvido por cada grupo. Porém, quanto ao tipo de material (EPX, PPS, fibra de carbono e fibra de vidro) nota-se significativa variação.

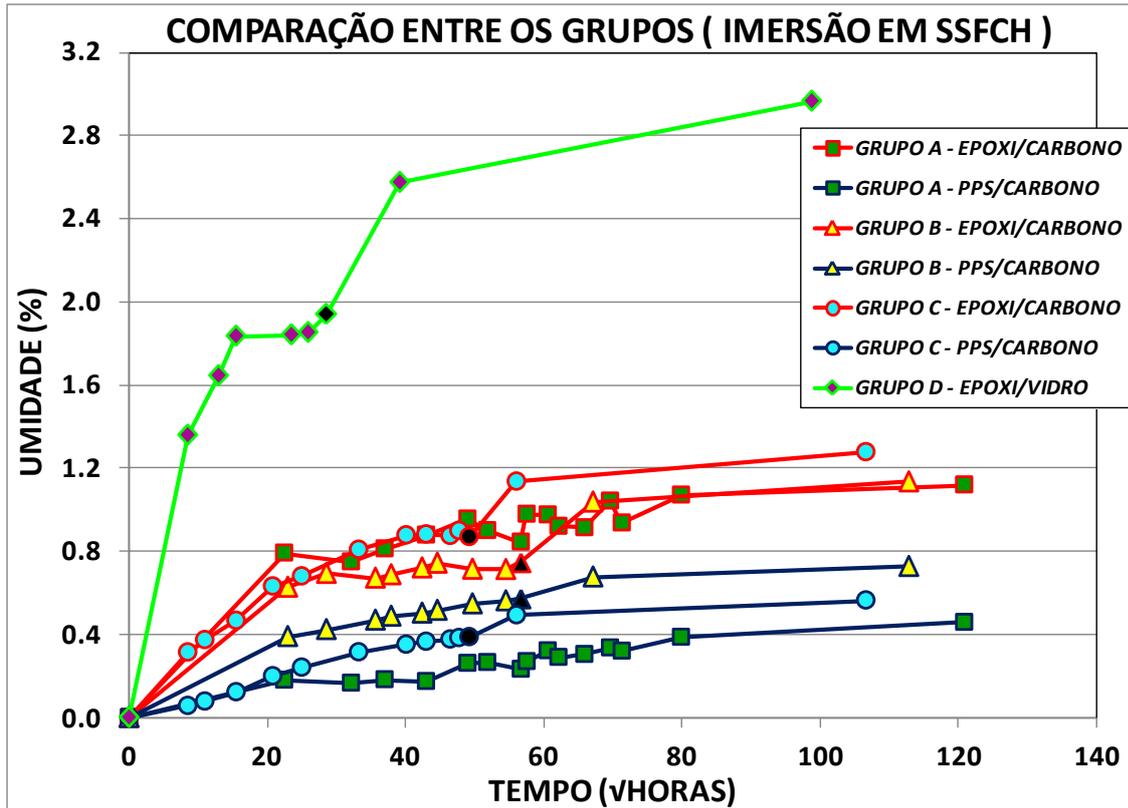


Figura 10 - Gráfico da média da absorção da solução SBF para todos os grupos

Tabela 6 - Porcentagem do ganho de massa para os três tipos de laminado.

MATERIAL	GANHO DE MASSA (%)
EPX-V	2,96
EPX-C	1,15
PPS-C	0,55

Conforme a Tabela 6 o laminado de PPS-C foi o que menos absorveu a solução, seguido pelo EPX-C, fato atribuído a resina termorrígida EPX que é mais hidrofílica quando comparada a resina termoplástica PPS.

Já o laminado de EPX-V foi o que mais absorveu a solução SBF, sendo possível citar duas justificativas para isso: A primeira está relacionada ao tipo de fibra, a fibra de vidro é mais hidrofílica quando comparada a fibra de carbono. E o segundo é quanto ao processo de

manufatura, os CDP de EPX-V foram manufaturas de maneira menos criteriosa e mais artesanal comparando-se aos outros dois, deixando mais defeitos que proporcionaram a infiltração da solução.

4.3 Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN)

Na figura 11, são apresentadas três imagens obtidas por IRMN e o esquema dos seus respectivos cortes ((a) axial, (b) sagital e (c) coronal), nas quais o tracejado em amarelo identifica a região que corresponde ao laminado compósito, as setas vermelhas apontam para uma região de cor cinza, que circunda o laminado, que se refere à água destilada dentro do tubo *Falcon* e a seta amarela indica a vareta de PVC utilizada na fixação dos CDP.

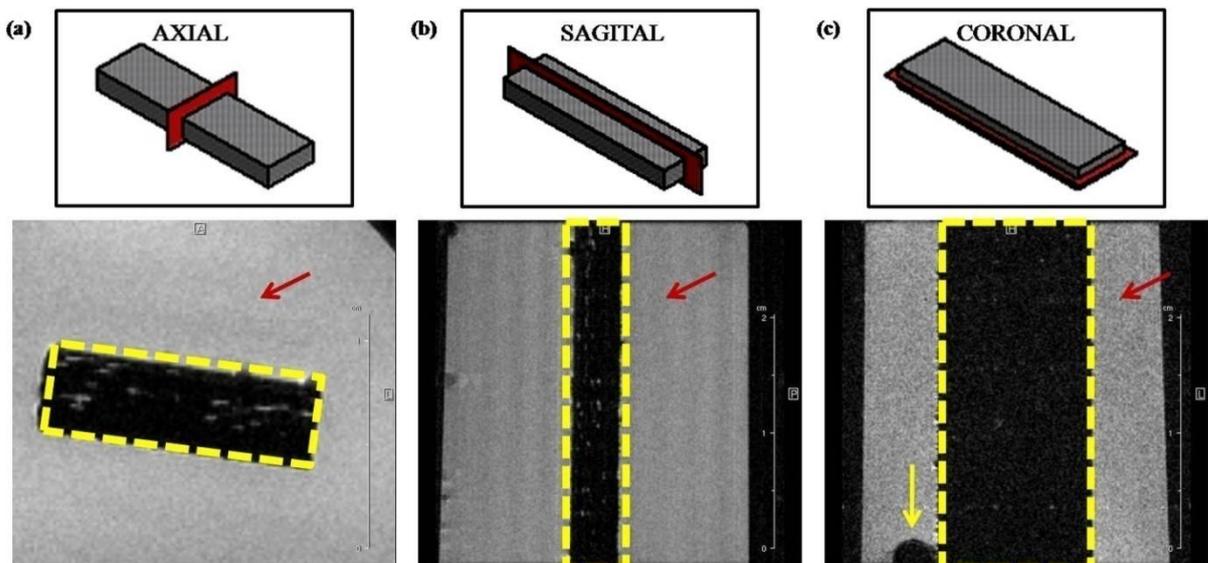


Figura 11- Esquema mostrando as principais regiões das imagens obtidas por IRMN.

4.3.1 Epóxi reforçado com fibras de vidro

Foram obtidas imagens dos quatro corpos de provas pertencentes ao grupo D, sendo que, foi possível detectar a presença de solução SBF, pontos claros das imagens, em todos os CDP, inclusive no D4 que não foi submetido ao ensaio de flexão. **Os números (na parte superior esquerda) de cada imagem referem-se ao número do slice.** Para todas as aquisições dos CDP EPX-V foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal, sagital e axial) por CDP. O FOV

(*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5mm.

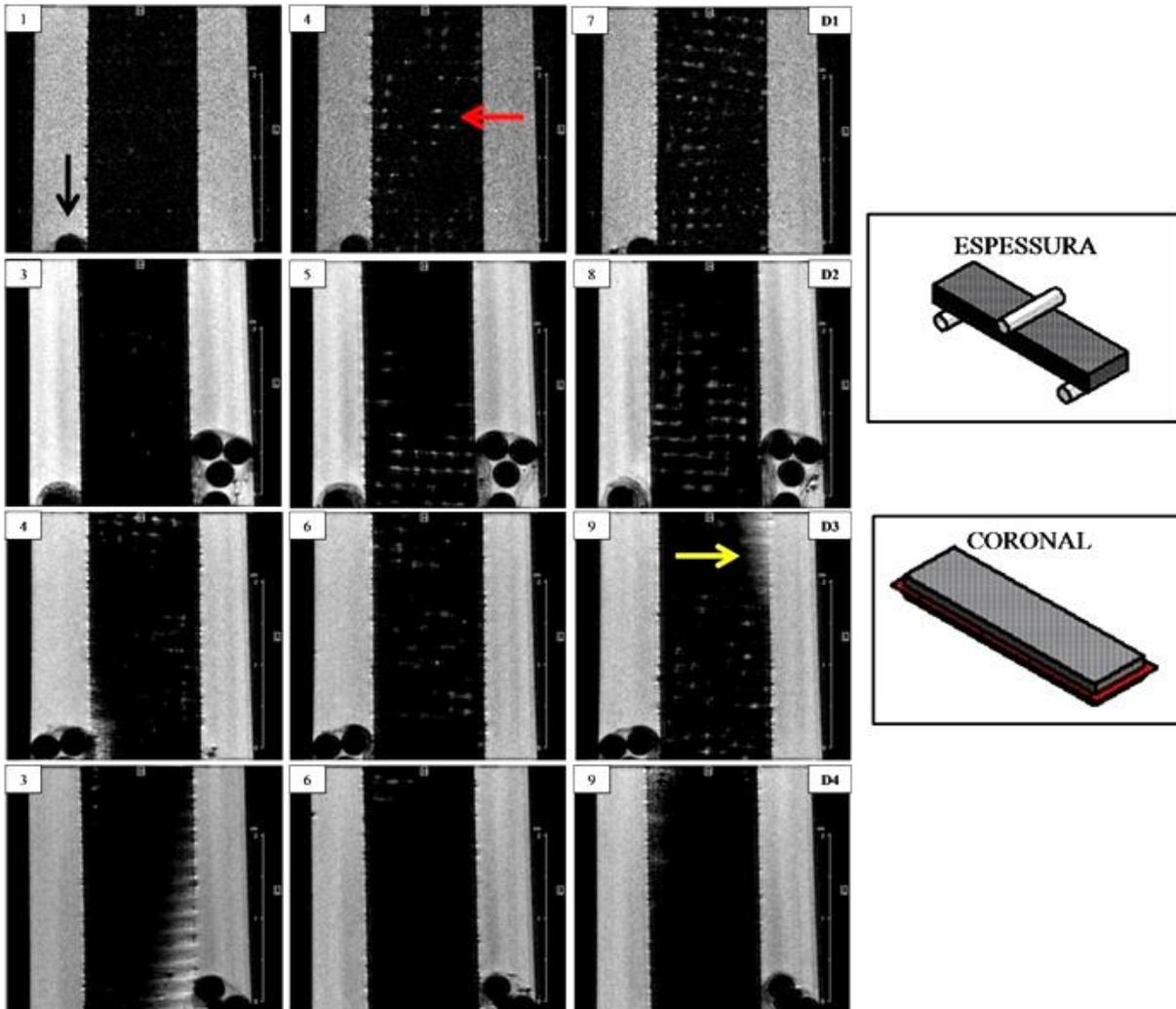


Figura 12 - Imagens dos CDP D1, D2, D3 e D4 mostrando a presença de solução SBF (seta vermelha) em todos os CDP. A seta amarela indica água do *falcon* na superfície dos CDP e a seta preta indica o suporte utilizado para fixação dos CDP.

A Figura 12 apresenta 3 *slices* de cada CDP do grupo D, foram escolhidos dois *slices*, o mais próximo possível, a cada uma das faces e um *slice* central, de modo a se obter boa representatividade de toda espessura do CDP.

Nota-se, na Figura 12, presença de pontos brilhantes (seta vermelha), indicativos da presença de solução SBF, em todos os CDP. Porém, no D4 esses pontos são em quantidade

bem menor, fato atribuído a ausência de danos e conseqüentemente menor absorção da solução SBF, uma vez que este CDP não foi submetido ao ensaio de F3P.

A distribuição dos pontos parece revelar a forma do reforço (tecido bidirecional trançado na configuração plain-weave), o que indica que a solução absorvida concentra-se nos interstícios entre o reforço e a resina.

Ainda na Figura 12, nos *slices* 4 e 9 do CDP D3 e nos *slices* 3 e 9 dos CDP D4, *slices* referentes as faces dos respectivos CDP é possível perceber áreas claras (setas amarelas) que indicam água externa ao CDP, ou seja, água do *falcon*, devido a inclinação do CDP.

A seta preta da Figura 12 indica a estrutura utilizada para a fixação dos CDP dentro do *Falcon*, ela é composta de vareta de PVC e filme plástico.

Importante observar que os *slices* dos CDP D1, D2 e D3 exibem um gradiente de concentração da solução entre as faces. Os *slices* 1, 3 e 4 respectivamente dos CDP D1, D2 e D3 apresentam menos pontos brilhantes quando comparados aos demais *slices* de seus respectivos CDP. Esse gradiente de concentração da solução SBF pode ser devido a duas causas: A primeira indica a existência de defeitos oriundos do processo de manufatura, neste caso, a infusão a vácuo. No qual, uma das faces (inferior) é proveniente do contato com vidro plano laminado, produzindo melhor acabamento e concentração maior de resina. Já a face (superior) que mantém contato com tecido separador seguido pelo tecido absorvedor apresenta acabamento mais rugoso e concentração menor de resina, uma vez que parte da resina da camada superior é absorvida pelo tecido absorvedor. Portanto mais resina e menos reforço, menos interstícios e conseqüentemente menos solução SBF absorvida por aquela face (*slices* 1, 3 e 4 respectivamente dos CDP D1, D2 e D3). E a segunda indica que a danificação mecânica causada por ensaio de F3P foi mais severa em uma das faces (provavelmente a face fletida) gerando mais danos (mais pontos brilhantes) do que na outra face.

A Figura 13 (abaixo) reforça esta constatação, da presença de um gradiente de concentração de solução/defeitos com imagens do CDP D1.

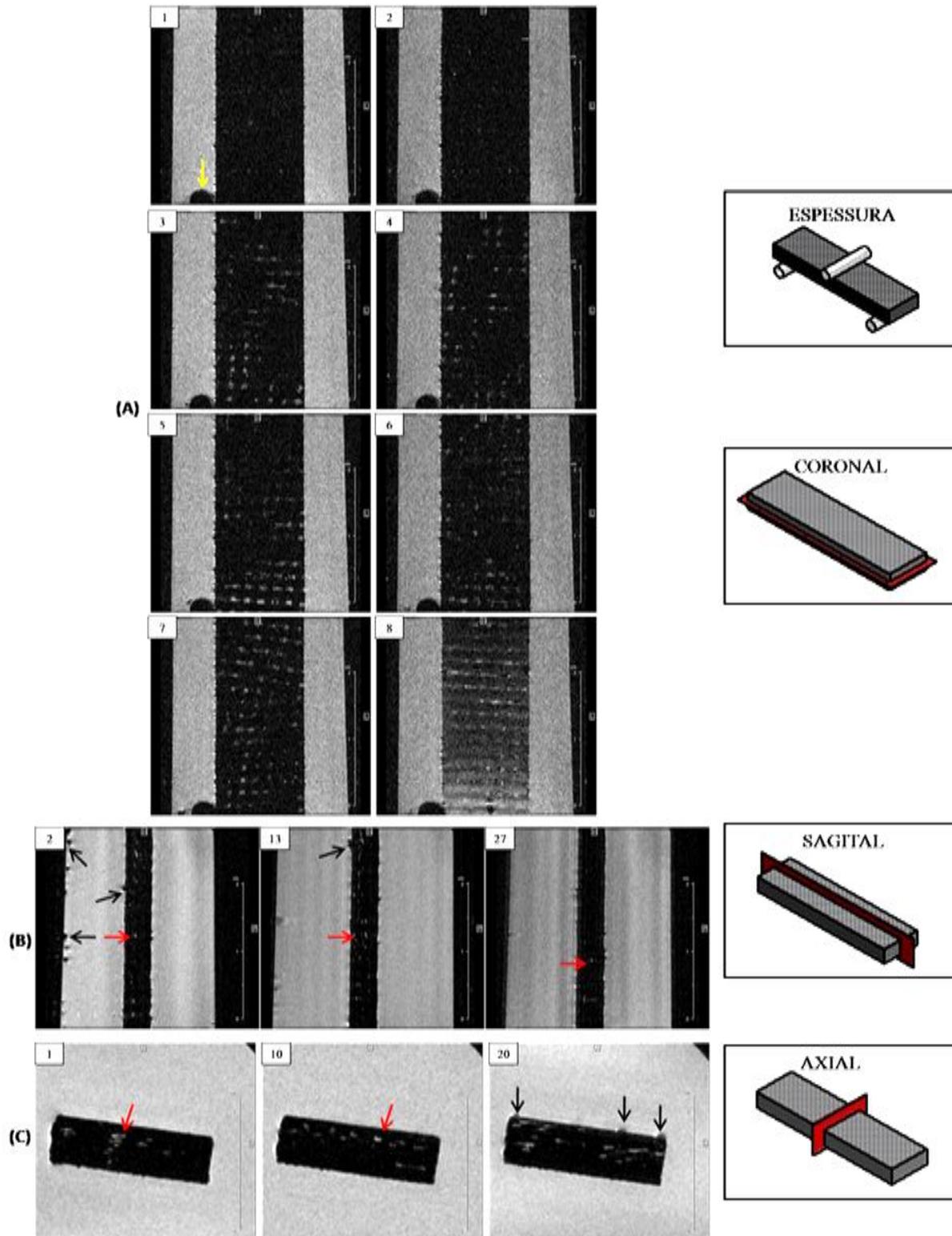


Figura 13 - Imagens dos três cortes ((A) coronal, (B) sagital e (C) axial) do CDP D1. As setas vermelhas indicam pequenos poros preenchidos com solução SBF, as setas pretas apontam para pequenas bolhas de ar que aderiram a superfície do CDP e a parede do *Falcon* durante a obtenção das imagens e a seta amarela mostra a vareta de PVC usado no suporte de fixação

A Figura 13 apresenta imagens dos três cortes ((A) coronal, (B) sagital e (C) axial), do CDP D1, nas quais é possível comprovar que a solução concentra-se próxima a uma das faces. Na sequência de *slices* do corte coronal (A), nota-se nos *slices* 1 e 2 poucos poros com presença de solução SBF, a quantidade destes aumenta gradativamente até a outra face do CDP, *slices* 7 e 8. No *slice* 8, além dos pontos brilhantes, o CDP apresenta coloração esbranquiçada, devido a captação de sinal da água superficial, externa ao CDP. No corte sagital (B) e axial (C) nota-se que os poros com solução concentram-se respectivamente: do centro até o lado direito e do centro em direção a face superior do CDP D1.

Este fato demonstra o potencial da técnica IRMN para controle de qualidade de biomateriais compósitos.

4.3.2 Epóxi reforçado com fibras de carbono

Foram obtidas imagens de 7 CDP de EPX-C, sendo: Um do grupo A fraturado em ensaio F3P com a carga aplicada no sentido da espessura. Três do grupo B submetidos a ensaio de F3P com a carga sendo aplicada no sentido da espessura, um do grupo B sem fratura e dois do grupo C com entalhe e carga aplicada no sentido da largura durante ensaio de F3P.

Para a aquisição das imagens do corte coronal (A) do CDP A2, Figura 14, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 60 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 60 X 30 mm com uma matriz de 400 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5mm.

Já para as imagens dos cortes sagital (B) e axial (C) do CDP A2, Figura 14, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (sagital e axial). O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

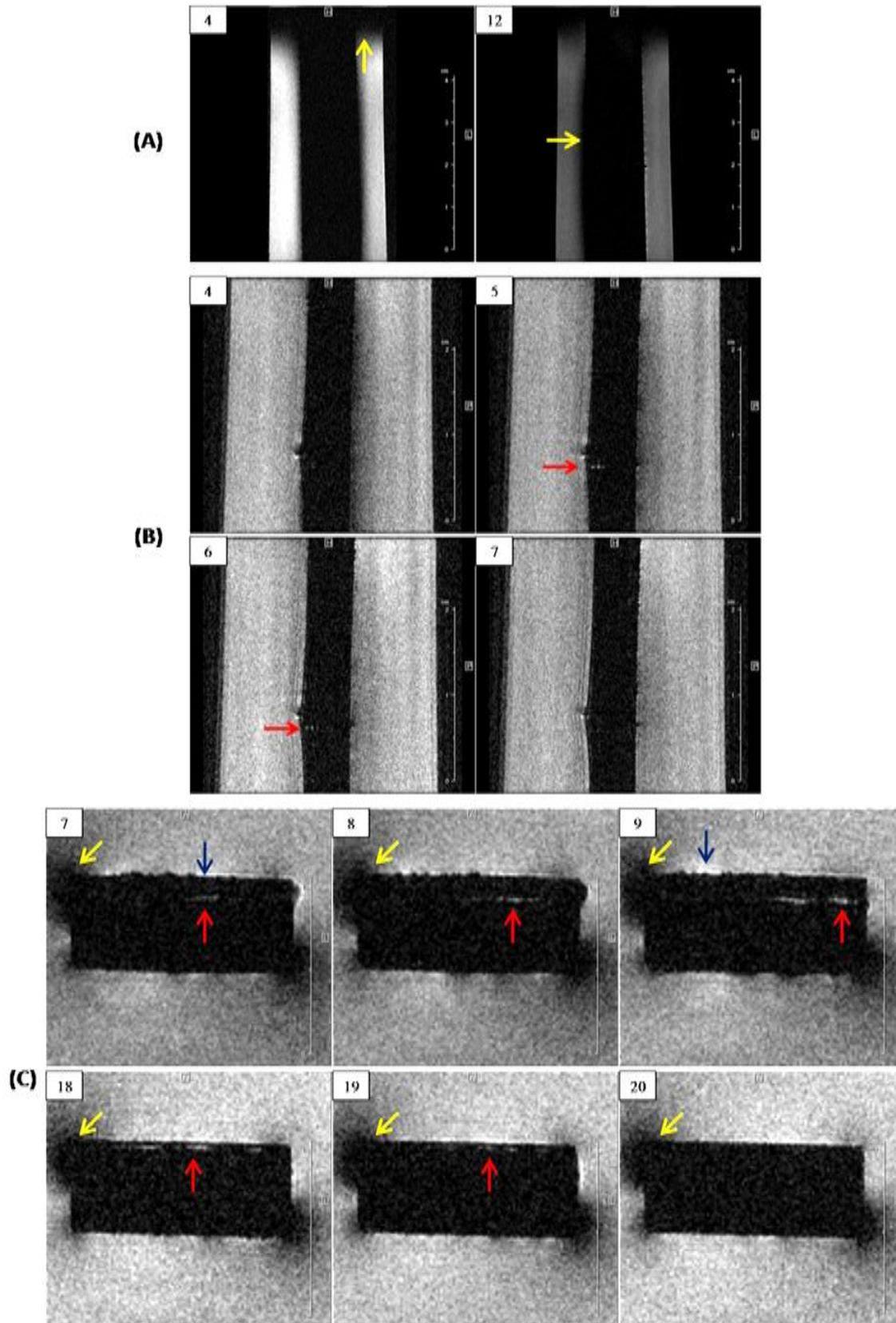


Figura 14: Imagens do CDP A2 em (A) corte coronal, (B) corte sagital e em (C) corte axial. As setas vermelhas indicam os pontos de ocorrência de danos e com infiltração de solução SBF, as setas vermelhas e as azuis apontam para artefatos de imagens.

Na Figura 14, no corte coronal (A) não foi possível visualizar nenhum tipo de fratura, nem mesmo o perfil do CDP ficou bem definido devido à presença de grande quantidade de artefatos (setas amarelas). Isso, talvez, pelos parâmetros escolhidos.

Já nos cortes sagital (B) e axial (C) é possível visualizar, em regiões internas dos CDP, riscos brilhantes, indicados pelas setas vermelhas, que representam os danos preenchidos pela solução SBF. No caso do corte sagital e axial, o perfil do CDP está bem definido, apesar da presença de artefatos no corte axial, indicados pelas setas azuis e amarelas.

A Figura 15 mostra os três cortes do CDP B3, nestas aquisições foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms para os corte sagital (B) e axial (C) e (TR) = 20000 ms para o corte coronal (A), tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora para os cortes (sagital e axial) e 4 horas para o corte coronal. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5mm.

A Figura 15 (A) apresenta o corte coronal do CDP B3 onde é possível perceber, no *slice* 12, uma pequena mancha mais clara (seta vermelha) que indica a presença de solução SBF em uma das suas faces, nota-se ainda que no *slice* 11, que representa uma fatia mais interna do CDP, essa mancha desaparece o que indica que o dano é superficial. Tanto no corte sagital (B) *slices* 8 e 9 quanto no corte axial (C) *slices* 9 a 12 as setas vermelhas apontam para riscos brilhantes que indicam a presença de solução SBF em dano causado pelo ensaio F3P, em ambos (B) e (C) o danos está localizado em uma das faces, face esquerda e face superior respectivamente, provavelmente a face submetida a carga fletiva. Nota-se ainda que em (C) corte axial o dano, do tipo delaminação, se estende por toda a extensão da largura do CDP e em (B) corte sagital o dano concentra-se em uma pequena região do comprimento.

Em (B) as setas pretas indicam parte do suporte de fixação utilizado e em (C) a setas azuis e vermelhas apontam para uma região brilhante e uma região escura externas ao CDP que são artefatos de imagens causados provavelmente pela condutividade elétrica do laminado compósito

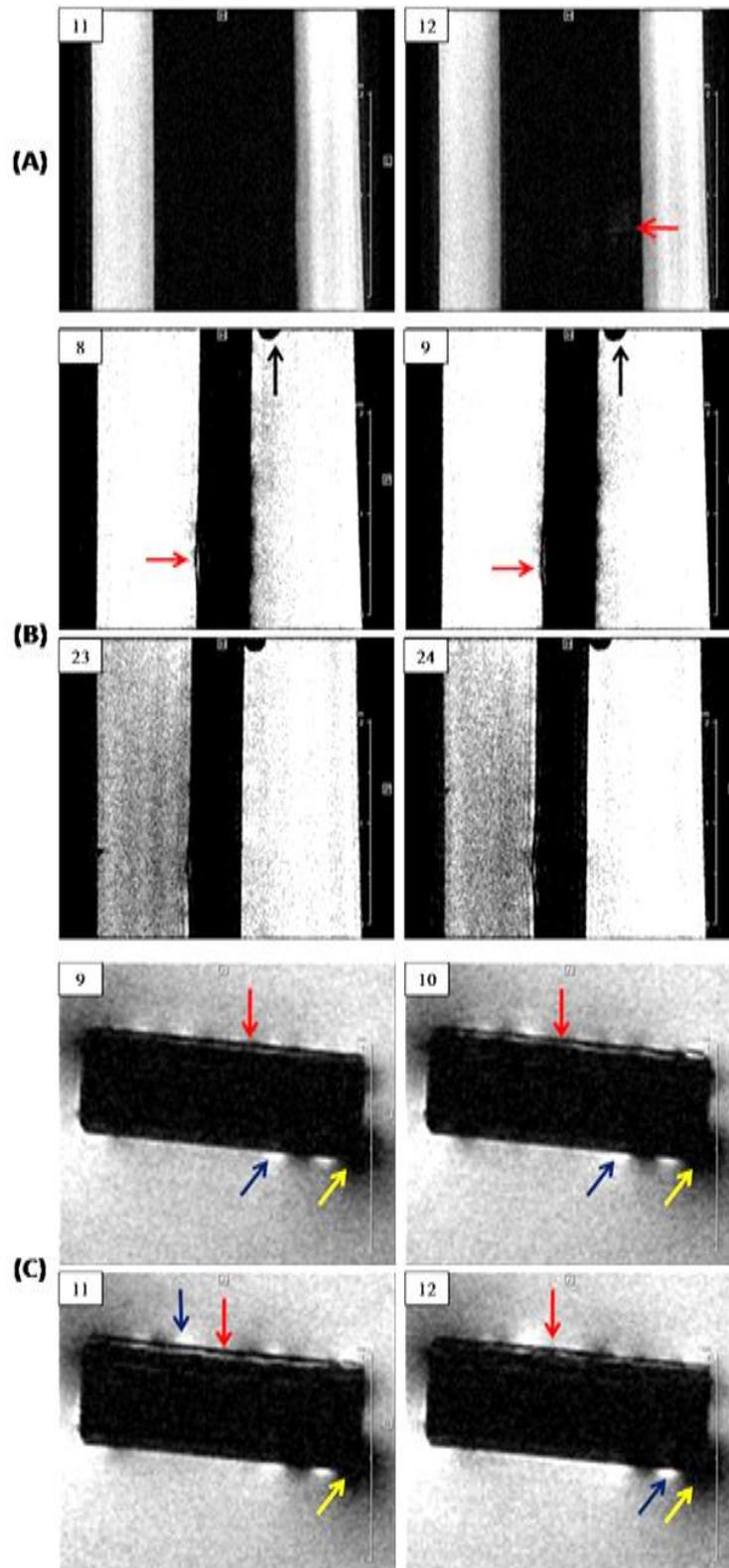


Figura 15: Imagens dos três cortes ((A) coronal, (B) sagital e (C) axial) do CDP B3. As setas vermelhas indicam regiões brilhantes que demonstram a presença de solução SBF retida em danos causados por ensaio F3P. As setas amarelas e azuis indicam artefatos de imagem devidos, provavelmente, a condutividade elétrica das fibras de carbono. As setas pretas em (B) mostram a vareta de PVC usada para fixação do CDP.

A Figura 16 apresenta *slices* dos cortes coronal (A) e sagital (B), para aquisição destas imagens foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal, sagital e axial) por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 150 X 150 pontos (A) e 200 X 200 pontos (B), produzindo uma resolução espacial de 0,200 X 0,200 mm/pixel e 0,150 X 0,150 mm/pixel respectivamente, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

Nos *slices* 10 e 11, do corte coronal (A) Figura 16, observa-se uma região mais claras (setas vermelhas) que representa a presença de solução SBF sob laminas que se desprenderam do CDP devido ao ensaio F3P, isso também é evidente nos *slices* do corte sagital (B) como é indicado pelas setas vermelhas. Assim como no CDP B3 (Figura 14) nos CDP B4 os danos e consequentemente a presença de solução concentra-se em uma das faces.

O *slice* 12 (A), Figura 15, mostra uma porção superficial do laminado, no qual além do sinal do material temos o sinal da água contida no tubo *Falcon* que circunda o CDP. Podendo ser notada a textura superficial (configuração da trama do tecido), com trançamento ondulado simples (*plainwave*), região delimitada pela tracejado vermelho.

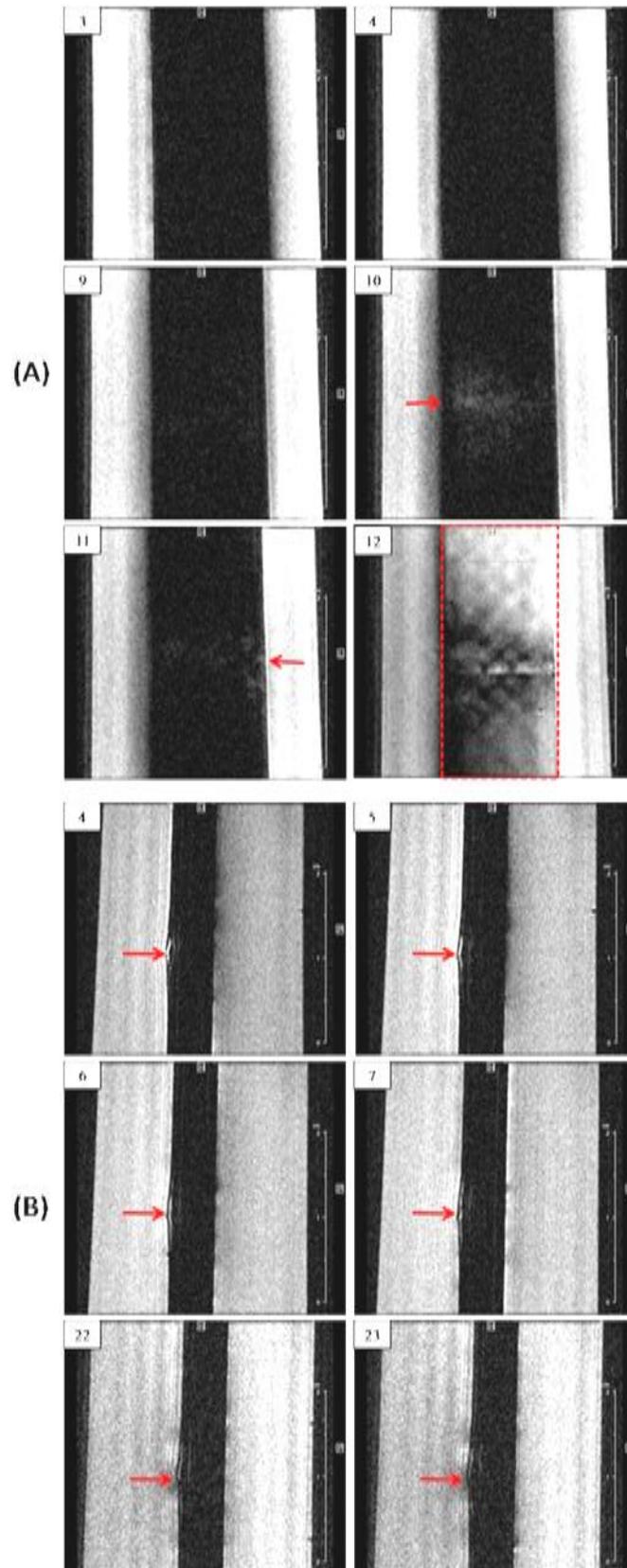


Figura 16 - Imagens dos dois cortes (A) coronal e (B) sagital do CDP B4 nos quais foi possível a visualização da região danificada com presença de solução SBF (setas vermelhas). No *slice* 12 (A), *slice* que corresponde a uma porção superficial do laminado, percebe-se trançamento ondulado simples (plainwave) do tecido

A Figura 17 (abaixo) apresenta *slices* dos cortes coronal (A) e sagital (B), para aquisição destas imagens foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal e sagital) por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos (A) e 150 X 150 pontos (B) produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel e 0,200 X 0,200 mm/pixel respectivamente, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

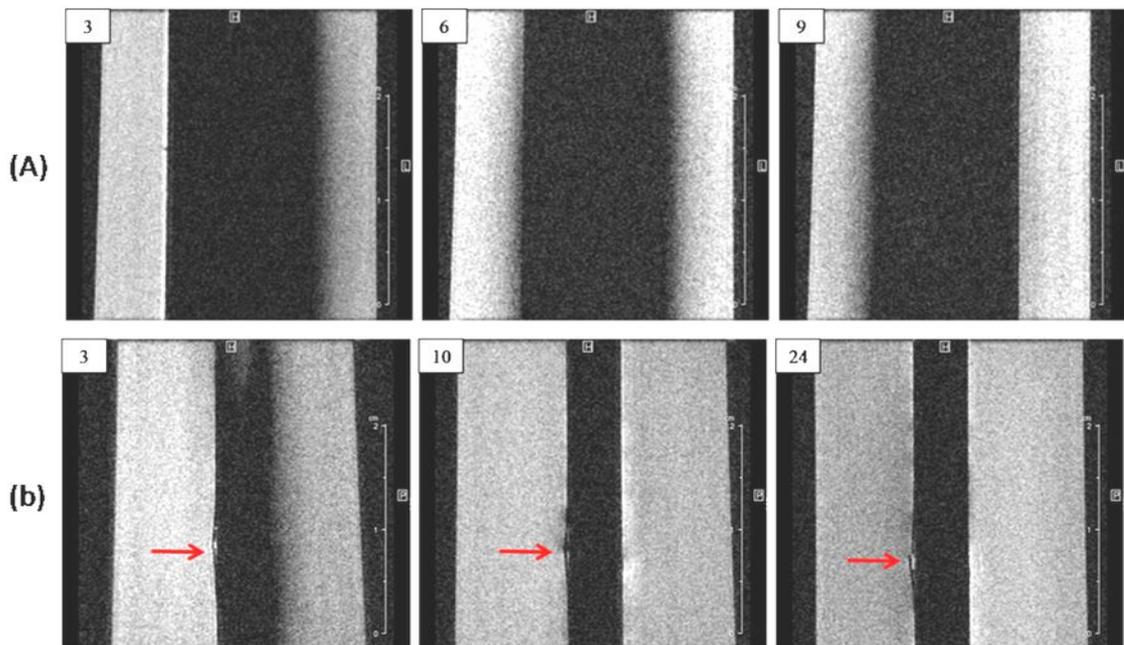


Figura 17 - Imagens dos dois cortes (A) coronal e (B) sagital do CDP B5. As setas vermelhas indicam a região da fratura e que esta se concentra na superfície do laminado

No corte coronal (A) da Figura 17 não foi possível visualizar presença de solução SBF, porém no corte sagital (B) é possível perceber solução SBF (setas vermelhas), no *slice* 24 percebem-se fibras quebradas se soltando do laminado, estes danos são compatíveis com os visualizados na fotografia do CDP (Figura 8 (A)).

Na Figura 18, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal, sagital e axial) por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

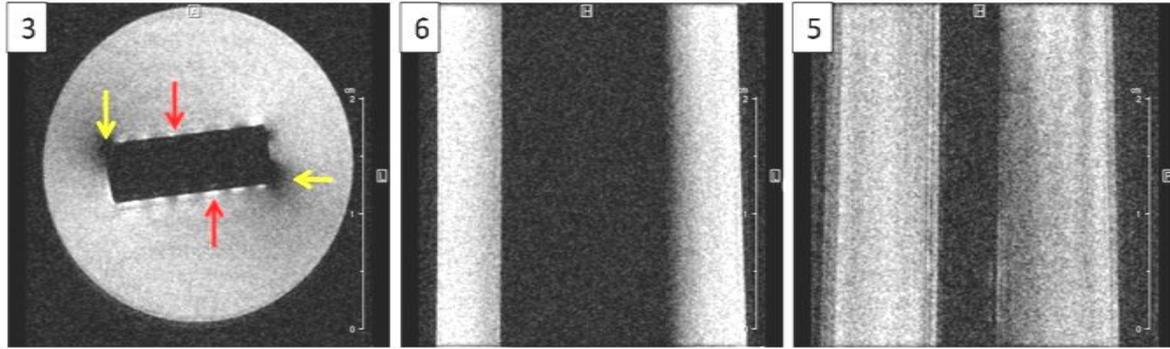


Figura 18 - *Slices* dos três corte do CDP BV (EPX-C sem fratura). *Slice 3* (axial) percebe-se apenas artefatos (setas vermelhas e amarelas) externos ao CDP. No *slice 6* (coronal) nota-se que o perfil do CDP não está bem definido devido a presença de artefatos do lado direito da imagem e no *slice 5* (sagital) a percepção do perfil do objeto é possível mesmo com a relação sinal ruído ruim

A Figura 18 mostra um *slice* de cada corte: *slice 3* corte axial, *slice 6* corte coronal e *slice 5* corte sagital, este CDP BV não foi submetido a ensaio de F3P e espera-se que não tenha danos, como de fato, não foi possível a visualização de nenhum dano em nenhum do três cortes. Percebem-se artefatos escuros nos cantos do CDP, corte axial, indicado pelas setas amarelas e na lateral direita do CDP do *slice 6* (coronal). E também artefatos brilhantes por toda a volta do CDP no corte axial indicado pelas setas vermelhas. Ambos os artefatos devem-se, provavelmente a condutividade elétrica das fibras de carbono.

Na Figura 19, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal, sagital e axial) por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

A Figura 19 (A) apresenta *slices* do corte coronal nos quais é possível notar a presença de uma trinca se propagando a partir do entalhe (setas vermelhas) até a metade da largura do CDP, e possível confirmar a presença de tal trinca pela inspeção visual do CDP conforme apresentado na Figura 8 (B). Isso demonstra que as conclusões extraídas das imagens de IRMN são compatíveis com à análise visual dos CDP. As setas amarelas apontam pequenas bolhas de ar presas a parede do *falcon* e as setas pretas para o suporte de fixação.

Em (B) nos *slices 5* e *6* do corte sagital as setas vermelhas apontam para saliência na face do CDP, causada pela compressão do pino durante ensaio F3P que levou a delaminação e consequentemente infiltração de solução entre as laminas do compósito (*slice 6*). Já as setas

vermelhas dos *slices* 26 e 27 apontam para o entalhe na lateral oposta aos *slices* 5 e 6, importante observar a diferença na qualidade das imagens, os *slices* 5 e 6 apresentam relação sinal ruído muito melhor quando comparados aos *slices* 26 e 27, possivelmente devido a presença de artefatos na região dos *slices* 26 e 27 como podemos verificar pelo *slice* 20 (C). Nos *slices* 5 e 6 também podemos notar a presença de pequenas bolhas de ar presas a face do CDP (setas amarelas). No corte axial do CDP C1 (C) também é possível visualizar o entalhe (setas vermelhas) e no *slice* 20 nota-se a presença de várias delaminações propagando-se a partir do entalhe (setas amarelas).

Assim como no corte sagital (B) no corte axial (C) também é possível perceber o dano causado pelo pino do ensaio F3P (setas azuis) e assim também na fotografia do CDP (D).

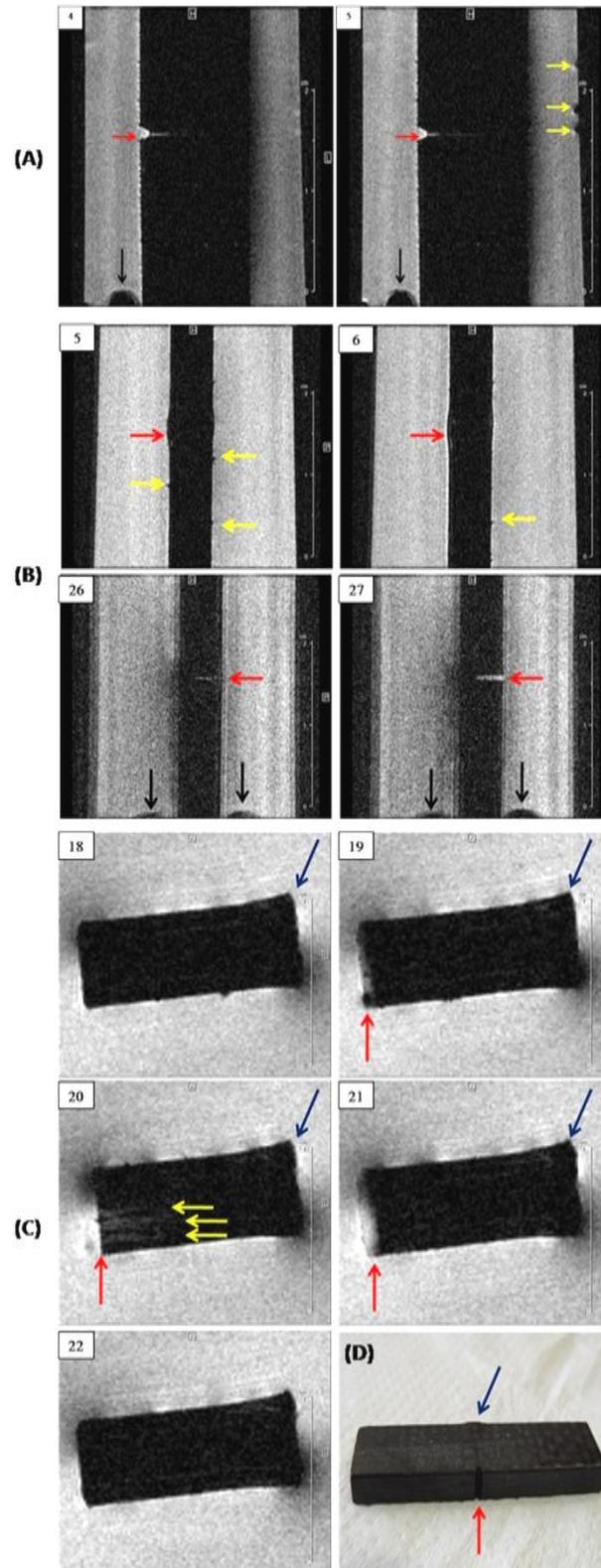


Figura 19 - Imagens do CDP C1 em (A) *slices* coronais, (B) *slices* sagistais, (C) *slices* axiais e (D) fotografia do CDP.

Para a aquisição das imagens do CDP C2, Figuras 20, 21 e 22, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora por corte (coronal, sagital e axial) por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

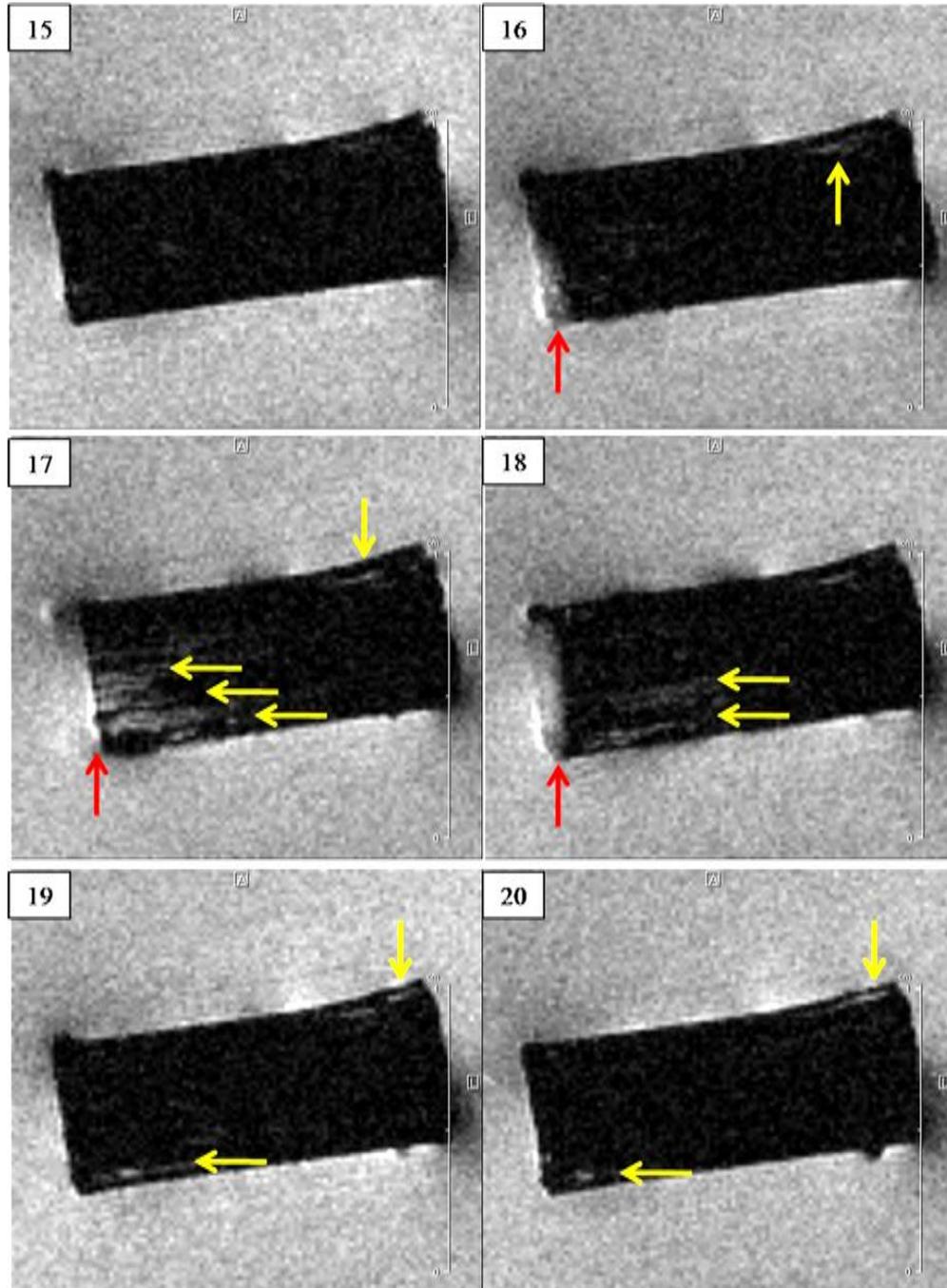


Figura 20 - *Slices* axiais do CDP C2 nos quais é possível perceber o entalhe nos *slices* 16, 17 e 18 (setas vermelhas) e várias regiões brilhantes no interior do CDP (seta amarelas) que são delaminações que foram preenchidas com solução SBF

A Figura 20, acima, apresenta uma sequência de seis *slices* do corte axial do CDP C2, nos quais as setas vermelhas (*slices* 16, 17 e 18) apontam regiões de descontinuidade do CDP que são representativas do entalhe. Nota-se que no *slice* anterior (15) e nos seguintes (19 e 20) o CDP aparece completo. As setas amarelas indicam regiões brilhantes, presença de solução SBF, que demonstram que o CDP apresenta danos causados pela usinagem do entalhe ou pela carga usada durante ensaio F3P.

Importante notar que os danos concentram-se nos *slices* 16,17 e 18, região do entalhe, nos *slices* anteriores e posteriores eles estão em menor quantidade. Isso também é evidente nos cortes coronal (Fig. 21) abaixo.

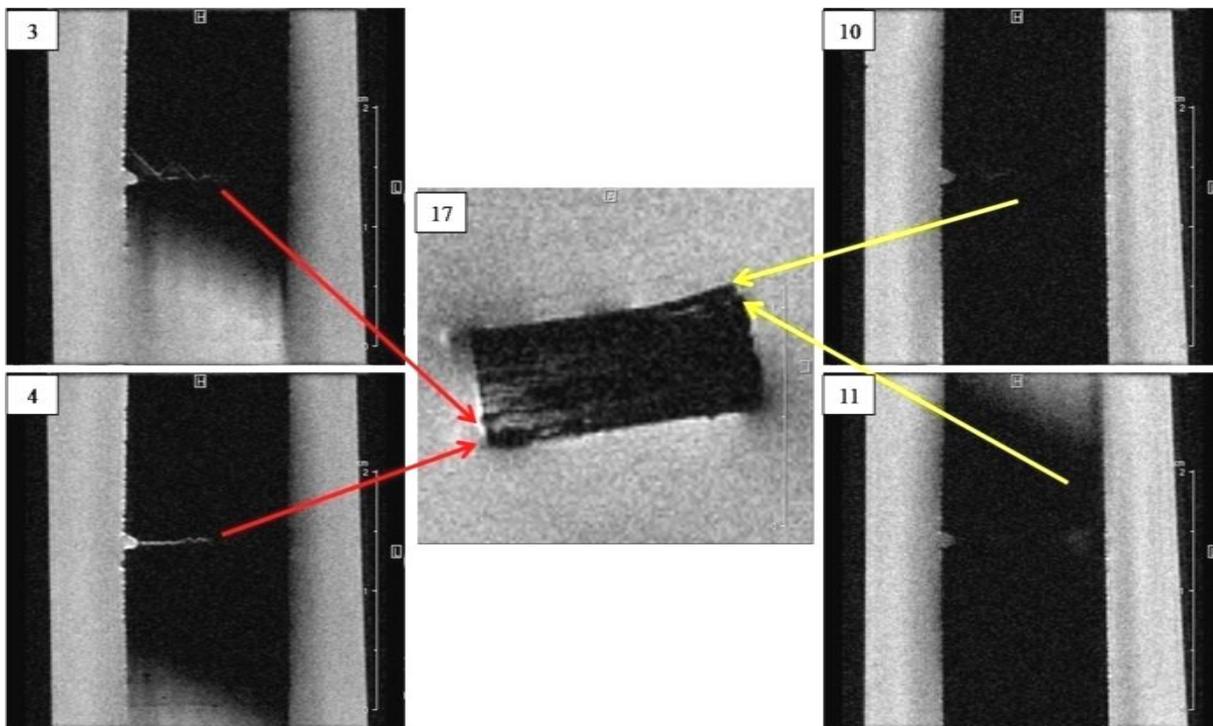


Figura 21 - Imagem relacionando os danos do *slice* 17 do corte axial com os danos visualizados nos *slices* do corte coronal do CDP C2

Na Figura 21 acima é possível relacionar o posicionamento dos danos visualizados no corte axial (*slice* 17) com os danos visualizados no corte coronal (*slices* 3,4,10 e 11). Nota-se que os *slices* 3 e 4 do corte coronal correspondem a face inferior do *slice* 17 (corte axial - setas vermelhas), pois as delaminações estão concentradas na face inferior. Já os *slices* 10 e 11 do corte coronal correspondem á face superior do *slices* 17 (corte axial - setas amarelas) uma vez que nesta face não se percebe a presença de delaminações.

Na Figura 22 apresenta *slices* do corte sagital (3, 4, 25 e 26) e o *slice* 17 do corte axial. Percebe-se nestas imagens que os *slices* 25 e 26 correspondem à lateral esquerda do corte axial (setas vermelhas) e ambas mostram o entalhe, porém a percepção deste é melhor pelo corte sagital. Nota-se que, o *slice* 17 isoladamente não favorece a percepção do entalhe, para tal é necessário ou análise da sequência de *slices* axiais ou análise conjunta do *slice* 17 (axial) com os *slices* 25 e 26 (sagital).

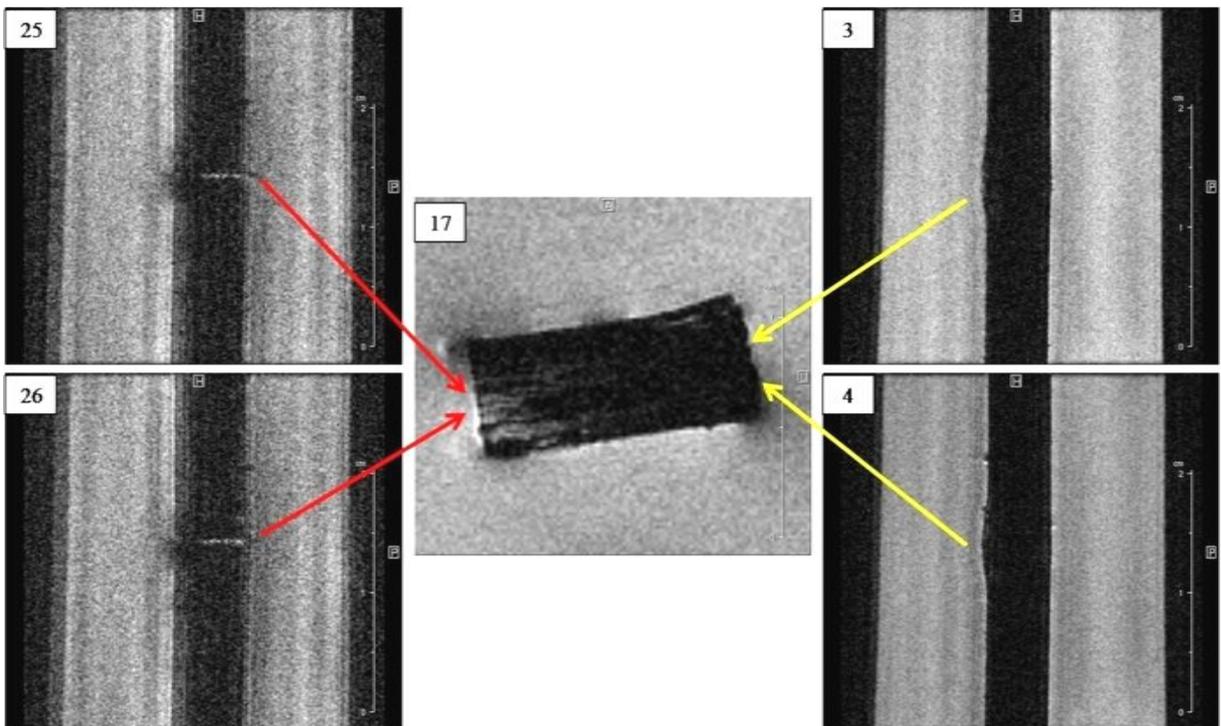


Figura 22 - Imagem relacionando os danos do *slice* 17 do corte axial com os danos visualizados nos *slices* do corte sagital do CDP C2

Ainda na Figura 22, percebe-se um desvio da linha da lateral esquerda nos *slices* 3 e 4 (sagital) esse mesmo desvio percebe-se na face superior do *slice* 17 (axial) que corresponde ao dano causado pelo pino do ensaio F3P.

É evidente na Figura 22 a diferença na relação sinal ruído entre os *slices* 25 e 26 e os *slices* 3 e 4 do corte sagital. Nos primeiros a relação sinal ruído é bem ruim devido, provavelmente, a artefatos de imagem. No *slice* 17 (axial) percebe-se a presença de artefatos do lado esquerdo da imagem que corresponde aos *slices* 25 e 26, já no lado direito do *slice* 17 a presença de tais artefatos é menor correspondendo aos *slices* 3 e 4 do corte sagital.

Nota-se pelas Figuras acima (20, 21 e 22) que a percepção do entalhe é favorecida pelo corte coronal, visto que temos uma visão completa deste em um único *slice*. Já as delaminações podem ser visualizadas e percebidas com facilidade pelo corte axial, enquanto que o corte coronal dá a impressão que se trata de uma trinca única. E finalmente, o desvio da borda, causado pela compressão do pino de ensaio F3P no CDP, é mais evidente no corte sagital que fornece uma visão mais ampla do CDP, mas também é possível, com um pouco de atenção, percebê-lo no corte axial.

4.3.3 Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono

Foram obtidas imagens de 5 CDP de PPS-C, sendo: Dois do grupo B submetidos a ensaio de F3P com a carga sendo aplicada no sentido da espessura, um do grupo B sem fratura e dois do grupo C com entalhe e carga aplicada no sentido da largura durante ensaio de F3P.

Para a aquisição das imagens do CDP B1, Figura 23, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 10.000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 8 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 40 minutos por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 50 X 50 mm com uma matriz de 250 X 250 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,200 X 0,200 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

A Figura 23 apresenta uma sequência de *slices* do CDP B1 nos quais é nítida a presença de solução SBF sob laminas (setas vermelhas) que se desprenderam do laminado após ensaio F3P. Na face oposta é possível, ainda, perceber o rompimento de feixes de fibras, que também podem ser visualizados na fotografia do CDP B1, na Figura 9 (A).

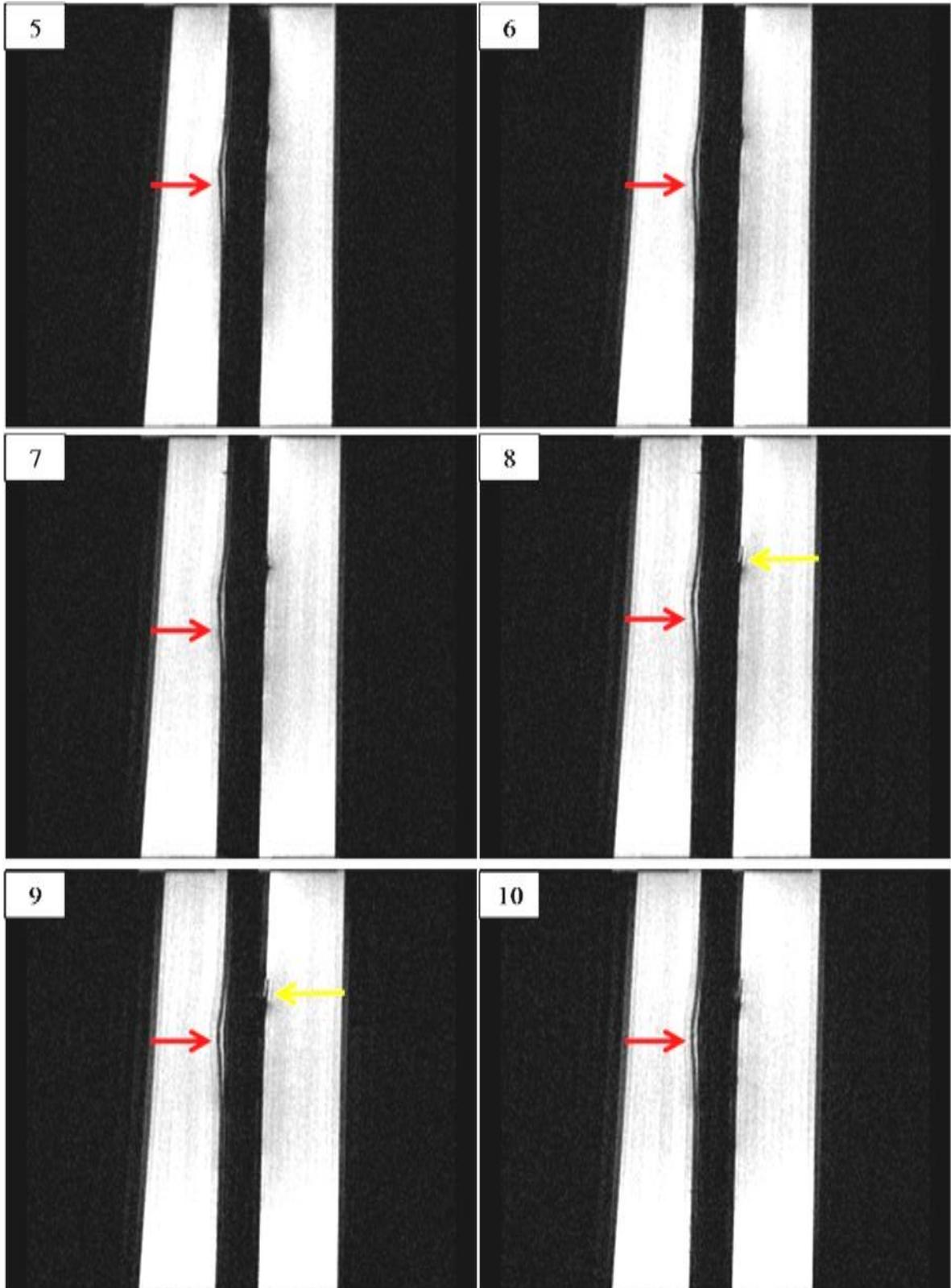


Figura 23 - Sequência de *slices* sagital do CDP B1 de PPS-C, onde, é possível perceber claramente a delaminação, causada pelo ensaio F3P, com presença de solução SBF sob a lamina desprendida do CDP (setas vermelhas) e do lado oposto fibras quebradas se desprendendo do laminado (setas amarelas)

Para a aquisição das imagens do CDP B2, Figura 24, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 10.000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 8 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 40 minutos (30 minutos para o corte axial) por corte e por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 50 X 50 mm (30X 30 mm para o corte axial) com uma matriz de 250 X 250 pontos (200 X 200 pontos para o corte axial), produzindo uma resolução espacial de 0,200 X 0,200 mm/pixel e (0,150 X 0,150 mm/pixel para o corte axial), com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

Na Figura 24 (A) foram escolhidos três *slices* do corte coronal, sendo que: o *slice* 3 e 10 representam as superfícies de cada uma das faces do CDP e o *slice* 6 a porção central. Percebe-se, que existe uma pequena mancha brilhante (setas vermelhas) nos *slices* 3 e 10, ou seja, presença de solução SBF em danos superficiais do CDP. Isso também pode ser notado no *slice* 1 do corte axial (C), onde nota-se a presença de um risco brilhante, nas faces superior e inferior (setas vermelhas) que confirmam a presença de danos superficiais.

Em (B) da Figura 24 tem-se uma sequência de quatro *slices* do corte coronal, nos quais é possível visualizar a presença de delaminação apenas em uma das faces do CDP, provavelmente, porque estes *slices* representam a região do CDP que apresenta dano apenas uma das faces.

Ainda na Figura 24, em (C) foram selecionados quatro *slices* do corte axial, um de diferentes posições do CDP, nos quais se percebe que em dada posição o CDP apresenta delaminação em ambas às faces (*slice* 1) (como já foi mencionado anteriormente) e que em dada região em apenas uma das faces (*slices* 10 e 20) ou em nenhuma (*slice* 30). Todos esses *slices* apresentam artefatos escuros na bordas, que poderiam ser confundidos com defeitos, porém o conhecimento prévio do perfil do CDP e a análise conjunta dos três cortes (coronal, sagital e axial) nos permite afirmar que são apenas artefatos de imagem.

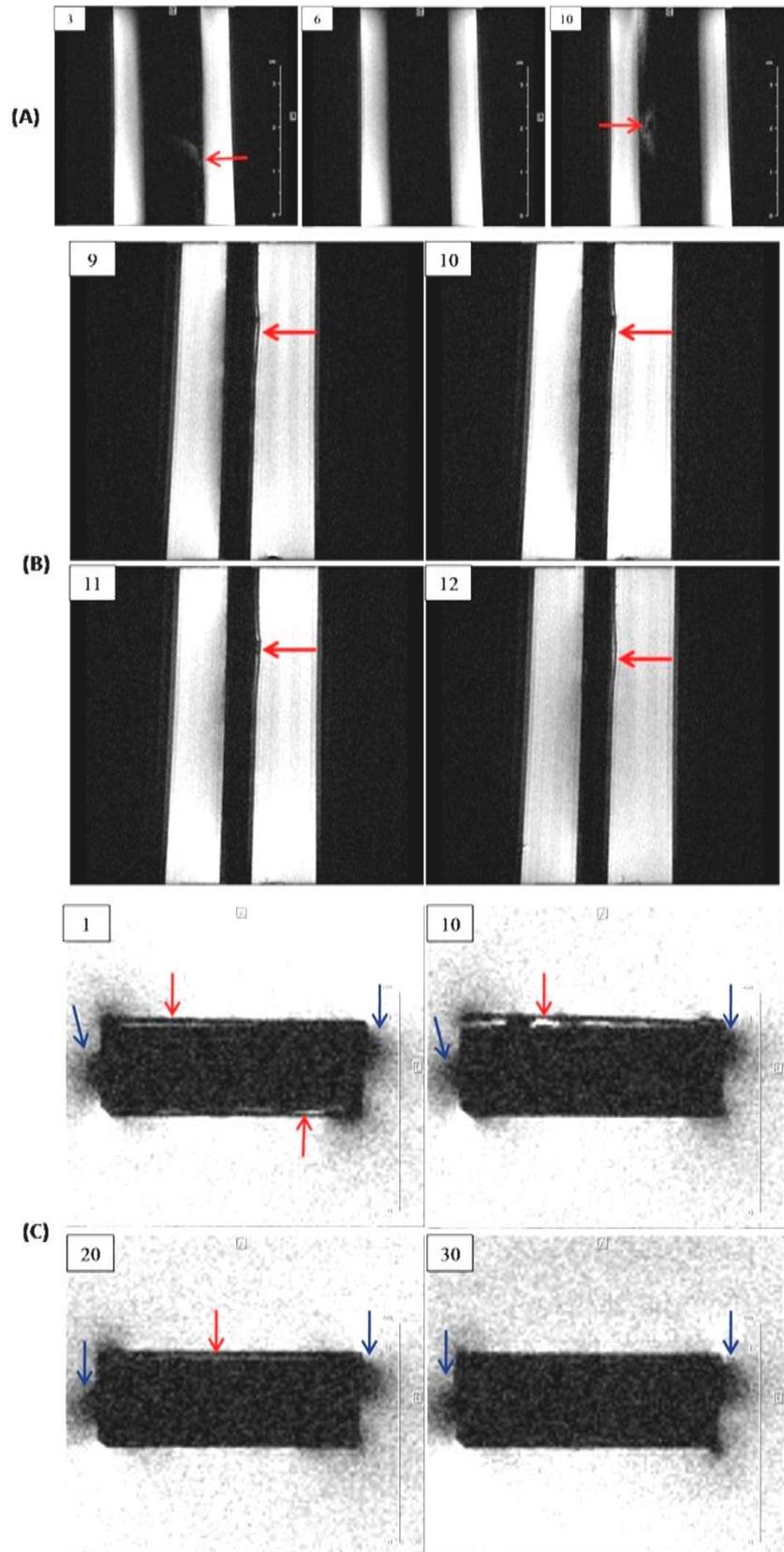


Figura 24 - Imagens dos três cortes do CDP B2. (A) Três *slices* do corte coronal nos quais é possível visualizar infiltração de solução em ambas as faces. (B) Sequencia de *slices* do corte sagital mostrando a delaminação ocasionada pelo ensaio F3P (setas vermelhas) (C) quatro *slices* do corte axial com clara visualização da delaminação (setas vermelhas) e presença de artefatos de imagem (setas azuis).

Para a aquisição das imagens do corte axial (1) do CDP BV, Figura 25, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 1 hora. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5mm.

Já para as imagens dos cortes coronal (6) e sagital (15) do CDP BV, Figura 25, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 10.000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 3 horas por corte (coronal e sagital). O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 250 X 250 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,120 X 0,120 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

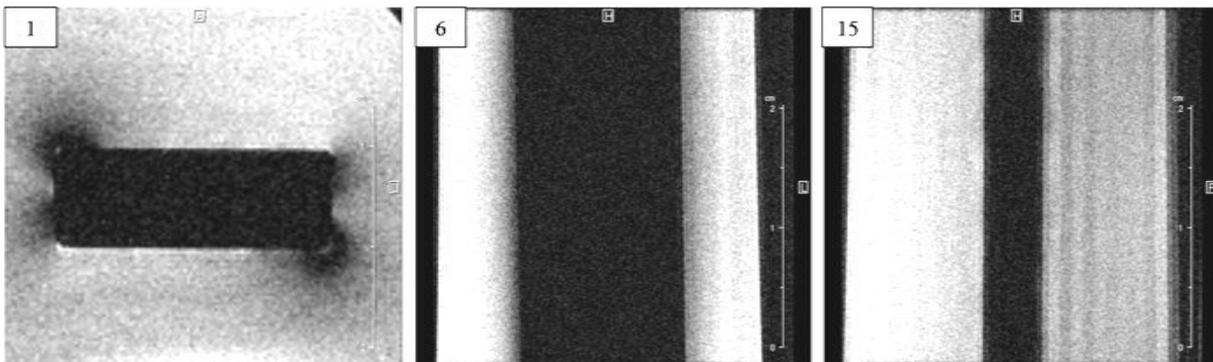


Figura 25 - Imagens do CDP BV, que não foi submetido a ensaio de F3P, de PPS-C. O *slice* 1 mostra o corte axial onde visualiza-se apenas artefatos nas bordas. O *slice* 6 apresenta o corte coronal e no 15 o corte sagital. Nota-se que em nenhum é possível visualizar danos ou presença de solução

Na Figura 25, nos três *slices* (1= axial, 6 = coronal e 15 = sagital) percebe-se com clareza o perfil do CDP, embora o *slice* 1 apresente artefatos. Não é possível visualizar nenhum tipo de dano, fato que era esperado uma vez que este CDP não foi submetido a ensaio F3P.

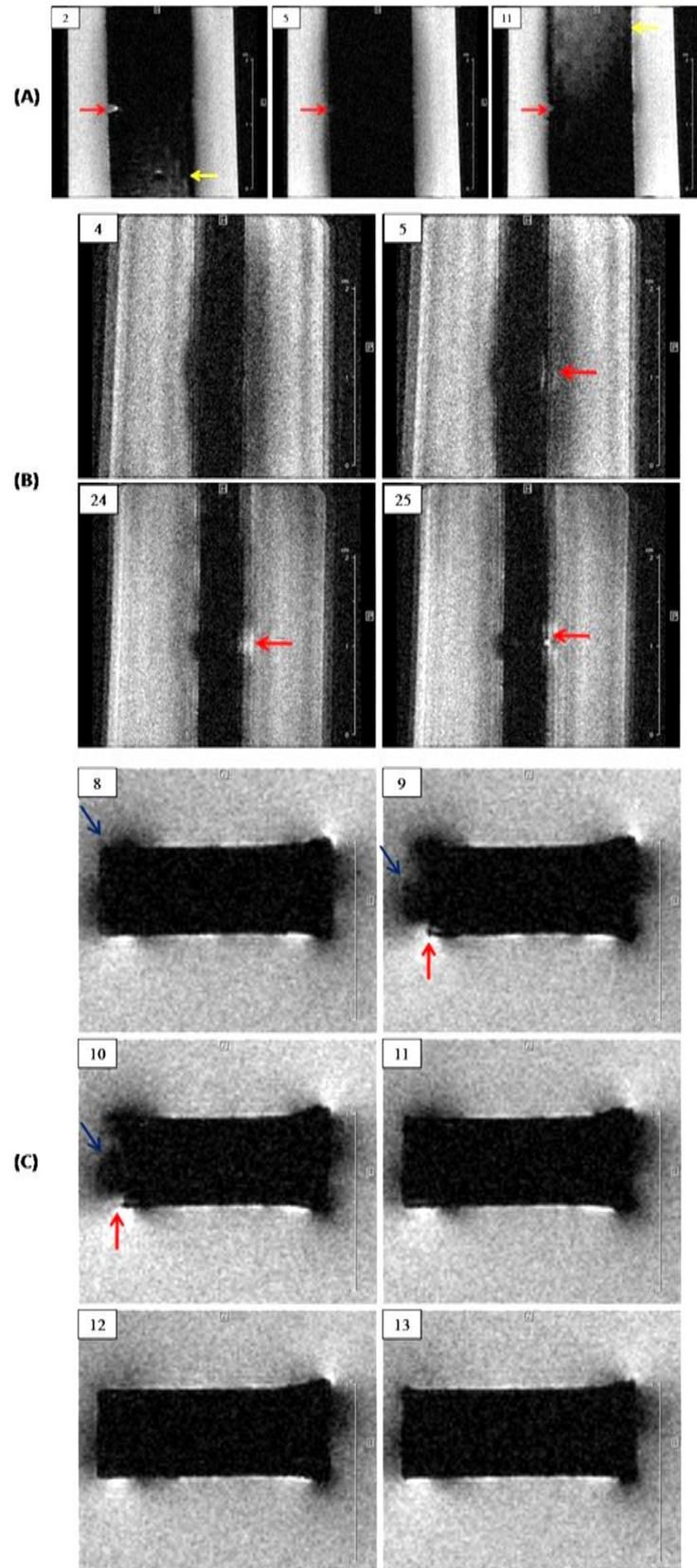


Figura 26 - Imagens dos três cortes do CDP C3. (A) Três *slices* do corte coronal nos quais é possível visualizar o entalhe (setas vermelhas). (B) *Slices* do corte sagital mostrando o dano ocasionado pelo ensaio F3P (setas vermelhas) (C) Sequência de *slices* do corte axial nos quais, apesar da presença dos artefatos (setas azuis) e possível perceber o entalhe do CDP (setas vermelhas)

Para a aquisição das imagens do CDP C3, Figura 26, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5.000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de uma hora por corte, por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

Na Figura 26 em (A) observa-se, nos *slices* do corte coronal, que o perfil do CDP não está bem definido, devido à presença de artefatos, mas, mesmo assim é possível visualizar o entalhe que foi usinado na peça a fim de concentrar os danos naquela região. A Figura 9 (B) apresenta fotografia do entalhe deste CDP. As setas amarelas apontam para regiões brilhantes, que se refere à água superficial, que circunda o CDP.

Em (B) são apresentados 2 *slices* de cada uma das bordas laterais do CDP, onde nota-se regiões brilhantes (setas vermelhas) que indicam a presença da solução SBF retida em danos causados pelo ensaio F3P. Nota-se, também, a presença de artefatos que interferem na qualidade das imagens.

Nos *slices* axiais (C) da Figura 26 os artefatos escuros (setas azuis) geram certa confusão, sobre quais são os limites do CDP e o que é artefato. Porém analisando cuidadosamente a sequência de *slices* pode-se afirmar que nos *slices* 9 e 10 (setas vermelhas) existe uma descontinuidade do lado esquerdo do CDP (entalhe). Percebem-se regiões brilhantes nas bordas dos CDP, mas pelo fato delas serem externas pode-se afirmar que se trata de artefatos.

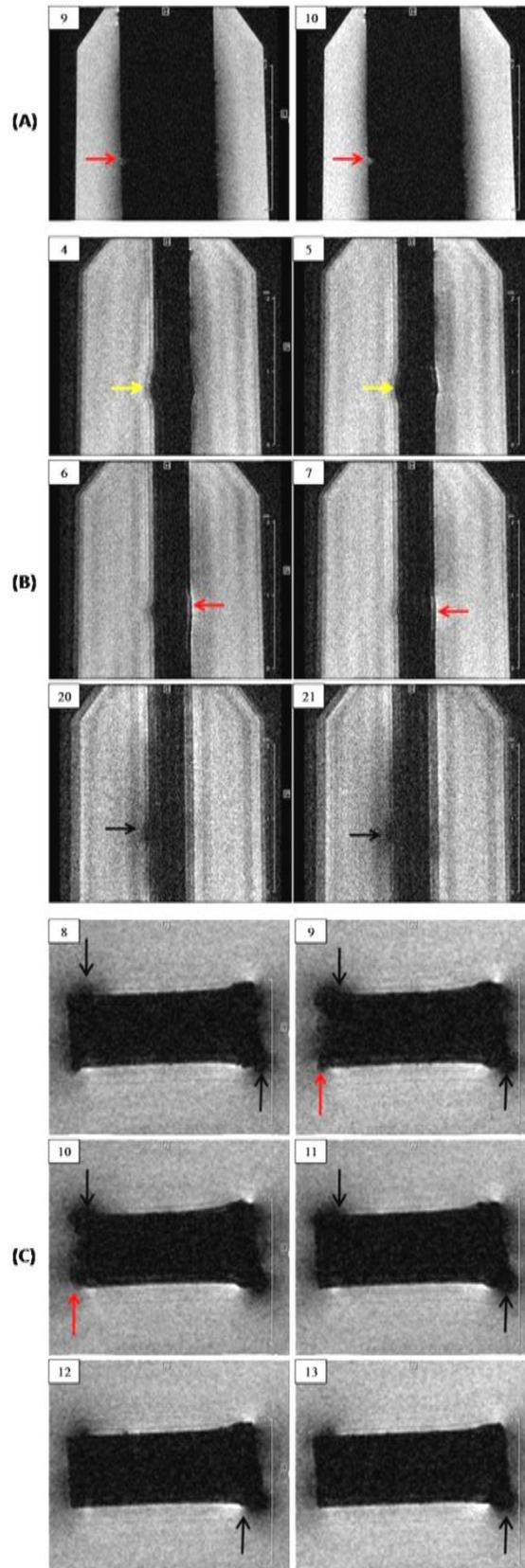


Figura 27 - Imagens dos três cortes do CDP C4. (A) *Slices* do corte coronal nos quais é possível visualizar o entalhe (setas vermelhas). (B) *Slices* do corte sagital mostrando o dano ocasionado pelo ensaio F3P (setas vermelhas) (C) Sequência de *slices* do corte axial, nos quais, apesar da presença dos artefatos (setas pretas) e possível perceber o entalhe do CDP (setas vermelhas)

Para a aquisição das imagens do CDP C4, Figura 27, foi utilizada a sequência RARE com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 5.000 ms, tempo ao eco (TE) = 56 ms, 32 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de uma hora por corte, por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 30 X 30 mm com uma matriz de 200 X 200 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,150 X 0,150 mm/pixel, com espessura dos *slices* 0,5 mm e distância entre *slices* de 0,5 mm.

Assim como na Figura 26 (anterior), o corte coronal (A) da Figura 27 apresenta muitos artefatos dificultando a definição do perfil exato do CDP, mesmo assim é possível perceber o entalhe (setas vermelhas).

Em (B), corte sagital do CDP C4, além da região brilhante (dano) indicada pelas setas vermelhas e da grande quantidade de artefatos (setas pretas) pode-se perceber nos *slices* 4 e 5 um desvio da borda esquerda do CDP causado pelo deslocamento do material, do centro para as bordas, pela compressão do pino no CDP durante o ensaio F3P. Esse dano também é percebido ao se analisar as imagens do corte axial (C), nas quais, tanto a face superior quanto a face inferior sofrem um desvio do lado direito das imagens.

Assim como as imagens axiais da Figura 26, as imagens axiais da Figura 27 apresentam artefatos que confundem a análise do perfil do CDP. Mas, com análise atenciosa, percebe-se que as setas vermelhas apontam para uma região de descontinuidade, que é compatível com a presença do entalhe.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a aplicabilidade da técnica de Imageamento por Ressonância Magnética Nuclear (IRMN) na inspeção de laminados compósitos poliméricos, danificados por ensaios mecânicos de flexão em três pontos e posterior exposição em solução simuladora de fluidos corporais.

As principais conclusões extraídas do presente estudo, aplicado à inspeção *in vitro* de biomateriais compósitos poliméricos foram:

1. A técnica de IRMN se mostrou, para laminados compósitos poliméricos, uma eficiente ferramenta de detecção de danos e controle de qualidade de biomateriais compósitos, desde que seus eventuais danos estejam preenchidos por líquidos
2. Dentre os três tipos de laminado compósitos estudados (EPX-V, EPX-C e PPS-C) os melhores resultados, em termos de qualidade de imagem, foram obtidos nas imagens dos CDP de EPX-V, com melhor relação sinal ruído e menos artefatos devido, provavelmente, a menor condutividade elétrica das fibras de vidro comparadas as fibras de carbono. Já nas imagens dos CDP EPX-C e PPS-C, de maneira geral, os resultados foram similares, em ambos os materiais foi possível identificar: entalhes, trincas, delaminações e muitos artefatos.
3. A técnica de IRMN permitiu a identificação de danos de vários tipos: Nos CDP de EPX-V, grupo D, foram visualizados poros, oriundos do processo de manufatura. No grupo B, tanto nos CDP de EPX-C quanto nos de PPS-C, notou-se a presença de delaminações e desvios nas linhas laterais (causados pela deformação permanente causado durante ensaio F3P) vistos nas imagens do corte sagital. Já nos CDP do grupo C, nos dois tipos de laminados, foi possível identificar o entalhe usinado, as trincas que se propagaram a partir do entalhe, as delaminações e a deformação causada pelo pino do equipamento de ensaio de F3P.
4. A técnica de RMN utilizada neste estudo não permitiu a observação direta de material sólido (fibras, resina e polímero), os quais foram identificados indiretamente.
5. A visualização e identificação de distintos tipos de dano podem ser favorecidas por um ou outro tipo de corte (sagital: favorece verificação dos desvios das bordas, ou deformações em suas laterais; Coronal: favorece a identificação de trincas e de

entalhes: Axial: favorece a identificação de delaminações.), sendo que para a garantia de uma inspeção completa e confiável se faz necessária a aquisição dos três cortes.

6. A presença dos artefatos, principalmente nos CDP de EPX-C e PPS-C, podem atrapalhar e confundir a identificação de defeitos e danos. Porém, o conhecimento prévio do perfil do objeto e análise conjunta das imagens dos três cortes (coronal, sagital e axial) permite uma correta conclusão.
7. A presença de artefatos nas imagens está relacionada: a) à condutividade elétrica das fibras, as fibras de vidro são menos condutoras que as fibras de carbono e, portanto produzem menos artefatos e b) à maior molhabilidade da resina EPX quando comparada com a resina PPS, isso garante melhor isolamento entre as fibras de carbono e diminui a condutividade elétrica do laminado EPX-C diminuindo também a presença de artefatos.

6 REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 7264/D**: Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials. Washington: ASTM, 2007.

_____. **D5229/D5229M – 92**: Standard test method for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials. Washington: ASTM, 2010.

ANTONIALLI, A.I.S. **Efeito da geometria e da rigidez do projeto da prótese de quadril no estímulo ao remodelamento ósseo**. 2013. 108p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MATERIAIS COMPÓSITOS. **Compósitos I: materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências**. [S.l.]: ABMACO, 2009.

CALLISTER JUNIOR, W.D. Compósitos. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. Cap.16, p.422-451.

CÂNDIDO, G.M. **Influência do condicionamento ambiental na resistência à delaminação de borda livre em compósitos avançados**. 2001. 234 f.Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.

CLAYDEN, N.J. Non destructive testing of thermoplastic composites by NMR imaging. In: IEE COLLOQUIUM ON NMR/MRI USED IN NDT, 1994. [S.l.:s.n.] IEEE, 1994. p.3/1-3/2. Disponível em:<[URL:http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=283713&isnumber=7014](http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=283713&isnumber=7014)>. Acesso em: 10 ago. 2015.

COSTA, A.P.; BOTELHO, E.C.; PARDINI, L.C. Efeito da degradação ambiental nas propriedades de cisalhamento de compósitos PPS/Fibra de carbono. **Polímeros**, v.21, n.3, p.161-167, jun./jul. 2011.

CUNHA, J.A.P.; COSTA, M.L.; REZENDE, M.C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/Epóxi modificada. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.16, n.3, p.193-201, 2006.

FARIA, M.C.M. **Estudo das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/Fibras de carbono e EPÓXI/Fibras de carbono de uso aeronáutico**. 2012. 167 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

GATTI, M.C.A. **Tenacidade à fratura translaminar dinâmica de um laminado híbrido fibra-metal titânio-grafite de grau aeronáutico**. 2009. 111 f.Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

- GOMES, L.S.M. Biomateriais em artroplastia de quadril: propriedade, estrutura e composição. In: GOMES, L.S.M. et al. **O Quadril**. São Paulo: Atheneu, 2010. Cap.13, p.121-143.
- GUSSONI, M. et al. Elastomeric polymers. 1: application of proton NMR imaging to the morphological study of a silicone rubber. **Macromolecules**, v.35, n.5, p.1714-1721, Feb. 2002.
- HEXCEL. **HexPly® 21**. Disponível em:<<http://www.hexcel.com>>. Acesso em: 6 Apr. 2015.
- KAWASHI, E.Y. et al. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v.23, n.4, p.518-522, 2000.
- KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?. **Biomaterials**, v.15, n.27, p.2907-2915, Jan. 2006.
- 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, Sept. 2007.
- LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v.5, n.27, p.1137-1158, July 2008.
- OLIVEIRA, L.S.A.F. et al. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea: método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v.9, Supl.1, p.37-44, 2010.
- ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.
- PRAVEEN KUMAR, A.; 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. Dec. 2012.
- PUROHIT, R. et al. An overview of biomedical application of composite materials. **International Journal Of Biotechnology And Research**, v.2, n1., p. 46-61. June.2012..
- RAMAKRISHNA, S. et al. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Science And Technology**, v.61, n.9, p.1189-1224, July 2001.
- RATNER, B.D. et al. (Ed.). **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. 3thed. New York: Academic Press, 2013.
- REZENDE, M.C.; COSTA, M.L.; BOTELHO, E.C. **Compósitos estruturais: tecnologia e prática**. São Jose dos Campos: Artliber, 2011.

RODRIGUES, L.B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v.9, n.2, p.63-76, 2013.

SALA, G. Composite degradation due to fluid absorption. **Composites: part B – engineering**, v.31, n.5, p.357-373, May 2000.

SIEMENS POWER GENERATION. Paul John Zombo. **Inspection of composite components using magnetic resonance imaging**, US11/075.674, 8 Mar. 2005, 15 Feb. 2007.

STRONG, A.B. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods, and applications**. 2nded. Markham: Society Of Manufacturing Engineers, 2008.

TENCATE. **Cetex® PPS**. Disponível em:<<http://www.tencate.com>>. Acesso em: 6 Apr.2015.

THOMPSON, W.J. **Materials selection project: polyphenylene sulfide in athletic below-knee prosthesis**. [S.l.:s.n.], 2010.

ANEXO A

**INTRODUÇÃO ÀS BASES FÍSICAS DAS IMAGENS POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA (IRM)****Jackeline Moraes Malheiros**

1. Introdução.....	83
2. Propriedades do núcleo atômico	84
3. Pulsos de radiofrequência e o sinal de RMN: FID (<i>Free Induction Decay</i>)	87
4. Tempos de relaxação: T_1 e T_2	90
5. Princípios básicos de formação de imagens	94
6. Características da IRM.....	96
7. Sequências de pulsos.....	99
8. Referências	100

1. Introdução

As imagens por ressonância magnética (IRM) se tornaram uma modalidade de imagem muito utilizada devido à sua flexibilidade e sensibilidade por uma gama de propriedades teciduais. Com isso, atualmente, a IRM oferece imagens morfológicas e funcionais para compreensão do corpo humano. A descoberta da ressonância magnética nuclear (RMN) em 1946 por Purcell (Purcell, Torrey e Pound, 1946) e Bloch (Bloch, Hansen e Packard, 1946) revolucionou a química analítica e o diagnóstico médico por imagens, concedendo-lhes o prêmio Nobel de Física em 1952. Em 1973, Lauterbur (Lauterbur, 1973) e Mansfield (Mansfield e Grannell, 1973) sugeriram a utilização da RMN para obtenção de imagens, sendo que essa

aplicação prática se desenvolveu rapidamente por se tratar de uma técnica não-invasiva e de auxílio ao diagnóstico médico. Em 2003, o prêmio Nobel de medicina foi concedido a Lauterbur e Mansfield.

Quando comparada a outras técnicas, a IRM fornece uma nova dimensão ao diagnóstico por imagem, com resolução de contraste superior, capacidade multiplanar e imagens de processos fisiológicos, como fluxo sanguíneo, perfusão, difusão, ativação cortical, concentração de metabólitos e movimento, promovendo um novo mundo de idéias sobre o sistema nervoso (Wendell e Gibby, 2005). A IRM promoveu um grande avanço na medicina no que diz respeito a imagens encefálicas devido ao alto contraste de tecidos moles e à possibilidade de cortes em qualquer plano escolhido.

2. Propriedades do núcleo atômico

A técnica de RMN se baseia na interação entre um campo magnético aplicado e um núcleo que possui momento magnético não-nulo. O núcleo atômico possui duas propriedades fundamentais: momentum angular intrínseco (spin) e momento magnético permanente.

Embora o spin seja uma propriedade quântica, ele pode ser associado a um modelo clássico, em que é tratado em termos da precessão de uma partícula ao redor do seu próprio eixo, criando um momento magnético (μ_n), como pode ser observado na Figura 28.

O spin de um núcleo depende dos spins dos núcleons (prótons e neutrons) que, por sua vez, dependem dos spins de quarks e glúons (subpartículas atômicas). De um ponto de vista mais didático, pode-se considerar que o núcleo do átomo gira

constantemente em relação a um eixo a uma velocidade constante, sendo o eixo de rotação perpendicular à direção da rotação (ver Figura 1) (Brown e Semelka, 2003).

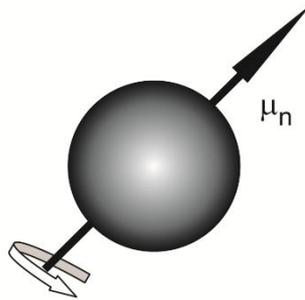


Figura 28: Uma partícula carregada que gira ao redor de seu próprio eixo, criando um momento magnético μ_n .

Em um dado volume, na ausência de campo magnético, os spins se orientam aleatoriamente, e a soma vetorial dos momentos magnéticos é nula. Na presença de um campo magnético (por conveniência orientado no eixo z), alguns spins se alinham paralelamente ao campo (*spin up*) e outros se alinham antiparalelamente ao campo (*spin down*). Como o número de spins paralelos é ligeiramente maior que os antiparalelos, a soma vetorial destes, forma um vetor magnetização não nulo na direção do campo. Este vetor magnetização é denominado magnetização de rede (Figura 2).

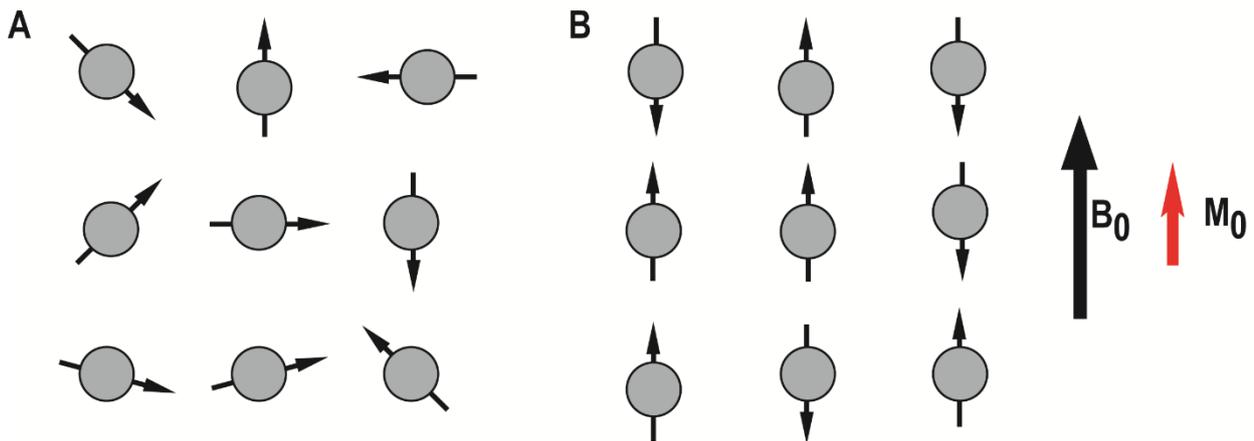


Figura 29: Spins orientados aleatoriamente (A) na ausência de campo magnético e na presença de um campo magnético B_0 (B) alinhados paralelamente ou antiparalelamente.

A diferença de população entre os estados paralelo e antiparalelo é proporcional, entre outras variáveis, à intensidade do campo estático. Desta forma, quanto maior o campo, maior a magnetização inicial.

Na direção perpendicular a B_0 , a orientação dos spins ainda se encontra distribuída de forma randômica, assim como quando eles não se encontravam na presença do campo magnético. Portanto, não há componente resultante da magnetização perpendicular a B_0 . No entanto, na direção paralela ao campo magnético, o resultado é diferente. Na direção paralela, temos uma componente não nula denominada magnetização inicial (M_0).

A ação de um campo magnético sobre o momento magnético provoca um movimento de precessão deste ao redor do campo magnético (Figura 30), a uma frequência angular conhecida como frequência de Larmor (ω). Essa frequência depende do núcleo atômico e da intensidade do campo magnético local B_0 , definida por:

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

em que γ é denominada razão giromagnética, uma constante que depende do núcleo atômico. O hidrogênio possui razão giromagnética igual a 42,5774 MHz/T, ou seja, em um campo magnético de 1 T, a frequência de Larmor é de 42,5774 MHz. O hidrogênio é abundante no corpo humano, fato esse que faz com que este seja o mais utilizado em IRM. Em nosso laboratório, onde utilizamos um campo magnético de 2T, a frequência de Larmor para o hidrogênio é aproximadamente de 85,24 MHz.

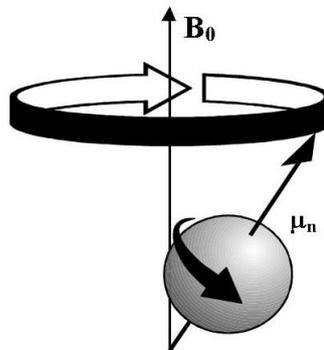


Figura 30: Núcleo com spin e momento magnético (μ_n) na presença de um campo magnético B_0 , realizando movimento de precessão ao redor do eixo do campo.

3. Pulsos de radiofrequência e o sinal de RMN: FID (*Free Induction Decay*)

O fenômeno de RM pode ser melhor compreendido ao introduzirmos o conceito de referencial girante (RG) e referencial do laboratório (RL). O referencial do laboratório se refere ao referencial no qual o vetor magnetização gira ao redor do campo estático. O referencial girante seria um referencial que gira na mesma frequência de precessão da magnetização. O vetor magnetização que rotaciona na frequência de Larmor no RL, aparece parado no RG no eixo z, o que facilita a visualização e entendimento da dinâmica da magnetização. Para distinguir o sistema

de coordenadas do RG do sistema do RL utilizamos os eixos $x'y'z'$ no RG e xyz no RL.

A excitação dos núcleos atômicos é realizada através dos pulsos de radiofrequência. Tais pulsos são aplicados na frequência de Larmor (ou próxima dela), em ressonância com o sistema. A aplicação destes pulsos fazem com que o vetor magnetização tenha uma variação angular de $\Delta\theta$ em relação ao eixo z , de acordo com a relação:

$$\Delta\theta = \gamma B_1 \tau \quad (2)$$

em que B_1 é a amplitude do campo de radiofrequência (pulso) aplicado e t é o intervalo de tempo no qual B_1 atua sobre os núcleos ressonantes. O efeito sobre o vetor magnetização (vetor M_0 , Figura 31) é o de afastá-lo, por um dado ângulo de desvio ($\Delta\theta$), do alinhamento com B_0 . Um dos pulsos de RF mais utilizados é o que irá resultar em um ângulo de desvio de 90° , transferindo assim todo o vetor M_0 para o plano transversal. Pulsos de 180° também são utilizados e são chamados de pulsos de inversão (Figura 31).

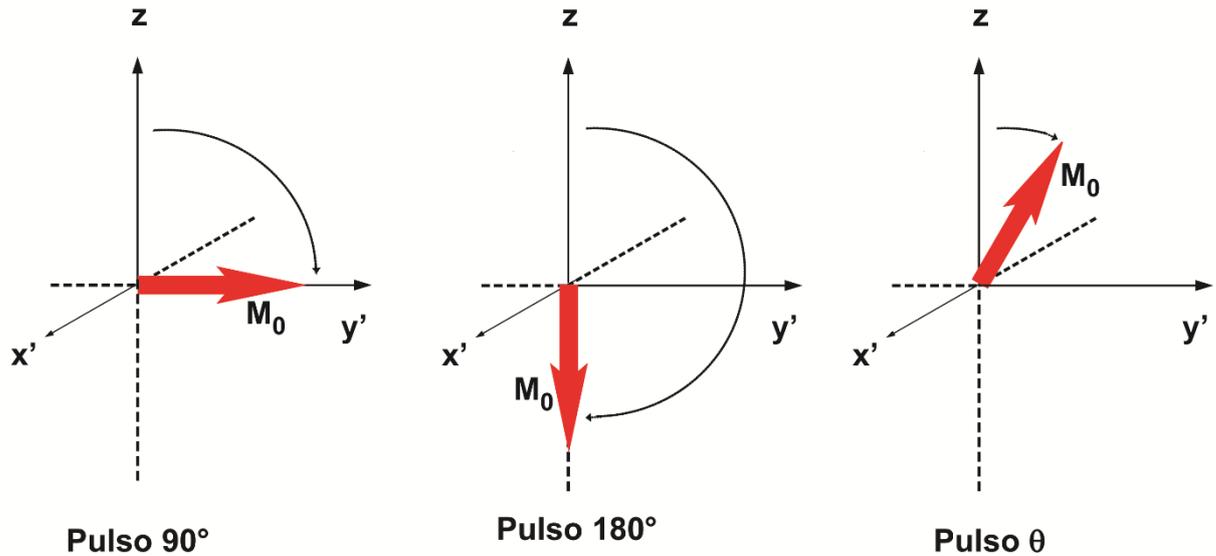


Figura 31: A figura mostra a excitação dos núcleos atômicos através dos pulsos de radiofrequência, sendo que da esquerda para a direita temos um pulso de 90° , pulso de 180° (pulso de inversão) e pulso θ respectivamente.

O ângulo $\Delta\theta$ é o que chamamos de ângulo de *flip*. Ao aplicarmos um pulso de 90° , por exemplo, o vetor magnetização passa a girar no plano xy , com uma frequência igual à frequência de Larmor. Colocando uma bobina de detecção perpendicular ao eixo x , a variação de direção da magnetização faz com que seja induzida uma corrente oscilatória com sentido variável. Porém, a magnetização tende a voltar a seu estado inicial anterior ao pulso, fazendo com que sua intensidade diminua com o tempo, e conseqüentemente diminua a amplitude da corrente. Este sinal captado recebe o nome de FID (*Free Induction Decay*), como apresentado na Figura 32.

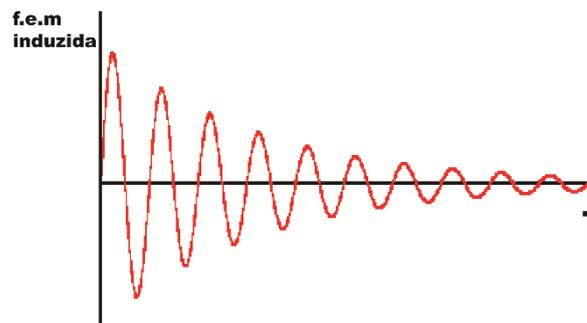


Figura 32: Sinal captado por uma bobina perpendicular ao eixo x. Este sinal recebe o nome de FID (*Free Induction Decay*).

4. Tempos de relaxação: T_1 e T_2

Como dito anteriormente, depois de aplicado um pulso de radiofrequência, a magnetização tende a voltar ao seu estado inicial, sendo este processo conhecido como relaxação. O tempo de relaxação longitudinal é denominado T_1 ou spin-rede, e o tempo de relaxação transversal, T_2 , ou spin-spin.

O tempo de relaxação longitudinal reflete o tempo que a projeção do vetor magnetização, paralelo a B_0 , leva para recuperar 63% do seu valor inicial após a aplicação do pulso. Tal recuperação obedece a uma relação exponencial:

$$M_L = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (3)$$

De forma geral, o processo de relaxação T_1 é uma consequência da translação e rotação de núcleos vizinhos que fazem surgir flutuações locais de campo magnético, ou seja, os núcleos vizinhos trocam energia entre si. O termo spin-rede se refere ao fato de que os prótons excitados transferem energia para a sua vizinhança (Frederickson *et al.*), ao invés de para outro spin (Brown e Semelka, 2003).

O tempo de relaxação transversal é definido como sendo o tempo no qual a componente transversal da magnetização atinge 37% do seu valor inicial, obedecendo a seguinte relação:

$$M_T = M_0 e^{-t/T_2} \quad (4)$$

A Figura 33 mostra o gráfico que representa o comportamento temporal da magnetização longitudinal (curva azul) e transversal (curva vermelha) após um pulso de 90°.

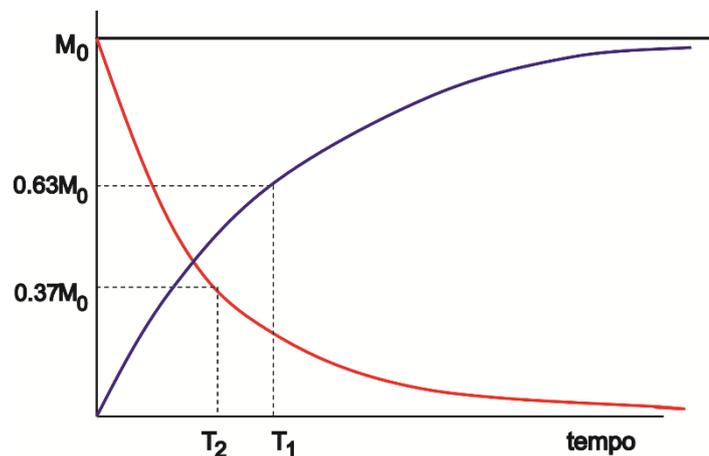


Figura 33: O gráfico representa o comportamento temporal da magnetização longitudinal (curva azul) e transversal (curva vermelha) após um pulso de 90°. T_1 é o tempo de relaxação longitudinal e reflete o tempo que a projeção do vetor magnetização, paralelo a B_0 , leva para recuperar 63% do seu valor inicial após a aplicação do pulso. O tempo de relaxação transversal (T_2) é definido como sendo o tempo no qual a componente transversal da magnetização atinge 37% do seu valor inicial.

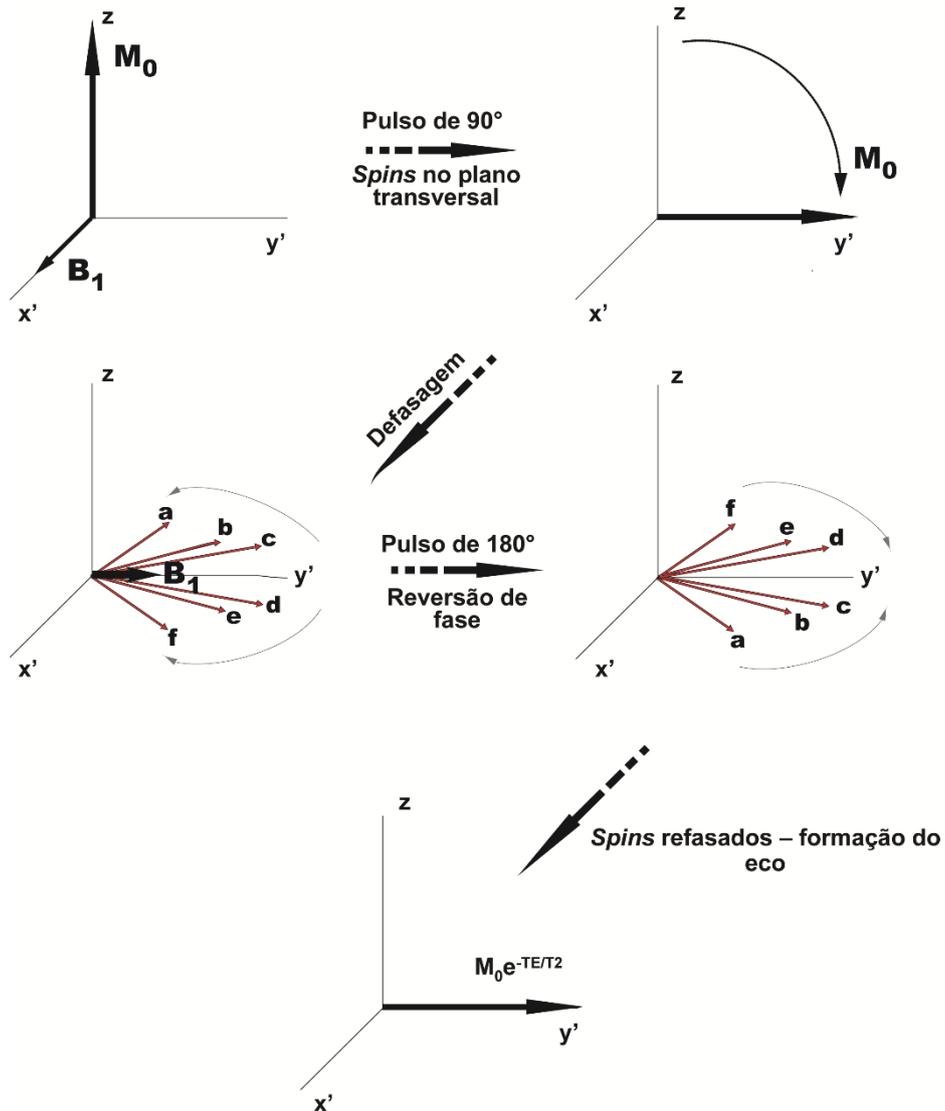


Figura 34: O esquema representa a obtenção do sinal spin-echo. Após um pulso de 90°, os spins são defletidos no plano transversal, seguido de uma defasagem devido às interações spin-spin. O pulso de 180° é aplicado para reverter a fase, corrigindo a defasagem natural. Este pulso gera o sinal conhecido como eco de spin (Adaptado de (Haacke *et al.*, 1999)).

O processo de relaxação está relacionado à perda da coerência de fase dos momentos magnéticos que compõem o vetor magnetização. Após a aplicação do pulso (90°, por exemplo), o vetor magnetização é defletido para o plano xy , tendo um valor igual a M_0 . Em seguida, interações com a vizinhança provocam pequenas

alterações no campo magnético local. Esta interação faz com que os spins adquiram frequências ligeiramente diferentes. A relaxação spin-spin recebe este nome devido ao fato de transferir energia de um próton excitado para outro próximo. Tal energia é mantida como uma excitação de spins ao invés de ser perdida para a vizinhança, como ocorre no caso da relaxação longitudinal (Brown e Semelka, 2003).

A perda da coerência de fase pode ser recuperada, uma vez que a energia não foi perdida para a vizinhança. Isto pode ser conseguido através da aplicação de um pulso de 180° (Figura 34). A recuperação da coerência de fase induz outro tipo de sinal na bobina receptora, denominado spin-echo, ou eco de spin (Figura 35).

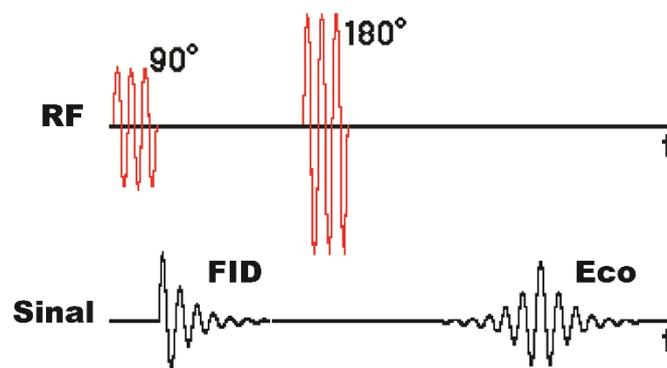


Figura 35: O esquema mostra a evolução temporal de um experimento spin-echo. Após a aplicação do pulso de 90° , é gerado o sinal FID, que decai exponencialmente. A aplicação do pulso de 180° faz com que surja o sinal eco, em $t = TE$.

O intervalo de tempo entre a aplicação do pulso de 90° e a obtenção do eco, é denominado Tempo ao Eco (TE). Este parâmetro é de grande importância na obtenção do contraste desejado na imagem. Outro parâmetro importante na obtenção do contraste é o Tempo de Repetição (TR). Ele é definido como o intervalo de tempo entre dois pulsos de 90° .

5. Princípios básicos de formação de imagens

Os gradientes de campo magnético são campos magnéticos dependentes do tempo com uma não uniformidade espacial controlada, usados em RMN para localizar o sinal gerado pelo objeto. Quando são ligadas, as bobinas de gradiente geram um campo não uniforme (geralmente um campo que cresce linearmente), e esse campo soma-se ao campo B_0 , de modo que o campo "sentido" pelos spins depende da região em que estes se encontram. Esta diferença é a responsável pela codificação espacial e da fase do objeto, como será explicado.

O campo de gradiente é gerado normalmente por três bobinas de gradientes que são ortogonais entre si, sendo que cada uma dessas bobinas tem funções específicas que são: a seleção da fatia a ser excitada, a codificação espacial das frequências nessa fatia, e a defasagem da magnetização denominada codificação de fase.

O gradiente de seleção tem a função de selecionar uma fatia que será excitada. Como apresentado anteriormente, o pulso de RF somente excita um conjunto de spins se estes estiverem na condição de ressonância. Desta forma, ajustando o pulso de RF e o gradiente, consegue-se excitar apenas uma fatia do objeto, ou seja, apenas a fatia cujos spins estão precessionando com a frequência determinada. A Figura 36 mostra o gradiente e a fatia que o pulso de RF excita.

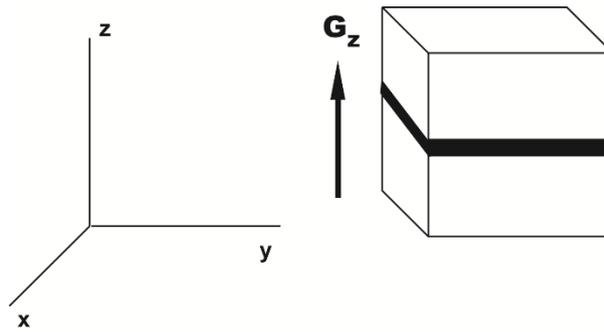


Figura 36: A fatia é excitada por um pulso de RF aplicando-se um gradiente de seleção.

O gradiente de fase causa uma defasagem na magnetização, de modo a dividir a fatia excitada em regiões menores com a característica de que cada sub-região desta tem a mesma fase da magnetização. A Figura 37 mostra a fatia selecionada da Figura 36 sendo subdividida em regiões com fases bem determinadas.

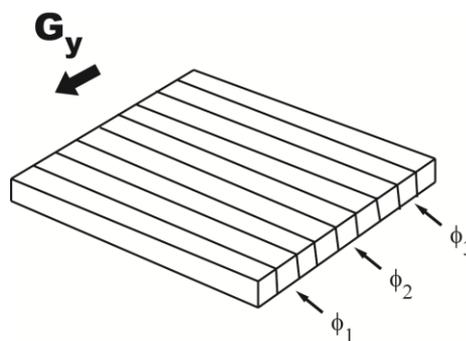


Figura 37: Na fatia selecionada é aplicado um gradiente de fase, sendo esta subdividida em regiões com fases bem determinadas.

Por fim aplica-se o gradiente de leitura que localiza um dado conjunto de spins devido a sua frequência angular de precessão. É a partir desses elementos que a imagem é gerada. A Figura 38 mostra o gradiente de leitura completando a codificação espacial do objeto.

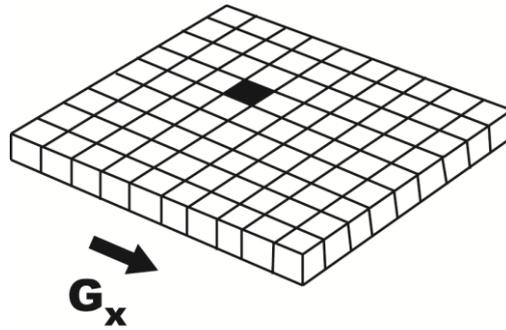


Figura 38: A figura representa a aplicação do gradiente de leitura. O volume de elemento indicado está agora totalmente codificado, e desta forma, gera um sinal característico, pois apresenta frequência de precessão e fase bem determinadas.

Este sinal é coletado e armazenado em uma matriz de dados. Por fim, esta matriz é submetida a uma decodificação matemática denominada transformação de Fourier para produzir uma imagem no espaço real.

6. Características da IRM

As imagens por ressonância magnética podem possuir contrastes bem diferentes, o que torna esta técnica muito versátil. As diferenças entre os valores de T_1 e T_2 dos tecidos, sendo estes saudáveis, patológicos ou através de um agente de contraste, permitem obter diferentes intensidades de sinal nas imagens adquiridas.

A magnetização longitudinal de tecidos com diferentes valores de T_1 se recupera com velocidades diferentes. Com isso, se usarmos o TR anterior ao tempo necessário para a recuperação total, serão obtidos sinais com diferentes intensidades, uma vez que estas são proporcionais à magnetização. Por exemplo, um tecido com alto T_1 demora um tempo maior para a recuperação da sua magnetização (equação 3), o que implica em uma menor intensidade de sinal, aparecendo mais escuro na imagem, como mostrado na Figura 39.

No caso de tecidos com diferentes valores de T_2 , é a magnetização transversal que decai com velocidades diferentes. Tecidos com alto valor de T_2 têm a sua magnetização transversal decaindo mais lentamente. Com isso, no instante da obtenção do eco (TE), sua magnetização transversal ainda é alta, gerando sinais com altas intensidades e conseqüentemente, aparecendo com mais brilho na imagem. Outra aplicação interessante é a de utilizar valores de TE longos o suficiente para que não haja magnetização transversal, ou seja, sinal, de algum tecido em particular (Figura 39).

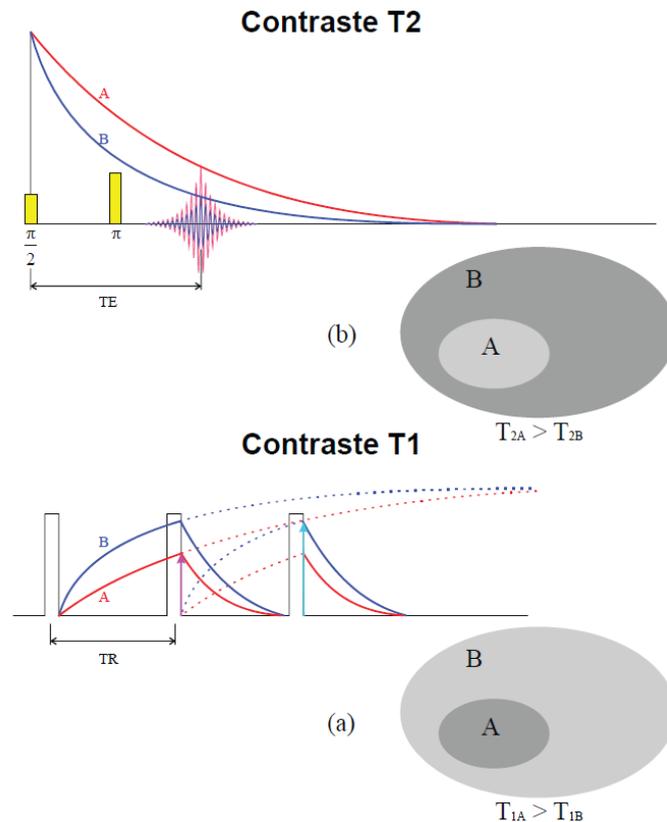


Figura 39: O esquema mostra a forma de aquisição de imagens ponderadas por T_1 e T_2 (Adaptado de (Panepucci e Tannus)).

O mecanismo de contraste permite distinguir, por exemplo, tecidos saudáveis de tecidos patológicos, que, de forma geral, possuem diferentes tempos de relaxação. Contudo, há várias condições patológicas que não alteram de forma significativa os tempos de relaxação. Nestes casos, é conveniente o uso de agentes de contraste que localmente alteram os tempos de relaxação, podendo ser utilizados para visualizar tecidos patológicos, bem como fenômenos como ativação celular.

Em IRM, a relação sinal-ruído (RSR), é um parâmetro importante na qualidade da imagem adquirida. Mesmo em imagens onde os tecidos possuem diferentes intensidades de sinal, se a RSR não for alta o bastante, se torna praticamente impossível diferenciar um tecido do outro ou do ruído de fundo (Haacke *et al.*, 1999).

A RSR pode ser determinada pela razão entre o sinal médio do tecido e o desvio padrão do ruído de fundo da imagem obtida, sendo diretamente proporcional à raiz quadrada do número de vezes que a amostra é excitada. Desta forma, pode-se aumentar a RSR, aumentando o número de repetições (ou de médias) do experimento (Haacke *et al.*, 1999).

Outro fator que influencia a RSR é o tamanho do voxel. Quanto maior o voxel, maior a quantidade de prótons que emitirão sinal, e, portanto maior a sua intensidade. É importante ressaltar que o voxel é um elemento de volume dependente da espessura da fatia (*thickness* - THK), além das dimensões do pixel (terceira dimensão).

Por sua vez, a área do pixel depende do *field of view* (FOV), que representa o comprimento físico ao longo dos sentidos de aquisição da imagem, e também da matriz utilizada. Ao mesmo tempo em que a área do pixel aumenta a RSR, diminui a resolução espacial dificultando distinção entre estruturas adjacentes. O aumento do

número de repetições pode fazer com que se consiga uma boa RSR, mesmo com altas resoluções espaciais, porém haverá um aumento no tempo de aquisição.

Desta forma, para se conseguir imagens com alta resolução e alta RSR, é necessário dispor de um aumento no tempo de aquisição, o que nem sempre pode ser conseguido em experimentos utilizando animais, pois não pode haver nenhuma movimentação por parte destes, durante a aquisição das imagens. Comparando as imagens de humanos e animais, uma pequena movimentação da região imageada nos ratos pode gerar um artefato maior do que a mesma movimentação em uma imagem de humanos, uma vez que os ratos são muito menores que os humanos.

7. Sequências de pulsos

Para a obtenção de imagens em ressonância magnética, várias sequências de pulsos foram desenvolvidas, visando adquirir imagens que denotam os mais variados tipos de estruturas. Para uma melhor representação, estas são mostradas em diagramas de tempo. Neste, cada linha horizontal se refere a um item específico de hardware, onde há no mínimo quatro linhas: transmissor de rf e os gradientes (um para cada dimensão da imagem).

As sequências mais comuns são as do tipo spin eco e gradiente eco. As sequências spin eco possuem ao menos dois pulsos de rf: um pulso de excitação e um ou mais pulsos 180° que geram os ecos de spin. Na gradiente eco, o eco é gerado pela reversão do gradiente. O pulso de gradiente com a mesma duração e magnitude, mas com polaridade reversa é o responsável pela formação do eco. Usa-se ao menos dois gradientes reversos: nas direções de seleção e de leitura. Geralmente possui ângulos de excitação menores que 90° . Neste trabalho, a sequência utilizada foi a 3D FLASH (*Fast Low Angle Shot*) (Figura 3).

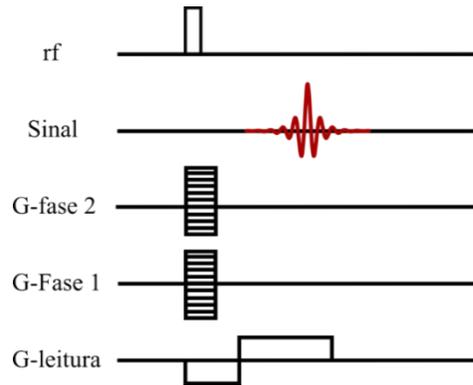


Figura 40: Diagrama da sequência FLASH 3D. A sequência é repetida em cada plano (Adaptado de (Haase *et al.*, 1986)).

A sequência FLASH utiliza um pulso de rf de excitação com um pequeno ângulo de *flip* (cerca de 10° , mas este valor pode variar dependendo do experimento). Nesta sequência 3D, há dois gradientes de codificação de fase, e a reconstrução 3D é realizada por uma transformada de Fourier 3D. A redução no ângulo de *flip* é para evitar a saturação dos spins. A magnetização do estado estacionário depende de T_1 , do TR e do ângulo de *flip*. A principal desvantagem deste método é a perda de sinal devido à falta de homogeneidade de campo local (Haase *et al.*, 1986).

8. Referências

BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. **Physics Review**, v. 69, p. 127, 1946.

BROWN, M. A.; SEMELKA, R. C. **MRI Basic principles and applications** Willey-Liss, 2003.

FREDERICKSON, C. J. *et al.* Cytoarchitectonic distribution of zinc in the hippocampus of man and the rat. **Brain Res.**, v. 273, p. 335–339, 1983.

HAACKE, E. M. et al. **Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design** 1st United States of America, 1999.

HAASE, A. et al. FLASH Imaging. Rapid NMR Imaging Using Low Flip-Angle Pulses. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 67, p. 258-266, 1986.

LAUTERBUR, P. C. Image formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance. **Nature**, v. 242, p. 190-191, 1973.

MANSFIELD, P.; GRANNELL, P. K. NMR 'diffraction' in solids? **Journal of Physics C: Solid state physics**, v. 6, p. L422, 1973.

PANEPUCCI, H.; TANNUS, A. **Magnetic Resonance Imaging**: Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo - USP.

PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physics Review**, v. 69, p. 37-38, 1946.

WENDELL, A.; GIBBY, M. D. Basic principles of magnetic resonance imaging. **Neurosurgery clinics of North America**, v. 16, p. 1-64, 2005.

Este anexo foi extraído:

MALHEIROS, J. M. **Avaliação *in vivo* da atividade celular por meio de imagens por ressonância magnética contrastadas por manganês (MEMRI) após estimulação nociceptiva inflamatória em ratos recém-nascidos**. 2015. 180 f. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade federal de São Paulo, São Paulo, 2015.

APÊNDICE A

TESTE PRELIMINAR DO IMAGEAMENTO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM LAMINADOS COMPÓSITOS

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são classificados eletricamente como materiais isolantes, tendo seus valores de condutividade abaixo de 10^{-12} s/cm. Entretanto, a partir da adição de reforços como fibras de carbono, a condutividade elétrica da matriz pode ser elevada em muitas ordens de magnitude.

Os laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, por apresentarem condutividade elétrica, podem estar sujeitos a blindagem eletrostática.

A blindagem eletrostática ocorre quando um condutor, mesmo não estando carregado, sob a ação de um campo elétrico causado por um agente externo, tende a espalhar suas cargas pela superfície externa, pois a repulsão entre as cargas fazem com que elas se mantenham o mais longe possível umas das outras. Os efeitos de campo elétrico criados no interior do condutor acabam se anulando, obtendo assim um campo elétrico nulo. Seu interior fica livre da ação desse campo externo, fica blindado.

A Gaiola de Faraday é uma blindagem elétrica, ou seja, uma superfície condutora que envolve uma dada região do espaço e que pode, em certas situações, impedir a entrada de perturbações produzidas por campos eletrostáticos e/ou eletromagnéticos externos

2 OBJETIVO

Objetivou-se como o presente teste avaliar se os laminados compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, condutores elétricos, apresentam blindagem eletrostática ao serem submetidos à inspeção via IRMN e comparar os resultados com outro laminado compósito polimérico reforçado com fibras de vidro, que não são condutores.

3 MATERIAS E METODOS

Foi testada a compatibilidade da técnica de IRMN com materiais compósitos, para isso foram confeccionados três corpos de prova de compósito laminado sendo um de resina epóxi reforçado com fibras contínuas de vidro (EPX-V), outro de resina poli-sulfeto de fenileno com fibras contínuas de carbono (PPS-C) e um de resina epóxi com fibras contínuas de carbono (EPX-C).

Após a usinagem de uma canaleta (Figura 1) em cada laminado foram colados com cola *SuperBonder* de modo a formar um vazio no centro (Figura 2) dando ao CDP um formato de copo.

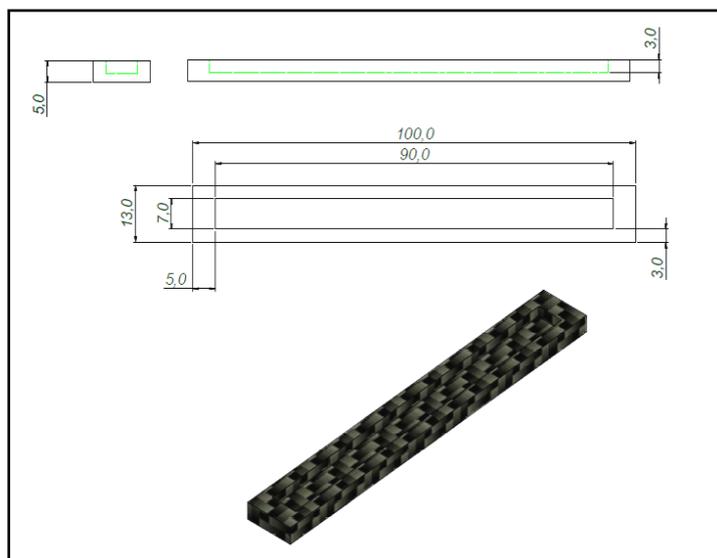


Figura1 – Desenho utilizado para a usinagem de uma canaleta nos laminados compósitos.

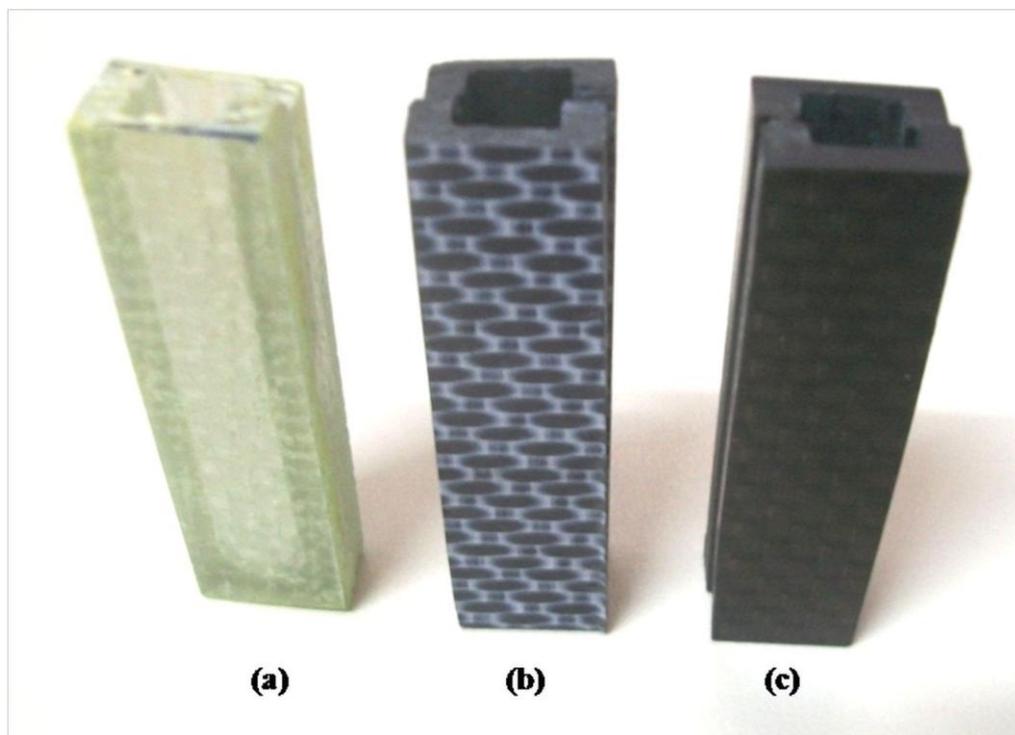


Figura 2 – Foto dos três CDP utilizados no teste preliminar: (a) EPX-V, (b) EPX-C e (c) PPS-C

As imagens foram obtidas no Centro de Imagens e Espectroscopia In Vivo por Ressonância Magnética (CIERMag) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos. Os CDP foram colocados em tubos, preenchidos com solução de sulfato de cobre (material relaxante) de maneira que a solução envolvesse todo o CDP inclusive preenchendo a cavidade interna. Em seguida imageados por RMN.

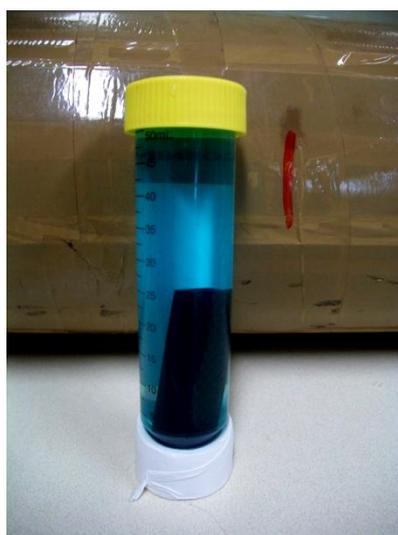


Figura 3 – Foto do tubo *Falcon* contendo CDP EPX-C preenchido com solução de sulfato de cobre (material relaxante)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para as aquisições das imagens axiais foi utilizada a sequência FLASH com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 178 ms, tempo ao eco (TE) = 7.2 ms, 1 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 45 segundos por CDP. O FOV (*field of view*) utilizado foi de 40 X 40 mm com uma matriz de 256 X 256 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,156 X 0156 mm/pixel, com espessura dos *slices* 2 mm e distância entre *slices* de 4 mm.

Epóxi reforçado com fibras de vidro

A Figura 4 mostra 3 *slices* axiais do CDP EPX-V em (a) e (b) nos quais é possível visualizar o material em preto e a solução no interior e em volta do material (regiões brilhantes), estes *slices* referem-se, respectivamente, a extremidade aberta (em uma analogia com um copo, seria a boca do copo) e a parte central do CDP. No *slice* (c) percebe-se que a solução encontra-se apenas em volta do CDP uma vez que este *slice* refere-se à extremidade fechada do CDP (base do copo). As setas vermelhas dos *slices* (b) e (c) apontam para uma bolha de ar retida no tubo *falcon*.

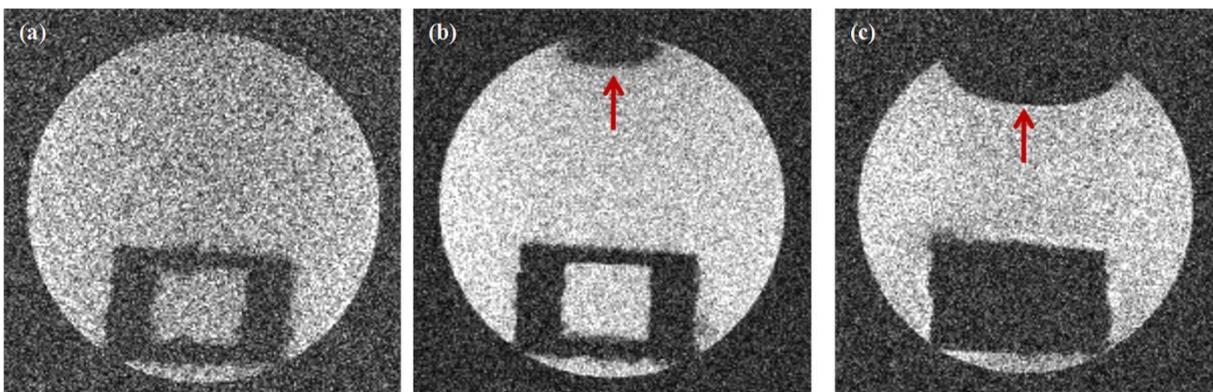


Figura 4 – Imagens de *slices* axiais do CDP EPX-V (a) *slice* da extremidade aberta do CDP, (b) *slice* da parte central e (c) *slice* da extremidade fechada do CDP.

Epóxi reforçado com fibras de carbono

Na Figura 5 temos 3 *slices* axiais do CDP EPX-C. Em (a) extremidade aberta e (b) parte central do CDP notamos a presença de solução tanto dentro quanto em volta do CDP. Ao passo que em (c) temos a solução apenas em volta do CDP, por tratar-se do *slice* da extremidade fechada. A seta vermelha aponta para uma região brilhante na emenda do CDP e

a seta azul mostra uma região de brilho intenso externa ao CDP que se trata de um artefato, provavelmente devido à condutividade elétrica das fibras de carbono.

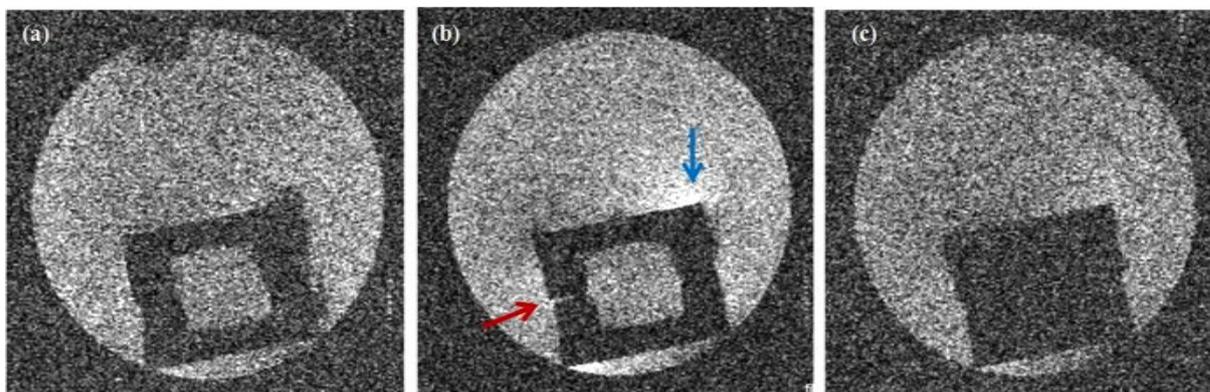


Figura 5 – Imagens de *slices* axiais do CDP EPX-C (a) *slice* da extremidade aberta, (b) *slice* da parte central e (c) *slice* da extremidade fechada do CDP.

Poli sulfeto de fenileno reforçado com fibras de carbono

Na Figura 6 temos 3 *slices* axiais do CDP PPS-C em (a) e (b) podemos notar que os dois laminados em ficaram perfeitamente alinhados durante a montagem do CDP (setas vermelhas) e ainda em (b) a seta azul apontam para um artefato devido, provavelmente, a condutividade elétrica das fibras de carbono. Em (c) a seta amarela apontam para uma bolha de ar retida no tubo *falcon*.

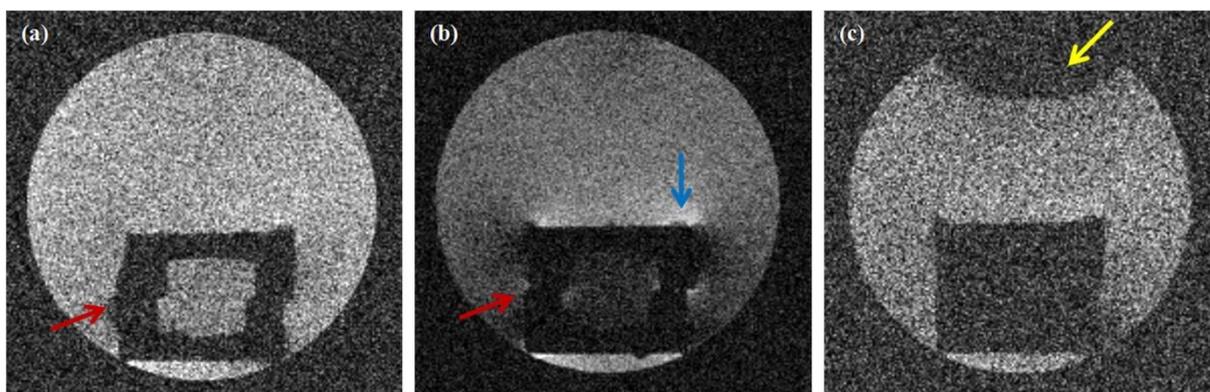


Figura 6 – Imagens de *slices* axiais do CDP PPS-C (a) *slice* da extremidade aberta, (b) *slice* da parte central e (c) *slice* da extremidade fechada do CDP.

Para as aquisições das imagens coronais da Figura 7 foi utilizada a sequência TRIPLOT com os seguintes parâmetros: tempo de repetição (TR) = 100 ms, tempo ao eco (TE) = 7.0 ms, 1 médias, resultando em um tempo de aquisição de cerca de 12 segundos por CDP. O

FOV (*field of view*) utilizado foi de 120 X 120 mm com uma matriz de 128 X 128 pontos, produzindo uma resolução espacial de 0,937 X 0,937 mm/pixel, com espessura dos *slices* 2 mm.

Na Figura 7 vemos os *slices* coronais dos CDP EPX-V, EPX-C e PPS-C nos quais é possível identificar claramente o perfil dos CDP. É importante notar que a blindagem eletrostática foi maior no CDP PPS-C, pois a região interna aparece mais escura quando comparada aos outros dois CDP, isso porque, primeiro as fibras de carbono são mais condutoras do que as fibras de vidro e segundo a resina epóxi apresenta maior molhabilidade quando comparada a resina de poli sulfeto de fenileno o que garante maior isolamento das fibras de carbono no CDP EPX-C e conseqüentemente menor blindagem eletrostática.

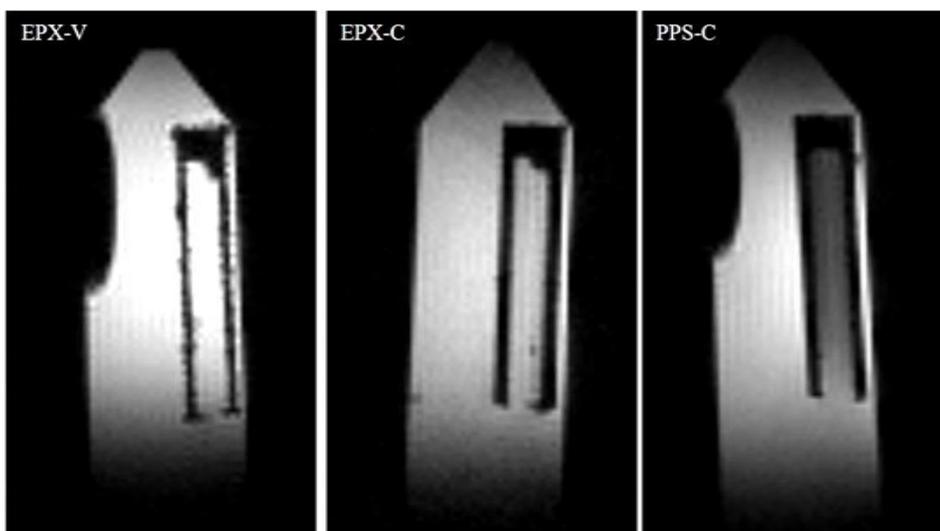


Figura 7 – Imagens de *slices* coronais dos CDP EPX-V, EPX-C e PPS-C.

5 CONCLUSÕES

As imagens obtidas mostraram que é possível a inspeção via IRMN de laminados compósitos mesmo que estes sejam reforçados com fibras condutoras elétricas como as fibras de carbono. A condutividade elétrica das fibras pode gerar artefatos, mas estes não impedem a identificação do CDP.

O tipo de resina influencia a blindagem eletrostática do CDP, resina com maior molhabilidade (EPX) produz melhor isolamento das fibras e conseqüentemente menor blindagem eletrostática quando comparada a resina PPS.