



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Ciências da Saúde

Estudo da degradação das propriedades mecânicas de materiais compósitos pelo efeito da esterilização por autoclave

Gonçalo Nuno Nogueira Elísio

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Ciências Biomédicas
(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Paulo Nobre Balbis dos Reis

Covilhã, Outubro de 2013

Agradecimentos

Durante a realização desta dissertação foram recebidos vários apoios que auxiliaram e estimularam a sua elaboração. O autor deseja expressar os seus agradecimentos a todas as pessoas e instituições que possibilitaram a realização deste trabalho, nomeadamente:

- Ao orientador científico, Professor Paulo Nobre Balbis dos Reis, por toda a disponibilidade, colaboração e dedicação demonstrada ao longo deste trabalho.
- Ao Professor Ilídio Correia pelo apoio e às técnicas do CICS pela disponibilidade nos trabalhos de esterilização que permitiram a realização deste estudo.
- Ao Professor Mário Santos, do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores da Universidade de Coimbra, pelo apoio dado na análise de danos dos laminados.
- Ao Engenheiro Carlos Coelho, do Instituto Politécnico de Abrantes, por todo o apoio e disponibilidade na realização dos ensaios de impacto.
- À Universidade da Beira Interior por todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- À Faculdade de Ciências da Saúde e ao Departamento de Engenharia Electromecânica da Universidade da Beira Interior pelo apoio e colaboração prestada ao longo da execução desta dissertação.
- Aos meus PAIS pelo incentivo e apoio incondicional.
- Um especial obrigado à Anastasia, Я хочу поблагодарить Тебя за упорную поддержку, побуждение и поощрения всё это время. За умение терпеливо слушать все мои мысли и выходки почти каждый день перед сном. Это важные моменты для меня, потому что ты всегда помогала мне успокоиться и всегда смотрела на эти вещи с положительной стороны. Спасибо, что на этом этапе моей жизни ты со мной, надеюсь видеть тебя чаще и на твою взаимность.
- Para as minhas amigas leva, Margarita e Alma, Noriu visiems padékoti už didele paramą, motyvacią ir paskatinimą visą laiką. Už pagalbą, suteiktą man kiekvieną dieną, kuri visada man davė daugiau noro dirbti ir pabaigti. Ačiū, kad buvote kartu su manimi šiame gyvenimo etape ir tikiuosi, kad jūs būsite dar daug kartu su manimi.
- Roberto, Fátima Neto, Ricardo Conceição, Larissa, Jay, Rodrigo, Lenny, Netter, Opticas, Matias, Trindade, David e tantos outros, que estando mesmo alguns bem longe, me deram um grande apoio e motivação.

Resumo

A aplicação dos materiais compósitos tem vindo a crescer dia após dia nos mais variados campos, incluindo o campo médico. Neste caso particular, o desenvolvimento de novas técnicas cirúrgicas, implantes ou tratamentos com maior eficiência só são possíveis com um maior conhecimento dos biomateriais existentes, ao nível do seu desempenho em serviço, ou então com o desenvolvimento de novos biomateriais. Contudo, para o seu desempenho em serviço torna-se muitas vezes necessário serem sujeitos a processos de esterilização/desinfecção. O vapor quente sob pressão revela-se, neste caso, o método mais eficaz na esterilização de materiais médico-hospitalares do tipo crítico, devido à sua não toxicidade e de baixo custo. Vulgarmente este tipo de processo é realizado com recurso aos autoclaves.

Neste contexto, o presente trabalho estuda o efeito da esterilização por autoclave na resistência ao impacto de um compósito híbrido carbono/Kevlar/resina epóxi, uma vez que este tipo de carregamento promove reduções significativas da resistência residual à tração, compressão e flexão. O benefício do uso de uma resina reforçada por nanoclays também foi estudado.

Verificou-se que, independentemente do laminado, a esterilização por autoclave diminui a resistência ao impacto destes laminados. A degradação resulta da ação conjunta temperatura/humidade. No entanto, a resina reforçada com nanoclays promove benefícios ao nível da energia restituída e da vida de fadiga. Finalmente estabeleceu-se modelos de previsão com base nas curvas obtidas.

Palavras-chave

Compósitos híbridos; Nanoclays, Propriedades mecânicas; Esterilização por autoclave.

Abstract

The application of composite materials has been growing day by day in various fields, including the medical field. In this particular case, the development of new surgical techniques, implants or treatments with high efficiency are possible only with a better understanding of existing biomaterials, the level of their performance in service, or to the development of new biomaterials. However, for your service performance becomes often necessary to undergo the sterilization processes/disinfection. The hot steam under pressure reveals itself, in this case, the most effective method to sterilize medical and hospital-type critical due to its non-toxicity and low cost. Commonly this kind of process is performed with use of autoclaves.

In this context, the present study examines the effect of sterilization by autoclaving in the impact strength of a composite hybrid carbon/Kevlar/epoxy resin, since this type of loading promotes significant reductions in residual resistance to traction, compression and bending. The benefit of using a resin reinforced with nanoclays was also studied.

It was observed that, regardless of the laminate sterilization by autoclave decreases the impact resistance of these laminates. The degradation results from the action joint temperature / humidity. However, the resin reinforced with nanoclays promotes benefits in terms of energy restored and fatigue life. Finally settled forecasting models based on the curves obtained.

Keywords

Hybrid composites; Nanoclays, Mechanical properties; Sterilization by autoclave.

Índice

Introdução	1
1 - Enquadramento teórico	3
1.1 - Biomateriais na Ortopedia	3
1.2 - Biomateriais Cerâmicos	5
1.3 - Biomateriais Metálicos	7
1.4 - Biomateriais Poliméricos	8
1.4.1 - Biopolímeros Sintéticos	10
1.4.2 - Biopolímeros Naturais	11
1.5 - Materiais Compósitos	12
1.6 - Nanocompósitos	17
1.7 - Impacto em Materiais Compósitos	19
2 - Material e Procedimento Experimental	21
2.1 - Processo de Fabrico dos Laminados	21
2.2 - Provetes	21
2.3 - Equipamento	22
2.4 - Procedimento Experimental	24
3 - Análise e Discussão de Resultados	25
3.1 - Introdução	25
3.2 - Análise e Discussão de Resultados	27
4 - Conclusões Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros	35
4.1 - Conclusões Gerais	35
4.2 - Recomendações para Trabalhos Futuros	36
Bibliografia	37

Lista de Figuras

Figura 1.1 -	Diferentes tipos de superfícies e classificações de biomateriais	5
Figura 1.2 -	Esquema representativo dos biomateriais na ortopedia	6
Figura 1.3 -	Aplicação típica de um biocerâmico em odontologia	7
Figura 1.4 -	Aplicação típica dos biomateriais metálicos na artroplastia do joelho	7
Figura 1.5 -	Aplicação típica de diferentes biomateriais na prótese do quadril	8
Figura 1.6 -	Utilização dos polímeros no corpo humano	9
Figura 1.7 -	Formação capsular fibrosa por rotura de prótese mamária de PDMS	10
Figura 1.8 -	Sistema prótese-cimento-osso	11
Figura 1.9 -	Tipos de reforço utilizados nos materiais compósitos	13
Figura 1.10 -	Comparação de algumas das propriedades mecânicas dos compósitos com as dos materiais tradicionais incluindo os ossos	15
Figura 1.11 -	Aplicação de materiais compósitos na ortopedia	16
Figura 1.12 -	Aplicação de materiais compósitos na estrutura óssea	16
Figura 1.13 -	Comparação entre a escala micro e nano em termos de elementos biológicos	17
Figura 1.14 -	Geometria das nanopartículas	18
Figura 1.15 -	Estrutura da montmorilonita	18
Figura 1.16 -	Diferentes tipos de dispersão dos clays	19
Figura 2.1 -	Geometria dos provetes usados nos ensaios de impacto	22
Figura 2.2 -	Máquina de impacto IMATEK-IM10	23
Figura 2.3 -	Autoclave AJC Uniclave 88 utilizado na esterilização	24
Figura 3.1 -	Curvas típicas para laminados com resina pura e resina nanoreforçada: a) Provetes de controlo; b) Após esterilização - 25 ciclos	28
Figura 3.2 -	Efeito da esterilização na carga máxima, máximo deslocamento e recuperação elástica, em termos de valores médios	29
Figura 3.3 -	Imagens do dano ocorrido para: a) Laminados com resina pura; b) Laminados com resina nanoreforçadas	30
Figura 3.4 -	Número de impactos até à perfuração versus número de ciclos de esterilização	32
Figura 3.5 -	Evolução da carga (P/P_i) com N/N_r	32
Figura 3.6 -	Evolução do deslocamento máximo ($\delta_{m\acute{a}x}/\delta_{m\acute{a}x,i}$) com N/N_r	33
Figura 3.7 -	Evolução da energia restituída ($E_{rest}/E_{rest,i}$) com N/N_r	34

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 -	Propriedades mecânicas de alguns polímeros biocompatíveis	9
Tabela 1.2 -	Propriedades desejáveis para materiais utilizados como matrizes	13
Tabela 1.3 -	Vantagens e desvantagens da fibra de vidro	14
Tabela 1.4 -	Vantagens e desvantagens da fibra de carbono	14
Tabela 1.5 -	Vantagens e desvantagens da fibra de aramida	14
Tabela 1.6 -	Técnicas para avaliação de defeitos em materiais compósitos	20

Lista de Acrónimos

CF	Fibra de carbono
GF	Fibra de Vidro
HDPE	Poliétileno de elevado peso molecular
LCP	Polímero líquido cristalino
MMT	Montmorilonita
OMS	Organização Mundial de Saúde
PA12	Poliamida12
PCL	Policaprolactona
PDMS	Poli dimetil siloxano
PE	Poliétileno
PEEK	Poli-éter-éter-catano
PET	Poliéster
PGA	Ácido poliglicólico
PHB	Ácido polihidroxibutirato
PLA	Ácido polilático
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSU	Polysulfone
PTFE	Politetrafluoretano
PU	Poliuretano
SR	Silicone
UHMWPE	Poliétileno de ultra elevado peso molecular
UV	Ultravioleta

Notação

Caracteres Latinos

E_{res}	Energia restituída em cada instante
$E_{rest,i}$	Energia restituída no primeiro impacto
N	Número de ciclos em cada instante
N_r	Número de ciclos para o qual se deu a perfuração total
P	Valor da carga em cada instante
P_i	Valor da carga no primeiro impacto
$P_{máx}$	Carga máxima
T_g	Temperatura de transição vítrea

Símbolos Gregos

$\delta_{máx}$	Valor do deslocamento máximo em cada instante
$\delta_{máx,i}$	Valor do deslocamento máximo no primeiro impacto

Introdução

A aplicação dos materiais compósitos tem vindo a crescer dia após dia cobrindo, atualmente, áreas que vão do campo da engenharia ao desporto e lazer, incluindo o campo médico. Esta tendência é para se manter como resultado da sua elevada resistência e rigidez específica, bom desempenho à fadiga e boa resistência à corrosão. No entanto, durante as suas atividades operacionais ou de manutenção ocorrem incidentes de impacto a baixa velocidade induzindo, neste caso, danos que afetam significativamente as suas propriedades mecânicas. Delaminações, roturas de fibra, fendas na matriz e separação fibra/matriz são danos típicos, os quais se tornam muito perigosos porque não são facilmente detetados visualmente.

Por outro lado, o aumento significativo da população idosa conduz a um crescimento proporcional dos casos de traumatologia ortopédica revelando, assim, a necessidade de maiores investimentos no domínio da pesquisa e desenvolvimento de novas soluções para garantir uma melhor qualidade de vida. Novas técnicas cirúrgicas, implantes ou tratamentos com maior eficiência só são possíveis com um maior conhecimento dos biomateriais existentes, ao nível do seu desempenho em serviço, ou então com o desenvolvimento de novos biomateriais.

Neste contexto, é reconhecido o enorme interesse pelos materiais compósitos, devido à sua potencialidade em combinar diferentes constituintes. Todavia, para o seu bom desempenho em serviço torna-se muitas vezes necessário serem sujeitos a processos de esterilização/desinfecção. No campo mais extremo temos a esterilização, que consiste na eliminação ou destruição completa de todas as formas de vida microbiana, e pode ser efetuada através de métodos físicos ou métodos químicos. O calor húmido, por exemplo, destrói os microrganismos por coagulação e desnaturação irreversíveis das suas enzimas e proteínas estruturais. Neste caso, o vapor quente sob pressão revela-se como sendo o método mais eficaz na esterilização de materiais médico-hospitalares do tipo crítico, devido a não ser tóxico e de baixo custo. Vulgarmente este tipo de processo é realizado com recurso aos autoclaves.

Assim, este trabalho pretende estudar o efeito da esterilização por autoclave nas propriedades mecânicas de um compósito híbrido carbono/Kevlar/resina epóxi. Especial enfoque será dado à resistência ao impacto a baixa velocidade, uma vez que este tipo de carregamento promove reduções significativas da resistência residual à tração, compressão e flexão neste tipo de materiais. O benefício do uso de uma resina reforçada por nanoclays também foi estudado. Visando melhorar a dispersão e a adesão da interface matriz/nanoclays, as nanopartículas foram previamente sujeitas a um tratamento à base de silano apropriado ao tipo de resina usado.

Para tal, esta dissertação encontra-se organizada em 4 capítulos sendo, no primeiro, feito um enquadramento teórico sobre os principais temas abordados neste estudo. Considerações sobre biomateriais, com especial incidência nos materiais compósitos, nanotecnologia e impacto a baixa velocidade fizeram parte desta contextualização. O capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas no trabalho, a manufatura dos laminados utilizados nos ensaios experimentais, a geometria dos provetes e os equipamentos utilizados. No capítulo 3 é feita a apresentação dos resultados experimentais e sua discussão. Finalmente, o capítulo 4 apresenta as conclusões finais e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Enquadramento teórico

De uma forma sucinta serão apresentados, neste capítulo, alguns conceitos fundamentais que estão inerentes ao estudo efetuado. Inicialmente serão introduzidos os diferentes tipos de biomateriais na ortopedia. De entre os cerâmicos, metálicos, poliméricos, sintéticos e naturais especial enfoque será dado aos materiais compósitos uma vez que são alvo de estudo do presente trabalho. Finalmente introduz-se o impacto a baixa velocidade dado que os danos induzidos afetam significativamente a resistência e rigidez dos materiais compósitos. Delaminações, roturas de fibra, fendas na matriz e separação fibra/matriz são danos típicos, os quais se tornam muito perigosos porque não são facilmente detetados visualmente.

1.1 - Biomateriais na Ortopedia

Nos últimos dez anos, milhares de pessoas foram afetadas por problemas traumáticos, envelhecimento, degenerações e outras patologias relacionadas com o sistema músculo-esquelético. Assim, a última década (2000-2010) foi declarada pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como a década dos ossos e articulações [1]. Neste contexto não é de estranhar que os biomateriais ortopédicos representassem, já em 2002, US \$ 14 bilhões e a sua taxa de crescimento ronde os 7% a 9% ao ano [2].

Os biomateriais tiveram origem há milhares de anos, como foi comprovado pelos arqueólogos, ao descobrirem que implantes dentários de metal haviam sido usados em 200 dC. Alguns biomateriais implantáveis nessa era eram feitos de matéria vinda da natureza, como: madeira, zinco, ouro, ferro. No entanto, os biomateriais estiveram em destaque após a Segunda Guerra Mundial, com um desenvolvimento significativo na aplicação dos mesmos [3]. Os biomateriais, também conhecidos como materiais biomédicos, atualmente são definidos como *“qualquer substância (exceto as drogas) ou combinação de substâncias de origem sintética ou natural, que pode ser usado por qualquer período de tempo, como um todo ou como uma parte de um sistema, o qual trata, melhora ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo”* [4].

O desenvolvimento e desempenho dos biomateriais estão ligados a fatores como a bioadaptabilidade, a biofuncionalidade e a biocompatibilidade [5, 6]. Bioadaptabilidade pode ser considerada como a habilidade do material se integrar, de um ponto de vista histológico a

um tecido, na sua implementação e adaptar-se a solicitações específicas como, por exemplo, em termos de desempenho mecânico. Por sua vez, biofuncionalidade trata-se da habilidade do biomaterial assegurar determinadas propriedades mecânicas, do ponto de vista estático e/ou dinâmico, no lugar desejado de um dado sistema biológico [7]. Finalmente, biocompatibilidade significa que o material e seus produtos de degradação devem obter uma boa resposta pelos tecidos envolventes e não devem causar efeitos indesejados ao organismo a curto e longo prazo. Para que um material tenha aplicação ortopédica, por exemplo, tem que verificar as seguintes propriedades [8, 9]:

- Boa absorção de proteínas, ou seja, facilidade das proteínas revestirem a superfície do material;
- Boa qualidade do material para minimizar a sua degradação: Pequenas partículas podem soltar-se por ação química ou mecânica promovendo, neste caso, efeitos indesejados no sistema biológico;
- Boa resposta do sistema biológico ao material, desde o processo inflamatório nos tecidos à sua estabilização.

O teste de citotoxicidade é a etapa inicial para testar a biocompatibilidade de um material com potencial para aplicações médicas. É feito com um intuito de pré-seleção e pretende, basicamente, determinar se o material provoca (ou não) a morte das células ou apresenta outros efeitos negativos nas funções celulares. Para identificar estes efeitos indesejados utilizam-se técnicas *in vitro*, que se dividem em: métodos de contacto direto e métodos de contacto indireto. No primeiro, as células são colocadas diretamente em contacto com o material, sendo normalmente semeadas na forma de uma suspensão celular. No caso do método indireto o material é separado das células por uma barreira de difusão (ágar ou agarose) ou então as substâncias são extraídas do material, através de um solvente, e colocadas em contacto com as células [10].

No entanto, atendendo à evolução dos materiais, os conceitos de biocompatibilidade e biodegradabilidade fazem parte de uma segunda geração de biomateriais. Se na primeira geração foram desenvolvidos os biomateriais considerados bioinertes, cuja ênfase era de não provocar reação adversa no organismo [11], a terceira geração já inclui os materiais com habilidade de induzir respostas celulares específicas a nível molecular [12]. Estas três gerações são interpretadas de forma conceitual e não cronológica, visto que cada uma delas representa uma evolução nas propriedades dos materiais tendo em conta as necessidades e exigências [13].

Os biomateriais também podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico em [1, 13-15]:

- Biotoleráveis: materiais tolerados pelo sistema biológico, sendo isolados dos tecidos adjacentes pela formação de uma camada de tecido fibroso. Quanto maior a espessura de tecido fibroso formado, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material.
- Bioinertes: materiais que, após um determinado período de tempo, estabelecem contacto direto com o osso (cerâmicas e titânio).
- Bioativos: materiais que estabelecem ligações químicas com o tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química, os tecidos ósseos ligam-se a estes materiais, permitindo a osteocondução.
- Bioabsorvíveis: materiais que durante o contacto com os tecidos se degradam, solubilizam ou fagocitam pelo organismo. Estes materiais são interessantes para aplicações clínicas onde se pretenda inviabilizar uma nova intervenção cirúrgica para a sua remoção.



Figura 1.1 - Diferentes tipos de superfícies e classificações de biomateriais [16].

1.2 - Biomateriais Cerâmicos

As cerâmicas podem ser sintéticas ou naturais e possuem diversas vantagens, como biomateriais, na substituição do tecido ósseo. É de realçar a sua semelhança estrutural à do componente inorgânico do osso, serem biocompatíveis, osteocondutivas e como não apresentam proteínas na sua composição proporcionam ausência de resposta imunológica. Apresentam uma degradação bastante demorada in vivo permitindo, assim, a remodelação óssea no lugar do implante [17]. As suas limitações estão essencialmente relacionadas com o facto de não poderem ser utilizadas em regiões de grande esforço mecânico e o risco de fraturas, devido à sua natureza porosa [18]. Aplicam-se na ortopedia e odontologia em implantes ortopédicos e dentários [19]. A figura 1.3 ilustra uma aplicação típica dos biocerâmicos em odontologia.

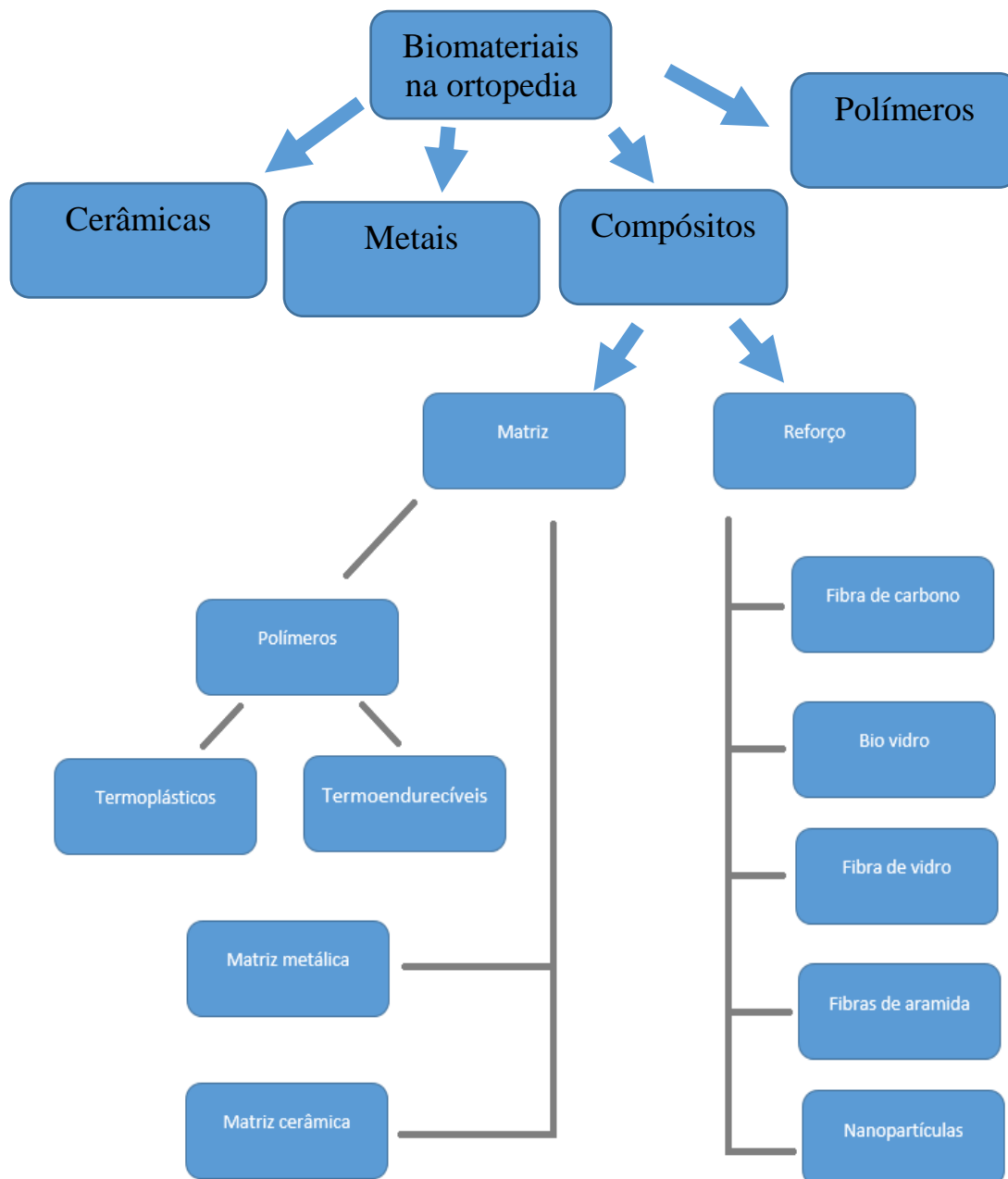


Figura 1.2 - Esquema representativo dos biomateriais na ortopedia.

Os materiais cerâmicos são classificados em bioinerte e bioativo. No primeiro caso, praticamente não existe interação com o tecido vivo. Por sua vez, as cerâmicas bioativas têm a capacidade de promover a adesão ao tecido ósseo vivo [20]. As principais cerâmicas disponíveis comercialmente e utilizadas para reparação/substituição do tecido ósseo são a hidroxiapatita, o b-Tricálcio fosfato, a alumina e a zircônia [21-23]. A utilização do fosfato de cálcio deve-se sobretudo à sua biocompatibilidade e a hidroxiapatita devido a ser um material que se degrada lentamente [24]. Embora as cerâmicas inorgânicas não demonstrem uma capacidade osteoindutora, elas ligam-se diretamente ao osso e possuem capacidades osteocondutoras [25, 26].



Figura 1.3 - Aplicação típica de um biocerâmico em odontologia [27].

1.3 - Biomateriais Metálicos

Os elementos metálicos estão presentes no corpo humano de uma forma natural. O ferro encontra-se essencialmente no sangue, em funções celulares, e o cobalto na síntese da vitamina B-12, mas estão limitados a pequenas quantidades no organismo [28]. A biocompatibilidade do implante metálico deve ser tida em conta [29], os primeiros biomateriais metálicos utilizados para ajudar a reparação óssea surgiram em meados do século XX e foram o aço inoxidável e as ligas de cobalto e cromo [30]. Para além da sua elevada resistência à corrosão *in vivo* também apresentam boa resistência mecânica e à fadiga, bem como, baixo custo e facilidade de fabricação. Atualmente o aço inoxidável é o mais utilizado nas fixações internas [31, 32]. No entanto, alguns elementos metálicos têm demonstrado ação tóxica no ambiente *in vivo*, como o Vanádio e o Níquel [33-35], pelo que novas variantes de aço inoxidável e novas ligas metálicas (como as de titânio) têm surgido [36,37]. A figura 1.4 ilustra uma aplicação típica dos biomateriais metálicos na artroplastia do joelho.



Figura 1.4 - aplicação típica dos biomateriais metálicos na artroplastia do joelho [38].

Por outro lado, os biomateriais metálicos quando estão em contacto direto sofrem desgaste e, conseqüentemente, a sua interação com o tecido adjacente ocasiona a libertação de iões metálicos por dissolução, desgaste ou corrosão [39]. De forma a prevenir este fenómeno, é usual revestir estas superfícies com materiais poliméricos, permitindo, assim, o contacto adequado em regiões de grande atrito como é o caso das próteses do quadril. Esta associação minimiza a libertação de iões metálicos por interação do biomaterial com os fluidos fisiológicos [40-42]. A figura 1.5 ilustra uma aplicação típica de diferentes biomateriais na prótese do quadril.

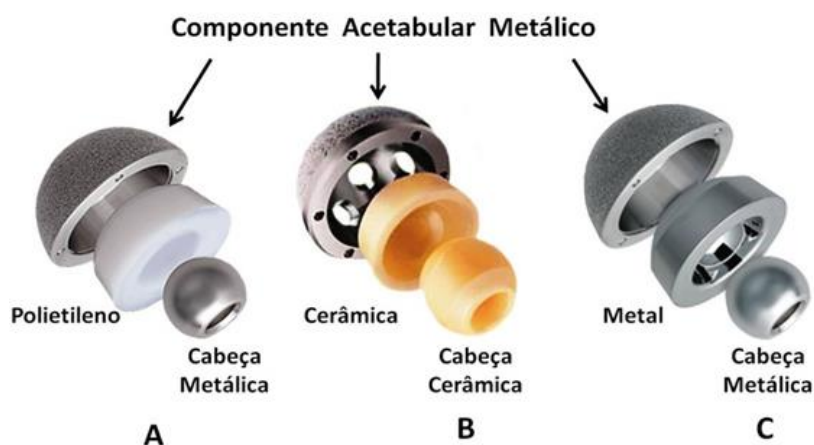


Figura 1.5 - aplicação típica de diferentes biomateriais na prótese do quadril [43].

1.4 - Biomateriais Poliméricos

Os polímeros são macromoléculas constituídas por unidades de repetição chamadas de meros. A origem deste material deriva do grego poli, que significa “muitos”, adicionado ao sufixo mero, que significa “parte” [44-46]. Quando um polímero apresenta biocompatibilidade, biofuncionalidade e bioadaptabilidade, revela-se um material viável para aplicação clínica e é denominado vulgarmente por biopolímero [47]. Dependendo da procedência, os polímeros podem ser classificados em naturais ou sintéticos [44]. Os polímeros sintéticos são geralmente degradados por hidrólise simples, enquanto, os polímeros naturais são principalmente degradados enzimaticamente [48]. Ambos os polímeros têm sido utilizados pela engenharia dos tecidos para o desenvolvimento de moldes (scaffolds) tridimensionais para cartilagens, ligamentos, meniscos e discos intervertebrais [13]. Os polímeros têm sido largamente utilizados na ortopedia e também como dispositivos para a libertação de fármacos [49]. Na figura 1.6 encontram-se alguns exemplos típicos de aplicação dos polímeros no campo clínico e na tabela 1.1 as propriedades mecânicas de alguns destes materiais.

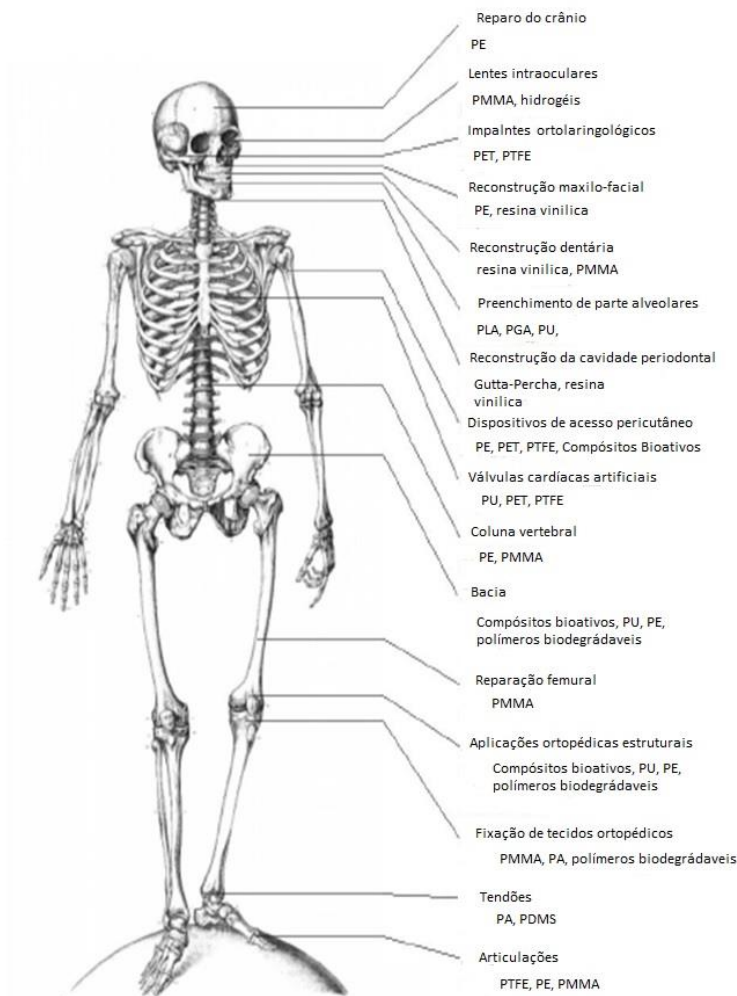


Figura 1.6 - Utilização dos polímeros no corpo humano [50].

Tabela 1.1 - Propriedades mecânicas de alguns polímeros biocompatíveis [51-53].

Material Polimérico	Tensão de Rotura [MPa]	Módulo de Elasticidade [GPa]
Poliétileno de elevado peso molecular (HDPE)	40	1,8
Poliétileno de ultra elevado peso molecular (UHMWPE)	21	1
Poliacetal (PA)	65	2,1
Poliestireno (PS)	75	2,65
Poliétileno (PE)	35	0,88
Poliuretano (PU)	35	0,02
Silicone (SR)	8	0,008
Polietereteracetona (PEEK)	139	8,3
Politetrafluoretano (PTFE)	28	0,4
Poliéster (PET)	61	2,85
Polimetilmetacrilato (PMMA)	21	4,5

1.4.1 - Biopolímeros Sintéticos

Os polímeros sintéticos são desenvolvidos industrialmente, com base em moléculas de baixo peso molecular. Na maior parte dos casos são originados a partir de monómeros com origem em subprodutos do petróleo. Os polímeros sintéticos são caracterizados pelo seu peso molecular e comprimento da cadeia, os quais são controlados durante o processo de polimerização. A maior parte dos biomateriais biotoleráveis são polímeros sintéticos [44].

O silicone é um polímero bastante utilizado para fins estéticos, todavia, é apenas um material biotolerável. Conhecido como Poli (dimetil siloxano) (PDMS), é dos materiais mais utilizados na área clínica, aparecendo em próteses de seios, próteses penianas, tubos, sondas, drenos, stents traqueobrônquicos, óleo/gel para controle de deslocamento de retina, entre outras [47]. A formação de encapsulamento fibroso ao redor de implantes de silicone é parte da resposta fisiológica ao corpo estranho presente no organismo. Fibrose capsular e contratatura são as mais comuns complicações decorrentes da aplicação de implantes de silicone [54].

O Polietileno, por exemplo, é utilizado em conformações de ultra/alto peso molecular (UHMWPE). Muito utilizado em próteses para artroplastia total de quadril e joelho, o UHMWPE é encontrado na estrutura acetabular dos implantes, desempenhando o papel de articulação. Quando confeccionadas em cerâmica ou metal, estas peças são mais caras e apresentam falhas clínicas como ruído na articulação e reações teciduais adversas no local do implante. No entanto, há registros de falha do implante por fadiga do polímero, o que ocorre principalmente em próteses de joelho [55].

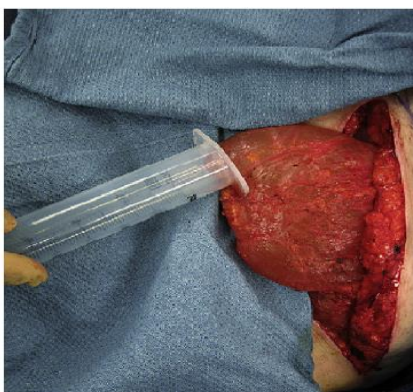


Figura 1.7 - Formação capsular fibrosa por rotura de prótese mamária de PDMS [56].

O Poli (metacrilato de metila) (PMMA) é um material polimerizado por adição em suspensão, formando uma cadeia linear e resultando num polímero hidrofóbico e incolor [57]. O PMMA é muito utilizado como cimento para fixação de implantes ósseos. Tem como função a transferência de carga da prótese para o osso e aumentar a capacidade de carga do sistema prótese-cimento-osso. Esta aplicação, ilustrada na figura 1.8, é utilizada desde 1970 e

representa uma excelente relação custo/benefício, promovendo a redução da dor, melhora a função desempenhada pelas articulações e aumenta a qualidade de vida do paciente [58].

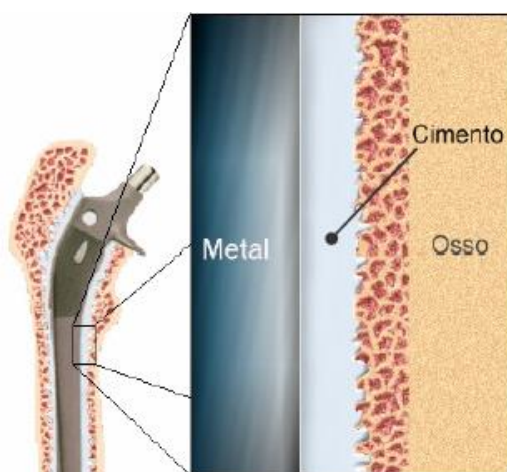


Figura 1.8 - Sistema prótese-cimento-osso [59].

1.4.2 - Biopolímeros Naturais

Polímeros naturais são os que se encontram na natureza sendo, posteriormente, modificados ou processados [44]. Atualmente são bastante utilizados na área médica, pois apresentam excelente biocompatibilidade, versatilidade, baixa toxicidade e uma grande semelhança estrutural com os componentes dos tecidos humanos [46,60-61]. Os poliuretanos (PU) de origem vegetal, para além de serem materiais com origem em fontes renováveis, apresentam flexibilidade de formulação, versatilidade e baixo custo [61,62]. Têm sido testados in vivo em animais, nomeadamente em aplicações de ortopedia e traumatologia [60,63]. De origem animal pode-se referir a quitosana, obtida a partir da quitina do exosqueleto de crustáceos, com a enorme vantagem de ser biocompatível e biodegradável.

Visando a reparação do tecido ósseo, os principais polímeros utilizados são o ácido poliglicólico (PGA), o ácido polilático (PLA), o ácido polihidroxibutirato (PHB) e a policaprolactona (PCL). De fácil síntese e origem ilimitada, eles não sofrem degradação na presença das células e possuem superfície hidrofóbica. Porém, estes polímeros possuem pouca resistência mecânica e sofrem alteração dimensional ao longo do tempo [17, 49, 64]. Por exemplo o ácido poliglicólico, bastante utilizado no fabrico de scaffolds, devido à sua hidrofiliabilidade de origem natural degrada-se rapidamente em soluções aquosas ou in vivo e as suas propriedades mecânicas são afetadas entre duas a quatro semanas [65]. No entanto, o PLA com igual aplicação, necessita de vários meses ou alguns anos para que as propriedades mecânicas sejam afetadas in vitro ou in vivo [65].

1.5 - Materiais Compósitos

Pode definir-se material compósito como sendo aquele que resulta da combinação de dois ou mais materiais, que depois de misturados ainda são perfeitamente identificados na sua massa, sendo as propriedades finais superiores à dos constituintes em separado [66].

Na verdade os materiais compósitos assentam no paradigma antigo/moderno pois, se por um lado são considerados materiais típicos do século XX, já no antigo Egito, por volta de 4000 a.C., era utilizado o caule das plantas de papiro para confecção de folhas de escrever. Por seu turno, por volta dos 1500 a.C., os egípcios já fabricavam as suas casas com paredes de barro e rebentos de bambu [67]. No entanto, foi a partir do final da década de 30 que as fibras de vidro contínuas foram produzidas comercialmente e mais tarde as denominadas fibras avançadas: fibra de boro (final da década de 50), fibra de carbono (início da década de 60) e aramida (início da década de 70). Por outro lado, a disponibilidade em 1936 da resina de poliéster insaturada e em 1938 o surgimento da resina epóxi veio alargar o campo de aplicação destes materiais. Podemos dizer que durante o último quarto de século, as suas aplicações evoluíram de tal forma que estes materiais se encontram associados aos equipamentos desportivos, estruturas aeroespaciais, setor automóvel e campo médico. Ainda hoje é possível dizer que estes materiais compósitos estão em forte expansão graças à sua.

- Resistência à corrosão;
- Rigidez;
- Peso;
- Resistência à fadiga;
- Expansão térmica;
- Propriedades eletromagnéticas;
- Condutibilidade térmica;
- Comportamento acústico.

Ao serem constituídos por duas fases distintas, matriz e reforço, a matriz tem a responsabilidade de proteger as fibras contra ataques químicos e/ou danos mecânicos como o desgaste. Desempenha também um papel fundamental na qualidade do acabamento superficial do equipamento/estrutura [68]. De uma forma geral, as propriedades desejáveis para os materiais utilizados como matriz encontram-se sintetizadas na tabela 1.2.

As matrizes poliméricas, que são as mais utilizadas, podem ser ditas em termoendurecíveis e termoplásticas. A principal diferença entre elas é que a matriz termoplástica pode ser reutilizável, enquanto a matriz termoendurecível, após a cura, não poder ser reciclada. As matrizes termoendurecíveis proporcionam, entre outras propriedades, boa resistência mecânica, boa estabilidade térmica, boa resistência química e baixa fluência [69,70].

Tabela 1.2 - Propriedades desejáveis para materiais utilizados como matrizes [71].

Propriedades Mecânicas	Resistência à tração elevada
	Ductilidade
	Resistência ao corte
	Tenacidade
Propriedades Térmicas	Resistência a temperaturas extremas
	Coefficiente de dilatação térmica, próximo da fibra
	Baixa condutividade térmica
Propriedades Químicas	Boa adesão às fibras
	Resistência à degradação em ambientes químicos
	Baixa absorção de umidade
Outras propriedades	Baixo custo
	Solidificação

Os reforços, por sua vez, são responsáveis pelas propriedades mecânicas dos materiais compósitos. Deste modo não será de estranhar que os materiais escolhidos para reforço possuam propriedades mecânicas extremamente elevadas e muitas vezes superiores às dos metais maciços de uso corrente em Engenharia [68]. No caso dos materiais compósitos reforçados com fibras, as propriedades mecânicas dependem do tipo de fibra, fração volumétrica, orientação, diâmetro e dimensão das fibras. A título de exemplo, as tabelas 1.3 a 1.5 apresentam as principais vantagens/desvantagens das fibras de vidro, carbono e aramida. Finalmente, as propriedades mecânicas de um material compósito reforçado com partículas dependem de um conjunto de parâmetros, tais como: comprimento, forma, distribuição e composição das partículas de reforço [72]. Na figura 1.9 indicam-se e exemplificam-se os diferentes reforços de um material compósito.

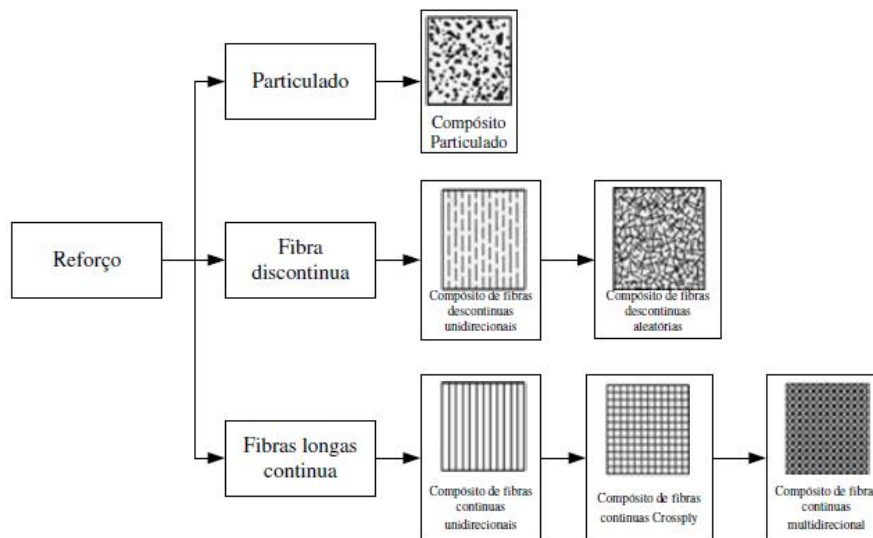


Figura 1.9 - Tipos de reforço utilizados nos materiais compósitos [72].

Tabela 1.3 - Vantagens e desvantagens da fibra de vidro [71].

Vantagens	Desvantagens
Elevada resistência à tração	Módulo de elasticidade reduzido
Baixo custo relativamente às outras fibras	Elevada massa específica
Elevada resistência química à oxidação	Sensibilidade à abrasão
Isolamento acústico, térmico e elétrico	Baixa resistência à fadiga

Tabela 1.4 - Vantagens e desvantagens da fibra de carbono [71].

Vantagens	Desvantagens
Elevada resistência à tração	Reduzida resistência ao impacto
Elevado módulo de elasticidade longitudinal	Elevada condutibilidade térmica
Baixa massa específica	Fratura frágil
Elevada condutibilidade elétrica	Baixa deformação antes da fratura
Elevada estabilidade dimensional	Baixa resistência à compressão
Baixo coeficiente de dilatação térmica	Custo elevado
Inercia química exceto ambientes fortemente oxidantes	
Amortecimento estrutural	

Tabela 1.5 - Vantagens e desvantagens da fibra de aramida [71].

Vantagens	Desvantagens
Baixa massa específica	Baixa resistência à compressão
Elevada resistência à tração	Degradação lenta sob luz UV
Elevada resistência ao impacto	Elevada absorção de humidade
Baixa condutividade elétrica	Custo elevado
Elevada resistência à abrasão	Elevada durabilidade
Resistência a temperaturas elevadas	

A elevada resistência e rigidez específica continua a ser a combinação mais desejada no desenvolvimento dos materiais compósitos para novas áreas. Por exemplo a figura 1.10 compara as propriedades mecânicas dos compósitos com as dos materiais tradicionais, incluindo os ossos.

No campo da ortopedia, por exemplo, podemos encontrar a mais variada aplicação dos materiais compósitos tais como em hastes intramedulares, placas de osso e parafusos, substituição do quadril e cementação óssea. As figuras 1.11 e 1.12 ilustram algumas destas aplicações.

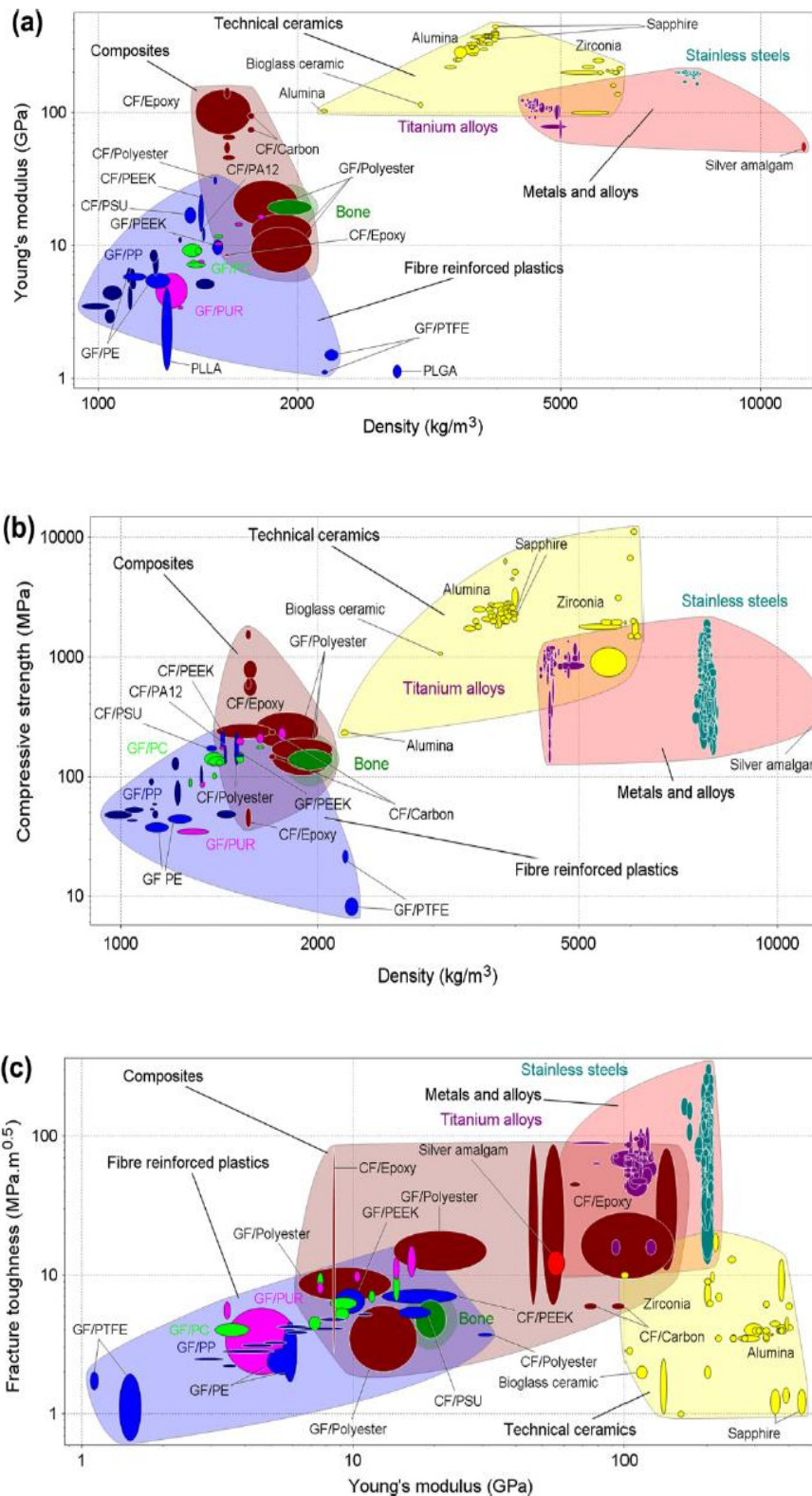


Figura 1.10 - Comparação de algumas das propriedades mecânicas dos compósitos com as dos materiais tradicionais incluindo os ossos [73].

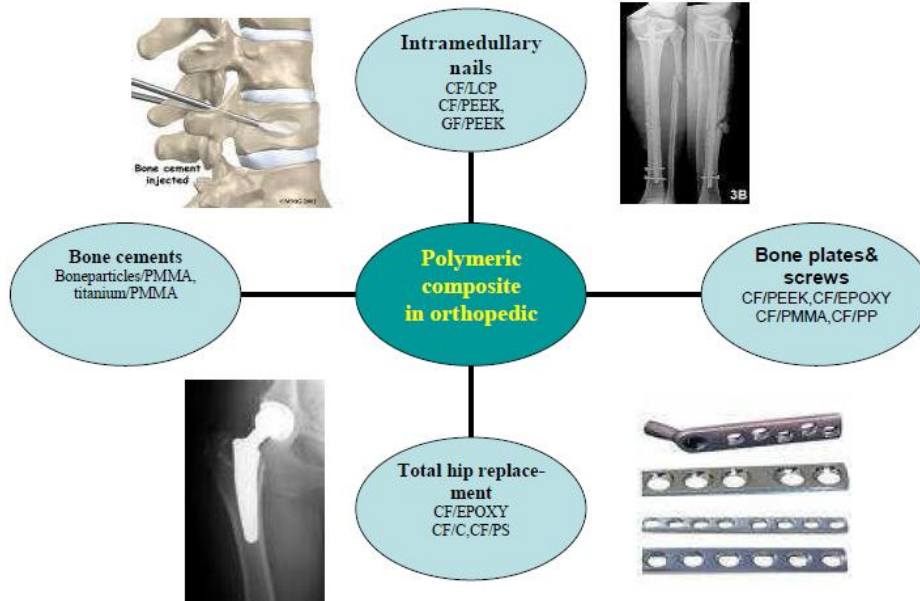


Figura 1.11 - Aplicação de materiais compósitos na ortopedia [53].

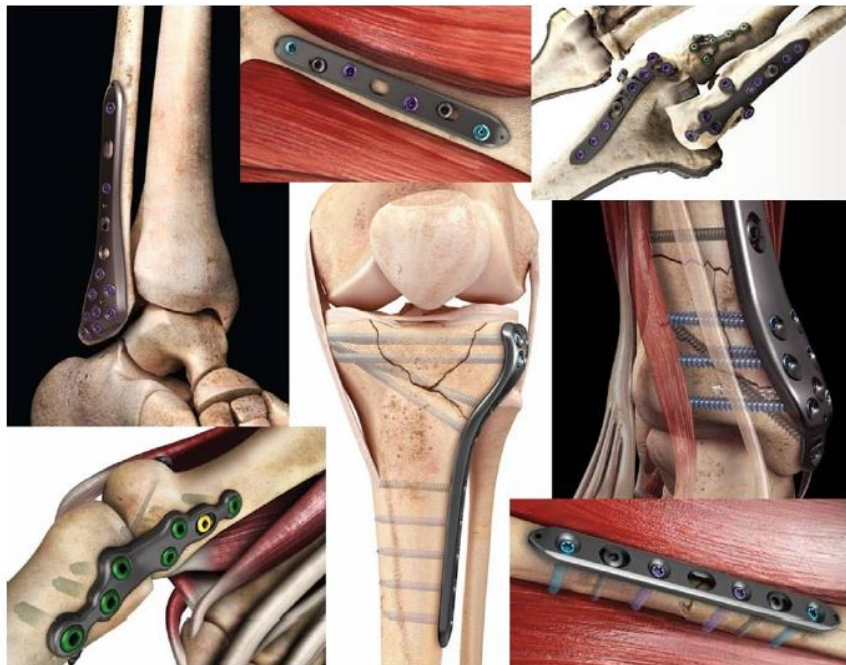


Figura 1.12 - Aplicação de materiais compósitos na estrutura óssea [74].

1.7 - Nanocompósitos

A nanotecnologia engloba todo o tipo de desenvolvimento tecnológico dentro da escala nanométrica, em que um nanômetro equivale a um milionésimo do milímetro ou a uma bilionésima parte do metro. Em termos práticos, se considerarmos uma praia com 1000 Km de extensão e um grão de areia de 1 mm, este grão está para a praia como um nanômetro para o metro. Por seu turno, a figura 1.13 compara a escala micro e nano em termos de elementos biológicos. Esta ciência começou a ser discutida por volta de 1959, pelo físico Richard Feynman (considerado o pai da nanotecnologia), mas só teve avanços significativos a partir da década de 80. Atualmente é considerada por muitos autores como a nova revolução industrial, tanto nos países desenvolvidos como em desenvolvimento, face aos investimentos observados [75, 76].

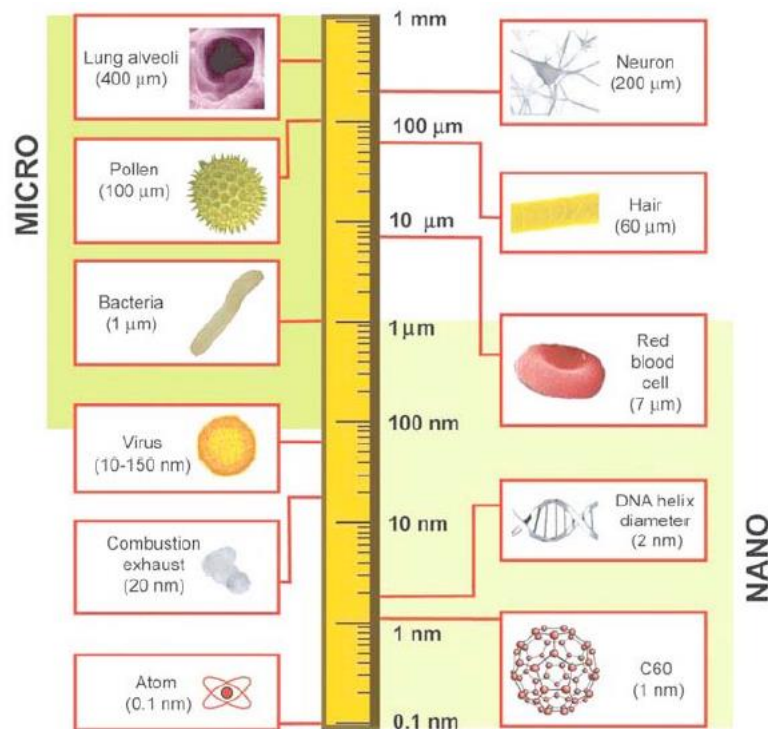


Figura 1.13 - Comparação entre a escala micro e nano em termos de elementos biológicos [77].

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais poliméricos que contém quantidades relativamente pequenas de nanopartículas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes é a matriz, na qual os nanoreforços, com dimensões entre 1-100 nm, se encontram dispersos. A figura 1.14 ilustra, por exemplo, os diferentes tipos de nanopartículas usadas. Uma das principais causas das propriedades induzidas por estes materiais é a sua imensa área superficial e, por outro lado, a sua interação com as moléculas do polímero à escala molecular [78].

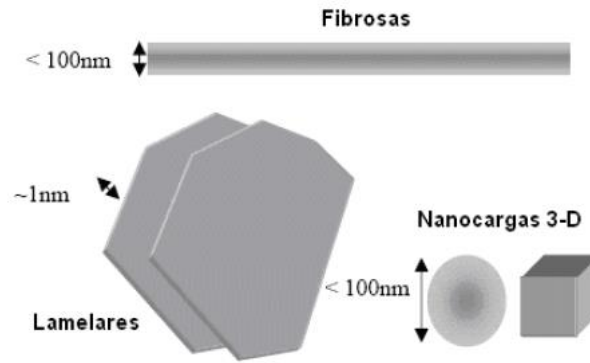


Figura 1.14 - Geometria das nanopartículas [79].

De entre as várias nanopartículas, os nanoclays (nano argilas onde a sílica e a alumina são elementos dominantes) assumem um especial interesse devido à sua relação custo/benefício, sendo os mais usados nos nanocompósitos a montmorilonita, a hectorite e a saponite. A montmorilonita (MMT), por exemplo, tem uma estrutura tipo camadas 2:1, constituindo uma camada sanduíche de alumina octaédrica entre duas camadas de sílica tetraédrica [80,81]. A unidade básica das camadas tetraédricas externas é o óxido de silício, onde os átomos de silício estão ligados a quatro átomos de oxigénio [82-84]. O empacotamento das camadas resulta das forças de Van der Waals, deixando entre as lamelas um espaço vazio denominado de galeria interlamelar [85]. Apresentam continuidade planar e geralmente têm uma orientação paralela ao nível dos planos basais (001), que confere a estrutura laminada representada na figura 1.15.

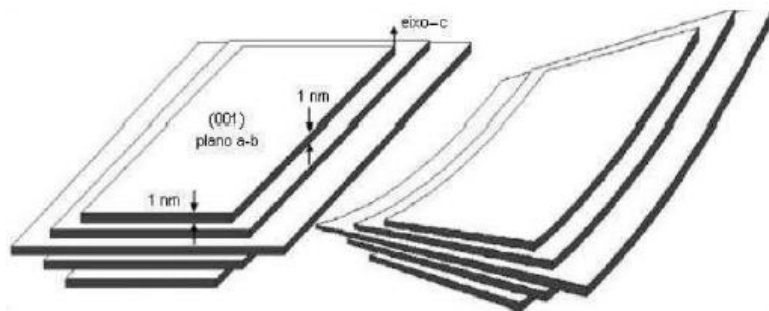


Figura 1.15 - Estrutura da montmorilonita [83].

Dependendo do tipo de polímero, concentração de nanoclays e método de preparação, podem ser obtidas três estruturas diferentes conforme ilustra a figura 1.16 [86,87]. Estrutura de fase separada ou microcompósito, quando as cadeias poliméricas não estão intercaladas nos clays. Obtém-se de uma estrutura similar à dos compósitos convencionais. Estrutura intercalada, quando o polímero não molha completamente as lamelas. As propriedades mecânicas do nanocompósito refletem, neste caso, as do cerâmico introduzido (clays). Finalmente a

estrutura esfoliada, quando as lamelas se dispersam completa e uniformemente na matriz. Neste caso são obtidas melhorias significativas nas propriedades mecânicas.

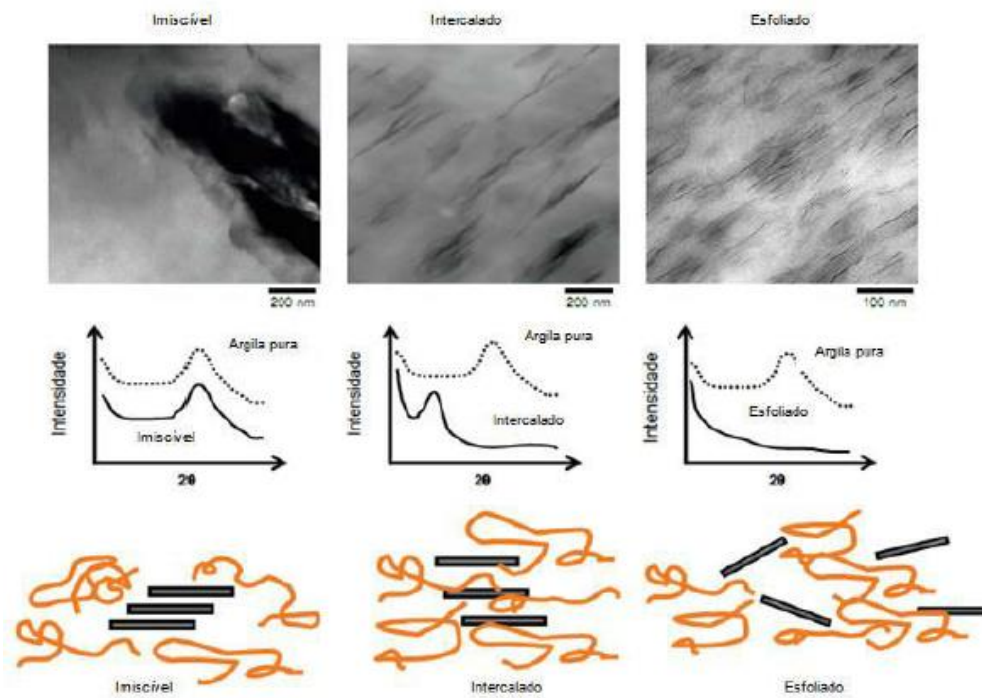


Figura 1.16 - Diferentes tipos de dispersão dos clays [88].

1.7 - Impacto em Materiais Compósitos

Qualquer estrutura e/ou componente pode estar sujeito a carregamentos que se podem dividir em estáticos, dinâmicos (com variação no tempo) e por impacto (cargas de curta duração). Se as solicitações dinâmicas que se caracterizam pelas cargas atuarem ao longo de um determinado período de tempo, e cuja ruína ocorre para tensões muito inferiores às necessárias estaticamente, nas cargas de impacto a força é exercida num breve curto espaço de tempo. Neste caso, dependendo das extremidades dos objetos e das suas velocidades, poderá ocorrer a penetração de um no outro.

Do ponto de vista da velocidade, por exemplo, o impacto pode ser classificado em duas categorias [89]: impacto de baixa velocidade ou de grande massa, associado a uma resposta quasi-estática, e impacto de alta velocidade ou de pequena massa (vulgarmente associado à balística), onde a resposta é tipicamente de natureza dinâmica. Outras classificações são passíveis de se encontrar na bibliografia e em especial no domínio dos materiais compósitos. De acordo com Ruiz e Harding [90], por exemplo, existem três categorias. Impactos na ordem dos 300 m/s, originando perfuração e os danos são confinados a uma pequena zona em volta do ponto de impacto. Impactos com velocidades entre os 50 e os 300 m/s, onde as ondas de

tensão com origem no ponto de colisão transmitem a carga à restante estrutura. Neste caso a análise deve ser dinâmica e deve incluir o carregamento de inércia e a ação da onda de tensão. Finalmente, velocidades de impacto abaixo dos 50 m/s promovem múltiplas reflexões nas fronteiras até se atingir o equilíbrio quasi-estático.

Se o impacto a alta velocidade não se revela problemático em termos de deteção de dano, dado ser facilmente localizado por inspeção visual, no caso dos impactos a baixa velocidade as pequenas quantidades de energia podem ser absorvidas através dos mecanismos de dano muito localizados. Delaminações, rotura de fibras, fissuração da matriz e separação fibra/matriz são modos de ruína típicos, por exemplo, nos materiais compósitos [91]. Em termos de fendas na matriz não se observa reduções significativas das propriedades mecânicas, mas promovem as delaminações. Por outro lado as fibras afetam significativamente a resistência mecânica dos laminados. Em termos das delaminações, revelam-se o dano mais típico dos impactos a baixa velocidade e conduzem a uma redução drástica de resistência e rigidez dos laminados. Em ambos os casos o dano não é facilmente detetado, tornando-se mesmo necessário o recurso a técnicas específicas de deteção. A tabela 1.6 apresenta as principais técnicas não destrutivas para avaliação de defeitos.

Tabela 1.6 - Técnicas para avaliação de defeitos em materiais compósitos [92].

	Principais características detetadas	Vantagens	Limitações
Radiografia	Absorção diferencial da radiação penetrante	Imagem apresenta relatório da inspeção, extensa base de dados	Caro, profundidade do defeito não indicado, proteção da radiação
Topografia computacional	Tecnologia convencional de raio-X com processamento digital	Identifica a localização do defeito. A visualização da imagem é controlada por computador	Muito caro, estruturas com paredes finas podem causar problemas
Ultrassons	Mudanças na impedância acústica J causados por defeitos	Podem penetrar em materiais espessos, pode ser automatizado	Necessária imersão em água
Emissão acústica	Defeitos que geram ondas de tensão	Vigilância remota e contínua	Exige a aplicação de estresse para deteção de defeitos
Acústica ultrassónica	Utilização de impulsos de ultrassom para estimulação de ondas de tensão	Portátil quantitativo, automatizado, imagem gráfica	Contacto superficial, geometria da superfície crítica
Termografia	Mapeamento da distribuição da temperatura ao longo da área de ensaio	Rápida, medição distante. Não precisa de contacto com a peça, quantitativo	Baixa resolução para amostras espessas
Holografia ótica	Imagem 3D	Não exige nenhuma preparação especial da superfície ou revestimento	Exige ausência de vibrações, necessária uma base forte
Correntes de Foucault	Mudanças nas condições elétricas causado por variações de material	Facilmente automatizado, custos moderados	Limitadas as condições elétricas, materiais e profundidade de penetração limitada

Capítulo 2

Material e Procedimento Experimental

Este capítulo introduz os materiais utilizados no presente estudo, os equipamentos e o respetivo procedimento experimental para que, deste modo, a análise e discussão de resultados esteja devidamente enquadrada.

2.1 - Processo de fabrico dos Laminados

Laminados com nove camadas, todas na mesma direção, de tecido bi-direcional Kevlar 170-1000P (170 g/m²) e tecido de carbono bi-direcional 195-1000P (195 g/m²), foram preparados manualmente. Os compósitos híbridos foram produzidos com a sequência de 3C+3K+3C (em que o "número " representa o número de camadas usadas, C = fibra de carbono e K = fibra de Kevlar) cujas dimensões globais das placas são de 330x330x2.1 [mm]. Foi usada uma resina epóxi SR 1500 e um endurecedor SD 2503, ambos fornecidos pela SICOMIN. O sistema foi colocado dentro de um saco de vácuo e uma carga de 2,5 kN foi aplicada, durante 24 horas, com o intuito de manter a fração de volume de fibra constante e a espessura do laminado uniforme. Durante as primeiras 10 horas o saco permaneceu ligado a uma bomba de vácuo para eliminar as possíveis bolhas de ar existentes no material. A pós-cura foi efetuada, de acordo com a recomendação do fabricante da resina, num forno a 40 ° C durante 24 horas.

Os laminados nano-reforçados foram obtidos pelo mesmo processo, tendo sido, neste caso, a resina epóxi aditivada com nanoclays Cloisite 30B. A fim de melhorar a dispersão e a adesão da interface matriz/nanoclays, as nanopartículas foram previamente sujeitas a um tratamento à base de silano devidamente apropriado para este tipo de resina. Mais detalhes sobre o tratamento e a dispersão/esfoliação dos nanoclays na matriz podem ser encontrados em [93,94]. A quantidade de nanoclays utilizada neste trabalho foi de 3% wt, pois, de acordo com [94], é o valor mais adequado para este tipo de resina.

2.2 - Provetes

Os provetes utilizados nos ensaios experimentais apresentam uma secção quadrada de 100 mm de lado (100x100x2.1 mm) e foram obtidos a partir das placas descritas anteriormente. A

geometria ilustrada na figura 2.1 foi conseguida com recurso a uma serra elétrica havendo, no entanto, um cuidado especial com a velocidade de avanço. Pretendia-se, deste modo, evitar delaminações promovidas pelo processo de corte e para evitar o aquecimento do compósito, com as consequentes alterações estruturais da matriz, foi utilizado ar comprimido seco.

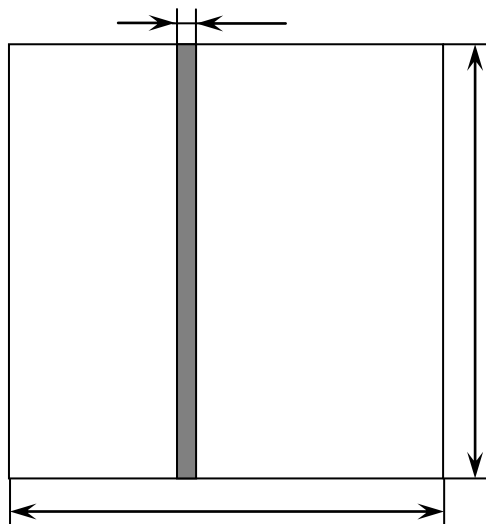


Figura 2.1 - Geometria dos provetes usados nos ensaios de impacto.

2.3 - Equipamento

Os ensaios experimentais efetuados ao longo deste estudo foram realizados numa máquina de impacto da marca IMATEK, modelo IM10, ilustrada na figura 2.2. O seu modo de funcionamento consiste essencialmente na queda de um peso (impactor), o qual se encontra instrumentado com uma célula de carga piezoelétrica, permitindo, deste modo, que o sistema de aquisição de dados possa recolher até 32000 pontos.

A energia de impacto é completamente fornecida pela gravidade e controlada pelo ajustamento da altura de queda, até um máximo de 2.5 metros. A velocidade é medida no início do contacto por meio de um sensor eletrónico e a força por meio de uma célula de carga. A dupla integração da curva de carga em função do tempo fornece a variação da deflexão com a carga:

$$F(t) = m \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.1)$$

onde $F(t)$ é a força lida pela célula de carga, m é a massa do impactor e d^2x/dt^2 é a aceleração. A partir desta equação pode então calcular-se a velocidade pela seguinte expressão matemática:

$$V(t) = -\frac{1}{m} \int F(t) dt + C_0 \quad (2.2)$$

onde $V(t)$ é a velocidade da célula de carga e C_0 é a constante de integração e V_0 é a velocidade inicial, ou seja, as condições iniciais de fronteira, onde $C_0 = V_0$, para $t = 0$. Da equação 2.2 podemos finalmente calcular a deflexão, usando a seguinte expressão:

$$X(t) = \left(-\frac{1}{m} \iint F(t) dt dt \right) + V_0 t \quad (2.3)$$

onde $X(t)$ é a deflexão em função do tempo. Estas integrações numéricas são realizadas automaticamente pelo “software” Impact Versão 1.3, o qual permite ainda o armazenamento de dados como a aceleração, o deslocamento, a energia, a força, o tempo e a velocidade.



Figura 2.2 - Máquina de impacto IMATEK-IM10.

2.4 - Procedimento Experimental

Os ensaios de impacto foram realizados na máquina descrita no ponto anterior, à temperatura ambiente e segundo o procedimento descrito na norma EN ISO 6603-2. Para cada condição de ensaio foram utilizados 3 provetes, com as geometrias descritas em 2.1, tendo sido os dados posteriormente tratados em função dos respectivos valores médios.

Os ensaios foram realizados com um impactor hemisférico de 10 mm de diâmetro, uma massa total de queda de 2,903 kg e com as condições de fronteira de simplesmente apoiado. Foi utilizado um nível de energia igual a 3 J até ocorrer a perfuração completa. Entende-se por perfuração completa quando o impactor atravessa completamente os provetes. Esta energia foi previamente selecionada de modo a permitir que a área de dano seja mensurável, mas sem promover a perfuração imediata dos provetes.

Com o intuito de estudar o efeito da esterilização por autoclave na resistência ao impacto destes laminados, os provetes foram previamente esterilizados no equipamento AJC Uniclave 88, ilustrado na figura 2.3. Um ciclo completo de esterilização constitui-se basicamente por três etapas distintas: aquecimento, esterilização e secagem; podendo, após a realização das três etapas, dizer-se que a esterilização ficou completa. No presente trabalho, cada série de três provetes foi sujeita a 5, 10, 15, 25 e 50 ciclos completos de esterilização, respetivamente. Por sua vez, a etapa de esterilização decorreu à temperatura de 121 °C durante 20 minutos e a uma pressão de 3-5 bar.



Figura 2.3 - Autoclave AJC Uniclave 88 utilizado na esterilização.

Capítulo 3

Análise e Discussão de Resultados

3.1 - Introdução

Os materiais compósitos têm vindo a ser utilizados nos mais diversos campos da engenharia e da medicina, como resultado da sua elevada resistência e rigidez específica, bom desempenho à fadiga e resistência à corrosão. No entanto, a literatura revela que a existência de danos nestes materiais afeta significativamente o seu comportamento mecânico. Segundo vários autores, a delaminação é o modo de dano mais frequente nos materiais compósitos que, para além de afetar a resistência residual, apresentam uma dificuldade acrescida na sua deteção visual [95,96]. A influência dos constituintes (fibra e matriz) na resposta ao impacto dos materiais compósitos já foi estudada por vários autores [97-99]. As propriedades da fibra e da matriz, por exemplo, afetam as tensões e as energias necessárias ao aparecimento dos diferentes modos de ruína induzidos pelas cargas de impacto [100]. Consequentemente, a resistência residual à tensão, compressão, flexão e à fadiga irá decrescer em função do modo de dano dominante [100].

Em termos de resistência à tração, a resistência máxima de um laminado é afetada pela presença de delaminações devido à degradação da interface fibra/matriz [101] e à concentração de tensões promovida por estas descolagens [102, 103]. Por exemplo, Reis *et al* [104] observaram em laminados carbono/epóxi, com delaminações previamente induzidas, reduções na resistência à tração da ordem dos 16%. Por sua vez, Mosallam *et al* [105] obtiveram reduções de 25% em laminados previamente sujeitos a impactos de 6,8 J. As delaminações apresentam também um efeito significativo na resistência à flexão dos materiais compósitos. Estudos de Amaro *et al* [106], em compósitos de carbono/epóxi, revelam reduções na resistência à flexão em cerca de 34% para laminados com a sequência de $[0,90,0,90]_{25}$ e de 78% para os laminados com a sequência de $[0,90]_8$. Estas diferenças estão relacionadas com a rigidez à flexão. Os mesmos autores estudaram a influência da localização da delaminação ao longo da espessura, tendo verificado que a situação mais crítica corresponde ao meio do provete [107]. Finalmente é reconhecida a menor resistência à compressão dos materiais compósitos face à sua resistência à tração, tornando-se assim um parâmetro muito limitativo para certas aplicações [108-112]. Este fenómeno resulta essencialmente dos diferentes mecanismos de dano que ocorrem para cada um dos casos [112-116]. De acordo com a literatura [110,116], inicialmente ocorre a micro-encurvadura das fibras que estão alinhadas com a direção da carga e depois as delaminações promovem a

queda acentuada da resistência à compressão. De acordo com Suemasu *et al* [117], a principal causa do decréscimo da resistência à compressão após impacto é a existência de múltiplas delaminações que interagem durante a compressão. Para Lee e Park [118] as delaminações crescem rapidamente em condições de encurvadura. Neste caso a resistência residual após impacto pode decrescer até 60% dos seus valores iniciais [119,120].

Por outro lado, os materiais reforçados com nanopartículas têm sido amplamente estudados e aplicados aos mais diversos campos da ciência como resultado da sua elevada área superficial e interação química/física [121,122]. Em termos mecânicos assistimos a um aumento da resistência e rigidez, enquanto as propriedades térmicas são alteradas mesmo para baixas concentrações de nanopartículas sem comprometer a densidade, dureza ou o processo de fabrico [123-125]. Os nanoclays, por exemplo, têm-se mostrado eficazes no reforço de estruturas poliméricas associando o benefício do seu baixo custo [126-133].

Neste contexto, os nanoclays são vulgarmente utilizados em compósitos poliméricos reforçados com fibras, conduzindo a melhorias significativas nas propriedades mecânicas, mesmo para concentrações muito baixas de nanoreforço. Em termos de impacto a baixa velocidade, estudos efetuados por Hosur *et al* [134] revelam que o recurso aos nanoclays traduz-se em menores danos, como resultado da maior rigidez do sistema e resistência à progressão dos danos. Melhoria significativa na resistência ao impacto e tolerância ao dano (menor área de dano) bem como maior resistência residual também foi observada por Iqbal *et al* [135] em laminados contendo nanoclays. Segundo estes autores a percentagem de 3% em peso de nanoclays mostrou-se a ideal. Por outro lado, estudos realizados por Ávila *et al* [136] mostraram que 5% em peso de nanoclays conduzem a um aumento da energia absorvida na ordem dos 48%. Em termos de compósitos sanduíche, Hosur *et al* [137,138] revelam que a presença de nanopartículas promovem cargas mais elevadas e menores áreas de dano face às sanduíches fabricadas com resina pura. Para sanduíches semelhantes, Ávila *et al* [139] verificaram que a adição de 5% em peso de nanoclays conduz a alterações do modo de dano para além de uma maior quantidade de energia absorvida.

Os materiais compósitos em serviço estão habitualmente expostos a condições higrotérmicas, as quais provocam uma degradação significativa das suas propriedades mecânicas. De acordo com Aoki *et al* [140], estas degradações incluem modificações químicas ao nível da matriz e descolamento na interface fibra/matriz. Uma vez no interior da matriz, a água atua como um agente plastificante, aumentando o espaçamento entre as cadeias do polímero, levando à alteração da temperatura de transição vítrea e a um alívio das tensões internas da resina. Na verdade, a temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro muito importante, porque o T_g estabelece as condições de serviço dos polímeros. De acordo com Apicella *et al* [141] existem três modos de absorção da água, mas a taxa à qual é absorvida por um compósito depende de diversas variáveis como: tipo de fibra, matriz e temperatura, a diferença na concentração da água dentro do compósito, meio ambiente e a forma como a água absorvida

reage quimicamente com a matriz [142]. No entanto, Wright [143] observou que tanto a taxa de água como a quantidade total de humidade absorvida depende da estrutura química da resina e do seu agente de reticulação, em conjunto com a temperatura e humidade relativa. No sentido de diminuir a permeabilidade de uma resina, a bibliografia sugere que as resinas sejam nanoreforçadas. Este fenómeno foi observado pela primeira pelos investigadores da Toyota [144] em compósitos poliamida/nanoclays. Em comparação com a resina pura, obtiveram reduções de absorção de água em cerca de 40%. Por outro lado, Messersmith *et al* [145] observaram que a permeabilidade à água do poli(e-caprolactona) diminui na ordem dos 80% com a introdução dos nanoclays. Este fenómeno foi atribuído ao aumento da trajetória e ao caminho tortuoso que as moléculas de gás ou de água têm de efetuar ao longo do processo de difusão na resina.

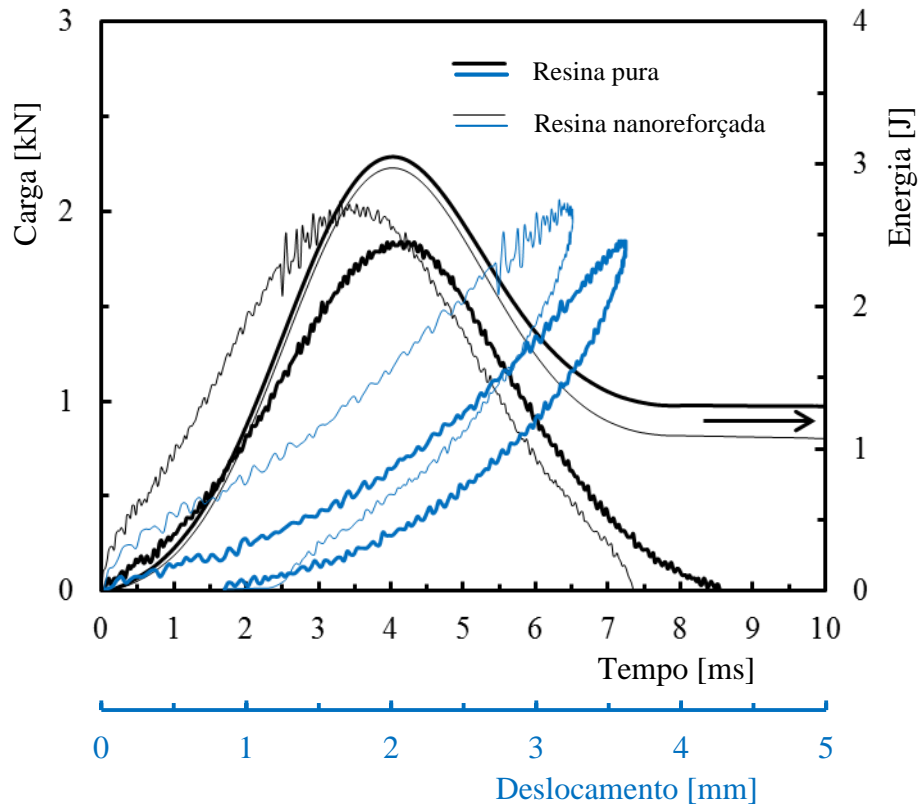
Neste contexto, o objetivo deste trabalho visa estudar o efeito da esterilização por autoclave na resistência ao impacto de laminados híbridos carbono/Kevlar com resina epóxi reforçada com nanoclays. A análise e discussão dos resultados obtidos experimentalmente têm base nas representações carga-tempo, carga-deslocamento e energia-tempo. Os modos de dano também serão discutidos.

3.2 - Análise e Discussão de Resultados

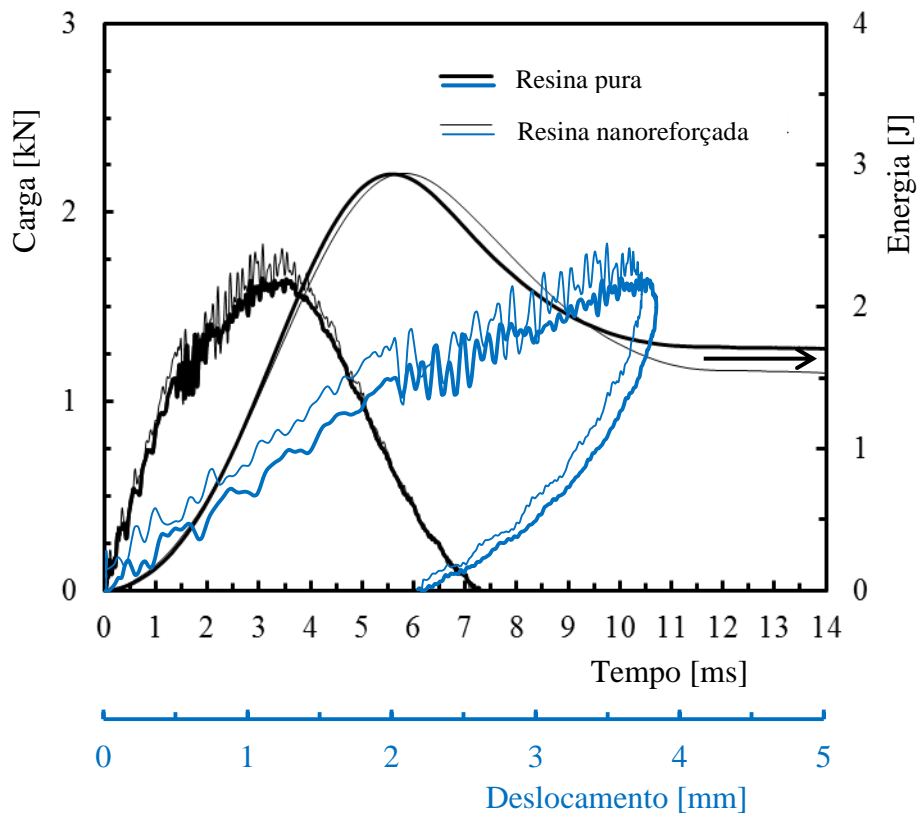
A figura 3.1 ilustra o efeito da degradação promovida pela esterilização por autoclave através das curvas típicas carga-tempo, carga-deslocamento e energia-tempo. Para tal, comparam-se as curvas obtidas em condições laboratoriais com as estabelecidas após 25 ciclos de esterilização. Estas curvas estão de acordo com a bibliografia [93, 94, 135] e representam o comportamento típico de todos os laminados e condições ensaiadas. Podem-se verificar algumas oscilações que resultam das ondas elásticas criadas pelas vibrações dos provetes [146].

Numa análise mais detalhada verifica-se que a força aumenta até a um valor máximo ($P_{m\acute{a}x}$) passando, após o pico de carga, a decrescer. Por outro lado, sendo as curvas apresentadas representativas de todos os provetes ensaiados, pode-se dizer que a energia de impacto não foi suficientemente alta para ocorrer a perfuração. O impactor embate no provete e retrocede sempre, o que pode ser comprovado pelos gráficos energia-tempo ilustrados nas figuras 1a) e 1b). Neste caso, o patamar significa a perda de contacto impactor/amostra e, simultaneamente, representa a energia absorvida pelo provete [135, 147].

Na figura 3.2 estão representados os valores médios das cargas máximas ($P_{m\acute{a}x}$), deslocamentos máximos e recuperação elástica em função do número de ciclos de esterilização. A energia elástica (recuperação elástica) é calculada como sendo a diferença entre a energia absorvida



a)



b)

Figura 3.1 - Curvas típicas para laminados com resina pura e resina nanoreforçada:
a) Provetes de controle; b) Após esterilização - 25 ciclos.

e a energia ocorrida para a carga de pico [93, 94]. A evolução destes parâmetros com o número de ciclos de esterilização está indicada pelas curvas de tendência.

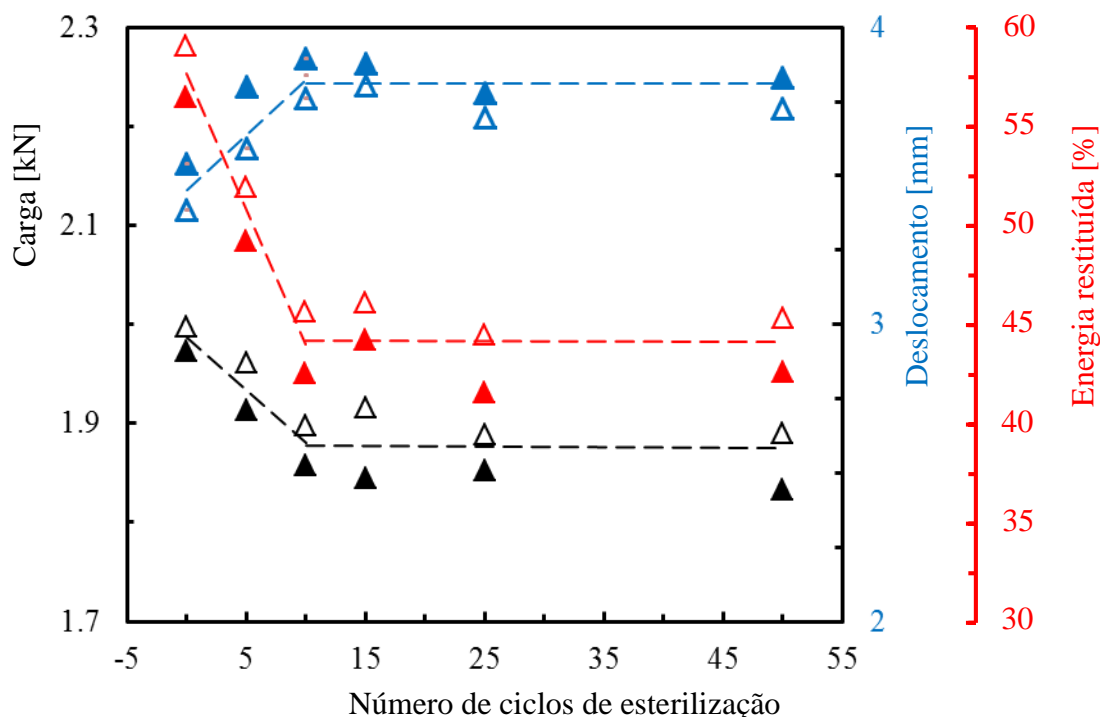


Figura 3.2 - Efeito da esterilização na carga máxima, máximo deslocamento e recuperação elástica, em termos de valores médios.

Na referida figura os símbolos fechados indicam os resultados obtidos para os laminados com resina pura e os símbolos abertos os resultados dos laminados com resina reforçada por nanoclays. Independentemente do tipo de laminado ocorre um decréscimo da carga máxima e da energia restituída até ao décimo ciclo de esterilização, a partir do qual existe uma certa tendência para estes valores apresentarem a mesma ordem de grandeza. Em termos médios este decréscimo é na ordem dos 5,4% para a carga máxima e de 23,5% para a energia restituída. Por sua vez o deslocamento máximo apresenta o mesmo comportamento, mas com a tendência oposta, ou seja, este parâmetro aumenta até ao décimo ciclo a partir do qual varia segundo a linha de tendência ilustrada. O aumento médio, neste caso, foi na ordem dos 9,5%.

Por outro lado assiste-se a um benefício real, nos três parâmetros representados, com a introdução dos nanoreforços. Em termos do deslocamento máximo, e independentemente do número de ciclos de esterilização efetuados, os maiores valores médios ocorrem nos laminados com resina pura. Comparando os resultados obtidos com os provetes ensaiados nas condições laboratoriais, verifica-se que os nanoclays diminuem o deslocamento máximo em cerca de 4,4% enquanto esta diferença é de 3,4% entre os resultados obtidos ao fim do décimo

ciclo de esterilização. Esta tendência está de acordo com os estudos desenvolvidos por Reis *et al* [93, 94, 148] e pode ser interessante para sistemas que absorvem energia mas não devem apresentar deformações muito mais elevadas que um determinado valor pré-estabelecido. A adição de nanoclays promove cargas de impacto mais elevadas, na ordem dos 1,3% para as condições laboratoriais e de 2,1% para os laminados sujeitos a 10 ciclos de esterilização. Este fenómeno é resultado da matriz reforçada por nanoclays apresentar maior rigidez e, conseqüentemente, o seu comportamento dúctil diminui [149]. Finalmente em termos de energia restituída, a mesma comparação conduz a resultados 4,4% e 6,8%, respetivamente, mais altos com a introdução dos nanoreforços. Estas diferenças observadas ao nível de energia restituída, revelando o benefício dos nanoclays, são justificadas através dos danos ocorridos nos laminados [93, 94].

A figura 3.3 ilustra os danos observados em ambos os laminados para os provetes ensaiados nas condições de laboratório, no entanto, são representativos de todos os outros. As amostras foram inspecionados pela técnica C-Scan numa área quadrada de 40x40 mm, contendo a zona de impacto. O dano pode ser detetado sem ambigüidade, onde a cor azul representa o principal dano. Para o nível de energia utilizada os danos são muito semelhantes, no entanto, os laminados com resina pura revelam uma área de dano ligeiramente superior (fugindo à geometria mais circular observada para os laminados nanoreforçados) como resultado da sua maior ductilidade.

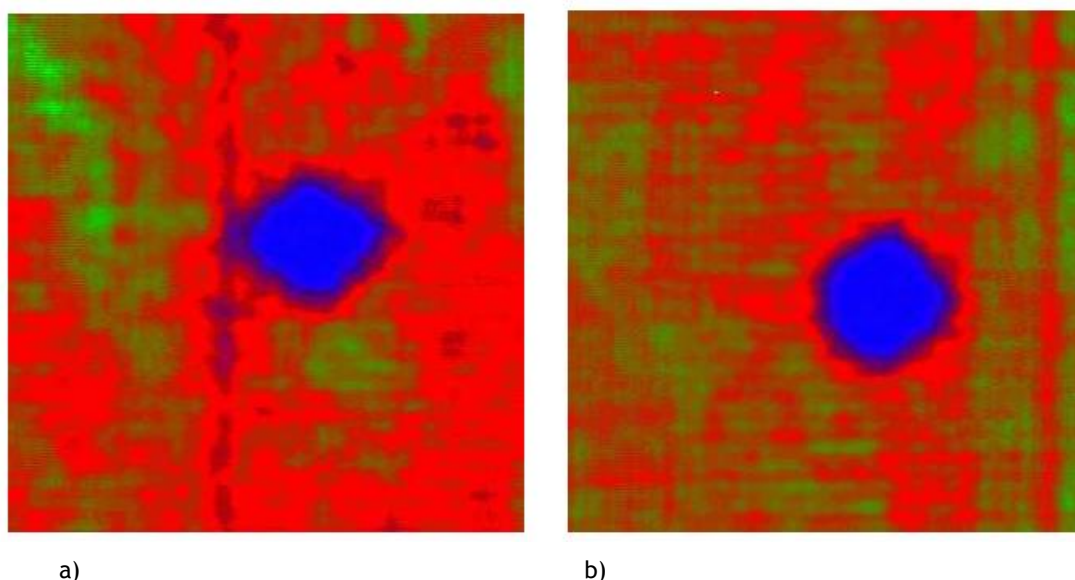


Figura 3.3 - Imagens do dano ocorrido para: a) Laminados com resina pura; b) Laminados com resina nanoreforçada.

Os resultados anteriores podem ser explicados, por um lado, como consequência da degradação da interface fibra/matriz [150-154], uma vez que a sua estrutura e propriedades

controlam de forma significativa o comportamento mecânico dos materiais compósitos [150]. Por outro lado, os diferentes coeficientes de expansão térmica entre fibra/polímero promovem tensões residuais na interface que conduzem a fissuras ou micro-vazios [155]. No entanto, a introdução dos nanoclays induz benefícios uma vez que reduzem o coeficiente de expansão térmica do polímero [156-158]. Por sua vez, de acordo com o Ray [155], a humidade pode penetrar nos materiais compósitos poliméricos por processos de difusão/capilaridade e a degradação mecânica é função da matriz. Uma vez no seu interior pode causar descolamento da interface fibra/matriz, quer por ataque/reação química ou através da pressão osmótica. Estudos desenvolvidos por Abdel-Magid *et al* [151], por exemplo, mostram que a presença da água numa matriz epóxi leva à sua plasticização e, conseqüentemente, menor módulo de elasticidade. Por outro lado, a humidade cria uma pressão hidrostática nas pontas das fendas, o que aumenta a taxa de propagação das fendas na matriz. Para Boukhoulda *et al* [159] a humidade é absorvida pelas resinas e a temperatura afeta a sua absorção. Sendo a difusão um processo ativado termicamente, qualquer aumento da temperatura conduz a um maior coeficiente de difusão, ou seja, maior difusão. Neste sentido a introdução dos nanoclays revela-se benéfica, pois diminui a permeabilidade como resultado da maior trajetória que as moléculas de água têm que percorrer.

O efeito do impacto repetido (fadiga por impacto) também foi estudado e a figura 3.4 representa o número de impactos necessários para se dar a perfuração total em função do número de ciclos de esterilização. Verifica-se que, independentemente dos laminados, a vida de fadiga ao impacto diminui significativamente até ao décimo ciclo, ao que, posteriormente, o efeito da esterilização parece ter pouca influência na resistência ao impacto (número de ciclos à perfuração muito semelhantes para cada laminado). Por outro lado, e mais uma vez, os nanoclays conduzem a uma maior resistência ao impacto dos laminados estudados. Em termos médios este aumento anda na ordem dos 71,9% para as amostras ensaiadas nas condições laboratoriais e de 25,8% para os laminados sujeitos a 10 ciclos de esterilização.

A figura 3.5 ilustra a evolução da carga com o número de ciclos. A carga está representada por P/P_i onde P é o valor da carga em cada instante e P_i o valor da carga do primeiro impacto obtido em cada condição (laminado e número de ciclos de esterilização). Por sua vez, a vida está representada em função de N/N_f onde N representa o número de ciclos em cada momento e N_f o número de ciclos para o qual se deu a perfuração total. Representados todos os ensaios realizados, verifica-se que existe uma mancha de pontos à qual se pode ajustar razoavelmente bem, pelo método dos mínimos quadrados, uma curva polinomial do segundo grau. Esta curva pode estabelecer uma previsão da carga em cada instante, independentemente do laminado e condição de ensaio.

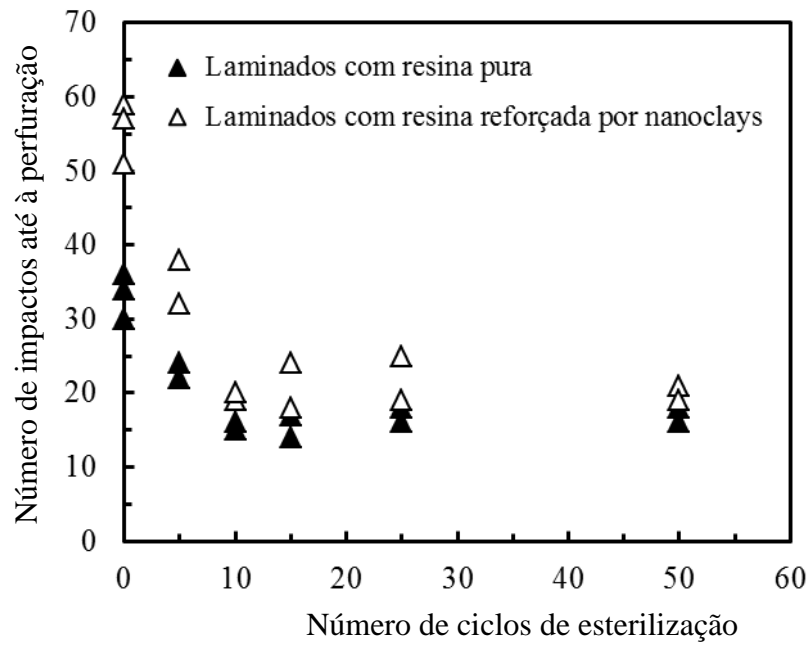


Figura 3.4 - Número de impactos até à perfuração versus número de ciclos de esterilização.

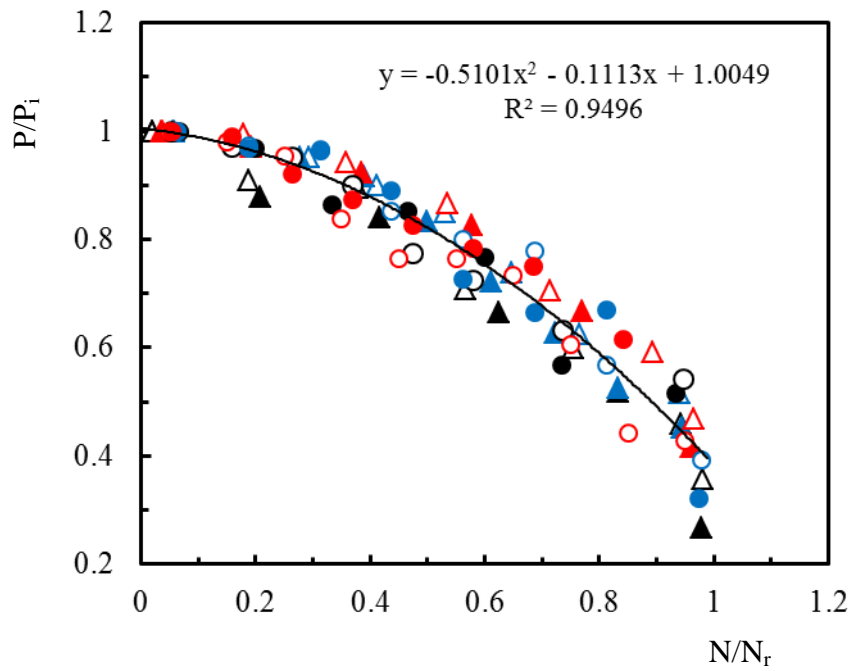


Figura 3.5 - Evolução da carga (P/P_i) com N/N_r .

A figura 3.6 ilustra a evolução do deslocamento máximo com o número de ciclos. Mais uma vez o deslocamento está representado por $\delta_{\text{máx}}/\delta_{\text{máx},i}$ onde $\delta_{\text{máx}}$ é o valor do deslocamento máximo em cada instante e $\delta_{\text{máx},i}$ é o valor do deslocamento máximo do primeiro impacto obtido para cada condição (laminado e número de ciclos de esterilização). N/N_r já foi previamente definido. Representados todos os ensaios realizados, verifica-se que existe uma mancha de pontos à qual se pode ajustar razoavelmente bem, pelo método dos mínimos quadrados, uma curva polinomial do segundo grau. Esta curva estabelece uma previsão do deslocamento máximo em cada instante, independentemente do laminado e condição de ensaio.

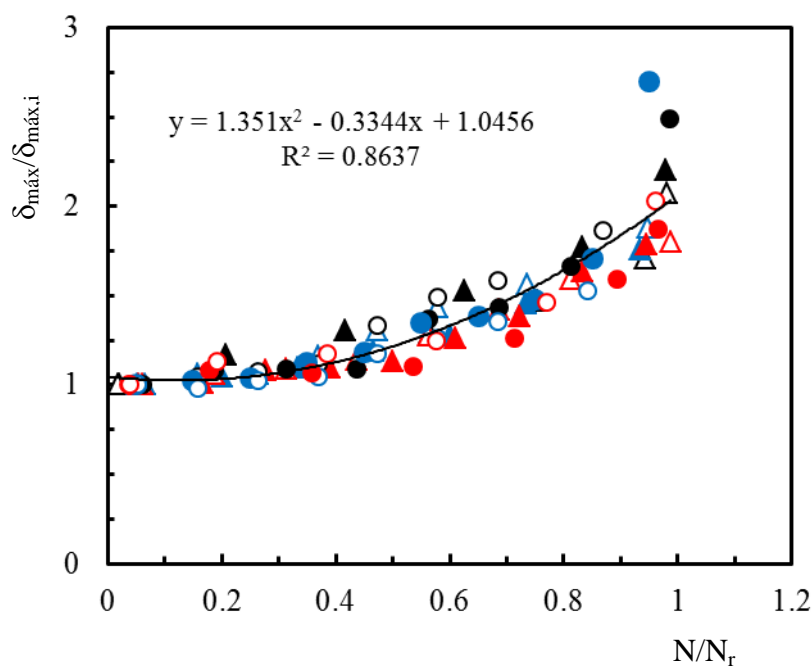


Figura 3.6 - Evolução do deslocamento máximo ($\delta_{\text{máx}}/\delta_{\text{máx},i}$) com N/N_r .

Finalmente a análise proferida anteriormente para a carga e o deslocamento máximo encontra-se agora ilustrada na figura 3.7 para a energia restituída. Neste caso a energia está representada por $E_{\text{rest}}/E_{\text{rest},i}$ onde E_{rest} é o valor da energia em cada instante e $E_{\text{rest},i}$ é o valor da energia no primeiro impacto para cada condição (laminado e número de ciclos de esterilização). N/N_r já foi previamente definido. Representados todos os ensaios realizados, verifica-se a existência da mancha de resultados à qual se pode ajustar razoavelmente bem, pelo método dos mínimos quadrados, uma curva polinomial do terceiro grau. Mais uma vez esta curva estabelece uma previsão da energia restituída em cada instante, independentemente do laminado e condição de ensaio.

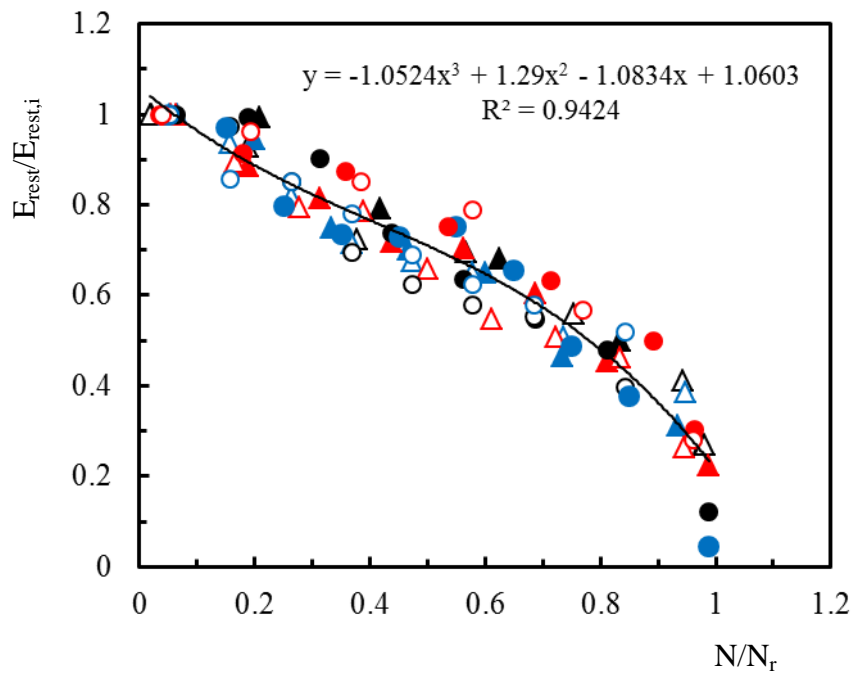


Figura 3.7 - Evolução da energia restituída ($E_{rest}/ E_{rest,i}$) com N/N_r .

Capítulo 4

Conclusões Finais e Recomendações para Trabalhos Futuros

De acordo com os objetivos estabelecidos, esta tese apresentou uma análise e discussão de resultados que conduziu a algumas conclusões. Neste capítulo serão abordadas apenas as que se julguem serem mais importantes.

Numa fase seguinte apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

4.1 - Conclusões Gerais

- 1 - Independentemente do laminado, a carga máxima de impacto e a energia restituída decresce significativamente até ao décimo ciclo de esterilização seguindo-se uma certa tendência para a estabilização deste valores. Por sua vez o deslocamento máximo pauta-se por um comportamento muito semelhante mas com a tendência inversa.
- 2 - A degradação dos laminados deveu-se à ação conjunta temperatura/humidade e, conseqüentemente, menor resistência ao impacto foi observada.
- 3 - O uso de uma resina reforçada com nanoclays traz benefícios em termos de maior energia restituída e menores deslocamentos máximos. Esta diferença encontra-se associada aos modos de ruína ocorridos nos diferentes laminados.
- 4 - Apesar de não ser muito evidente, para o nível de energia utilizado, o dano nos laminados com resina pura é ligeiramente superior ao observado nos laminados com resina reforçada por nanoclays.
- 5 - Os laminados com nanoclays promovem maiores vidas de fadiga ao impacto apesar de, independentemente do laminado, se verificar uma diminuição significativa da vida até ao décimo ciclo de esterilização. Para valores superiores não é aparente um efeito significativo dos ciclos de esterilização na vida de fadiga.
- 6 - A evolução da carga máxima, deslocamento máximo e energia restituída variam ao longo da vida de fadiga ao impacto. Foram estabelecidas equações para modelar o comportamento observado, as quais servem também de previsão dos referidos parâmetros em função da vida de fadiga.

4.2 - Recomendações para Trabalhos Futuros

Na sequência do presente trabalho surgiram alguns aspetos que se revelaram interessantes para uma abordagem mais detalhada. De seguida, são referidos sumariamente aqueles que poderão vir a ser alvo de estudo:

- 1 - Estender o presente estudo para maiores números de ciclos de esterilização.
- 2 - Efetuar um estudo mais detalhado aos mecanismos de dano.
- 3 - Estudar a resistência residual dos laminados (à tração, compressão e flexão) em função do número de ciclos de esterilização.
- 4 - Comparar diferentes nanoreforços na resistência ao impacto de laminados sujeitos a esterilização por autoclave.
- 5 - Estudar o efeito de outros tipos de esterilização/desinfecção na resistência ao impacto de laminados compósitos.

Bibliografia

- [1] Hazes JM, Woolf AD (2000) The Bone and Joint Decade 2000-2010. *The Journal of Rheumatology*, Vol. 27, N° 1, pp. 1-3.
- [2] Hallab NJ, Jacobs JJ, Katz JL (2004) Orthopedic applications. In *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine* (B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, eds.), pp. 526-55). Elsevier Academic Press, San Diego, CA.
- [3] Temenoff JS, Mikos AG (2008) *Biomaterials: the intersection of biology and materials science*. Pearson/Prentice Hall.
- [4] Helmus MN, Gibbons DF, Cebon D (2008) Biocompatibility: Meeting a Key Functional Requirement of Next-Generation Medical Devices. *Toxicologic Pathology*, pp. 70-80.
- [5] Geetha M, Singh AK, Asokamani R, Gogia AK (2009) Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review. *Progress in Materials Science*, Vol. 54, N° 3, pp. 397-425.
- [6] Golish SR, Mihalko WM (2011) Principles of biomechanics and biomaterials in orthopaedic surgery. *Instructional course lectures*, Vol. 60, pp. 575.
- [7] Ravaglioli A, Krajewski A (1992) *Bioceramics: materials, properties, applications*. New York: Chapman & Hall.
- [8] Williams HD, Browne G, Gie GA, Ling RSM, Timperley AJ, Wendover NA (2002) The Exeter universal cemented femoral component at 8 to 12 years. *J Bone Joint Surg*, Vol. 8, pp. 324-334.
- [9] Cowin SC, Prendergast PJ (2001) Bone prostheses and implants. *Bone Mechanics Handbook, Second Edition*, CRC press, Vol. 35, pp. 1-29.
- [10] Malmonge SN (1999) Avaliação da citotoxicidade de hidrogéis de polihema: um estudo in vitro. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, Rio de Janeiro, Vol. 15, N° 1-2, pp. 49-54.
- [11] Hench LL (1980) Biomaterials. *Science*, Washington, Vol. 208, pp. 826-831.
- [12] Hench LL, Polak J (2002) Third generation biomedical materials. *Science*, Washington, Vol. 295, pp. 1014-1017.
- [13] Navarro M, Michiardi A, Castaño O, Planell JA, (2008) Biomaterials in orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 5, N° 27, pp. 1137-1158.
- [14] Hench LL, Wilson J (1993) *Introduction to bioceramics*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, pp. 1-15.
- [15] Rezwan K, Chen QZ, Blaker JJ, Boccaccini AR (2006) Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, Vol. 27, N° 18, pp. 3413-3431.

- [16] ABDI (2011) Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, Manual de Registro e Cadastramento de Materiais de Uso em Saúde. Brasília: ABDI, pp.37.
- [17] Abukawa H (2006) The engineering of craniofacial tissues in the laboratory: A review of scaffolds and implant coatings. *Dental Clinics of North American*, Vol. 50, N° 2, pp. 205-216.
- [18] Wan DC, Nacamuli RP, Longaker MT (2006) Craniofacial bone tissue engineering. *Dental Clinics of North American*, Vol. 50, N° 2, pp. 175-190.
- [19] Legeros RZ (2002) Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, Vol. 395, pp.81-98.
- [20] Vallet-Regi M, González-Cellbet J (2004) Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Elsevier Science, pp. 31-60.
- [21] Sartoris DJ, Gershuni DH, Akeson WH, Holmes RE, Resnick D (1986) Coralline hydroxyapatite bone graft substitutes: preliminary report of radiographic evaluation. *Radiology*, Vol. 159, pp. 133-137.
- [22] Bulchoz RW, Carlton A, Holmes RE (1987) Hydroxiapatite and tricalcium phosphate bone grafts substitute. *The Orthopaedics Clinics of North America*, Vol. 18, pp. 323-334.
- [23] Nishikawa M, Ohgushi H (2004) Calcium phosphate ceramics in Japan. *Biomaterials in orthopaedic*. Marcel Dekker: New York, pp. 425-436.
- [24] Levine JP, Bradley J, Turk AE, Ricci JL, Benedict J, Steiner G (1997) Bone morphogenetic protein promotes vascularization and osteoinduction in performed hydroxyapatite in the rabbit. *Annals of Plastic Surgery*, Vol. 39, N° 2, pp. 158-168.
- [25] Hollinger JO, Battistone GC (1986) Biodegradable bone repair materials. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, Vol. 207, pp. 290-305.
- [26] Hammerle CH, Olah AJ, Schmid J, Fluckiger L, Gogolewski S, Winkler JR (1997) The biological effect of natural bone mineral on bone neoformation on the rabbit skull. *Clinical Oral Implants Research*, Vol. 8, N° 3, pp. 198-207.
- [27] *Odontologia Estética & Medicina Estética Facial* (Consult. 17 Outubro 2013). Disponível em: <http://www.baraoemfoco.com.br/hopeodontologia/1.htm>.
- [28] Anupam Srivastav (2011) An Overview of Metallic Biomaterials for Bone Support and Replacement. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, pp. 153-168.
- [29] Yoo YR, Cho HH, Jang SG, Lee KY, Son HY, Kim JG, Kim YS (2007) Effect of content on the corrosion of high performance stainless steels in simulated biosolutions. *Key Engineering Materials*, Vol. 342-343, pp. 585-588.
- [30] Charnley J (1960) Anchorage of the femoral head prosthesis to the shaft of the femur. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, Vol. 42, pp. 28-30.

- [31] Oliveira LSA, Oliveira CS, Machado APL, Rosa FP (2010) Biomateriais com aplicação na regeneração óssea-Métodos de análise e perspectivas futuras. Revista de ciências médicas e biológicas, Vol. 9, Nº 1, pp. 37-44.
- [32] Disegi JA, Eschbach L (2000) Sainless steel in bone surgery. Revista Injury-international journal of the care of the injured, Vol. 31, pp. 2-6.
- [33] Thompson GJ, Puleo DA (1996) Ti-6Al-4V ion solution inhibition of osteogenic cell phenotype as a function of differentiation time course in vitro. Biomaterials, Vol. 17, Nº 20, pp. 1949-1054.
- [34] Daley B, Doherty AT, Fairman B, Case P (2004) Wear debris from hip or knee replacements causes chromosomal damage in human cells tissue culture. The Journal of Bone & Joint Surgery, Vol. 86, Nº 4, pp. 598-606.
- [35] Suzuki A, Kanetaka H, Shimizu Y, Tomizuka R, Hosoda H, Miyazaki S, Okuno O, Igarashi K, Mitani H (2006) Orthodontic buccal tooth movement by nickel-free titanium-based shape memory and superelastic alloy wire. The angle orthodontist, Vol. 76, Nº 6, pp. 1041-1046.
- [36] Branemark PI, Breine U, Johansson B, Roylance PJ, Röckert H, Yoffey JM (1964) Regeneration of bone marrow. A clinical and experimentl study following removal of bone marrow by curttage. Acta anatomica, Vol. 59, Nº 1-2, pp. 1-46.
- [37] Long M, Rack HJ (1998) Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective. Biomaterials, Vol. 19, Nº 20, pp. 1621-1639.
- [38] Artroplastia total do joelho (Consult. 17 Outubro 2013). Disponível em: <http://www.iafortopedia.com.br/orientacoes-para-pacientes/joelho/artroplastia-total-de-joelho-perguntas-frequentes/>
- [39] Moraes LS, Guimaraes GS, Elias CN (2007) Liberação de iões por biomateriais metálicos. Revista Dental Press Ortodontia e Ortopedia Facial, Vol. 12, Nº 6, pp. 48-53.
- [40] Mckee GK, Watson-Farra RJ (1966) Replacement of arthritic hips by the Mckee-Farrar prosthesis. The Journal of Bone & Joint Surgery, Vol. 48, pp. 245-259.
- [41] Walker PS, Gold BL (1971) The tribology (friction lubrication and wear) of all-metal artificial hip joints. Wear, Vol. 17, Nº 12, pp. 3261-3263.
- [42] Punt IM (2008) Complications and reoperations of the SB Charite lumbar disc prosthesis: Experience in 75 patients. European Spinal Journal, Vol. 17, pp. 36-43.
- [43] Artroplastia do joelho: o que você precisa de saber antes da cirurgia (Consult. 17 Outubro 2013). Disponível em: <http://www.sbquadril.org.br/info-pacientes.php?ver=3>.
- [44] Lucas EF, Soares BG, Monteiro E (2001) Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro, e-Papers Serviços Editoriais.
- [45] Mano EB, Mendes LC (1999) Introdução a Polímeros. São Paulo: Editora Edgard Blücher.

- [46] Stevens MP (1999) *Polymer Chemistry: An Introduction*. New York: Oxford University Press.
- [47] Visser SA, Hergenrother RW, Cooper SL (1996) *Polymers. Biomaterials Science*. San Diego, pp. 50-60.
- [48] Tabata Y (2009) Biomaterial technology for tissue engineering applications. *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 6, N° 3, pp. 311-324.
- [49] Oh S, Oh N, Appleford M, Ong J (2006) Bioceramics for tissue engineering applications-A review. *American Journal of Biochemistry & Biotechnology*, Vol. 2, N° 2, pp. 49-56.
- [50] Oréfice R (2005) *Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*. Editora Cultura Médica. Rio de Janeiro, RJ.
- [51] Schmitt FO (1985) *An. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* Vol. 4, pp. 1-30.
- [52] Nimni ME (1988) *Collagen: Biotechnology*, vol. III, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [53] Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Kam LW (2001) Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technology*, Vol. 61, pp. 1189-1224.
- [54] Zeplin PH, Larena-Avellaneda A, Schimidt K (2009) Surface Modification of Silicone Breast Implants by Binding the Antifibrotic Drug Halofuginone Reduces Capsular Fibrosis. *Plastic and Reconstructive Surgery*, pp. 266-274.
- [55] Kurtz SM, Costa L (2011) *UHMWPE for Arthroplasty: From Powder to Debris*. Clinical Orthopaedics And Related Research, Philadelphia.
- [56] Sinna R, Qassemyar Q, Garson S (2010) The Barrel-Suction Method for Silicone Gel Removal from Ruptured Breast Implant. *Journal of Plastic, Reconstructive and Aesthetic Surgery*, pp. 2197-2198.
- [57] Mano EB, Dias ML, Oliveira CMF (2004) *Química Experimental de Polímeros*. São Paulo: Editora Edgard Blücher.
- [58] Khaled SMZ, Charpentier PA, Rizkalla AS (2011) Physical and Mechanical Properties of PMMA Bone Cement Reinforced with Nano-sized Titania Fibers. *Journal of Biomaterials Applications*, pp. 515-537.
- [59] Total hip replacement (Consult. 27 Maio 2013). Disponível em: <http://www.the-health-pages.com/images/CEMENT2.jpg>.
- [60] Araújo MAPNF (2005) *Avaliação do Processo de Degradação de Misturas Termoplásticas à Base de Amido de Milho*. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade de Minho, Braga.
- [61] Barsam MF, Bitar RC, Mazzer N, Barbieri CH, Neto JB (2003) Reação Tecidual Induzida pelos Implantes de Silicone e de Polímero da Mamona Usados como Espaçadores de Tendão: Estudo Experimental Comparativo. *Revista Brasileira de Ortopedia*, pp. 291-300.

- [62] Maria PP, Filho, JGP, Castro MB (2008) Análise Macroscópica e Histológica do Emprego da Poliuretana Derivada do Óleo de Mamona (*Ricinus communis*) Aplicada na Tíbia de Cães em Fase de Crescimento. *Acta Cirúrgica Brasileira*, pp. 332-336.
- [63] Ignácio H, Mazzer N, Barbieri CH, Chierice GO (2002) Utilização da Poliuretana da Mamona nas Formas Compacta e Porosa no Preenchimento de Falha Óssea: Estudo Experimental em Cães. *Revista Brasileira de Ortopedia*, pp. 187-194.
- [64] Precheur HV (2007) Bone graft materials. *Dental Clinics of North American*, Vol. 51, pp. 729-746.
- [65] Ma PX, Langer R (1995) Degradation, structure and properties of fibrous poly(glycolic acid) scaffolds for tissue engineering. *Polymers in Medicine and Pharmacy, Materials Research Society*, p. 99-105.
- [66] Santiago MO (2002) Aplicações do GRC-cimento reforçado com fibras de vidro em novos estádios de Sevilha. In.: *Arquimacom'2002*. São Paulo.
- [67] Kaw AK (1997) *Mechanics of composite materials*. Boca Raton: CRC Press LLC.
- [68] Callister WD (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. New York-USA, pp. 308-326.
- [69] Mendonça PT (2005) *Materiais Compostos & Estruturas-Sanduíche*. Barueri, SP-Brasil.
- [70] Brito CA (2007) *Caraterização Dinâmico-Mecânica de Compósitos Metal/Fibra e Compósitos de Fibras de Carbono /Resina Epoxi para uso aeronáutico*. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil.
- [71] *Materiais Compósitos* (Consult. 17 Setembro 2013). Disponível na [www: http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf](http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf)
- [72] Castilho WS (2008) *Caraterização Termomecânica de Compósitos Híbridos com Memória de Forma*. Dissertação de Mestrado em Sistemas Mecatrônicos, Universidade de Brasília, Brasil.
- [73] Scholz M-S, Blanchfield JP, Bloom LD, Coburn BH, Elkington M, Fuller JD, Gilbert ME, Muflahi SA, Pernice MF, Rae SI, Trevarthen JA, White SC, Weaver PM, Bond IP (2011) The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review, *Composites Science and Technology*, Vol. 71, pp. 1791-1803.
- [74] DePuy Companies (Consult. 27 Maio 2013). Disponível em: <http://www.depuy.com/>
- [75] Wilson M, Kannangara K, Smith G, Simmons M, Raguse B (2002) *Nanotechnology: basic science and emerging technologies*. UNSW Press: Sidney.
- [76] Sinha RS, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2002) New polylactide/layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material. *Nano Lett*, Vol. 2, pp. 1093-1096.
- [77] Buzea C, Blandino IIP, Robbie K (2007) *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. *Biointerphases*, Vol. 2, Nº 4, pp. 17-172.

- [78] Ou FY, Yu ZZ (1998) A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, Vol. 36, pp. 789-795.
- [79] Ferreira CI (2008) Nanocompósitos PP/grafite: obtenção e propriedades. Dissertação de (Mestrado em Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre-Brasil).
- [80] Pagacz J, Pielichowski K (2009) Preparation and characterization of pvc/montmorillonite nanocomposites a review. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol. 15, pp. 61-76.
- [81] Peprnicek T, Duchet J, Kovarova L, Malac J, Gerarl JF, Simonik J (2006) Poly (vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behavior. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 1855-1860.
- [82] Munusamy Y, Ismail H, Mariatti M, Ratnam CT (2009) Effects of different preparation methods on the properties of poly[ethylene-co-(vinyl acetate)]/(standard malaysian natural rubber)/organoclay nanocomposites. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol. 15, pp. 244-251.
- [83] Yalcin B, Cakmak M (2004) The role plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay. *Polymer*, Vol. 45, pp. 6623-6638.
- [84] Silva RP, Salles CA, Mauler RS, Oliveira RVB (2009) Avaliação da morfologia e propriedades termo-mecânicas em nanocompósitos de PVC. Anais do 10º Congresso de Polímeros, Foz do Iguaçu-Brasil.
- [85] Esteves ACC, Barros-Timmons A, Trindade T (2004) Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, Vol. 27, pp. 798-806.
- [86] Ray SS, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, pp. 1539-1641.
- [87] Alexandre M, Dubois P (2000) Polymer-layers silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Material Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 1-63.
- [88] Paul DR, Robeson LM (2008) Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, Vol. 49, pp. 3187-3204.
- [89] Ferreira LMS (2007) Avaliação do Dano em Compósitos Laminados Devido a Impactos de Baixa Velocidade , Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra, Coimbra-Portugal.
- [90] Ruiz C, Harding J (1992) Modelling Impact of Composite Structures Using Small Specimens, *Composites Engineering*, Vol. 2, pp. 164-167.
- [91] Reis L, Freitas M (1997) Damage Growth Analysis of Low Velocity Impacted Composite Panels , *Composite Structures*, Vol. 38, Nº 1, 509-517.

- [92] Santos PSP (2010) Resistência ao Impacto de Compósitos Híbridos. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã-Portugal.
- [93] Reis PNB, Ferreira JAM, Santos P, Richardson MOW, Santos JB (2012) Impact Response of Kevlar composites with filled epoxy matrix. *Compos Struct*, Vol. 94, pp. 3520-3528.
- [94] Reis PNB, Ferreira JAM, Zhang ZY, Benameur T, Richardson MOW (2013) Impact Response of Kevlar Composites with Nanoclay Enhanced Epoxy Matrix. *Compos Part B-Eng*, Vol. 46, pp. 7-14.
- [95] Adams RD, Cawley PD (1998) A Review of Defects Types and Non-Destructive Testing Techniques for Composites and Bonded Joints. *NDT Int*, Vol. 21, pp. 208-222.
- [96] Amaro AM, Reis PNB, Magalhães AG, de Moura MFSF (2011) The Influence of the Boundary Conditions on Low-Velocity Impact Composite Damage. *Strain*, Vol. 47, pp. 220-226.
- [97] Winkel JD, Adams DF (1985) Instrumented Drop Weight Impact Testing of Cross-ply and Fabric Composites. *Composites*, Vol. 16, pp. 268-278.
- [98] Boll DJ, Bascom WD, Weidner JC, Murri WJ (1986) A Microscopy Study of Impact Damage of Epoxy-matrix Carbon-fibre Composites. *J Mater Sci*, Vol. 21, pp. 2667-2677.
- [99] Cartié DDR, Irving PE (2002) Effect of Resin and Fibre Properties on Impact and Compression after Impact Performance of CFRP. *Compos Part A-Appl S*, Vol. 33, pp. 483-493.
- [100] Richardson MOW, Wisheart MJ (1996) Review of Low-Velocity Impact Properties of Composite Materials. *Compos Part A-Appl S*, Vol. 27, pp. 1123-1131.
- [101] Mittelman A, Roman I (1990) Tensile Properties of Real Unidirectional Kevlar/Epoxy Composites. *Composites*, Vol. 21, pp. 63-69.
- [102] Ryder JT, Crossman FM (1983) A Study of Stiffness, Residual Strength and Fatigue Life Relationships for Composite Laminates." NASA CR-172211.
- [103] Brien TK, Rigamonti M, Zanotti C (1989) Tension Fatigue Analysis and Life Prediction for Composite Laminates. *Int J Fatigue*, Vol. 11, pp. 379-393.
- [104] Reis PNB, Ferreira JAM, Antunes FV, Richardson MOW (2009) Effect of Interlayer Delamination on Mechanical Behavior of Carbon/Epoxy Laminates. *J Compos Mater*, Vol. 43, pp. 2609-2621.
- [105] Mosallam A, Slenk J, Kreiner J (2008) Assessment of Residual Tensile Strength of Carbon/Epoxy Composites Subjected to Low-Energy Impact. *J Aerosp Eng*, Vol. 21, pp. 249-258.
- [106] Amaro AM, de Moura MFSF, Reis PNB (2006) Residual Strength After Low Velocity Impact in Carbon-Epoxy Laminates. *Mater Sci Forum*, Vol. 514-516, pp. 624-628.
- [107] Amaro AM, Reis PNB., de Moura MFSF (2011) Delaminations Effect on Bending Behaviour in Carbon-Epoxy Composites. *Strain*, Vol. 47, pp. 203-208.

- [108] Soutis C (1991) Measurement of the Static Compressive Strength of carbon Fibre/epoxy Laminates. *Compos Sci Technol*, Vol. 42, pp. 373-392.
- [109] Soutis C, Turkmen D (1997) Moisture and Temperature Effects of the Compressive Failure of CFRP Unidirectional Laminates. *J Compos Mater*, Vol. 31, pp. 832-848.
- [110] Berbinau P, Soutis C, Guz IA (1999) Compressive Failure of 0° Unidirectional Carbon-fibre-reinforced Plastic (CFRP) Laminates by Fibre Microbuckling. *Compos Sci Technol*, Vol. 59, pp. 1451-1455.
- [111] Goutianos S, Galiotis C, Peijs T (2004) Compressive Failure Mechanisms in Multi-fibre Microcomposites. *Compos Part A-Appl S*, Vol. 35, pp.461-475.
- [112] Reis PNB, Ferreira JAM, Costa JDM, Richardson MOW (2009) Fatigue Life Evaluation for Carbon/epoxy Laminate Composites Under Constant and Variable Block Loading. *Compos Sci Technol*, Vol. 69, pp. 154-160.
- [113] Mittelman A, Roman I (1990) Tensile Properties of Real Unidirectional Kevlar/epoxy Composites. *Composites*, Vol. 21, pp. 63-69.
- [114] Nakanishi Y, Hana K, Hamada H (1997) Fractography of Fracture in CFRP Under Compressive Load. *Compos. Sci. Technol*, Vol. 57, pp. 1139-1147.
- [115] Lankford J (1997) Shear versus Dilatational Damage Mechanisms in the Compressive Failure of Fibre-reinforced Composites. *Compos. Part A-Appl. S*, Vol. 28, pp. 215-222.
- [116] Lee SH, Yerramalli CS, Waas AM (2000) Compressive Splitting Response of Glass-fiber Reinforced Unidirectional Composites. *Compos. Sci. Technol*, Vol. 60, pp. 2957-2966.
- [117] Suemasu H, Sasaki W, Ishikawa T, Aoki Y (2008) A numerical study on compressive behavior of composite plates with multiple circular delaminations considering delaminations propagation. *Compos. Sci. Technol*, Vol. 68, pp.2562-2567.
- [118] Lee S-Y, Park D-Y (2007) Buckling analysis of laminated composites plates containing delaminations using enhanced assumed strain solid element. *Int. J. of Solids Struct*, Vol. 44, pp. 8006-8027.
- [119] Davies GAO, Hitchings D, Zhou G (1996) Impact Damage and Residual Strengths of Woven Fabric Glass/Polyester Laminates. *Compos. Part A-Appl S*, Vol. 27, pp. 1147-1156.
- [120] de Moura MFSF, Marques AT (2002) Prediction of Low Velocity Impact Damage in Carbon-Epoxy Laminates. *Compos Part A-Appl S*, Vol. 33, pp. 361-368.
- [121] Komarneni S (1992) Nanocomposites. *J Mater Chem*, Vol. 2, pp. 1219-1230.
- [122] Ling G, He J (2004) The influence of nano- Al_2O_3 additive on the adhesion between enamel and steel substrate. *Mat Sci Eng A-Struct*, Vol. 379, pp. 432-436.
- [123] Luo J-J, Daniel IM (2003) Characterization and modeling of mechanical behaviour of polymer/clay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, Vol. 63, pp. 1607-1616.

- [124] Giannelis EP (1996) Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv Mater*, Vol. 8, pp. 29-35.
- [125] Saber-Samandari S, Khatibi AA, Basic D (2007) An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge. *Compos Part B-Eng*, Vol. 38, pp. 102-107.
- [126] Ke Y, Long C, Qi Z (1999) Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, Vol. 71, pp. 1139-1146.
- [127] Song M, Hourston DJ, Yao KJ, Tay JKH, Ansarifard MA (2003) High performance nanocomposites of polyurethane elastomer and organically modified layered silicate. *J Appl Polym Sci*, Vol. 90, pp. 3239-3243.
- [128] Liu W, Hoa SV, Pugh M (2005) Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. *Compos Sci Technol*, Vol. 65, pp. 307-316.
- [129] Liu W, Hoa SV, Pugh M (2005) Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites. *Compos Sci Technol*, Vol. 65, pp. 2364-2373.
- [130] Ho M-W, Lam C-K, Lau K-T, Ng DHL, Hui D (2006) Mechanical properties of epoxy-based composites using nanoclays. *Compos Struct*, Vol. 75, pp. 415-421.
- [131] Faruk O, Matuana LM (2008) Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites. *Compos Sci Technol*, Vol. 68, pp. 2073-2077.
- [132] Ferreira JAM, Reis PNB, Costa JDM, Richardson BCH, Richardson MOW (2011) A study of the mechanical properties on polypropylene enhanced by surface treated nanoclays. *Compos Part B-Eng*, Vol. 42, pp. 1366-1372.
- [133] Ferreira JAM, Reis PNB, Costa JDM, Richardson MOW (2011) A study of the mechanical behaviour on injection moulded nanoclay enhanced polypropylene composites. *J Thermoplast Compos* doi: 10.1177/0892705711428658.
- [134] Hosur MV, Chowdhury F, Jeelani S (2007) Low-velocity impact response and ultrasonic NDE of woven carbon/epoxy-nanoclay nanocomposites. *J Compos Mater*, Vol. 41: pp. 2195-2212.
- [135] Iqbal K, Khan S-U, Munir A, Kim J-K. (2009) Impact damage resistance of CFRP with nanoclay-filled epoxy matrix. *Compos Sci Technol*, Vol. 69, pp. 1949-1957.
- [136] Ávila AF, Soares MI, Neto AS (2007) A study on nanostructured laminated plates behavior under low-velocity impact loadings. *Int J Impact Eng*, Vol. 34, pp. 28-41.
- [137] Hosur MV, Mohammed AA, Zainuddin S, Jeelani S (2008) Impact performance of nanophased foam core sandwich composites. *Mater Sci Eng A*, Vol. 498, pp. 100-109.
- [138] Hosur MV, Mohammed AA, Zainuddin S, Jeelani S (2008) Processing of nanoclay filled sandwich composites and their response to low velocity impact loading. *Compos Struct*, Vol. 82, pp. 101-116.

- [139] Ávila AF, Carvalho MGR, Dias EC, da Cruz DTL (2010) Nano-structured sandwich composites response to low-velocity impact. *Compos Struct*, Vol. 92: pp. 745-751.
- [140] Aoki Y, Yamada K, Ishikawa T (2008) Effect of hygrothermal condition on compression after impact strength of CFRP laminates. *Compos Sci Technol*, Vol. 68, pp. 1376-1383.
- [141] Apicella A, Tessieri R, Cataldis C (1984) Sorption modes of water in glassy epoxies, *J Membrane Sci*, Vol. 18, pp. 211-225.
- [142] Kaushal S, Tankala K, Rao RMVGK (1991) Some hygrothermal effects on the mechanical behaviour and fractography of glass-epoxy composites with modified interface. *J Mater Sci*, Vol. 26, pp. 6293-6299.
- [143] Wright WW (1981) The effect of diffusion of water into epoxy resins and their carbon fiber reinforced composites, *Composites*, Vol. 12, pp. 293-307.
- [144] Okada A, Kawasumi M, Usuki A, Kojima Y, Kurauchi T, Kamigaito O (1990) Nylon 6-clay hybrid. *Mater Res Soc Proc*, Vol. 171, pp.45-50.
- [145] Messersmith PB, Giannelis EP (1995) Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, Vol. 33, pp. 1047-1057.
- [146]-Schoeppner GA, Abrate S (2000) Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates. *Compos Part A-Appl S*, Vol. 31, pp. 903-915.
- [147]-Río TG, Zaera R, Barbero E, Navarro C (2005) Damage in CFRPs due to low velocity impact at low temperature. *Compos Part B-Eng*, Vol. 36, pp. 41-50.
- [148] Reis PNB, Sillva AP, Santos P, Ferreira JAM (2013) Hygrothermal effect on the impact response of carbon composites with epoxy resin enhanced by nanoclays., *Mechanics of Composite Materials*, Vol. 49, pp. 429-436.
- [149] Ferreira JAM, Reis PNB, Costa JDM, Richardson MOW (2013) Fatigue behavior of Kevlar composites with nanoclay filled epoxy resin, *Journal of Composite Materials*, Vol. 45, 1885-1895.
- [150] Amaro AM, Reis PNB (2010) Environmental effects on compressive strength after impact loads in composite laminates. *Adv Compos Lett*, Vol. 19, pp. 109-112.
- [151] Abdel-Magid B, Ziaee S, Gass K, Schneider M (2005) The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites. *Compos Struct*, Vol. 71, pp. 320-326.
- [152] Varelidis PC, McCullough RL, Papaspyrides CD (1998) The Effect of temperature on the single-fiber fragmentation test with coated carbon fibers. *Compos Sci Technol*, Vol. 58, pp. 1487-1496.
- [153] Cowley KD, Beaumont PWR (1997) Damage accumulation at notches and the fracture stress of carbon-fibre/polymer composites: Combined effects of stress and temperature. *Compos Sci Technol*, Vol. 57, pp. 1211-1219.

- [154] Detassis M, Pegoretti A, Migliaresi C (1995) Effect of temperature and strain rate on interfacial shear stress transfer in carbon/epoxy model composites. *Compos Sci Technol*, Vol. 53, pp. 39-46.
- [155] Ray BC (2006) Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites. *J Colloid Interf Sci*, Vol. 298, pp. 111-117.
- [156] Saha MC, Nilufar S (2009) Nanoclay-reinforced syntactic foams: Flexure and thermal behavior. *Polym Composite*, Vol. 31, pp. 1332-1342.
- [157] Haque A, Shamsuzzoha M (2003) S2-glass/epoxy polymer nanocomposites: manufacturing, structures, thermal and mechanical properties. *J Compos Mater*, Vol. 37, pp. 1821-1837.
- [158] Bhat G, Hedge RR, Kamath MG, Deshpande B (2008) Nanoclay reinforced fibers and nonwovens. *J Eng Fiber Fabr*, Vol. 3, pp. 22-34.
- [159] Boukhoulida BF, Adda-Bedia E, Madani K (2006) The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing. *Compos Struct*, Vol. 74, pp. 406-418.