UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FELIPE SACONI

Caracterização experimental e modelagem numérica do efeito da corrosão
simulada nas propriedades mecânicas da liga de magnésio biodegradável WE43
para aplicações ortopédicas

São Carlos

2021

FELIPE SACONI

Caracterização experimental e modelagem numérica do efeito da corrosão simulada nas propriedades mecânicas da liga de magnésio biodegradável WE43 para aplicações ortopédicas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Leite Ribeiro

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2021

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S122c Saconi, Felipe
Caracterização experimental e modelagem numérica
do efeito da corrosão simulada nas propriedades
mecânicas da liga de magnésio biodegradável WE43 para
aplicações ortopédicas / Felipe Saconi; orientador
Marcelo Leite Ribeiro. São Carlos, 2021.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de
Concentração em Projeto, Materiais e Manufatura --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2021.

1. liga de magnésio biodegradável WE43. 2.
simulação numérica. 3. mecânica do dano contínuo. 4.
corrosão simulada. 5. elementos finitos. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FELIPE SACONI**.

Título da dissertação: "Caracterização experimental e modelagem numérica do efeito da corrosão simulada nas propriedades mecânicas da liga de magnésio biodegradável WE43 para aplicações ortopédicas".

Data da defesa: 09/06/2021.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Dr. Marcelo Leite Ribeiro (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

aprovado

Prof. Dr. Armando Italo Sette Antonialli
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

aprovado

Dr. Eduardo Henrique Backes
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado Adriano Almeida Gonçalves Siqueira

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular Murilo Araujo Romero

DEDICATÓRIA

*A Deus,
Por ter me concedido o dom da vida,
A minha esposa, Bianca,
Por todo o apoio e amor,
A minha família, Aparecido, Márcia e Jacqueline,
Por sempre terem acreditado em mim.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por estar sempre ao meu lado;

A minha família, em especial minha esposa Bianca, por todo o apoio, carinho e compreensão, aos meus pais Aparecido e Márcia e minha irmã Jacqueline, aos quais sem eles minha trajetória não seria possível;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Leite Ribeiro, pelo excelente trabalho de orientação e pela amizade desenvolvida ao longo da realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan e ao doutorando João Fiore Parreira Lovo, do LTC, pelo auxílio na realização dos ensaios mecânicos deste trabalho;

À USP / EESC / SEM, bem como seus servidores e professores, pela possibilidade de realização deste trabalho;

À Razek Equipamentos e aos amigos do departamento de P&D, pelo apoio na realização deste trabalho. De maneira especial, ao Eder Issao Ishibe e Jonas Henrique Rossini, pelas valiosas contribuições nas áreas de programação e química, respectivamente;

À Fort Wayne Metals, pela doação da liga de magnésio utilizada neste trabalho;

Aos amigos de pós-graduação, de maneira especial aqueles do Grupo de Estruturas Aeronáuticas (GEA) e do Laboratório de Tribologia e Compósitos (LTC), pelo apoio e trocas de experiências;

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho e me apoiaram.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar. Mas o
mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Santa Teresa de Calcutá

RESUMO

SACONI, F. Caracterização experimental e modelagem numérica do efeito da corrosão simulada nas propriedades mecânicas da liga de magnésio biodegradável WE43 para aplicações ortopédicas – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Magnésio e suas ligas são considerados candidatos promissores a substituírem os materiais metálicos bioinertes, como por exemplo ligas de titânio e aços inoxidáveis, utilizados atualmente na fabricação de implantes temporários para trauma. Ligas de magnésio são totalmente biodegradáveis no corpo humano, tornando desnecessária uma segunda cirurgia para explantação. Além disso, possuem módulo elástico similar ao do osso, minimizando o fenômeno de blindagem de tensões, e possuem propriedades osteocondutoras, que contribuem para a regeneração óssea. A maior barreira para a popularização da utilização das ligas de magnésio como material biodegradável para aplicações ortopédicas está relacionada ao controle das taxas de biodegradação e ao pouco conhecimento referente aos efeitos da biodegradação na integridade estrutural do material. A modelagem computacional possui papel importante no projeto de implantes ortopédicos para osteossíntese. No caso de metais biodegradáveis, uma abordagem computacional se faz necessária para auxiliar na previsão dos efeitos da degradação na integridade estrutural do implante e em sua capacidade de estabilizar a estrutura óssea fraturada. No presente trabalho, o comportamento mecânico da liga de magnésio WE43 é simulado por meio da utilização de um modelo elastoplástico de von Mises com endurecimento isotrópico, acoplado a um modelo de dano contínuo para simular, de maneira fenomenológica, a corrosão e seus impactos nas características estruturais do material. O modelo de corrosão fenomenológico é implementado através do desenvolvimento de uma sub-rotina de material do usuário (VUMAT) para utilização com o programa comercial de elementos finitos Abaqus/Explicit. A corrosão é considerada como sendo multi mecanismo, englobando os mecanismos de corrosão localizada (*pitting*) e o mecanismo de corrosão sob tensão. Ambos os mecanismos de corrosão são implementados utilizando uma formulação não-local média, visando reduzir a influência da geometria da malha. O modelo de corrosão localizada é calibrado com base em dados obtidos de ensaios de caracterização mecânica e de degradação *in vitro* de fios de magnésio WE43, e consegue, de maneira precisa, capturar tanto a redução linear da resistência mecânica do corpo de prova, assim como o a taxa de degradação não-linear, observados experimentalmente. A influência da corrosão sob tensão no padrão de corrosão e seu efeito na integridade do material foi investigado através do modelo multi mecanismo e mostrou possuir relevância secundária, quando comparada ao mecanismo de corrosão

localizada, mesmo para carregamentos da ordem de 75% da tensão de escoamento do material. O modelo de corrosão foi aplicado a um estudo de caso envolvendo o ensaio de arrancamento de parafusos ortopédicos e foi capaz de capturar a perda de poder de fixação do parafuso deem razão da corrosão. O modelo numérico proposto se mostrou uma ferramenta eficiente na avaliação da integridade estrutural de ligas de magnésio biodegradáveis, podendo ser utilizado em trabalhos futuros no projeto de implantes ortopédicos.

Palavras-chave: liga de magnésio biodegradável WE43. simulação numérica. mecânica do dano contínuo. corrosão simulada. elementos finitos.

ABSTRACT

SACONI, F. Experimental characterization and computational modelling of the effect of in vitro corrosion on the mechanical integrity of biodegradable magnesium alloy WE43 for orthopedic applications. – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Biodegradable magnesium alloys are considered a promising candidate to replace the conventional bioinert metals, such as titanium alloys and stainless steels, used in trauma and extremities implants. Magnesium alloys are biodegradable in the human body, making a second surgery for implant removal unnecessary. Additionally, magnesium alloys have an elastic modulus similar to that of bone, which helps preventing the stress shielding effect, and presents osteoconductive properties, which contribute to bone healing. Nowadays, large-scale utilization of magnesium implants is still restricted by the high corrosion rates and its unknown effects on implant structural integrity. Computational modeling plays an important role in the development and design of orthopedic implants for osteosynthesis. In biodegradable metals, a modeling approach is required to predict the effects of degradation on the implant's mechanical integrity and its capacity to provide the desired stabilization of fractured bones. In this study, the mechanical behavior of magnesium WE43 alloy is modeled using the von Mises elastoplasticity model with isotropic hardening, coupled with a continuum damage mechanics model, to account for the effects of corrosion-induced microscale defects on the material mechanical resistance. The phenomenological corrosion model is implemented in a finite element framework through the development of a user material subroutine (VUMAT) for use with the Abaqus/Explicit. The corrosion damage is assumed to be multi-mechanism, comprising nonuniform corrosion, also known as localized pitting corrosion, as well as stress cracking corrosion. Both pitting and stress corrosion damages are implemented employing a nonlocal integral formulation to overcome the mesh-dependency. The nonlocal pitting corrosion model is calibrated based on experimental data collected from in-vitro degradation experiments and mechanical testing of magnesium WE43 alloy wire specimens and accurately captures both the linear mechanical reduction in specimen resistance, in the form of failure strength with mass loss, as well as the non-linear corrosion behavior of magnesium WE43, observed experimentally. The influence of localized stress on corrosion patterner and its influences on the mass loss at fracture were also investigated through the multi-mechanism model and showed to be of lesser relevance when compared to the pitting corrosion mechanism, even for loads on the magnitude of 75% of the material yield strength. The corrosion model

was successfully applied to a case study involving the pull-out testing of an orthopedic screw and captured the loss in screw fixation strength due to corrosion. The presented numerical framework provides an efficient tool for structural integrity evaluation of biodegradable magnesium alloy and could be used in future research on the design of orthopedic implants.

Keywords: WE43 biodegradable magnesium alloy, numerical simulation, continuum damage mechanics, corrosion modeling, finite element analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esforços mecânicos de em um parafuso ortopédico.	36
Figura 2 – Perspectiva histórica da utilização de diferentes biomateriais.	38
Figura 3 – Mecanismo de degradação do PLA.....	41
Figura 4 – Degradação ideal de um implante fabricado em metal biodegradável durante remodelação óssea.	45
Figura 5 - Utilização de placa e parafusos fabricados em magnésio na estabilização de uma fratura da diáfise do úmero. (a) Raio-X pós-operatório demonstrando a formação precoce de cavidade de gases. (b) Raio-X pós-operatório demonstrando a corrosão quase total da placa.	47
Figura 6 - Concentração de pesquisas referentes a " <i>magnesium</i> " e " <i>implants</i> " na base de dados Scopus.....	48
Figura 7 - Comparação da densidade e módulo elástico para diferentes materiais.	49
Figura 8 - Considerações na seleção de elementos de liga para ligas de magnésio	50
Figura 9 - Análise histológica de amostras ósseas, nas quais é possível observar a biodegradação do material implantado em diferentes períodos de implantação: (a) 1 semana, (b) 12 semanas e (c) 52 semanas.	56
Figura 10 - Análise histológica de amostras óssea, para o tempo de implantação de 52 semanas, na qual é possível observar formação moderada de novo tecido ósseo em torno da estrutura remanescente do implante.	56
Figura 11 - Esquema do mecanismo de corrosão localizada do magnésio em meios aquosos.	60
Figura 12 - Esquema do mecanismo de corrosão micro galvânica do magnésio em meios aquosos, em estágio inicial (a) e avançado (b).	61
Figura 13 - Esquema do mecanismo de corrosão de um metal biodegradável em meios fisiológicos, aplicável a ligas de magnésio.....	63
Figura 14 - Relação entre taxa de degradação, representada pela evolução de hidrogênio, e o pH da solução.	65
Figura 15 - Relação entre perda mássica e a razão entre volume de solução e área sujeita a corrosão.	66
Figura 16 - Método de determinação da taxa de corrosão através da evolução de hidrogênio.	68
Figura 17 - Correlação entre as medições realizadas através dos métodos de perda mássica e evolução de hidrogênio para 15 corpos de prova.	69
Figura 18 - Resultados característicos de Ensaio Eletroquímicos.	70

Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados dos ensaios de EIS.	71
Figura 20 - Ensaio de tensão uniaxial característico de metais dúcteis.	73
Figura 21 - Estrutura cristalina hexagonal compacta.	74
Figura 22 - Mecanismo de movimentação de discordâncias.	75
Figura 23 - Comparação dos mecanismos de deformação por cisalhamento e por maclação.	75
Figura 24 - Elemento danificado.	81
Figura 25 - Distribuição de Weibull.	85
Figura 26 - Mecanismo de distribuição e transferência do parâmetro de <i>pitting</i> .	86
Figura 27 - Comparação entre as abordagens locais e não-locais do modelo de corrosão.	86
Figura 28 - Fixação do CP na máquina universal de tração.	91
Figura 29 - Sistema para medição da biodegradação do magnésio através do método de evolução de hidrogênio.	94
Figura 30 - Fluxograma de funcionamento da VUMAT	101
Figura 31 - Fluxograma de funcionamento da sub-rotina “DANO”	102
Figura 32 - Detalhe da malha utilizada na geometria representativa.	103
Figura 33 – Parafuso ortopédico canulado	106
Figura 34 - Dimensões principais do parafuso ortopédico simulado; dimensões em <i>mm</i> .	107
Figura 35 – Condições de contorno da simulação de arrancamento.	108
Figura 36 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia na condição como recebida.	109
Figura 37 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia na condição homogeneizada (400 °C).	109
Figura 38 - Gráfico Tensão-Deformação Real comparativo entre as condições "Como Recebida" e "Homogeneizada".	110
Figura 39 - Perda mássica (%) em função do tempo, oriundo do ensaio de imersão em SBF (n=3).	112
Figura 40 - Taxa de biodegradação (mg cm ² h ⁻¹) em função do tempo, oriundo do ensaio de imersão em SBF (n=3).	112
Figura 41 – Corpo de prova após corrosão de 168h.	113
Figura 42 - Influência do período de biodegradação nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Limite de Resistência a Tração e Módulo Elástico (n=3)	114
Figura 43 - Gráfico Tensão-Deformação real após diferentes períodos de corrosão <i>in vitro</i> , na sequência: 6 h (a), 12 h (b), 24 h (c), 48 h (d), 72 h (e) e 168 h (f).	115
Figura 44 – Influência da biodegradação nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Limite de Resistência a Tração (n=3)	116

Figura 45 - Influência da biocorrosão nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Alongamento (n=3)	116
Figura 46 – Gráfico Tensão-Deformação Comparativo.	118
Figura 47 - Influência do parâmetro γ na distribuição dos parâmetros iniciais de <i>pitting</i> para os 27348 elementos do CP utilizado na calibração. Onde: (a) $\gamma = 0,1$, (b) $\gamma = 0,4$ e (c) $\gamma = 0,9$	119
Figura 48 - Influência do parâmetro γ na distribuição dos parâmetros iniciais de <i>pitting</i> (parte superior) e efeito da aplicação do modelo não-local (parte inferior). Onde: (a) $\gamma = 0,1$, (b) $\gamma = 0,4$ e (c) $\gamma = 0,9$	119
Figura 49 - Influência da biocorrosão no Limite de Resistência a Tração (UTS) – Comparativo. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	120
Figura 50 - Influência da biocorrosão no Limite de Resistência a Tração (UTS) – Alongamento. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	121
Figura 51 – Influência do parâmetro cinético de corrosão (kp) no comportamento da curva de perda mássica vs tempo de corrosão.	122
Figura 52 - Curva de perda mássica comparativa. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	122
Figura 53 – Geometria do CP durante as simulações de corrosão localizada para diferentes tempos de imersão. Onde: (a) = 24 h, (b) 48 h, (c) 96 h e (d) 168 h.	124
Figura 54 - Curva de perda mássica comparativa entre os Modelos de Corrosão Localizada e o Modelo de Corrosão multi mecanismo. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	125
Figura 55 - Resultado do ensaio de Corrosão até a Fratura. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	126
Figura 56 – Força de arrancamento comparativa – Resultados experimentais para um parafuso fabricado em liga de titânio Ti6Al4V _{ELI} e os resultados simulados. No caso dos dados experimentais n=5.	127
Figura 57 – Parafuso simulado em seu estado íntegro (a) e após perda mássica de 34,3% (b).	128
Figura 58 - Distribuição de tensões no substrato do ensaio de arrancamento.	128
Figura 59 - Força de Arrancamento vs Perda Mássica. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de biomateriais e de tecidos fisiológicos.....	43
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de diferentes ligas de magnésio para aplicações biomédicas.	51
Tabela 3 - Limites de toxicidade para elementos utilizados como elementos de liga em ligas de magnésio.....	54
Tabela 4 - Composição iônica de diferentes soluções eletrolíticas.	64
Tabela 5 - Composição química da liga WE43MEO	89
Tabela 6 - Quantidade de reagentes para preparação de SBF.	93
Tabela 7 – Parâmetros do modelo de corrosão localizada encontrados na literatura.	104
Tabela 8 - Propriedades mecânicas do tecido ósseo trabecular.....	108
Tabela 9 - Resumo das propriedades encontradas através de teste uniaxial de tração.	110
Tabela 10 - Resumo dos resultados dos ensaios de biocorrosão <i>in vitro</i> (n=3).....	111
Tabela 11 - Resumo dos resultados dos ensaios mecânicos pós biodegradação (n=3)	114
Tabela 12 – Resumo dos parâmetros do modelo de corrosão localizada.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	–	Área original exposta ao meio corrosivo
A_0	–	Área inicial da seção transversal do CP
ASTM	–	<i>American Society for Testing and Materials</i>
β	–	Parâmetro adimensional do modelo de corrosão localizada
CE	–	Comunidade Europeia
CP	–	Corpos de prova
CR	–	Taxa de corrosão
c-SBF	–	Fluido corporal simulado convencional
D	–	Dano de Corrosão Global
D_u	–	Dano de Corrosão Uniforme
D_p	–	Dano de Corrosão Localizada
D_{sc}	–	Dano de Corrosão Sob Tensão
δ_{ij}	–	Delta de Kronecker
$d\lambda$	–	Multiplicador plástico
dW^{pl}	–	Incremento no trabalho plástico
$\varnothing$	–	Diâmetro
d_f	–	Diâmetro final do fio
d_i	–	Diâmetro inicial do fio
E	–	Módulo de Young
e	–	Deformação de engenharia
E_{corr}	–	Potencial de corrosão
EDS	–	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
E_p	–	Potencial de pitting
ε	–	Deformação
ε^e	–	Deformação elástica
ε^{pl}	–	Deformação plástica
γ	–	Parâmetro adimensional da distribuição de Weibull
g	–	Vetor de fluxo plástico
δ_u	–	Comprimento característico do material
F	–	Força de tração
f	–	Parâmetro adimensional de proporcionalidade

FDA	–	<i>Food and Drug Administration</i>
FDP	–	Função densidade de probabilidade
HCP	–	Hexagonal Compacta
i_{corr}	–	Densidade de corrente de corrosão
J_1	–	Primeiro Invariante
J_2	–	Segundo Invariante
J_3	–	Terceiro Invariante
K	–	Tensor módulo de elasticidade
k_u	–	Parâmetro cinético de corrosão uniforme
k_p	–	Parâmetro cinético de corrosão localizada
k_{pv}	–	Parâmetro cinético de corrosão localizada variável
λ	–	Constante de Lamé
λ_n	–	Parâmetro de <i>pitting</i> do elemento recém removido
λ_e^*	–	Parâmetro de <i>pitting</i> médio não-local
λ_e	–	Parâmetro de <i>pitting</i> local
L_e	–	Características modelo de elementos finitos
L_0	–	Comprimento inicial do CP
L_r	–	Comprimento intrínseco do elemento de malha
ΔL	–	Extensão do CP
MDC	–	Mecânica do Dano Contínuo
μ	–	Constante de Lamé
p	–	Tensor de pressão hidrostática
P_{ATM}	–	Pressão atmosférica
PDLA	–	Poli(D - ácido láctico)
PDLLA	–	Poli(DL - ácido láctico)
PEEK-CF	–	Poli(éter-éter-cetona) reforçado com fibra de carbono
PGA	–	Poli(ácido glicólico)
PLA	–	Poli(ácido láctico)
PLLA	–	Poli(L - ácido láctico)
ψ	–	Parâmetro de escala da distribuição de Weibull
ψ_p	–	Função de escoamento
PTFE	–	Poli(tetrafluoretileno)
R	–	Constante do modelo de corrosão sob tensão

r-SBF	–	Fluido corporal simulado revisado
s	–	Tensor deviatórico
s	–	Tensão de engenharia
S	–	Constante do modelo de corrosão sob tensão
SBF	–	Fluído corporal simulado
σ	–	Tensão
$\tilde{\sigma}$	–	Tensão nominal
σ_Y	–	Tensão de escoamento
$\bar{\sigma}$	–	Tensão equivalente
$\bar{\bar{\sigma}}$	–	Tensor efetivo de Cauchy
σ_{th}	–	Tensão mínima para a ocorrência de corrosão sob tensão
σ_{eq}^*	–	Tensão equivalente média não-local de um ponto material
σ_{eq}	–	Tensão equivalente local
t	–	Tempo de exposição
TF	–	Trabalho a frio
UTS	–	Limite de Resistência a Tração
ν	–	Coeficiente de Poisson
V_e	–	Volume do elemento
V_H	–	Volume de hidrogênio liberado
VUMAT	–	<i>User Material Subroutine</i>
ΔW	–	Perda mássica

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>atm</i>	Atmosfera
cm	Centímetro
GPa	Giga Pascal
g	Grama
°C	Graus Celsius
h	Hora
Hz	Hertz
kN	Quilo Newton
l	Litro
MPa	Mega Pascal
mg	Miligramma
ml	Mililitro
mm	Milímetro
N	Newton

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	31
1.1	Objetivos.....	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1	Implantes ortopédicos para osteossíntese	35
2.2	Biomateriais para aplicação ortopédica	37
2.2.1	Materiais metálicos	38
2.2.2	Materiais poliméricos biodegradáveis.....	40
2.2.3	Problemas associados a utilização dos biomateriais atuais.....	42
2.3	Materiais metálicos biodegradáveis.....	44
2.4	Magnésio e suas ligas como biomaterial	46
2.4.1	Perspectiva histórica.....	46
2.4.2	Ligas de magnésio para aplicações ortopédicas	48
2.4.3	Liga de magnésio WE43	52
2.4.4	Biocompatibilidade e histórico de uso da liga WE43	53
2.5	Mecanismos de corrosão do magnésio e suas ligas	57
2.6	Determinação da taxa de corrosão das ligas de magnésio	63
2.6.1	Fluido Corporal Simulado.....	64
2.6.2	Métodos por imersão (não-polarizados).....	66
2.6.3	Métodos eletroquímicos (polarizados)	69
2.6.4	Correlação entre os métodos de avaliação da corrosão da liga de magnésio WE43 <i>in vivo</i> e <i>in vitro</i>	71
2.7	Plasticidade	73
2.7.1	Teoria da plasticidade.....	73
2.7.2	Modelo elastoplástico com endurecimento isotrópico de von Mises.....	76
2.8	Modelagem computacional da degradação do magnésio.....	80
2.8.1	Modelos fenomenológicos	81
3	MATERIAIS E MÉTODOS	89
3.1	Liga de magnésio WE43MEO	89
3.2	Ensaio de caracterização mecânica	90
3.3	Ensaio de biodegradação <i>in vitro</i>	92
3.3.1	Determinação da taxa de biodegradação	93

3.3.2	Efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas	94
3.4	Implementação do modelo de biodegradação	95
3.4.1	Descrição matemática do modelo	96
3.4.2	Simulação dos experimentos de biodegradação <i>in vitro</i>	103
3.4.2.1.	Estratégia de calibração – modelo de corrosão localizada.....	104
3.4.3	Aplicação do modelo de corrosão multi mecanismo	105
3.5	Estudo de caso – parafuso ortopédico	106
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	109
4.1	Ensaio de caracterização mecânica	109
4.1.1	Determinação da taxa de biodegradação	111
4.1.2	Efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas	114
4.2	Modelagem numérica	117
4.2.1	Modelo de corrosão localizada	118
4.2.2	Modelo de corrosão multi mecanismo	124
4.3	Estudo de caso – parafuso ortopédico.....	127
5	CONCLUSÕES	131
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135

1 INTRODUÇÃO

O esqueleto humano possui função estrutural, proporcionando suporte e proteção para os demais órgãos do corpo. Apesar de possuir arquitetura altamente adaptada para conferir resistência e mobilidade durante as mais diversas atividades físicas, a incidência de fraturas ósseas é alta, sendo estimada em 100 fraturas a cada 10.000 habitantes por ano (DENNISON; LEUFKENS; COOPER, 2001). Com o envelhecimento populacional, e o consequente aumento da incidência de doenças relacionadas ao tecido ósseo na parcela mais idosa da população, como a osteoporose, esse número tende a aumentar bastante nas próximas décadas (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES., 2004).

Quando um osso é fraturado, perde sua continuidade estrutural, e, consequentemente, sua capacidade de suportar cargas (JOSEPH; MARVIN, 2005). O processo de remodelação óssea é um processo fisiológico influenciado por uma variedade de fatores biomecânicos, bioquímicos, celulares, hormonais e patológicos (LIU et al., 2018). De maneira especial, o espaçamento da fratura e a estabilidade pós-traumática, fatores biomecânicos, possuem grande influência sobre a qualidade e a velocidade da remodelação óssea (WAIZY; JANIN, 2013). A utilização de implantes temporários para osteossíntese, como hastes, placas e parafusos ortopédicos, é uma técnica bem aceita para estabilização de fraturas. Estes dispositivos proporcionam alinhamento e estabilização óssea anatômica, reduzindo a incidência de má-união e não-união fragmentária, além de permitirem mobilização precoce do paciente (JOSEPH; MARVIN, 2005).

Atualmente, as ligas de titânio e os aços inoxidáveis são os biomateriais mais utilizados na fabricação de implantes para osteossíntese, com o titânio representando 45,1% do mercado em 2017 (TIWARI; MHAISEKAR, 2018). Porém, alguns aspectos negativos estão associados a utilização desses biomateriais:

- intolerância após longos períodos de implantação;
- blindagem de tensões (*stress shielding*);
- interferência em exames radiológicos, (WAIZY et al., 2014).

Em muitos casos, este aspectos negativos acarretam na ocorrência de uma segunda cirurgia para remoção do implante, (WAIZY et al., 2014). Apesar de serem vistos como procedimentos simples, cirurgias de explantação possuem grande impacto na saúde do paciente, que é novamente exposto aos riscos de um procedimento cirúrgico, e no caráter econômico,

devido aos custos cirúrgicos associados e o tempo de recuperação pós-operatório (MINKOWITZ et al., 2007).

Na última década, avanços foram feitos no desenvolvimento de materiais metálicos biodegradáveis, de maneira mais pronunciada em ligas de magnésio. Através da adição de elementos de liga, modificações superficiais e melhoria nos métodos de processamento, foi possível solucionar o problema da alta taxa de biodegradação do magnésio *in vivo*, culminando na comercialização dos primeiros implantáveis fabricados com nesse material (SEITZ; LUCAS; KIRSCHNER, 2016; WITTE, 2010; WITTE; ELIEZER, 2012). As ligas de magnésio possuem uma série de benefícios quando comparados aos materiais metálicos bioinertes atuais. Além de serem bioabsorvíveis e biocompatíveis, possuem rigidez semelhante ao do tecido ósseo, minimizando o problema de *stress shielding*, são compatíveis com diferentes tipos de exames radiológicos, reduzindo o número de artefatos em exames de ressonância magnética, e possuem propriedades osteocondutoras, benéficas para a consolidação de fraturas (WAIZY; JANIN, 2013; ZHAO et al., 2017).

As aplicações clínicas atuais dos implantes fabricados em ligas de magnésio são focadas em utilizações de fixação não-rígida, como na correção de deformidades e fixação de fraturas de extremidades dos membros inferiores e superiores. Porém, mesmo nessas aplicações, os implantes são submetidos a uma série de carregamentos mecânicos. Sendo assim, o implante deve manter sua integridade mecânica de maneira a suportar as cargas referentes a sustentação e estabilização das fraturas, até que ocorra a consolidação óssea (CHEN et al., 2018).

O profundo entendimento dos mecanismos de degradação do magnésio *in vivo* e seus efeitos nas propriedades mecânicas do material é de suma importância para a popularização de sua utilização. Diversas pesquisas têm buscado caracterizar os mecanismos e as taxas de degradação das ligas de magnésio *in vivo* e em ambientes corrosivos semelhantes ao fisiológico (*in vitro*), e simulá-los *in silico*, através de análises por elementos finitos (GASTALDI et al., 2011; GROGAN et al., 2011; KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012).

De maneira geral, a análise por elementos finitos é reconhecida como uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de produtos ortopédicos. A principal utilização das análises computacionais ocorre na avaliação da performance de dispositivos em estágios iniciais de desenvolvimento, possibilitando melhorias e otimizações no projeto, previamente a construção de protótipos, resultando em maior agilidade, diminuição de custos, e redução do número de ensaios mecânicos laboratoriais e *in vivo*. Além disso, métodos computacionais têm ganhado aceitação cada vez maior junto aos órgãos regulatórios, como por exemplo, a agência norte-

americana *Food and Drug Administration* (FDA), como parte integrante do dossiê de projeto mecânico de produtos ortopédicos (DRISCOLL, 2019).

Sendo assim, a implementação e validação experimental de um modelo de elementos finitos que seja capaz de contabilizar a variação na integridade mecânica do magnésio ao longo do tempo, oriunda de sua biodegradação, é um importante avanço para a popularização da utilização das ligas de magnésio. Sendo possível, através dessa ferramenta, desenvolver novos produtos médicos que sejam projetados e otimizados já considerando os efeitos de curto, médio e longo prazo da biodegradação.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo principal implementar um modelo de elementos finitos que seja capaz de simular a biodegradação da liga de magnésio WE43 e capturar seus efeitos nas propriedades mecânicas sob condições semelhantes ao do corpo humano, com a finalidade de auxiliar no projeto mecânico de implantes para extremidades biodegradáveis.

Os objetivos secundários deste trabalho incluem, a saber:

- caracterização mecânica da liga de magnésio WE43 para fins de calibração do modelo de elementos finitos;
- caracterização experimental da degradação em fluido corporal simulado da liga de magnésio WE43, bem como sua influência na integridade estrutural do material, para fins de calibração do modelo de elementos finitos;
- utilização do modelo de elementos finitos proposto em estudo de caso envolvendo implantes ortopédicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico serão discutidos os temas de interesse para a elaboração deste trabalho. Primeiramente será abordada uma perspectiva histórica do uso de diferentes biomateriais na fabricação de dispositivos implantáveis ortopédicos. Em seguida, serão descritas as propriedades físicas, mecânicas e biocorrosivas das ligas de magnésio assim como seus elementos de liga. Por fim, serão abordados assuntos referentes a simulação numérica da corrosão de ligas de magnésio.

2.1 Implantes ortopédicos para osteossíntese

Por décadas, o melhor tratamento para fraturas constituiu-se de imobilização gessada e repouso prolongado, visando somente a consolidação óssea. Entretanto, estas técnicas apresentam desvantagens como alta taxa de má-união, não-união fragmentária e desalinhamento, devido a incapacidade de proporcionar estabilidade adequada, direcionamento anatômico dos tecidos ósseos e dos tecidos adjacentes (JOSEPH; MARVIN, 2005).

Atualmente, está disponível no mercado uma série de dispositivos médicos implantáveis, conhecidos como implantes ortopédicos para osteossíntese, que incluem hastes, placas, parafusos e pinos. A osteossíntese é o procedimento cirúrgico realizado para unir fragmentos ósseos fraturados. Estes materiais se caracterizam por tempo de uso limitado, sendo utilizados no auxílio da consolidação óssea pós-fratura e na correção de desvios. A utilização de implantes para osteossíntese, além de proporcionar alinhamento e estabilização óssea de maneira anatômica, permitem mobilização precoce do paciente (JOSEPH; MARVIN, 2005).

Em relação a sua habilidade de sustentação de cargas, os implantes ortopédicos para osteossíntese são classificados como de fixação rígida e de fixação não-rígida (CIENFUEGOS et al., 2008). Com base nessa classificação é possível dimensionar o sistema de implantes de acordo com as cargas a qual ele deve suportar. No sistema de fixação rígida, usualmente composto por placas e parafusos intertravados, o implante é responsável por suportar todos os carregamentos mecânicos, como por exemplo, cargas de flexão, torção e cisalhamento (estáticas e cíclicas) oriundas da movimentação ativa do sistema esquelético. Já no sistema de fixação não-rígida, usualmente composto por parafusos ortopédicos, a função de suportar o carregamento é compartilhada entre implante e estrutura óssea (CIENFUEGOS et al., 2008).

Os parafusos ortopédicos são os dispositivos implantáveis historicamente mais utilizados (HUGHES; JORDAN, 1972). Mesmo quando utilizados em configurações de fixação não-rígida, os parafusos ortopédicos são submetidos a carregamentos mecânicos, já que possuem a função de unir o osso a uma placa, ou de fixar fragmentos ósseos. Essa função é atingida pela geração de tensão de tração ao longo do comprimento do parafuso, oriunda do momento torsional aplicado ao parafuso no evento de sua inserção (HUGHES; JORDAN, 1972). Após a implantação, o parafuso deve suportar esforços tensionais, durante sua função de compressão e sustentação, visando manter a fratura estável e fixa, além de suportar carregamentos de cisalhamento do osso, até que ocorra a completa regeneração da estrutura óssea (HUGHES; JORDAN, 1972). A Figura 1 ilustra os esforços atuantes sobre um parafuso ortopédico. Porém, após ocorrida a consolidação óssea, o parafuso perde sua função estrutural, sendo sua remoção recomendada.

Figura 1 - Esforços mecânicos de em um parafuso ortopédico.

Fonte: Adaptado de (HUGHES; JORDAN, 1972)

Cirurgias de remoção de implantes, após total consolidação óssea, podem ocorrer por indicação do próprio cirurgião ou ser de origem eletiva, a pedido do paciente. No caso das cirurgias eletivas, as maiores motivações estão relacionadas a preocupações futuras, como uma possível segunda fratura ou efeitos locais e sistêmicos oriundos da presença do implante (MINKOWITZ et al., 2007). Por outro lado, alguns quadros clínicos tornam necessário a remoção do implante, como: presença de dor, falha ou migração do implante, implante palpável ou proeminente e a presença de infecções (KUUBIERE; MOGRE; ABASS, 2015). A incidência reportada na literatura para este tipo de cirurgia é considerada alta, representando 6,3% de todas

os procedimentos ortopédicos realizados na Finlândia (BOSTMAN; PIHLAJAMAKI, 1996) e 5% nos Estados Unidos da América (RUTKOW, 1986).

2.2 Biomateriais para aplicação ortopédica

Durante grande parte do século 20, os materiais disponíveis para a fabricação de dispositivos médicos, implantáveis ou não, eram os mesmos disponíveis para outras aplicações industriais, como por exemplo para a indústria química, automotiva e aeroespacial. Tendo em vista que o corpo humano consiste em um ambiente altamente corrosivo, se faz necessária a adoção de critérios de seleção rigorosos, em relação as mais diversas propriedades (NAVARRO et al., 2008). Sendo assim, a primeira geração de biomateriais consistiu-se em materiais de uso industrial largamente disponíveis, na qual os principais requisitos mecânicos eram:

- alta resistência e limite elástico, preferencialmente constantes com o tempo;
- alto módulo de elasticidade (Módulo de Young);
- boa resistência a fadiga e capacidade de amortecimento;
- não ser suscetível a corrosão sob tensão e fadiga por corrosão (BRETTLE, 1970).

Além disso, esperava-se que o material fosse o mais inerte possível, a fim de reduzir sua corrosão, mantendo sua rigidez estrutural e minimizando a liberação de íons e partículas no corpo (BRETTLE, 1970).

Em relação a evolução da pesquisa e desenvolvimento de biomateriais e sua disponibilidade clínica nos últimos 60 anos, é possível identificar e classificar os biomateriais em três diferentes gerações: materiais biotolerantes ou bioinertes (primeira geração), materiais bioativos e biodegradáveis (segunda geração) e materiais projetados a fim de estimular respostas celulares específicas a nível molecular (terceira geração). É importante notar que estas três gerações não são necessariamente cronológicas, mas, sim, conceituais. Sendo assim, atualmente, materiais classificados como da primeira ou segunda gerações continuam a ser pesquisados, desenvolvidos e utilizados (NAVARRO et al., 2008).

Historicamente, os materiais metálicos, em grande parte classificados como da primeira geração, foram os primeiros a serem utilizados como biomateriais, Figura 2, e atualmente continuam a ser os mais utilizados na fabricação de implantes para osteossíntese (NAVARRO et al., 2008). Recentemente, tem surgido na literatura estudos a respeito de aplicações ortopédicas de materiais compósitos, como o do Poli(éter-éter-cetona) reforçado com fibra de

carbono (PEEK-CF) e materiais poliméricos biodegradáveis, a base de Poli(ácido láctico) (PLA) e Poli(ácido glicólico) (PGA), estes últimos considerados como da segunda geração (ATHANASIOU et al., 1998; HILLOCK; HOWARD, 2014).

Figura 2 – Perspectiva histórica da utilização de diferentes biomateriais.

Fonte: Adaptado de (NIINOMI, 2002)

2.2.1 Materiais metálicos

O primeiro material metálico utilizado comercialmente em aplicações ortopédicas foi o aço inoxidável, seguido de ligas a base de cobalto-cromo, conforme Figura 2. As aplicações de titânio e suas ligas começaram a ser estudadas em meados dos anos 60, seguido pelas ligas de Níquel-Titânio, o Nitinol, nos anos 1970 (NAVARRO et al., 2008).

Aços inoxidáveis são resistentes a uma vasta gama de agentes de corrosão devido ao alto teor de Cromo (Cr), mais de 12%, que resulta na formação de uma camada passiva de óxido de cromo Cr_2O_3 . Esta camada possui como características principais uma alta aderência, boa resistência a corrosão e boa tendência a repassivação. Dentre a grande variedade de aços inoxidáveis disponíveis, os aços inoxidáveis austeníticos foram os mais utilizados na fabricação de materiais implantáveis, de maneira especial o Aço AISI 316L. Para que ocorra a existência de estrutura austenítica a temperatura ambiente, faz-se necessária a presença de elementos estabilizantes de austenita, como o Níquel (Ni) e o Manganês (Mn). A quantidade Ni na composição do aço Inoxidável 316L varia entre 12–14%. A alta disponibilidade, relativo baixo custo e facilidade de processamento, aliados as boas propriedades mecânicas, fizeram com que o aço inoxidável 316L se tornasse popular na fabricação de implantes temporários, como placas, parafusos e hastes (NAVARRO et al., 2008). Porém, o elevado número de reações alérgicas e sensibilização relacionadas ao Ni, e o surgimento de materiais com melhor biocompatibilidade

fez com que o material perdesse aceitação. Atualmente, a utilização de aços inoxidáveis como biomateriais está relacionada a fabricação de instrumentais cirúrgicos, que possuem baixo tempo de contato com o paciente. Uma vasta gama de aços inoxidáveis para a fabricação de instrumentais cirúrgicos está relacionada na ASTM F899¹ (NIINOMI, 2002).

As ligas a base de Cobalto-Cromo (Co-Cr) possuem alta resistência ao desgaste, maior que as ligas de aços inoxidáveis e ligas de titânio, e excepcional resistência a corrosão, mesmo em ambientes com alta concentração de cloretos. Por esse motivo, sua utilização popularizou-se como biomaterial para a fabricação de implantes permanentes, como próteses para artroplastia de joelho e quadril, e implantes temporários para osteossíntese (BRETTLE, 1970). A liga a base de Co-Cr historicamente mais utilizada é a liga Co-Cr-Mo, lançada inicialmente com o nome de Vittalium, e atualmente normatizada pela ASTM F75². A liga de Co-Cr-Mo, de acordo com a ASTM F75, possui em sua composição química, além do Co, os seguintes elementos: 27.0–30.0% de Cr, 5.0–7.00% de Mo e 0,5-1% de Ni. A principal preocupação associada a utilização das ligas de Co-Cr está relacionada a liberação de Co no sistema, já que em determinada concentração o elemento passa a ser tóxico. Além disso, 13,5% da população é alérgica ao Co, índice semelhante ao do Ni (BRETTLE, 1970; NAVARRO et al., 2008; NIINOMI, 2002).

Titânio (Ti) e suas ligas, foram inicialmente desenvolvidos para aplicações aeronáuticas e se tornaram populares como biomateriais devido a uma excelente combinação de propriedades que incluem boa resistência mecânica, módulo elástico moderado, na ordem de 110 GPa, boa resistência a corrosão e a corrosão-fadiga e baixa densidade. A excelente resistência a corrosão das ligas de Ti se devem a formação de uma camada passiva de óxido de Ti, TiO₂, na superfície do material. Além disso, o Ti possui propriedades de osteointegração, ou seja, a superfície do metal induz uma forte adesão dos tecidos ósseos, aumentando o poder de fixação do implante, característica muito importante para materiais implantáveis permanentes. A liga Ti6Al4V ELi, normatizada pela ASTM F136³, é o biomaterial mais utilizado na fabricação de implantes ortopédicos para osteossíntese na atualidade. Esta liga possui uma microestrutura bifásica α - β , na qual os elementos de liga Al e V possuem efeito estabilizante, resultado em melhoria significativa das propriedades mecânicas quando comparado ao Ti puro. Devido ao potencial

¹ ASTM F899 - *Standard Specification for Wrought Stainless Steels for Surgical Instruments*

² ASTM F75 - *Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075)*

³ ASTM F136 - *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)*

risco de toxicidade do V, a liga Ti6Al7Nb, na qual o V é substituído pelo Nb, tem ganhado popularidade (NAVARRO et al., 2008).

A utilização da liga NiTi como biomaterial iniciou-se em meados dos anos 1970 (SHABALOVSKAYA, 2013). Suas características únicas de superelasticidade e do efeito térmico de memória abriram uma série de novas possibilidades de aplicação. O comportamento superelástico do material permite deformações elásticas da ordem de 10%, enquanto para materiais metálicos convencionais essa taxa é de 0,1%, e se dá através da formação de uma fase martensítica induzida por tensão. O efeito térmico de memória é a habilidade do material de recuperar seu formato inicial através de aquecimento, após ter sido “plasticamente” deformado. Esse efeito se dá através da transição entre uma microestrutura de baixa temperatura para uma microestrutura de alta temperatura (NAVARRO et al., 2008; SHABALOVSKAYA, 2013). Além disso, possui módulo de elasticidade baixo, na ordem de 50 GPa, próximo ao do osso, tornando-o mais adequado que outros materiais metálicos convencionais para utilização em sistemas de fixação rígida. A união dessas características permite a utilização da liga NiTi em aplicações únicas na área ortopédica, como em grampos e parafusos de compressão contínua (NAVARRO et al., 2008). A resistência à corrosão da liga NiTi está intimamente relacionada com a condição superficial, variando de excelente (similar ao do titânio puro) a ruim (inferior ao de aços inoxidáveis). Além disso, complicações relacionadas com a liberação de Ni no organismo, como a alta taxa de reações alérgicas e o potencial cancerígeno, tem limitado sua utilização na Europa e nos Estados Unidos (SHABALOVSKAYA, 2013).

2.2.2 Materiais poliméricos biodegradáveis

Por definição, implantes biodegradáveis e bioabsorvíveis são matérias que sob a ação de ambientes biológicos se degradam/decompõem e originam produtos que podem ser incorporados aos processos fisiológicos celulares normais e aos processos biomecânicos. Estes materiais também devem ser biocompatíveis, devendo os produtos resultantes da degradação serem bem aceitos pelo organismo do hospedeiro, sem apresentar tendências imunogênicas ou mutagênicas (II et al., 2001). A maior vantagem relacionada a utilização de materiais biodegradáveis para osteossíntese é a não necessidade da cirurgia de remoção do implante, comum quando da utilização de materiais metálicos bioinertes, reduzindo o custo total do tratamento médico-hospitalar (ROKKANEN et al., 2000).

2.2.3 Problemas associados a utilização dos biomateriais atuais

Os materiais metálicos, atualmente considerados como o padrão da indústria, possuem dois grandes problemas: a necessidade da cirurgia de remoção e o seu alto módulo elástico.

Apesar de serem considerados como bioinertes e biocompatíveis, eventualmente os implantes ortopédicos não biodegradáveis devem ser explantados. Em alguns casos, cirurgias de explantação podem ser mais complexas que a própria cirurgia inicial. O desconhecimento do material implantando, bem como o crescimento ósseo sob o implante podem dificultar sua remoção. As complicações associadas a esses procedimentos são: lesão neurovascular, refratura, retenção do implante, ocorrência de deformidades e infecções. Além disso, a remoção de implantáveis possui grande impacto econômico, devido aos custos cirúrgicos associados e o tempo de recuperação pós-operatório (MINKOWITZ et al., 2007).

Além disso, os materiais metálicos atualmente utilizados possuem módulo de elasticidade muito superiores aos do tecido ósseo, Tabela 1. Desta forma, o implante atua de maneira a absorver a totalidade das tensões a qual a estrutura óssea é submetida, fenômeno conhecido como *stress shielding*, ou blindagem de tensões (KENNADY et al., 1989). Sabe-se, de acordo com a Lei de Wolff, que a estrutura óssea possui a capacidade de remodelar-se de acordo com as tensões a ela submetidos, onde regiões submetidas a maiores carregamentos respondem com aumento da densidade óssea (DINIZ et al., 2009). A consequência biomecânica do *stress shielding* no osso é a redução dos estímulos fisiológicos na região do implante, desacelerando a remodelação óssea durante a consolidação da fratura e, no longo prazo, levando a diminuição da densidade mineral óssea (osteopenia) e da resistência mecânica (KRAUSE et al., 2010).

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de biomateriais e de tecidos fisiológicos.

Material	Densidade [g/cm³]	Módulo Elástico [GPa]	Limite de Resistência à Tração [MPa]
Tecidos Fisiológicos			
Osso Cortical	1,8 – 2,0	5 -23	35-283
Osso Trabecular	1,0 – 1,4	0,01 – 1,57	1,5 - 38
Metais			
Aço Inoxidável 316L	8,00	205 - 210	465 - 950
CoCrMo	8,30	220 - 230	600 - 1785
Ti grau 4	4,51	105	785
Ti4Al6V	4,43	110	960 - 970
Ti6Al7Nb	4,52	105	1024
NiTi	6,50	20 - 70 (mart.) 70–110 (aust.)	755 - 960
Polímeros Biodegradáveis			
PLA	1,20 – 1,25	0,35 – 3,5	32,2
PLLA	1,24 – 1,30	2,70 – 4,14	45 - 70
PGA	1,50 – 1,71	6 - 7	60,0 – 99,7

Fonte: (LUTHRINGER; FEYERABEND; WILLUMEIT-RÖMER, 2015; NAVARRO et al., 2008)

Em relação aos polímeros biodegradáveis, as baixas propriedades mecânicas e o alto potencial inflamatório tem limitado largamente seu uso em aplicações ortopédicas (WAIZY et al., 2014).

A degradação e absorção de polímeros bioabsorvíveis está relacionada à ocorrência de reações inflamatórias e de reações tipo corpo estranho. O produto intermediário da degradação por hidrólise do PLA, o ácido lático, causa uma redução no pH local, que acaba por induzir uma reação inflamatória e por gerar danos às células do tecido ósseo adjacentes ao implante. Além disso, uma rápida redução do pH tende a acelerar a taxa de degradação do polímero *in vivo*, podendo acarretar na perda prematura de fixação mecânica (LIU; SLAMOVICH; WEBSTER, 2006; ROKKANEN et al., 2000).

A maior desvantagem associada ao uso de materiais poliméricos biodegradáveis é sua baixa resistência mecânica, Tabela 1. A resistência mecânica desses polímeros é muito inferior a resistência mecânica de biomateriais metálicos e do osso cortical. Este fato, associado a uma rápida degradação nas propriedades após a implantação, faz com que os implantes possuam

maiores dimensões, e que sejam aplicados principalmente em sistemas de fixação não rígida. Visando contornar esse problema, diversos estudos têm sido realizados no sentido de melhorar as propriedades mecânicas através da formação de compósitos com a adição de materiais como: biovidros, nanotubos de carbono, hidroxiapatita e materiais metálicos. Porém, apesar de melhores, as propriedades continuam aquém do desejado (CIFUENTES et al., 2012; II et al., 2001).

2.3 Materiais metálicos biodegradáveis

O paradigma tradicional de biomateriais metálicos requer que o metal em uso possua resistência a corrosão elevada quando em contato com fluídos corporais. Recentemente, uma nova classe de materiais biodegradáveis, chamada de metais biodegradáveis, tem quebrado este paradigma, emergindo como uma alternativa para implantes biomédicos. Por definição, um metal biodegradável é um metal que é corroído gradualmente *in vivo*, com uma resposta apropriada do hospedeiro provocada pela liberação de produtos e corrosão, e que posteriormente dissolve completamente após cumprir a missão de auxiliar na regeneração do tecido, sem deixar resíduos. Sendo assim, o componente majoritário do metal biodegradável deve ser essencialmente elementos metálicos que podem ser metabolizados pelo organismo, e que demonstrem taxas e modos de degradação apropriados no corpo humano (ZHENG; GU; WITTE, 2014). Do ponto de vista da ciência dos materiais, metais biodegradáveis podem ser classificados da seguinte maneira:

- metais puros: esta categoria inclui os metais compostos basicamente de apenas um elemento metálico, com níveis de impureza abaixo dos limites de tolerância comercial. As taxas de corrosão dos metais biodegradáveis nesta categoria são principalmente impulsionadas por impurezas;
- ligas biodegradáveis: esta categoria enquadra metais biodegradáveis com diferentes microestruturas e um ou mais elementos de liga. Tendo em vista preocupações com biossegurança dos produtos da corrosão, os elementos de liga e suas quantidades devem ser devidamente controladas, sem causar efeitos patofisiológicos e toxicológicos. As ligas biodegradáveis também incluem vidros metálicos biodegradáveis e metais biodegradáveis monocristal, que exibem estados vítreos ou monocristalinos, respectivamente, e são projetos de maneira a corroer rapidamente no ambiente fisiológico.

- compósitos com matriz de metal biodegradável: esta categoria requer que todos os componentes do compósito sejam biodegradáveis, sendo o maior componente um metal biodegradável (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

O metal bioabsorvível perfeito para uso ortopédico deve, inicialmente, possuir características mecânicas semelhantes às de materiais considerados como padrões atuais, como por exemplo, ligas de titânio. Além disso, a degradação deve ser controlada, de maneira que o material mantenha resistência mecânica adequada durante todo processo de remodelação do tecido ósseo. Em outras palavras, o material deve ser absorvido de maneira com que as cargas sejam gradualmente transferidas para o tecido em recuperação, Figura 4, tendo em vista que uma degradação demasiadamente rápida pode acarretar perda da fixação adequada, prejudicando a recuperação do tecido (II et al., 2001). Erinc et al (2009) propôs requisitos mecânicos e de corrosão específicos para um material biodegradável apropriado para a fabricação de implantes para osteossíntese: resistência mecânica superior a 200 MPa, alongamento superior a 10% e uma taxa de corrosão inferior a 0,5 mm/ano em fluido corporal simulado em temperaturas fisiológicas (37 °C).

Figura 4 – Degradação ideal de um implante fabricado em metal biodegradável durante remodelação óssea.

Fonte: Adaptado de (ZHAO et al., 2017)

Atualmente, os metais biodegradáveis pesquisados incluem ligas de Magnésio, Ferro, Zinco, além de ligas amorfas à base de Cálcio e Estrôncio (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Porém, o magnésio e suas ligas, devido a união de boas propriedades mecânicas, de biocorrosão e de biocompatibilidade, tem ganhado destaque e grandes avanços têm sido realizados nessa área, com foco em aplicações cardiovasculares e ortopédicas (CHEN et al., 2018).

2.4 Magnésio e suas ligas como biomaterial

2.4.1 Perspectiva histórica

A história de utilização do magnésio como material biodegradável inicia-se logo após a descoberta do elemento magnésio por Humphry Davy, em 1808 e da produção de magnésio metálico por Michael Faraday em 1833. Na metade do século XIX, magnésio era produzido em pequenas quantidades, principalmente para fins pirotécnicos ou como fios para lâmpadas de flash para a indústria fotográfica. Em 1878, o cirurgião Edward C. Huse utilizou fios de magnésio como sutura para conter o sangramento em vasos hemorrágicos de 3 pacientes humanos (HUSE, 1878). Huse realizou observações importantes a respeito da corrosão do magnésio: que a taxa de corrosão era menor *in vivo*, quando comparada a outros meios, e que o tempo para a degradação total do implante era dependente do tamanho de fio utilizado (WITTE, 2010).

Em aplicações ortopédicas, o primeiro uso de magnésio biodegradável para implantes reportado em literatura ocorreu em 1900, quando o cirurgião austríaco Erwin Payr propôs o uso de diferentes tipos de implantes para aplicações muscoesqueléticas, incluindo pinos de fixação, fios de cerclagem, folhas e placas, e descreveu o uso de pinos de magnésio para a estabilização intramedular de fraturas ósseas (WITTE, 2010).

Neste mesmo período, o ortopedista belga Albin Lambotte, considerado um dos pioneiros da osteossíntese moderna, realizou uma série de estudos clínicos a respeito do uso do magnésio biodegradável. Em 1906, Lambotte realizou uma fixação óssea utilizando um conjunto composto por placa fabricada em magnésio e parafusos fabricados em aço. A combinação desses dois metais levou a uma rápida dissolução da placa de magnésio, através de uma reação eletroquímica, o que resultou em formação extensiva de cavidades de gás subcutâneas e dor aguda, além de perda de estabilidade da fixação, fazendo-se necessária a remoção da placa 8 dias após a implantação. Lambotte realizou a fixação de fraturas supracondilíneas utilizando pinos de magnésio em 4 pacientes, as quais foram bem-sucedidas, exceto pela formação de cavidades de gás subcutâneas, que desapareceram depois de diversas semanas (WITTE, 2010; ZHAO et al., 2017). É importante ressaltar que apesar da formação de

cavidades de gás subcutâneas ser malvista pela comunidade médica, estas não apresentam influencia prejudicial no resultado clínico final (ZHAO et al., 2017).

Entre os anos de 1906 e 1948, foram realizados e reportados diversos casos de utilização de implantes biodegradáveis para osteossíntese fabricados em magnésio e suas ligas, nas quais foram obtidas boa consolidação óssea e total degradação do implante, demonstrando seu grande potencial no tratamento de doenças muscoesqueléticas, a Figura 5 exibe uma radiografia de procedimento cirúrgico realizado por Lambotte. Porém, diversos fatores como a formação de cavidades de gás após a implantação, grande variação de qualidade do material entre diferentes fornecedores e a dificuldade de controlar e de prever o comportamento de degradação do magnésio *in vivo*, fez com que cirurgiões preferissem a utilização de materiais com melhor resistência a corrosão, como por exemplo o aço V2A. Segundo Zhao et al (2017), no período de 1948 a 2010 não foram reportados estudos clínicos com o uso de magnésio ou suas ligas como biomaterial.

Figura 5 - Utilização de placa e parafusos fabricados em magnésio na estabilização de uma fratura da diáfise do úmero. (a) Raio-X pós-operatório demonstrando a formação precoce de cavidade de gases. (b) Raio-X pós-operatório demonstrando a corrosão quase total da placa.

Fonte: (WITTE, 2010)

A partir do início do século XXI, surgiu uma nova onda de pesquisas a respeito da utilização do magnésio e suas ligas como material biodegradável. De fato, uma busca na base de dados bibliográficos Scopus pelos termos “*magnesium*” e “*implants*” mostra que o número

de publicações ligando o magnésio a sua utilização como material implantável aumentou exponencialmente após o início dos anos 2000, conforme Figura 6.

Figura 6 - Concentração de pesquisas referentes a "*magnesium*" e "*implants*" na base de dados Scopus.

2.4.2 Ligas de magnésio para aplicações ortopédicas

Além da propriedade de biodegradação, outros fatores fazem com que o magnésio e suas ligas sejam considerados como os materiais metálicos biodegradáveis ideais. O cátion de magnésio é o quarto mais abundante no corpo humano, sendo essencial em muitos processos metabólicos e sendo estocado principalmente no tecido ósseo. Em relação as propriedades mecânicas, o magnésio possui módulo de elasticidade e densidade com valores mais próximo ao do osso cortical, quando comparado com outros biomateriais como as ligas de titânio e aços inoxidáveis, conforme Figura 7 (LIU et al., 2018).

Figura 7 - Comparação da densidade e módulo elástico para diferentes materiais.

Atualmente, o principal empecilho para a popularização do magnésio como biomaterial está na sua rápida degradação *in vivo*. Sendo assim, diversas ligas de magnésio têm sido estudadas para atender aos requisitos necessários a implante para osteossíntese (LIU et al., 2018).

Segundo Chen et al (2018), a formação de ligas é um dos métodos mais efetivos para melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão de metais. No caso as ligas de magnésio, a adição de elementos de liga pode melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a taxa de biocorrosão. Estes efeitos ocorrem devido ao fato de os elementos de liga reagirem com a matriz de Mg ou entre si, de maneira a formar fases intermetálicas, que se distribuem ao longo dos contornos de grão, ou são dissolvidos na matriz, influenciando e alterando a microestrutura.

Segundo Chen et al (2014), na seleção de elementos de liga para a formação de ligas biodegradáveis, diferentes considerações devem ser realizadas, conforme ilustrado na Figura 8. Em relação a sua toxicidade os elementos de liga podem ser classificados em quatro grupos:

- i. elementos sabidamente tóxicos: Be, Ba, Pb, Cd, Th;
- ii. elementos causadores de hepatotoxicidade ou reações alérgicas: Al, V, Cr, Co, Ni, Cu, La, Ce, Pr;
- iii. elementos nutrientes encontrados no corpo humano: Ca, Mn, Zn, Sn, Si
- iv. elementos nutrientes encontrados em plantas e animais: Al, Bi, Li, Ag, Sr, Zr.

A segunda consideração é relacionada a habilidade de fortalecimento das propriedades mecânicas, também classificas em quatro grupos:

- i. elementos considerados impurezas: Fe, Ni, Cu, Co;
- ii. elementos que atuam de maneira a aumentar a resistência mecânica e a ductilidade simultaneamente: Al, Zn, Ca, Ag, Ce, Ni, Cu, Th (foco em resistência mecânica) e Ag, Ce, Ca, Al, Ni, Cu (foco em ductilidade);
- iii. elementos que atuam de maneira a aumentar a ductilidade com baixo efeito na resistência mecânica: Cd, Tl, Li;
- iv. elementos que atuam de maneira a aumentar a resistência mecânica com baixo efeito na ductilidade: Sn, Pb, Bi, Sb (CHEN et al., 2014).

Uma terceira consideração é relacionada a influência do elemento de liga no comportamento de corrosão. Elementos de liga que possuem potencial eletroquímico, ou que formam fases intermetálicas com potencial eletroquímico, semelhantes ao do magnésio melhoram a resistência à corrosão através da redução da corrosão galvânica interna. Estes elementos são: Y (-2,37 V), Nd (-2,43 V) e Ce (-2,48 V) (CHEN et al., 2014).

Figura 8 - Considerações na seleção de elementos de liga para ligas de magnésio

Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2014)

A primeira liga de magnésio a ser explorada comercialmente para a fabricação de implantes ortopédicos foi uma liga do tipo Mg-Y-RE-Zr, comercialmente nomeada como Magnezix®, cuja composição se assemelha a da liga WE43, pela empresa alemã Syntellix em 2013 (SEITZ; LUCAS; KIRSCHNER, 2016; WINDHAGEN et al., 2013). Além disso, ligas do tipo Mg-Ca-Zn estão sendo utilizados na fabricação de implantáveis pela sul-coreana U&I Corporation e pela norte-americana nanoMAG, nomeadas como resomet® e BioMg® 250, respectivamente (DECKER R., LEBEAU S., LACROIX D., MAKIHENI S., 2018; LEE et al., 2016).

A Tabela 2 apresenta um resumo das propriedades mecânicas das ligas atualmente estudadas para aplicações ortopédicas.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de diferentes ligas de magnésio para aplicações biomédicas.

Liga	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Ligas Mg-Ca (Mg-(2,3)Ca)	-	136-162	1.9-2.4
Ligas Mg-Zn (Mg-(4,6)Zn)	240-315	100-235	8-17
Ligas Mg-Sr (Mg-(1, 2, 3, 4)Sr)	110-213	80-148	2.8-3.2
Ligas Mg-Si (Mg-0,6Si)	166	60	6.62
Ligas Mg-Y (MgYREZr)	>275	>250	>10
Ligas Mg-Nd (JDBM)	194-240	90-189	12-25

Fonte: (CHEN et al., 2018)

Além da formação de ligas, o processamento adequado possui um grande impacto nas propriedades mecânicas das ligas de magnésio, como por exemplo: tratamento térmico e deformação plástica (CHEN et al., 2018).

2.4.3 Liga de magnésio WE43

A liga de magnésio WE43, uma liga do tipo Mg-Y-Re-Zr, é considerada como uma das ligas de magnésio mais promissoras para aplicações ortopédicas e biomédicas em geral, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, conforme Tabela 2, alta resistência a corrosão e boa biocompatibilidade. A liga comercial Magnezix®, semelhante a WE43, foi a primeira liga de magnésio a receber marcação CE (SEITZ; LUCAS; KIRSCHNER, 2016; WINDHAGEN et al., 2013). Neste sistema, a letra W representa o elemento Y, neste caso com 4% em massa, e a letra E representa um Re, neste caso com 3% em massa. A seguir, serão explorados os efeitos principais dos elementos de liga presentes na liga WE43 (Y, RE e Zr), nas propriedades mecânicas e nas características de corrosão.

O Ítrio é um elemento de liga bastante interessante para ligas de magnésio, pois possui o mesmo potencial eletroquímico que o magnésio, -2,372 V, a mesma estrutura cristalina, além de raios atômicos de dimensões semelhantes. Sendo assim, as partículas de Y atuam como núcleos durante a solidificação, resultando em substancial refinamento de grãos e consequente melhoria nas propriedades mecânicas (DING et al., 2014). Segundo Zhang et al (2012), o efeito da presença do Y nas propriedades de corrosão em ligas binárias de Mg-Y é variável. Para quantidades abaixo de 2,5% em massa de Y, a melhora na resistência a corrosão é proporcional a quantidade de Y adicionada. Acima dessa concentração, o mecanismo de corrosão é alterado, resultando em corrosão localizada, devido a distribuição descontínua da fase $Mg_{24}Y_5$ ao longo dos contornos de grão, o que resulta em corrosão galvânica. Desta forma, uma distribuição homogênea de Y na matriz de magnésio é favorável (DAVENPORT et al., 2007).

Em estudos recentes, alguns Metais de Terras Raras têm demonstrado grandes potenciais como elementos de liga nas ligas de magnésio, elevando a resistência à corrosão, aumentando as propriedades mecânicas e o comportamento eletroquímico, como resultado do refinamento de grãos e formação de segundas fases. De maneira particular, o Neodímio, tem sido utilizado a fim de aumentar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas da liga (DING et al., 2014). Segundo Wu e Xia (2007), a formação das fases intermetálicas $Mg_{12}Nd$ e $Mg_{41}Nd_5$ atuam de maneira a isolar a matriz de magnésio, resultando na redução do tamanho de grãos e elevando a resistência mecânica da liga. Um dos fatores que influenciam a melhora nas propriedades mecânicas é a grande diferença entre o raio atômico do Mg e do Nd, pois a substituição dos átomos de Mg por átomos de Nd resulta em obstáculo adicional para movimento dos deslocamentos. Já a melhora na resistência a corrosão é atribuída aos precipitados intermetálicos que contêm Nd formados ao longo dos contornos e grão, que atuam

como cátodos menos nobres durante a corrosão micro galvânica e suprimem o processo catódico (DING et al., 2014).

O Zircônio é utilizado nas ligas de magnésio como um eficiente elemento de liga para aumentar a resistência a corrosão e o refinamento dos grãos, sendo essencial para diminuir a taxa de degradação das ligas de magnésio *in vivo*. De maneira isolada, o Zr possui excelente resistência a corrosão em meios alcalinos, ácidos e água salina. Apesar de possuir baixa solubilidade na matriz de magnésio, apenas 3,8% em massa, o Zr atua de maneira a inibir o crescimento do grão durante a solidificação, pois as partículas não dissolvidas de Zr atuam como pontos de nucleação, levando ao surgimento de grãos equiaxiais com formato hexagonal. Em relação as propriedades mecânicas, a adição de Zr resulta em leve aumento da resistência a compressão, e melhora consideravelmente a ductilidade, alongamento e limite de resistência a ruptura (DING et al., 2014).

A liga WE43 é susceptível a tratamentos térmicos. Homogeneização na faixa de 350-500 °C resulta em aumento de grãos, diminuição da resistência mecânica e grande aumento da ductilidade (MAIER et al., 2015; WANG et al., 2013). Além disso, envelhecimento por solução sólida, em temperaturas próximas a 550 °C, leva a aumento na resistência mecânica e diminuição da taxa de corrosão (HÄNZI et al., 2009; LIU et al., 2014; YU et al., 2008).

Apesar de possuir boa resistência a corrosão, diversas pesquisas têm sido realizadas visando desenvolver tratamentos superficiais para melhorar a biocompatibilidade e diminuir a taxa de corrosão inicial da liga WE43 (WU; IBRAHIM; CHU, 2013). Segundo Wu, Ibrahim e Chu, (2013) os tratamentos superficiais devem agir como barreira temporária contra o meio de corrosão e não alterar definitivamente a superfície do material. Alguns exemplos de tratamento superficial que apresentaram diminuições na taxa de corrosão da liga WE43 incluem: recobrimento com ácido fítico, oxidação térmica e implantação iônica de óxido de titânio (HÄNZI et al., 2009; YE et al., 2012; ZHAO et al., 2013).

2.4.4 Biocompatibilidade e histórico de uso da liga WE43

Para comprovar a segurança do uso de determinado material em implantes ortopédicos é necessário realizar estudos a respeito de sua biocompatibilidade. O estudo da biocompatibilidade de um material se faz ainda mais necessário tratando-se de materiais biodegradáveis, pois neste caso toda a matriz e seus elemento de liga serão liberados no organismo durante a biodegradação do material implantado. Esta liberação pode induzir reações tóxicas no organismo, dependendo da concentração local do elemento liberado e do acúmulo

de resíduos. A Tabela 3 apresenta os valores máximos diários de ingestão de diferentes elementos. Elementos como Zircônio, Ítrio e Metais de Terras Raras não estão normalmente presentes no corpo humano, como é o caso dos cátions de Magnésio e do Cálcio, fazendo-se necessário uma investigação mais profunda dos seus efeitos nas células. As duas principais maneiras de se avaliar a biossegurança de um material são os testes *in vitro*, realizado em culturas celulares, e os testes *in vivo*, realizado em modelos animais (WAIZY; JANIN, 2013).

Tabela 3 - Limites de toxicidade para elementos utilizados como elementos de liga em ligas de magnésio.

Elemento	Máxima Dose Diária Permitida (mg)	Elemento	Máxima Dose Diária Permitida (mg)
Al	14	Ni	0,6
Be	0,01	Pr	4,2*
Ca	1400	RE	4,2*
Ce*	4,2	Sn	3,5
Cu	6,0	Sr	5,0
Fe	40	Ti	0,8
La	4,2*	Y	0,016*
Mg	400	Zn	15
Nd	4,2*		
* Indica que a dose diária desses elementos somados não deve ultrapassar 4,2 mg			

Fonte: (KIRKLAND et al., 2011)

Os testes *in vitro* oferecem a oportunidade de se examinar a biocompatibilidade de determinada liga em de condições normatizadas, previamente a testes em animais. Estes estudos são realizados principalmente para testar a citotoxicidade de determinado material, ou seja, analisar os possíveis efeitos negativos desse material na viabilidade e proliferação celular. Feyerabend et al (2010) avaliou a citotoxicidade dos elementos componentes de uma liga comercial de magnésio WE43 em diferentes tipos de células humanas e animais. De acordo com este estudo, é possível concluir que a citotoxicidade de elementos como Zircônio, Ítrio e Neodímio está ligada ao seu raio iônico e que nas concentrações presentes na liga apresentaram efeitos toleráveis nas células estudadas, ou seja, apresentaram boa biocompatibilidade. Ye et al

(2012) também encontrou excelente viabilidade celular para a liga WE43 em cultura celular L929 (fibroblastos).

Testes *in vivo* oferecem a oportunidade de se analisar a biocompatibilidade de uma liga, utilizando-se de modelos animais. No caso de implantes ortopédicos, estes estudos permitem a realização de uma série de análises, como efeitos locais agudos, subagudos e crônicos nos tecidos ósseos e adjacentes, assim como outros efeitos sistêmicos. Além disso, pode-se realizar análises complementares visando determinar característica de biodegradação e osteointegração. Waizy et al (2014) realizou o estudo *in vivo* de uma liga do tipo Mg-Y-Re-Zr, semelhante à liga WE43. Seu estudo constituiu-se da implantação de parte de um parafuso ortopédico no fêmur de 15 coelhos Nova Zelândia. Através de análises periódicas, não se constatou alterações na composição sanguínea e nos tecidos de órgãos vitais como fígado, baço e rins. Do ponto de vista clínico, também foi possível chegar a resultados importantes: a não ocorrência de complicações pós-cirúrgicas e a não formação de cavidades de gás. Estes resultados comprovam a boa biocompatibilidade sistêmica *in vivo* da liga. De maneira semelhante, Torrioni et al (2017) atestou a excelente biocompatibilidade sistêmica e histológica da liga WE43 através de um estudo *in vivo* utilizando ovelhas. Além disso, não foram identificadas complicações pós-operatórias como presença de inflamação, reações de corpo estranho e a de cavidades de gás. No que tange a degradação do material, Waizy et al (2014) avaliou a evolução da biodegradação do material implantado através de análises histológicas de amostras ósseas. Após uma semana de implantação, foi possível observar o início da biodegradação, Figura 9 (a). Após 12 semanas, o processo de biodegradação havia avançado consideravelmente, estimando-se uma degradação de 50% do implante e já sendo possível notar pontos de justaposição óssea com o material metálico, Figura 9(b). Finalmente, após 52 semanas determinou-se a degradação total do implante, Figura 9(c). A degradação total do implante foi confirmada através de análise por Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), na qual não se identificou a presença de magnésio, e sim de uma estrutura semelhante à da apatita (WAIZY et al., 2014).

Figura 9 - Análise histológica de amostras ósseas, nas quais é possível observar a biodegradação do material implantado em diferentes períodos de implantação: (a) 1 semana, (b) 12 semanas e (c) 52 semanas.

Fonte: (WAIZY et al., 2014).

De maneira particular, nas amostras relativas ao tempo de implantação de 52 semanas, observou-se a formação moderada de novo tecido ósseo em torno da estrutura remanescente do implante, em grande parte dos casos, com a presença de contato direto entre osso e o substrato Figura 10(f). Além disso, a presença de osteoclastos e osteoblastos e a formação de tecido ósseo trabecular, a partir da cortical óssea, Figura 10(a) e (d), indica a existência de um processo de remodelagem do tecido ósseo, evidenciando a capacidade osteocondutora do material (permitem a aposição de um novo tecido ósseo na sua superfície) e sua boa biocompatibilidade (WAIZY et al., 2014). O estudo de Torroni et al (2017) também identificou as propriedades de indução de osteogênese da liga WE43.

Figura 10 - Análise histológica de amostras óssea, para o tempo de implantação de 52 semanas, na qual é possível observar formação moderada de novo tecido ósseo em torno da estrutura remanescente do implante.

Fonte: (WAIZY et al., 2014).

Aliado a análises *in vivo* e *in vitro*, em estágios mais avançados de desenvolvimento e validação, é importante a realização de estudos clínicos. Neste âmbito, Plass et al (2017) realizou um estudo clínico randomizado de médio prazo, 3 anos, visando comparar a segurança e eficácia da utilização de um parafuso ortopédico fabricado em liga de magnésio Mg-Y-Re-Zr quando comparado com parafuso ortopédico fabricado em liga de titânio, atual padrão da indústria, de geometria similar. O estudo de Plass et al (2017), focado na cirurgia de correção do *hallux valgus*, contou com 26 pacientes, divididos em 2 grupos. Os implantes fabricados em magnésio se mostraram tão eficientes quanto os de titânio, tendo em vista que se obteve consolidação óssea em todos os pacientes, além disso, ambos os grupos apresentaram níveis semelhantes de tempo de recuperação, nível de satisfação e nível de dor. As principais vantagens identificadas no grupo de controle que utilizou parafusos bioabsorvíveis foram a ausência de cirurgias de remoção, contra uma ocorrência de 8% de remoção no grupo que utilizou parafusos fabricados em titânio e a diminuição da presença de artefatos em exames de ressonância magnética.

2.5 Mecanismos de corrosão do magnésio e suas ligas

Para modelar a corrosão de implantes biodegradáveis se faz necessário o entendimento do comportamento de corrosão do magnésio e suas ligas em ambientes fisiológicos simulados e no corpo humano. O presente entendimento da corrosão *in vitro* e em *in vivo* das ligas de magnésio é discutida aqui.

Segundo Grogan (2013), o comportamento de corrosão das ligas de magnésio *in vitro* e *in vivo* depende uma série de fatores, incluindo:

- composição da liga e condições de processamento;
- acabamentos superficiais e a presença de recobrimentos superficiais;
- composição do meio corrosivo;
- condições de transporte do meio corrosivo;
- carregamentos estáticos e dinâmicos da liga.

O processo de corrosão do magnésio em meio aquoso ou meios fisiológicos pode ser descrito através de uma série de reações eletroquímicas parciais anódicas e catódicas, Equações de (1) a (3), nas quais íons positivos de Mg^+ são lançados na solução e gás hidrogênio é formado. Para cada átomo de magnésio dissolvido, uma molécula de H_2 é produzida (SONG; ATRENS, 2003).

Os íons positivos de Mg^{+} são reativos e podem reagir quimicamente com a água. Portanto, uma fração dos íons positivos de Mg^{+} reage eletroquimicamente com a água para Mg^{2+} , de acordo com a equação:

Uma importante constatação que pode ser realizada a partir da Equação (4) (reação geral) é de que a corrosão do magnésio e suas ligas é parcialmente eletroquímica, tendo em vista que apenas uma fração dos íons Mg^{+} oxida para Mg^{2+} . Sendo assim, alguns métodos eletroquímicos não são indicados para determinação quantitativa da taxa de corrosão das ligas de magnésio, pois apresentariam uma taxa de corrosão abaixo da real (ATRENS et al., 2015; SONG; ATRENS, 2003).

A reação expressa pela Equação (4) consome H^{+} e produz OH^{-} , o que leva a um aumento de pH, que favorece a formação de hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$, acompanhada de formação de gás hidrogênio. Dependendo das condições do meio corrosivo, o hidróxido de magnésio recém-formado pode ser depositado novamente na superfície do material. A reação de formação de produto pode ser expressa da seguinte maneira:

Um fino filme passivo de óxido se forma de maneira natural na superfície do magnésio. Quando o material é exposto a um meio aquoso, esta camada atua como uma barreira semipermeável contra corrosão. Porém, a camada protetora é dependente da diferença de potencial presente. Em meios aquosos, contendo soluções eletrolíticas, o magnésio apresenta

potencial de corrosão livre (E_{corr}) negativo e um potencial de *pitting* E_p (a diferença de potencial na qual a passividade de uma superfície é rompida) ligeiramente mais negativo (SONG; ATRENS, 2003).

Inicialmente, o filme protetor recobre essencialmente a totalidade da superfície do material, a taxa de corrosão é baixa e o potencial menor que o E_p . Porém, com o aumento do tempo de exposição do material ao meio aquoso e com o aumento do potencial para valores próximos ao de E_p , algumas regiões mais frágeis da camada passiva, aquelas que possuíam alguma fissura ou impurezas inicialmente, se rompem (SONG; ATRENS, 2003).

As regiões com o filme passivo rompido possibilitam as reações catódicas e anódicas, Equações (1) e (2), de ocorrerem livremente. Além disso, ao passo que o potencial aumenta acima do E_p , a velocidade da reação química, Equação (3) aumenta, devido a maior concentração de íons Mg^+ , concomitantemente ocorre um aumento de liberação de gás hidrogênio. Sendo assim, o processo de corrosão evolui de maneira localizada, na qual a perda de massa se dá no ânodo local, levando ao desenvolvimento de grandes *pits* de corrosão. Desprendimento de partículas, provenientes do processo de erosão desses *pits*, são outra fonte de perda mássica. Para a maioria dos metais, a taxa da reação anódica aumenta e a taxa da reação catódica diminui com o aumento do potencial, porém, para o magnésio, o efeito é contrário. Esse fenômeno está relacionado com o aumento da área livre de filme passivo após o desprendimento de partículas, e recebe o nome de Efeito da Diferença Negativa (do inglês: *Negative-difference effect*) (SONG; ATRENS, 2003).

O mecanismo de corrosão localizada do magnésio em meios aquosos está ilustrado na Figura 11. Para curtos períodos de imersão e para baixas diferenças de potencial a camada passiva recobre a superfície do material. Neste estágio, a corrosão é passível de ocorrer em regiões nas quais existe a presença de fissuras na camada passiva ou nas proximidades de impurezas, Figura 11(a). Com o aumento do tempo de imersão, ou para potenciais maiores, a camada passiva é removida em uma região localizada, resultando na formação de ânodos e cátodos locais na superfície, Figura 11(b). Após um longo período de imersão, ou para diferenças de potencial que são significativamente maiores que o potencial de *pitting* do magnésio na solução, Figura 11(c), um alto grau de corrosão localizada ocorre, com adicional perda mássica devido ao desprendimento de partículas devido a erosão, como ilustrado na Figura 11(d) (GROGAN, 2013; SONG; ATRENS, 2003).

Figura 11 - Esquema do mecanismo de corrosão localizada do magnésio em meios aquosos.

Fonte: Adaptado de (GROGAN, 2013).

Além da corrosão localizada, as ligas de magnésio são suscetíveis a corrosão micro galvânica. Algumas regiões da microestrutura do material, como contornos de grão e impurezas, atuam como um cátodo local, tendo em vista que essas regiões normalmente possuem um maior volume de metais catódicos, como por exemplo, alumínio e ferro. Sendo assim, a matriz restante, rica em magnésio, atua como um ânodo, onde os íons de magnésio são preferencialmente dissolvidos na solução. A matriz anódica de magnésio é dissolvida preferencialmente nas regiões entre os contornos de grão, o que difere do mecanismo típico de corrosão de outras ligas metálicas, como por exemplo aços. A Figura 12 ilustra o mecanismo de corrosão micro galvânica do magnésio em meios aquosos. Contornos de grão e impurezas atuam como cátodos locais na superfície sujeita a corrosão, onde ocorre a liberação de gás hidrogênio, Figura 12(a). Isto leva a uma corrosão preferencial das adjacências das regiões anódicas, onde os íons de magnésio estão dissolvidos, como ilustrado na Figura 12(b).

Figura 12 - Esquema do mecanismo de corrosão micro galvânica do magnésio em meios aquosos, em estágio inicial (a) e avançado (b).

Fonte: Adaptado de (GROGAN, 2013).

Outro mecanismo de corrosão que possui relevância para as liga de magnésio com aplicações estruturais é o fenômeno da corrosão sob tensão. Este fenômeno é dependente da combinação de três fatores: um material susceptível, o ambiente corrosivo e a tensão aplicada (GASTALDI et al., 2011). As ligas de magnésio são susceptíveis tanto a corrosão sob tensão intergranular, quanto corrosão sob tensão transgranular. A corrosão sob tensão intergranular ocorre nos contornos de grão presentes nas adjacências das segundas fases. Conforme discutido anteriormente, essas regiões são altamente suscetíveis a corrosão micro galvânica, que combinada com carregamentos mecânicos, acarreta na abertura e propagação de trincas pelo material. Já a corrosão sob tensão transgranular está relacionada com a interação de hidrogênio com a microestrutura, resultando em crescimento de trincas por fragilização por hidrogênio (ATRENS; LIU; ZAINAL ABIDIN, 2011). A corrosão sob tensão das ligas de magnésio tem se tornado uma preocupação recorrente, tendo em vista que esse fenômeno ocorre sob carregamentos mecânicos relativamente baixos, com tensões na ordem de 50% da tensão de escoamento do material, fazendo com que o material possa falhar sob carregamentos mecânicos outrora considerados seguros.

O processo corrosivo em ambientes fisiológicos se dá de maneira semelhante ao em meios aquosos. Após o contato da liga de magnésio com o líquido corporal se dá o início do processo de corrosão, na qual o metal é oxidado em cátions metálicos, seguidos da reação anódica. Os elétrons gerados são consumidos por uma reação catódica que corresponde a redução da água. Essas reações ocorrem arbitrariamente por toda a superfície, na qual ocorre a formação de um par galvânico, devido a diferença de potencial entre a matriz metálica e a fase intermetálica ou ainda nos contornos de grão (ZHENG; GU; WITTE, 2014), Figura 13 (a).

Simultaneamente, moléculas orgânicas, como por exemplo, proteínas, aminoácidos e lipídios, se aderem à superfície do metal, também influenciando em sua dissolução, Figura 13 (a). Analogamente a corrosão em ambientes aquosos, ocorre a formação e a precipitação de óxidos protetivos na camada do material, de maneira especial $Mg(OH)_2$, formando nova uma camada protetora, Figura 13 (b). Porém, o ambiente fisiológico é bastante agressivo a essa camada, especialmente devido à alta concentração de íons de cloreto. Íons de cloreto levam a uma segunda ruptura da camada passiva do material, conforme Equação (6), resultando em corrosão por *pitting*, como discutido anteriormente, Figura 13(c). (XIN; HU; CHU, 2011; ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Com a evolução do processo de degradação, apatita, a base de fosfato de cálcio, se deposita na superfície do material em regiões nas quais a camada passiva ainda existe, devido a alcalinização localizada e a saturação do cálcio e do fosfato no fluido corporal, Figura 13 (c). Com o aumento do tempo de implantação, as células aderidas se proliferam de maneira a forma tecidos adjacentes a camada dos produtos de corrosão. Neste estágio, podem ocorrer desprendimento de partículas, provenientes do processo de erosão da matriz, que são lançadas no fluido corporal. Dependendo do tamanho da partícula, tecidos fibrosos ou macrófagos podem encapsular essas partículas, que também podem sofrer processo de degradação até que a fase metálica esteja completamente degradada Figura 13 (d) (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

Figura 13 - Esquema do mecanismo de corrosão de um metal biodegradável em meios fisiológicos, aplicável a ligas de magnésio.

Fonte: Adaptado de (ZHENG; GU; WITTE, 2014).

2.6 Determinação da taxa de corrosão das ligas de magnésio

Em metais biodegradáveis, a variação das propriedades mecânicas no tempo está diretamente associada a taxa de corrosão apresentada pelo material (KRAUSE et al., 2010). Desta forma, a investigação e quantificação da taxa de corrosão é de suma importância.

Métodos de medição da corrosão *in vitro* tem sido largamente utilizados para determinar a taxa de corrosão de ligas de magnésio em ambientes simulados devido a sua grande flexibilidade, menor complexidade e possibilidade de avaliação em tempo real (ASCENCIO; PEKGULERYUZ; OMANOVIC, 2014; JIANG et al., 2015; KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012; LI et al., 2013; ZHANG et al., 2012b). Segundo Kirkland, Birbilis e Staiger (2012), as principais metodologias para medição da taxa de biocorrosão são divididos em duas categorias: ensaios de imersão não polarizados, que incluem os métodos de perda mássica e da medição da evolução de hidrogênio; e ensaios polarizados, que incluem os métodos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A diferença entre

esses métodos está relacionada a presença, ou não, de uma força motora aplicada ou medida durante o teste, como por exemplo, uma polarização eletroquímica.

2.6.1 Fluido Corporal Simulado

Na literatura é possível encontrar uma série de soluções eletrolíticas tamponadas que visam mimetizar a composição de fluidos corporais para fins de ensaios *in vitro*, como por exemplo: solução de 0,9% NaCl, fluido corporal simulado convencional (c-SBF), fluido corporal simulado revisado (r-SBF) e solução de Hanks (XIN; HU; CHU, 2011). As concentrações iônicas destas soluções estão apresentadas na Tabela 4 e comparadas ao do plasma sanguíneo humano. De maneira geral, essas soluções buscam simular a concentração iônica dos fluidos corporais, sem a presença de grandes moléculas, como proteínas, lipídios e células sanguíneas (JIANG et al., 2015).

Tabela 4 - Composição iônica de diferentes soluções eletrolíticas.

Concentração Iônica (mmol/L)					
Íon	0,9% NaCl	Plasma Sanguíneo	c-SBF	r-SBF	Solução de Hanks
Na⁺	153	142,0	142,0	142,0	141,6
K⁺	-	5,0	5,0	5,0	5,37
Mg²⁺	-	1,5	1,5	1,5	0,87
Ca²⁺	-	2,5	2,5	2,5	1,26
Cl⁻	153	103,0	147,8	103,0	144,62
HCO²⁻	-	27,0	4,2	27,0	4,17
HPO₄²⁻	-	1,0	1,0	1,0	0,78
SO₄²⁻	-	0,5	0,5	0,5	0,87

Fonte: (OYANE et al., 2002; XIN; HU; CHU, 2011; YANG; ZHANG, 2009)

A escolha da solução eletrolítica pode afetar de maneira significativa a taxa de corrosão apresentada por determinada liga (YANG; ZHANG, 2009) (YAMAMOTO; HIROMOTO, 2009). A utilização de soluções a base de NaCl tem caído em desuso, pois levam a taxas de degradação demasiadamente altas e não representativas, fato este explicado pela grande presença de íons Cl⁻. Atualmente, a solução de Hanks é a mais utilizada na literatura para estudos de corrosão *in vitro* de ligas de magnésio (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012),

porém, apesar de possuir composição química semelhante ao de outros fluidos corporais simulados, a diferença na concentração de alguns íons leva a um processo de corrosão mais acelerado (YANG; ZHANG, 2009) e menos representativo (XIN; HU; CHU, 2011).

Em ensaios de imersão, após o início do processo de degradação, ocorre um aumento natural do pH da solução, ocasionado pela liberação de íons OH^- , conforme a reação química dada pela Equação (3) (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012; NG; CHIU; CHENG, 2010). A maior concentração de íons OH^- encoraja a formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na superfície do metal, diminuindo a taxa de corrosão, a Figura 14 ilustra relação entre taxa de degradação e pH (NG; CHIU; CHENG, 2010). Sendo assim, é de suma importância que os valores de pH da solução sejam mantidos próximos ao valor fisiológico de 7,4 durante a realização dos ensaios (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012).

Figura 14 - Relação entre taxa de degradação, representada pela evolução de hidrogênio, e o pH da solução.

Fonte: Adaptado de (NG; CHIU; CHENG, 2010)

Uma implicação direta da influência do pH na taxa de corrosão é a necessidade de se controlar a razão entre a área superficial da amostra e o volume da solução eletrolítica. Os estudos de Kirkland, Birbilis e Staiger (2012) e de Yang e Zhang (2009), demonstram que esta razão possui grande influência sobre a taxa de corrosão do metal, e que quanto menor a razão

entre a área superficial da amostra e o volume da solução eletrolítica, menor será a taxa e corrosão, a Figura 15 ilustra essa interdependência para o período de imersão de 1 semana. Razões menores são propícias para rápido aumento nos valores de pH. O estudo de Yang e Zhang (2009) sugere que para razões maiores que $6,7 \text{ ml/cm}^2$ o aumento do volume passa a ter pouca influência na taxa de corrosão e que uma relação de $0,67 \text{ ml/cm}^2$ seria apropriada para simular a implantação de um parafuso ortopédico em osso cortical. Sendo assim, a razão entre a área superficial da amostra e o volume da solução eletrolítica deve ser cuidadosamente escolhida durante a fase de planejamento de ensaios de corrosão *in vitro*.

Figura 15 - Relação entre perda mássica e a razão entre volume de solução e área sujeita a corrosão.

Fonte: (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012)

2.6.2 Métodos por imersão (não-polarizados)

O método de medição da biodegradação das ligas de magnésio através da perda mássica é o método mais simples e mais popular cientificamente, pois apresenta excelente precisão, boa repetibilidade, simplicidade de montagem e baixo custo (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012). A principal desvantagem desse método é que, de maneira isolada, não oferece nenhuma informação a respeito dos mecanismos e processos de corrosão existentes. O ensaio constitui-se da medição da massa de um corpo de prova antes e depois da imersão em fluido corporal

simulado, por um período pré-determinado, e o subsequente cálculo de sua variação. Apesar de ser um método relativamente simples, um cuidado especial deve ser tomado na medição da massa após a imersão, pois produtos da corrosão tendem a aderir na superfície do material, levando a conclusões errôneas. Para isso, deve-se realizar um processo de limpeza, normalmente utilizando de uma solução de ácido crômico, que não ataca o material base, previamente a medição da massa (HORT et al., 2010).

A taxa de corrosão CR, em $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$, pode ser calculada de acordo com a Equação (7) (WITTE et al., 2005):

$$CR = \frac{\Delta W}{At} \quad (7)$$

onde, ΔW é a perda mássica, em mg ; A é a área original exposta ao meio corrosivo, em cm^2 ; t é o tempo de exposição, em h .

Outro método bastante comum para a determinação da taxa de biodegradação é o método de evolução de hidrogênio, originalmente proposto por Song, Atrens e Stjohn (2001). O método baseia-se na equação geral da corrosão do magnésio, Equação (4), que indica que a dissolução de um átomo de magnésio gera uma molécula de hidrogênio. Em outras palavras, a evolução de um *mol* de gás hidrogênio corresponde a dissolução de um *mol* de magnésio metálico. Sendo assim, a medição do gás hidrogênio resultante é equivalente a perda mássica do metal, desde que ambos sejam expressos na mesma unidade. Este método possui a vantagem de possibilitar a quantificação da taxa de corrosão de maneira dinâmica em intervalos de tempo pré-definidos, sem perturbar o sistema, e de fornecer resultados que não são afetados pelos produtos de corrosão. O esquema de ensaio proposto por Song, Atrens e Stjohn (2001) constitui-se de uma combinação de vidrarias, no caso um funil, posicionado de maneira invertida, e um tubo de ensaio graduado, conforme Figura 16. Neste sistema, o gás hidrogênio liberado é coletado pela combinação de vidrarias e atua de maneira a deslocar um volume equivalente de fluido corporal simulado (SBF) do tubo de ensaio graduado, permitindo sua mensuração. A utilização de aparatos de vidro se faz necessária, tendo em vista que a maioria dos polímeros de engenharia são permeáveis ao gás hidrogênio (BARTON, 1960).

Figura 16 - Método de determinação da taxa de corrosão através da evolução de hidrogênio.

Fonte: (BOLAND et al., 2018)

Para realizar o cálculo da CR com base nos resultados obtidos através do método de evolução de hidrogênio, primeiramente, deve calcular a perda mássica ΔW , em relação ao volume de hidrogênio liberado. Esse cálculo pode ser realizado através da Equação (8), derivada da equação geral dos gases (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012). Posteriormente, pode-se obter a CR através da Equação (8).

$$\Delta W = \frac{1,085V_H}{P_{ATM}} \quad (8)$$

onde, ΔW é a perda mássica, em *mg*; V_H é o volume de hidrogênio liberado, em *ml*; P_{ATM} é a pressão atmosférica, em *atm*.

No estudo inicial de Song, Atrens e Stjohn (2001), no qual foi analisada a corrosão de magnésio puro e ligas do tipo Mg-Al em solução de cloreto de sódio, encontrou-se excelente correlação entre os métodos de evolução de hidrogênio e de perda mássica, conforme Figura 17. Apesar da boa correlação, tem se encontrado em estudos mais recentes certa discrepância entre os resultados obtidos através dos dois métodos (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012) (ATRENS et al., 2015) (SHI; XUESHAN; ATRENS, 2014). Em média, pode-se esperar que a taxa de corrosão obtida através do método de evolução de hidrogênio seja 20% menor

que a taxa obtida através do método de perda mássica, principalmente para experimentos realizados em fluido corporal simulado e que apresentam baixa taxa de corrosão (ATRENS et al., 2015). Essa diferença pode ser parcialmente explicada pela ocorrência de maior dissolução de hidrogênio no metal e na solução, quando comparadas a ensaios realizados em solução de cloreto de sódio (SHI; XUESHAN; ATRENS, 2014).

Figura 17 - Correlação entre as medições realizadas através dos métodos de perda mássica e evolução de hidrogênio para 15 corpos de prova.

Fonte: Adaptado de (SONG; ATRENS; STJOHN, 2001).

2.6.3 Métodos eletroquímicos (polarizados)

O ensaio de polarização potenciodinâmica é o método eletroquímico mais utilizado para se avaliar a corrosão de ligas de magnésio (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012). Neste ensaio, o material a ser ensaiado e dois eletrodos adicionais são imersos na solução eletrolítica desejada e são conectados a um potenciostato. O potenciostato é um dispositivo eletrônico que permite a variação controlada da diferença de potencial entre o material em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, e a leitura da corrente resultante, em função dessa diferença de potencial, pelo eletrodo de referência. Sendo assim, através da varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (MAGNABOSCO, 2001). Após a imersão, o material é deixado em contato com a solução eletrolítica, até que ocorra a estabilização do potencial, chamado de potencial de circuito aberto. Após estabilização do potencial, é iniciado o processo de varredura, com uma taxa controlada, que ocorre a partir de um potencial com valores normalmente mais negativo em relação ao potencial de circuito aberto, aumentando para valores mais positivos (KIRKLAND; BIRBILIS;

STAIGER, 2012). Uma vez que as reações eletroquímicas que ocorrerem na superfície de um material são dependentes do potencial cujo esta superfície está submetida, o estudo destas reações pode ser realizado através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nessas reações. Como resultado deste ensaio, é possível obter o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), além de informações cinemáticas a respeito das reações anódicas e catódicas presentes. A Figura 18(a) ilustra uma curva característica dos ensaios de polarização potenciodinâmica (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 18 - Resultados característicos de Ensaio Eletroquímicos.

Fonte: (JIANG et al., 2015)

Outro método eletroquímico utilizado na avaliação da corrosão de ligas de magnésio é o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Através deste ensaio é possível caracterizar a superfície de um material utilizando sua resposta em frequência a uma polarização AC. Para isso, é utilizada uma gama de tensões de polarização que são aplicadas de maneira cíclica do pico de tensão anódica para o pico de tensão catódica através de um espectro de frequência de tensões. O resultado do ensaio é dado na forma da impedância instantânea do material em relação a uma gama de frequências, Figura 18(b) (GHALI, 2010; KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012). Este resultado, ajustado a um modelo de circuito elétrico equivalente, Figura 19, pode ser utilizado para se obter a resistência à corrosão do material, e consequentemente a taxa de corrosão (JIANG et al., 2015).

Figura 19 - Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados dos ensaios de EIS.

Fonte: (JIANG et al., 2015)

Na literatura é possível encontrar metodologias que visam utilizar os dados de ensaios eletroquímicos, mais especificamente a i_{corr} , para se estimar a taxa de corrosão de ligas de magnésio (JIANG et al., 2015). Porém, devido aos mecanismos de corrosão das ligas de magnésio, e demais fenômenos associados ao Efeito da Diferença Negativa, estas estimativas se tornam não confiáveis (NG; CHIU; CHENG, 2010). Segundo Kirkland, Birbilis e Staiger (2012), estimativas da taxa de corrosão através de métodos eletroquímicos só são possíveis para materiais que sofrem corrosão generalizada. Mesmo assim, os ensaios eletroquímicos são ferramentas valiosas para o estudo qualitativo do mecanismo de corrosão das ligas de magnésio, fornecendo informações a respeito das características de passivação e repassivação do material, além influência das camadas superficiais do material, como por exemplo, de recobrimentos superficiais, na resistência a corrosão do material. Essas informações são de grande valia no estudo comparativo da resposta de corrosão entre diferentes ligas, ou de uma mesma liga submetida a diferentes condições, como meios de corrosão, recobrimentos superficiais e modificações microestruturais (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012) (NG; CHIU; CHENG, 2010).

2.6.4 Correlação entre os métodos de avaliação da corrosão da liga de magnésio WE43 *in vivo* e *in vitro*

Na literatura estão presentes estudos que visam determinar a taxa de corrosão de liga de magnésio WE43 *in vivo*, com base na utilização de modelos animais, (KRAUSE et al., 2010; OSHIBE; MARUKAWA; YODA, 2019; SCHALLER et al., 2016; WITTE et al., 2005). Os modelos animais mais comumente utilizados nesses estudos incluem camundongos,

porquinhos-da-índia e coelhos. Em sua grande maioria, esses estudos buscam determinar a taxa de corrosão do material através da variação de volume do material implantado, após a explantação.

Grande discrepância de valores de corrosão pode ser encontrada na literatura entre diferentes ensaios *in vivo* da liga WE43. Para um período de implantação de seis meses, Oshibe, Marukawa e Yoda (2019) reportaram uma redução de volume de 23,5%, Krause et al (2010) reportou uma redução de volume de 35%, enquanto Schaller et al (2016) reportou uma redução de volume de 57%.

Segundo Oshibe, Marukawa e Yoda (2019), essa variação de valores pode ser explicada pelas diferentes espécies de modelos animais utilizados nos ensaios, diferentes geometrias do material implantado, bem como diferentes locais de implantação. Nota-se que a taxa de corrosão é maior quando implantes são inseridos em regiões com maior vascularização, como tecidos moles, e mais lenta em tecidos pouco vascularizados, como o osso (OSHIBE; MARUKAWA; YODA, 2019).

Sanchez et al (2015) realizou um estudo sistemático, buscando correlacionar a taxa de corrosão *in vivo*, com a taxa de corrosão *in vitro*, de diversas ligas de magnésio, com base em dados disponíveis na literatura. Essa correlação nem sempre é direta, devido a presença de informações incompletas e da alta variação metodológica nos ensaios. De maneira geral, a taxa de corrosão *in vivo* é sempre menor que a taxa de corrosão *in vitro*, na ordem de uma a quatro vezes (SANCHEZ et al., 2015). No caso específico da liga WE43, Sanchez et al (2015) encontrou um fator de correlação de 1,6, indicando que a taxa de corrosão *in vivo* é 60% menor que a *in vitro*.

Uma combinação de diversos fatores parece contribuir para que a taxa de corrosão *in vivo* seja menor que a taxa encontrada *in vitro*. Estes fatores estão correlacionados com a grande dificuldade em se mimetizar com precisão o complexo ambiente fisiológico do corpo humano. Alguns tecidos humanos, como por exemplo o tecido ósseo, possuem menor concentração de íons Cl^- , largamente atuantes no processo de degradação. Compostos orgânicos, como proteínas e aminoácidos, tendem a se aderir a superfície do implante, formando uma espécie de camada de proteção, que inibe parcialmente a corrosão. Além disso, são desconhecidos os efeitos causados pelas reações que ocorrem nos tecidos adjacentes, como inflamações e reações de corpo estranho, após a implantação, que podem influenciar de maneira significativa a degradação inicial do material (SANCHEZ et al., 2015).

2.7 Plasticidade

2.7.1 Teoria da plasticidade

A teoria da plasticidade é o estudo do comportamento de materiais sólidos que ao serem submetidos a um ciclo de carregamento apresentam deformação permanente, ou plástica, após serem completamente descarregados. Esta teoria é apropriada para a descrição de materiais nos quais as deformações plásticas são instantâneas, ou seja, não são afetadas pela taxa de carregamento, como por exemplo, metais, concretos e solos (DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008).

O conceito de plasticidade será exemplificado por meio de um ensaio de tensão uniaxial para metais dúcteis. A Figura 20 ilustra o comportamento tensão (σ) – deformação (ϵ) de uma barra metálica carregada ciclicamente de maneira axial. A barra inicialmente é carregada até um estado de tensão igual a σ_0 e descarregada, e subsequentemente carregada até um nível de tensão superior σ_1 . A curva tensão-deformação segue o caminho $O_0Y_0Z_0O_1Y_1Z_1$.

Figura 20 - Ensaio de tensão uniaxial característico de metais dúcteis.

Fonte: (DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008)

A primeira parte do gráfico, O_0Y_0 , apresenta uma relação de linearidade entre a tensão aplicada e a deformação. Essa relação de proporcionalidade é conhecida como Lei de Hooke. A deformação elástica é não permanente, ou seja, após liberação da carga o material retorna ao

seu formato inicial (DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008). Para a maioria dos materiais metálicos, a deformação elástica ocorre até deformações na faixa de 0,5%, definido como limite elástico, e marcado como Y_0 (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008).

Ao passo que o material é deformado além desse ponto, a relação entre a tensão e a deformação perde a proporcionalidade. Observa-se que após ser descarregada, a barra não retorna a seu formato inicial, apresentando uma deformação residual ε^p , ou permanente, conhecida como deformação plástica (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008).

Além disso, observa-se que no segundo ciclo de carregamento, com evolução da deformação plástica, o limite elástico Y_1 possui valor superior a Y_0 . Este fenômeno recebe o nome de encruamento (DE SOUZA NETO; PERIĆ; OWEN, 2008).

Em uma perspectiva atômica, sabe-se que em materiais metálicos os átomos estão organizados de maneira ordenada em células unitárias, formando uma estrutura cristalina. De maneira particular, o magnésio apresenta uma estrutura cristalina conhecida como Hexagonal Compacta (HCP), Figura 21 (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Figura 21 - Estrutura cristalina hexagonal compacta.

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

As deformações elásticas são o resultado de pequenas mudanças no espaço interatômico e de estiramentos das ligações interatômicas dentro da estrutura cristalina. No caso das deformações plásticas ocorre a ruptura das ligações originais e a formação de novas ligações com novos átomos vizinhos, ao passo que esses átomos se movimentam uns em relação aos outros. Em sólidos cristalinos, a deformação plástica ocorre através de um processo chamado

escorregamento, que envolve a movimentação de planos de discordâncias. O plano cristalográfico pelo qual a discordância se movimenta é chamado de plano de escorregamento. Pode-se observar que no mecanismo de deformação plástica por deslizamento o volume aparente do material é preservado, podem-se considerar que esse tipo de deformação é regido apenas por cisalhamento (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; REED-HILL, 1982).

Figura 22 - Mecanismo de movimentação de discordâncias.

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

Além da deformação por escorregamento, metais que possuem estrutura cristalina do tipo HCP sofrem deformações através de maclação. Neste mecanismo, uma força de cisalhamento resulta em deformação da rede cristalina, de maneira que uma imagem especular da parte não deformada seja formada. A maclação ocorre em planos cristalográficos e direções específicos, que dependem da estrutura cristalina. A Figura 23 apresenta um comparativo entre os mecanismos de deformação por escorregamento (a) e maclação b), (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; REED-HILL, 1982).

Figura 23 - Comparação dos mecanismos de deformação por cisalhamento (a) e por maclação (b).

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2016)

2.7.2 Modelo elastoplástico com endurecimento isotrópico de von Mises

Nesta seção, o modelo constitutivo utilizado na simulação da liga de magnésio WE43, modelado como um material elastoplástico de von Mises com endurecimento isotrópico, foi revisto com base em De Souza Neto, Perić e Owen (2008).

Segundo De Souza Neto, Perić e Owen (2008), um modelo elastoplástico é constituído pelos seguintes fundamentos principais:

- i. decomposição elastoplástica das deformações axiais;
- ii. comportamento da tensão-deformação no domínio elástico;
- iii. função de escoamento;
- iv. lei associativa de fluxo plástico;
- v. regra de endurecimento;
- vi. critérios de carregamento e descarregamento.

Neste modelo, as deformações elásticas são assumidas como infinitesimais, e a deformação total pode ser decomposta em uma parcela elástica e em uma parcela plástica:

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{pl} \quad (9)$$

A relação da tensão nominal $\tilde{\sigma}$ e a deformação elástica isotrópica infinitesimal ϵ^e no espaço tridimensional é:

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \lambda \epsilon_{kk}^e \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij}^e \quad (10)$$

onde, λ e μ são as constantes de Lamé e δ_{ij} é o delta de Kronecker, que possui a seguinte propriedade:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases} \quad (11)$$

No caso de deformações infinitesimais, as constantes de Lamé podem ser escritas em função do módulo de Young E e do coeficiente de Poisson ν , Equações (12) e (13):

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (12)$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (13)$$

Além disso, é possível definir um tensor de quarta ordem do módulo de elasticidade, $\mathbf{K}$:

$$\tilde{\sigma}_{ij} = K_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (14)$$

Neste trabalho a teoria da elasticidade isotrópica foi implementada no *software* de elementos finitos Abaqus, na qual é utilizado o tensor de tensões de Cauchy e tensor de deformação de Green. O tensor de tensões de Cauchy é um tensor simétrico que pode ser expresso em termos de tensor deviatório $\mathbf{s}$ e um tensor de pressão hidrostática $\mathbf{p}$:

$$\sigma_{ij} = s_{ij} - p\delta_{ij} \quad (15)$$

onde,

$$p = -\frac{1}{3}\sigma_{kk} \quad (16)$$

Desta forma, o tensor deviatório $\mathbf{s}$, que representa um estado de cisalhamento puro, é calculado subtraindo-se a parcela referente a pressão hidrostática do tensor de tensões:

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3}\sigma_{kk}\delta_{ij} \quad (17)$$

Sendo um tensor de segunda ordem, o tensor deviatório possui um conjunto de três invariantes, J_1 , J_2 e J_3 , onde:

$$J_1 = s_{kk} = 0 \quad (18)$$

$$J_2 = \frac{1}{2}s_{ij}s_{ij} \quad (19)$$

$$J_3 = \det(s_{ij}) \quad (20)$$

Para a modelagem da região plástica do material, utilizou o modelo elastoplástico de von Mises com endurecimento isotrópico. Este modelo elastoplástico é considerado um modelo insensível à pressão hidrostática, ou seja, não contempla a influência da pressão hidrostática dentro do processo de fluxo plástico do material. Segundo este modelo, o escoamento plástico acontece quando o segundo invariante do tensor desviador J_2 atinge uma condição crítica, sendo também conhecida como Plasticidade J_2 .

Sendo ψ_p a função de escoamento, é definido que existe deformação plástica quando:

$$\psi_p(\sigma, \bar{\varepsilon}^{pl}) = 0 \quad (21)$$

e que a deformação plástica é igual a zero, quando:

$$\psi_p(\sigma, \bar{\varepsilon}^{pl}) < 0 \quad (22)$$

Sendo assim, pode-se escrever as seguintes condições:

$$\psi_p < 0 \Rightarrow d\lambda = 0 \quad (23)$$

e,

$$d\lambda > 0 \Rightarrow \psi_p = 0 \quad (24)$$

logo,

$$\psi_p d\lambda = 0 \quad (25)$$

onde $d\lambda$ é o multiplicador plástico. Estas condições recebem o nome de condições de complementaridade. Além disso, para o caso $\psi_p = 0$, tem-se que $d\psi_p = 0$, sendo assim:

$$d\psi_p < 0 \Rightarrow d\lambda = 0 \quad (26)$$

e,

$$d\lambda > 0 \Rightarrow d\psi_p = 0 \quad (27)$$

logo,

$$d\psi_p d\lambda = 0 \quad (28)$$

Através das condições acima, obtém-se uma condição adicional chamada de condição de consistência.

No critério de escoamento de von Mises, a função de escoamento pode ser definida como:

$$\psi_p = \bar{\sigma}_{ij} - \sigma_Y \quad (29)$$

onde, σ_Y é a tensão de escoamento, função da deformação plástica, e $\bar{\sigma}_{ij}$ a tensão equivalente:

$$\bar{\sigma}_{ij} = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}} \quad (30)$$

rearranjando os termos, temos:

$$\psi_p = \frac{3}{2} s_{ij} s_{ij} - \sigma_Y^2 \quad (31)$$

A lei associativa de fluxo plástico, que estabelece a direção e a taxa de evolução da deformação plástica, é definida como sendo:

$$d\varepsilon_{ij}^{pl} = \frac{\partial g}{\partial \sigma_{ij}} d\lambda \quad (32)$$

onde, $d\varepsilon_{ij}^{pl}$ é o tensor da taxa de evolução da deformação plástica e g é o vetor de fluxo plástico, derivada direcional da função de escoamento e que estabelece a direção do escoamento. Reescrevendo:

$$d\varepsilon_{ij}^{pl} = s_{ij} d\lambda \quad (33)$$

A Lei de evolução da deformação plástica equivalente, que para este modelo faz o papel de variável interna de endurecimento isotrópico, pode ser expressa da seguinte forma:

$$d\bar{\varepsilon}^{pl} = \sqrt{\frac{3}{2} (d\varepsilon_{ij}^{pl} d\varepsilon_{ij}^{pl})} \quad (34)$$

O incremento no trabalho plástico, pode ser escrito como:

$$dW^{pl} = \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}^{pl} \quad (35)$$

e o multiplicador plástico resultando em:

$$d\lambda = \frac{3}{2} \frac{d\bar{\varepsilon}_{ij}^{pl}}{\sigma_{ij}} \quad (36)$$

Sendo assim, a Equação (33), pode ser reescrita como:

$$d\varepsilon_{ij}^{pl} = s_{ij} \frac{3}{2} \frac{d\bar{\varepsilon}_{ij}^{pl}}{\sigma_{ij}} \quad (37)$$

No Abaqus, a Equação (37) é utilizada de maneira incremental, combinada com a equação da função de escoamento, Equação (31), para calcular o incremento na deformação plástica a partir de um incremento conhecido na deformação total, através do Método de Euler Implícito. A partir do cálculo do incremento na deformação plástica, pode-se calcular o incremento na deformação elástica, Equação (38), e finalmente o incremento na tensão Equação (39):

$$d\varepsilon^e = d\varepsilon - d\varepsilon^{pl} \quad (38)$$

$$d\sigma_{ij} = K_{ijkl} d\varepsilon_{kl}^e \quad (39)$$

2.8 Modelagem computacional da degradação do magnésio

A simulação computacional da biodegradação do magnésio é uma ferramenta de grande importância no projeto e desenvolvimento de novos implantáveis pois permite avaliar de maneira eficiente e rápida a performance estrutural de um componente após sua degradação

parcial, o que é pouco prático em estudos de corrosão *in vivo* e *in vitro*. Além disso, possibilita grande redução de tempo e custo, quando comparado aos métodos tradicionais e diminui a necessidade de testes em animais.

De maneira geral, pode-se classificar os modelos de simulação da biodegradação em modelos fenomenológicos e modelos físicos. Enquanto os modelos fenomenológicos são focados nos efeitos estruturais resultantes da degradação, sem explicitamente modelar sua progressão, os modelos físicos buscam simular os processos físico-químicos no processo corrosivo, como por exemplo: reações eletroquímicas na superfície e difusão e liberação de elementos.

2.8.1 Modelos fenomenológicos

Os modelos fenomenológicos fazem uso da Mecânica do Dano do Contínuo (MDC) para contabilizar a perda de massa durante o processo de corrosão e os efeitos de microdescontinuidades geométricas induzidas por corrosão na integridade mecânica macroscópica do sólido, Figura 24, sem explicitamente modelar sua progressão. De maneira particular, propriedades como módulo elástico, densidade e resistência elétrica são fortemente afetadas pela presença de danos na forma de cavidades microscópicas (DE SOUZA NETO; PERICÍ; OWEN, 2008).

Fonte: (LEMAITRE, 1985)

De acordo com a hipótese de equivalência de deformações do MDC, a deformação associada ao estado danificado sob uma dada tensão nominal é equivalente a deformação associada com seu estado íntegro sob a tensão efetiva correspondente. Isto é realizado através

da introdução de um parâmetro de dano escalar, D , e um tensor tensão efetivo, $\bar{\sigma}$ (LEMAITRE, 1985). Sendo assim, o tensor efetivo de Cauchy por ser expresso como:

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{\sigma_{ij}}{1 - D} \quad (40)$$

onde, D é o parâmetro de dano escalar ($0 \leq D \leq 1$), onde $D \approx 1$ representa o estado completamente danificado). Além disso, o dano no material pode ser expresso por uma diminuição no módulo de elasticidade (LEMAITRE, 1985):

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \quad (41)$$

onde, E é o módulo elástico inicial do material, e E_0 é o módulo de elasticidade real. Normalmente, com o avanço do dano a rigidez do material, e por consequência o módulo elástico, diminui. No caso de elasticidade linear isotrópica, pode-se reescrever da seguinte maneira:

$$\bar{\sigma}_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk}^e \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}^e \quad (42)$$

E a função de escoamento ψ_p pode ser redefinida como:

$$\psi_p = \frac{\bar{\sigma}_{ij}}{1 - D} - \sigma_{Y0} \quad (43)$$

onde, σ_{Y0} é a tensão de escoamento inicial do material.

Na literatura estão presentes estudos que fazem uso da MDC na simulação por elementos finitos de diferentes mecanismos de corrosão das ligas de magnésio, como corrosão uniforme, corrosão localizada (*pitting*) e corrosão sob tensão (BOLAND et al., 2018; GASTALDI et al., 2011; GROGAN et al., 2011; MA; ZHOU; MARKERT, 2018).

Gastaldi et al 2011 modelou a corrosão de ligas de magnésio como sendo composta pelos mecanismos de corrosão uniforme e corrosão sob tensão, que foram tratados como processos de degradação distintos. Sendo assim, considerando uma sobreposição linear, a variável de dano D responsável pela degradação global é

$$D = D_u + D_{sc} \quad (44)$$

onde D_u é o dano associado corrosão uniforme e D_{sc} o dano associado a corrosão sob tensão. A lei de evolução do parâmetro do dano D_u é definida como:

$$\frac{dD_u}{dt} = \frac{\delta_u}{L_e} k_u \quad (45)$$

onde, k_u é o parâmetro cinético de corrosão (h^{-1}), δ_u e L_e são respectivamente características de comprimento do material e do modelo de elementos finitos. Mais especificamente, o parâmetro δ_u está relacionado com a dimensão dos grãos do material (GROGAN et al., 2011) ou espessura da camada de corrosão (GASTALDI et al., 2011), e o parâmetro L_e está relacionado a dimensão dos elementos do modelo de elementos finitos. Para um elemento em forma de bloco, L_e é dado por:

$$L_e = \sqrt[3]{V_e} \quad (46)$$

onde, V_e é o volume do elemento. A lei de evolução do parâmetro do dano D_{sc} é definida como:

$$\frac{dD_{sc}}{dt} = \frac{L_e}{\delta_{sc}} \left(\frac{S \sigma_{eq}}{1 - D} \right)^R \quad (47)$$

quando $\sigma_{eq} \geq \sigma_{th} > 0$ e:

$$\frac{dD_{sc}}{dt} = 0 \quad (48)$$

quando $\sigma_{eq} < \sigma_{th}$.

onde δ_u e L_e são respectivamente características de comprimento do material e do modelo de elementos finitos, σ_{eq} é uma tensão equivalente que governa o mecanismo de corrosão sob tensão, σ_{th} representa o valor de tensão mínimo para a ocorrência do fenômeno de corrosão sob tensão, e S e R são constantes relacionadas a cinética do processo de corrosão e dependem do ambiente de corrosão.

A adoção da relação $\frac{L_e}{\delta_u}$ na lei de evolução do dano como é utilizada para gerenciar e reduzir o efeito de dependência da malha, intrínseca ao modelo de MDC, nos resultados numéricos. Através da relação $\frac{L_e}{\delta_u}$ é possível escalar a característica de comprimento da malha numérica em relação a uma dimensão característica relevante do processo de corrosão. Desta forma, é possível garantir que malhas caracterizadas por diferentes L_e irão degradar consistentemente ao longo do tempo, de acordo com o fenômeno corrosivo. Em particular, tão maior o volume do elemento, maior o tempo necessário para a completa degradação de sua massa. É importante notar que a relação $\frac{L_e}{\delta_u}$ é o resultado do compromisso entre a habilidade do modelo em descrever a evolução espacial do processo de corrosão, como por exemplo, $\frac{L_e}{\delta_u} < 1$ e a eficiência do modelo numérico em termos da redução do custo computacional (GASTALDI et al., 2011).

Para modelar o mecanismo de corrosão localizada (*pitting*), Grogan et al (2011) propôs uma evolução da lei de evolução do dano proposta por Gastaldi et al (2011), através da introdução de um parâmetro adimensional de *pitting* para cada elemento específico (λ_e). Este parâmetro é utilizado para introduzir no modelo numérico a capacidade de capturar os efeitos de corrosão heterogênea ou por *pitting*. A lei de evolução do parâmetro do dano por *pitting* D_p é dada por:

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{\delta_p}{L_e} \lambda_e k_p \quad (49)$$

Considerando a Equação (49), a cada elemento da superfície do material é designado um valor único e aleatório de λ_e , regido por uma distribuição de Weibull padrão. Sendo assim, a probabilidade do valor de λ_e estar contido na faixa de $[a, b]$ para cada elemento é dado por:

$$\Pr[a \leq \lambda_e \leq b] = \int_a^b f(x) dx \quad (50)$$

onde, $f(x)$ é a função densidade de probabilidade (FDP) de uma distribuição de Weibull padrão, expressa como:

$$f(x) = \gamma(x)^{\gamma-1} e^{-(x)^\gamma} \quad \text{para } x \geq 0 \text{ e } \gamma > 0 \quad (51)$$

onde, γ é um fator de distribuição adimensional. A variação no fator γ está relacionada ao grau de heterogeneidade do processo de corrosão. Na FDP o aumento do valor de γ resulta em uma FDP mais simétrica, ou seja, valores maiores de γ correspondem a uma faixa mais estreita de valores de λ_e sendo atribuídas aos elementos, resultando em uma corrosão mais homogênea, conforme Grogan et al. (2011).

Fonte: (GROGAN, 2013)

Na implementação do modelo de corrosão por *pitting* quando $D_p = 1$ o elemento é removido da malha de elementos finitos e o mapa da superfície é atualizado. Após a remoção, os elementos adjacentes herdam o parâmetro de *pitting* do elemento removido, Figura 26, de acordo com a Equação (52):

$$\lambda_e = \beta \lambda_n \quad (52)$$

onde, λ_n é o parâmetro de *pitting* do elemento recém removido e β um parâmetro adimensional que que controla a aceleração do crescimento dos *pits*.

Figura 26 - Mecanismo de distribuição e transferência do parâmetro de *pitting*.

Fonte: Adaptado de (GROGAN, 2013)

Para reduzir o efeito dependência da malha no modelo de corrosão por *pitting* proposto por Grogan et al (2011), Ma, Zhou e Markert (2018) empregaram uma formulação de integral não-local para o parâmetro de *pitting*, que resultou em diminuição significativa da dependência da malha. A Figura 27 apresenta uma comparação gráfica dos efeitos da dependência da malha entre as formulações locais e não-locais do modelo de corrosão. O padrão de corrosão semelhante entre as malhas de maior e menor dimensão para a formulação não-local indica uma redução na dependência da malha.

Fonte: Adaptado (MA; ZHOU; MARKERT, 2018)

Além da limitação relativa à dependência da malha, já discutida anteriormente, outra limitação dos modelos fenomenológicos é a necessidade de recalibração do modelo para

diferentes materiais ou meios de corrosão, com base em dados experimentais correspondentes (BOLAND et al., 2018).

Outros estudos focados em características particulares da corrosão de *stents* cardiovasculares, como presença de grandes deformações plásticas e aplicação da teoria da plasticidade cristalina, devido à dimensão reduzida, podem ser encontrados em Galvin et al (2017) e em Grogan, Leen e Mchugh (2014) respectivamente e não serão explicitados aqui.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata do desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho. Primeiramente, justificou-se a escolha da liga de magnésio a ser estudada e simulada. Em seguida, realizou-se a caracterização mecânica da liga de magnésio escolhida, bem como a avaliação da influência do tempo de imersão na taxa de corrosão e das propriedades mecânicas do material. Posteriormente, explicitou-se a implementação do modelo computacional, sua validação e calibração. Por fim, aplicou-se o modelo implementado em um estudo de caso envolvendo implantes ortopédicos.

3.1 Liga de magnésio WE43MEO

O material utilizado para a calibração experimental do modelo de simulação por elementos finitos foi a liga de magnésio WE43MEO, fabricada pela Meotec GmbH (Alemanha) e fornecida pela empresa Fort Wayne Metals (USA). Escolheu-se uma liga do tipo Mg-Y-Nd-Zr para realização dos estudos, pois, conforme discutido na revisão bibliográfica, essa classe de liga possui grande potencial de uso em aplicações biomédicas, sendo atualmente utilizada na produção de parafusos ortopédicos. Além disso, a liga WE43MEO foi especialmente desenvolvida para utilizações como material biodegradável, possuindo microestrutura refinada e baixo nível de impurezas. A Tabela 5 apresenta a composição química da liga WE43MEO, fornecida através de laudo pela Meotec GmbH.

Tabela 5 - Composição química da liga WE43MEO

Composição Química										
Mg	Y	Nd	Zr	Mn	Al	Si	Cu	Fe	Ni	Be
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Bal.	4,05	3,03	0,26	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,005	<0,002	<0,002

Fonte: Meotec GmbH (Alemanha).

O material foi fornecido em forma de arame, com diâmetro de 0,84mm e na condição de trabalhado a frio (TF) em 40%, trefilado, onde o TF é dado como porcentagem da redução de área, conforme Equação (53):

$$TF = 1 - \left(\frac{d_f}{d_i} \right)^2 \quad (53)$$

onde, d_f e d_i representam, respectivamente, o diâmetro final e inicial do fio.

Metais trabalhados a frio, normalmente, possuem resistência mecânica elevada, quando comparados a sua condição prévia. O aumento da resistência mecânica está relacionada ao processo de encruamento (GRIEBEL et al., 2018).

3.2 Ensaios de caracterização mecânica

As propriedades mecânicas da liga de magnésio WE43MEO foram avaliadas através de ensaio de tração uniaxial, no qual foram avaliadas as seguintes propriedades mecânicas: limite de escoamento, limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e o alongamento total. Utilizou-se uma máquina universal de tração MTS, modelo Bionix Servohydraulic Test System, com uma célula de carga de 15 kN. Os ensaios foram realizados com velocidade controlada de 1 mm/min, os dados foram coletados com frequência de 1 Hz através do *software* TestWorks 4, e posteriormente analisados e tratados através do *software* estatístico Minitab. Para cada condição ensaiada, utilizou-se um total de 3 amostras ($n = 3$).

Para os ensaios de tração uniaxial, utilizou-se corpos de prova (CP) não normatizados de dimensões totais de Ø0,84 mm x 84 mm e comprimento útil de 50 mm. Os CPs foram fixados à máquina universal de tração através de pinças poliméricas, conforme Figura 28.

Figura 28 - Fixação do CP na máquina universal de tração.

Além da condição como recebida, com 40% de TF (T_{tt0}), realizou-se a caracterização mecânica da liga após tratamento térmico de homogeneização a 400 °C por 15 minutos, buscando atingir melhor relação entre rigidez e ductilidade. Os parâmetros para o tratamento térmico de homogeneização foram definidos com base na literatura, de maneira específica o trabalho de Maier et al (2015), alinhados com informações fornecidas pelo fabricante.

Tendo em vista que o resultado direto do ensaio de tração uniaxial é a curva de tensão de engenharia (s) *versus* deformação de engenharia (e), Equações (54) e (55) que não representa fielmente o comportamento mecânico do material, utilizou-se das Equações (56) e (57) para calcular as tensões (σ) e deformações (ϵ) reais.

$$s = \frac{F}{A_0} \quad (54)$$

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (55)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \left(\frac{\Delta L}{L_0} + 1 \right) \quad (56)$$

$$\epsilon = \ln \left(\frac{\Delta L}{L_0} + 1 \right) \quad (57)$$

onde, F é a força de tração, em N; ΔL a extensão do CP associada a uma determinada força F , em mm; L_0 o comprimento inicial do CP, igual a 50 mm; A_0 a área inicial da seção transversal do CP, igual a 0,554 mm².

3.3 Ensaios de biodegradação *in vitro*

Para caracterizar o comportamento de biodegradação da liga de magnésio WE43MEO, foram realizados dois experimentos de corrosão através de imersão *in vitro* não normatizados.

O primeiro experimento foi realizado visando determinar a taxa de corrosão do material quando imerso em fluido corporal simulado (SBF), através do método de evolução de hidrogênio, descrito na seção 2.6.2. O segundo experimento foi realizado visando determinar o efeito da corrosão nas propriedades mecânicas do material através de imersão em SBF seguido de ensaio de tração. Os ensaios de biodegradação foram realizados na condição termomecânica definida como ótima após ensaios da seção 3.2.

Para os ensaios de biodegradação *in vitro*, o eletrólito utilizado foi o fluido corporal simulado convencional (c-SBF), devido a sua grande popularidade de utilização e boa estabilidade iônica e de pH para armazenamento. O SBF foi produzido de acordo com a metodologia proposta por Oyane et al (2002). A Tabela 6 apresenta a quantidade de cada reagente, bem como a ordem de adição, para preparação de 1 l de SBF.

Tabela 6 - Quantidade de reagentes para preparação de SBF.

Reagente	Pureza (%)	Quantidade
NaCl	>99,5	8,036 g
NaHCO ₃	>99,5	0,352 g
KCl	>99,5	0,225 g
K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	>99,0	0,230 g
MgCl ₂ · 6H ₂ O	>98,0	0,311 g
1,0 M · HCL	-	40 ml
CaCL ₂	>95,0	0,293 g
Na ₂ SO ₄	>99,0	0,072 g
TRIS	>99,9	6,063 g
1,0 M · HCL	-	0,2 ml

Fonte: (OYANE et al., 2002)

Todos os ensaios de biodegradação *in vitro* foram realizados em temperatura de $37 \pm 0,5$ °C, controlado através de sistema de aquecimento microcontrolado.

3.3.1 Determinação da taxa de biodegradação

A determinação da taxa de biodegradação de magnésio WE43MEO foi realizada utilizando-se o método de medição da evolução de hidrogênio, originalmente proposto por Song, Atrens e Stjohn, (2001) e discutido em detalhes na seção 2.6.2. Para tal, utilizou-se um sistema constituído de recipiente, funil e proveta graduada de 15 ml, com resolução de 0,2 ml, todos fabricados em vidro, conforme Figura 29. Na Figura 29, é possível notar que o conjunto funil e proveta graduada foram posicionadas de maneira elevada em relação ao fundo do recipiente principal, permitindo livre circulação de SBF.

Figura 29 - Sistema para medição da biodegradação do magnésio através do método de evolução de hidrogênio.

Para este ensaio, utilizou-se CPs de dimensões $\varnothing 0,84 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$, com área superficial total de $0,7917 \text{ cm}^2$. Utilizou-se um volume de eletrólito de aproximadamente 350 ml, resultando em uma razão de 442 ml/cm^2 , volume superior ao considerado crítico de $6,7 \text{ ml/cm}^2$ (YANG; ZHANG, 2009).

A preparação dos CPs constituiu-se de limpeza química, visando a remoção de óxidos superficiais formados durante processo de tratamento térmico com ácido crômico 20 %. O ácido crômico é largamente utilizado para remover óxidos superficiais em ligas de magnésio, sem atacar o material principal (KIRKLAND; BIRBILIS; STAIGER, 2012). Após a limpeza química, os CPs foram limpos em cuba ultrassônica com etanol e água destilada, e secos em estufa a 50°C , visando remover quaisquer possíveis sujidades e contaminantes da superfície do material. Após a preparação, todos os CPs foram devidamente identificados e tiveram sua massa aferida utilizando balança de precisão, modelo Bel Engineering, com resolução de 0,1 mg. O volume de hidrogênio liberado foi aferido com a seguinte periodicidade: 0,5h, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h e 168h.

A partir dos volumes aferidos calculou-se a perda mássica ΔW , Equação (8), e a taxa de corrosão CR através da Equação (7).

3.3.2 Efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas

A determinação do efeito da corrosão nas propriedades mecânicas do material foi realizada através de imersão em SBF, por diferentes períodos de tempo, seguido de ensaio de tração, conforme descrito na seção 3.2. Para este ensaio, utilizou-se CPs com dimensões idênticas aos utilizados na seção 3.2, $\varnothing 0,84 \text{ mm} \times 84 \text{ mm}$.

De maneira similar ao descrito no item 3.3.1, a preparação dos CPs constituiu-se de limpeza química com ácido crômico 20 %, seguida de limpeza em cuba ultrassônica com etanol e água destilada, e secagem em estufa a 50 °C.

Após preparação, todos os CPs foram devidamente identificados e tiveram sua massa aferida utilizando balança de precisão, modelo Bel Engineering, com resolução de 0,1 mg. Além disso, em ambas as extremidades dos CPs foi aplicada uma camada protetiva de Politetrafluoretileno (PTFE), por um comprimento de 17 mm. O PTFE atua como uma barreira entre a superfície do material e o SBF, restringindo a área de corrosão aos 50 mm centrais do CP. Isto foi realizado visando garantir que a falha do CP durante o ensaio de tração ocorresse na região central.

Sendo assim, a área útil do CP foi restringida a um comprimento total de 50 mm, resultando em área superficial sujeita a corrosão de 1,32 cm². Para cada condição, utilizou-se um total de 3 CPs (n=3). Para este ensaio, utilizou-se uma razão entre o volume de eletrólito e a área superficial de 50 ml/cm², volume superior ao considerado crítico de 6,7 ml/cm² (YANG; ZHANG, 2009).

Os CPs foram removidos da imersão em SBF em intervalos regulares de tempo: 6h, 12h, 24h, 48h, 72h, e 168h. Após a remoção do banho de imersão em SBF, realizou-se um processo de limpeza com solução de ácido crômico 20 %, seguido de enxague em água destilada, visando remover da superfície dos CPs todos os possíveis produtos de corrosão.

3.4 Implementação do modelo de biodegradação

O modelo de dano de corrosão foi implementado através de uma sub-rotina em linguagem Fortran, denominada VUMAT - *User Material Subroutine*, compatível com o *software* comercial de elementos finitos Abaqus/Explicit (Dassault Systèmes, USA). A utilização de uma VUMAT em conjunto com o Abaqus/Explicit permite ao usuário definir modelos constitutivos para materiais, de diferentes complexidades, e diferentes das já disponíveis na biblioteca de materiais do *software*.

Primeiramente, explicitou-se o desenvolvimento do modelo matemático. Em seguida, realizou-se a simulação por elementos finitos dos experimentos realizados anteriormente, de maneira a utilizar os dados coletados para calibrar e validar simulações. Por fim, aplicou-se o modelo desenvolvido em um estudo de caso, envolvendo implantes ortopédicos de fixação não rígida.

3.4.1 Descrição matemática do modelo

A biodegradação da liga de magnésio WE43 foi simulada utilizando-se um modelo de degradação baseado na Mecânica do Dano do Contínuo que engloba dois mecanismos distintos de corrosão: corrosão localizada (*pitting*) e corrosão sob tensão. Tanto a corrosão localizada, quanto a corrosão sob tensão, foram implementadas utilizando uma formulação integral não-local, visando reduzir a influência do tamanho da malha nos resultados, problema intrínseco a modelos baseados na Mecânica do Dano Contínuo. A este modelo foi incorporado o modelo elastoplástico de von Mises com endurecimento isotrópico para simular o comportamento mecânico da liga. O modelo é capaz de simular a perda de massa durante o processo de corrosão, bem como os efeitos de defeitos de pequena escala induzidos pela corrosão na integridade mecânica do material.

O Dano de Corrosão Global (D) de um elemento é dado pela sobreposição linear do Dano de Corrosão Localizada (D_p) e do Dano de Corrosão Sob Tensão (D_{sc}), definido como:

$$D = (1 - f) D_p + f D_{sc} \quad (58)$$

onde, f é um parâmetro adimensional de proporcionalidade.

A lei de evolução do Dano de Corrosão Localizada, proposta inicialmente por Grogan et al (2011) e estendida por Ma, Zhou e Markert (2018), é expressa na formulação de integração não-local como:

$$\frac{dD_p}{dt} = \lambda_e^* k_p \quad (59)$$

onde, k_p parâmetro cinético de corrosão, que deve ser calibrado experimentalmente, e λ_e^* é o parâmetro de *pitting* médio não-local de um ponto material, de acordo com o vetor posição $\mathbf{x}$, calculado como:

$$\lambda_e^*(\mathbf{x}) = \int_V \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \lambda_e(\mathbf{y}) dV \quad (60)$$

onde, λ_e é o parâmetro de *pitting* local de um ponto material de vetor posição $\mathbf{y}$ dentro da zona de influência do ponto material $\mathbf{x}$, $\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ é o operador não-local médio, definido como:

$$\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \left(\frac{\alpha_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{\int_V \alpha_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) dV} \right) \quad (61)$$

onde, $\alpha_0(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ é a função-peso definida como:

$$\alpha_0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \left(1 - \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})(\mathbf{x} - \mathbf{y})}{L_r^2} \right)^2 \quad (62)$$

onde, L_r é um escalar relacionado ao comprimento intrínseco, que é definido como a maior distância possível de um ponto material influenciando o comportamento de *pitting* de um ponto material $\mathbf{x}$.

O valor do parâmetro de *pitting* local λ_e varia de 0 a 1. A Função densidade de probabilidade do parâmetro de *pitting* λ_e determina a heterogeneidade do processo corrosivo e segue uma distribuição de Weibull. Desta forma, o valor de λ_e é computado de acordo com uma distribuição de Weibull, dada pela Equação (63). A probabilidade do valor de λ_e variar de "a" até "b" é dada pela Equação (64).

$$f(x : \psi, \gamma) = \begin{cases} \frac{\gamma}{\psi} \left(\frac{x}{\psi} \right)^{\gamma-1} e^{-(x/\psi)^\gamma} & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (63)$$

$$\Pr[a \leq \lambda_e \leq b] = \int_a^b f(x) dx \quad (64)$$

onde, γ e ψ são parâmetros adimensionais da distribuição de Weibull que determinam a heterogeneidade da corrosão localizada e devem ser calibrados experimentalmente.

A lei de evolução do Dano de Corrosão Sob Tensão, proposta inicialmente por Gastaldi et al (2011), baseado no trabalho de Costa-Mattos, Bastos e Gomes (2008), é estendida neste trabalho através da utilização formulação de integração não-local como:

$$\frac{dD_{sc}}{dt} = \left(\frac{S \sigma_{eq}^*}{1 - D} \right)^R \quad (65)$$

quando $\sigma_{eq}^* \geq \sigma_{th}$, e:

$$\frac{dD_{sc}}{dt} = 0 \quad (66)$$

quando $\sigma_{eq}^* < \sigma_{th}$

onde, σ_{th} representa o valor de tensão mínimo para a ocorrência do fenômeno de corrosão sob tensão; S e R são constantes relacionadas a cinética do processo de corrosão sob tensão e são dependentes do ambiente de corrosão, sendo constantes para um dado ambiente; σ_{eq}^* é a tensão equivalente média não-local de um ponto material, de acordo com o vetor posição $\mathbf{x}$, que representa a medida de tensão interna guiando o processo de corrosão, e é calculado como:

$$\sigma_{eq}^*(\mathbf{x}) = \int_V \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \sigma_{eq}(\mathbf{y}) dV \quad (67)$$

onde, σ_{eq} é o valor tensão equivalente, tensão de von Mises no presente trabalho, de um ponto material de vetor posição $\mathbf{y}$ dentro da zona de influência do ponto material $\mathbf{x}$. A abordagem para o cálculo da máxima tensão principal média não-local é a mesma utilizada para o cálculo do parâmetro de *pitting* médio não-local, baseado no trabalho de Fathi et al (2017).

Através das equações (65) e (66) é possível notar que a corrosão sob tensão apenas ocorre quando o valor de σ_{eq}^* ultrapassa o valor de σ_{th} e se torna mais importante ao passo que a tensão interna do material aumenta devido a deformação. Vários fatores devem ser levados em consideração no processo de definição do valor de σ_{th} , como por exemplo, a composição do material, suas condições metalúrgicas e o ambiente de corrosão

Quando o valor de $D = 1$ o elemento é removido da malha de elementos finitos e o mapa da superfície é atualizado. Após a remoção, os elementos adjacentes herdam o parâmetro de *pitting* do elemento removido, de acordo com a Equação (68).

$$\lambda'_e = \beta \lambda_e \quad (68)$$

onde β um parâmetro adimensional que que controla a aceleração do crescimento dos *pits*, e deve ser calibrado experimentalmente.

O modelo de corrosão implementado no presente trabalho constitui-se de três componente: um pré-processador, uma VUMAT, e uma sub-rotina “DANO”.

O pré-processador, que é executado antes da análise principal do Abaqus, tem a função de preparar o *input file* para a análise principal, com base no arquivo *.inp*. Esta etapa de pré-processamento engloba a aquisição de dados vitais para a execução do modelo, como:

- geração do mapa de conectividade dos elementos, ou seja, identificação dos elementos vizinhos a cada um dos elementos. São considerados elementos vizinhos aqueles elementos que compartilham uma face entre si;
- geração do mapa de coordenadas e volumes;
- determinação dos elementos localizados na superfície do modelo;
- atribuição dos parâmetros de *pitting* locais iniciais a cada um dos elementos localizados na superfície inicial da modelo, de acordo com a distribuição de Weibull;

A análise principal do Abaqus/*Explicit* é executada através de uma VUMAT que descreve o comportamento constitutivo da liga de magnésio, acoplada a com uma sub-rotina “DANO”, que é utilizada para atualizar o valor do parâmetro de dano D . Este parâmetro modifica o comportamento constitutivo do material a fim de representar os efeitos do dano ocasionado pela corrosão. A Figura 30 apresenta um fluxograma do funcionamento da VUMAT.

Após iniciada a análise principal, as informações contidas no *input file* são lidas através da sub-rotina VEXTERNALDB e salvas em variáveis globais através da função MODULE, presente no FORTRAN 90. A sub-rotina VEXTERNALDB é chamada automaticamente pela análise principal do Abaqus em diferentes pontos da análise: no início e no fim da análise, no início e no fim de cada *step*, e antes, no início e no fim de cada incremento. Em cada um desses pontos de chamada, a sub-rotina permite, dentre outras possibilidades, a abertura e o fechamento de arquivos externos para troca de dados com a análise do Abaqus e a troca de dados entre diferentes sub-rotinas, através de variáveis globais, como por exemplo as variáveis contínuas na função MODULE do Fortran. Desta forma, essas informações ficam disponíveis tanto para a VUMAT principal, quanto para a sub-rotina DANO.

A sub-rotina “DANO” é chamada pela VUMAT e possui a função de atualizar o valor do parâmetro de dano D . Para tal, ela utiliza uma série de informações contidas nas variáveis globais através da função MODULE, como por exemplo, o mapa de conectividade, mapa de

coordenadas e os valores dos parâmetros locais λ_e e σ_{eq} , de todos os elementos, para realizar o cálculo dos parâmetros médios não-locais de σ_{eq}^* e λ_e^* . A utilização das variáveis globais se faz necessária devida a necessidade da utilização de informações dos elementos vizinhos, não apenas do ponto material analisado.

Quando um elemento é completamente corroído, ou quando a deformação plástica equivalente $\bar{\epsilon}^{pl}$ atinge um valor crítico, a sub-rotina sinaliza a remoção do elemento da malha para o *solver* do Abaqus. Após sinalizada a remoção, a função DANO realiza a atualização da superfície do modelo e aciona o mecanismo de transferência do parâmetro de *pitting* do elemento corroído para seus vizinhos, conforme Equação (68), atualizando as variáveis globais do MODULE. Além disso, após o cálculo do parâmetro de Dano, a sub-rotina realiza o cálculo da porcentagem de massa corroída do elemento. A Figura 31 apresenta um fluxograma do funcionamento da sub-rotina “DANO”.

Figura 30 - Fluxograma de funcionamento da VUMAT

Figura 31 - Fluxograma de funcionamento da sub-rotina “DANO”

3.4.2 Simulação dos experimentos de biodegradação *in vitro*

Para simular os experimentos descritos na seção 3.3 modelou-se um sólido de dimensões $\varnothing 0,84 \times 50$ mm utilizando o *software* Abaqus. A geometria modelada possui a mesma seção transversal do corpo de prova utilizado nos experimentos de biodegradação *in vitro* (seção 3.3), e o mesmo comprimento do comprimento útil utilizado nos ensaios de tração uniaxial (seções 3.2 e 3.3.2).

Aplicou-se uma malha com elementos do tipo hexaédrico linear com 8 nós (C3D8R), que representa sólidos de três dimensões, hexagonais e deformáveis, no *software* Abaqus. A Figura 32 ilustra a geometria representativa, e sua malha, com elementos de dimensões 0,07 mm, composta de 104244 elementos. A dimensão de 0,07 mm está dentro da faixa de valores comumente empregada na literatura para a simulação da corrosão em ligas de magnésio biodegradável (BOLAND et al., 2018; GROGAN et al., 2011; MA; ZHOU; MARKERT, 2018).

Figura 32 - Detalhe da malha utilizada na geometria representativa.

Primeiramente, realizou-se a simulação da biodegradação para diferentes percentuais de perda mássica, de maneira específica: 9%, 12,1%, 16,9%, 18,8%, 23,5% e 34,3%. Os valores escolhidos de percentuais de perda mássica estão associados aos valores encontrados nos ensaios que visaram determinar os efeitos da biodegradação nas propriedades mecânicas. Numa segunda etapa, simulou-se o teste de tração uniaxial através da aplicação de um deslocamento controlado a uma das extremidades do CP, enquanto a outra extremidade foi mantida fixa, até a falha do material.

3.4.2.1. Estratégia de calibração – modelo de corrosão localizada

Em relação ao comportamento mecânico do material íntegro, ajustou-se o modelo elastoplástico com base nos resultados experimentais obtidos nos ensaios de caracterização mecânica (seção 3.2).

Tendo em vista que os ensaios experimentais (seção 3.3) foram realizados sem a presença de carga, a calibração do modelo foi realizada apenas considerando o modelo de corrosão localizada, ou seja, o parâmetro de proporcionalidade foi adotado como $f = 0$.

Para calibrar o modelo de corrosão localizada, utilizou-se os resultados obtidos dos ensaios experimentais (seção 3.3) para ajustar os parâmetros efetivos de corrosão: γ , ψ , β e k_p de maneira a se obter boa correlação entre o comportamento simulado e o observado experimentalmente.

Inicialmente, calibrou-se os parâmetros γ e β para que o modelo reflita a redução na integridade mecânica dos corpos de prova induzida pela corrosão conforme encontrado nos ensaios experimentais de tração pós corrosão, descritos no item 3.3.2. De maneira específica, buscou-se uma boa correlação para as curvas de Limite de Resistência à Tração *vs* Perda Mássica e Alongamento *vs* Perda Mássica. O valor do parâmetro de escala da distribuição de Weibull, ψ , foi adotado com o valor de 1 em todos os cenários.

Após o ajuste dos parâmetros γ e β , calibrou-se o parâmetro k_p para que o modelo reflita de maneira qualitativa (a tendência) e de maneira quantitativa (taxa média de biodegradação) o comportamento de biodegradação, curva Perda Mássica *vs* Tempo, encontrado para a liga nos ensaios experimentais de imersão, descritos no tópico 3.3.1.

Utilizou-se, inicialmente, como referência para o processo iterativo de calibração, valores para parâmetros os γ , β e k_p conforme disponível em literatura. Na seleção inicial dos parâmetros, restringiu-se a valores utilizados em simulações da corrosão da liga de magnésio WE43. Os valores de referência estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros do modelo de corrosão localizada encontrados na literatura.

Parâmetro	(MA; ZHOU; MARKERT, 2018)	(BOLAND et al., 2018)
γ	0,02	0,2
ψ	-	-
β	0,1	0,8
$k_p (h^{-1})$	0,28	0,0004

De maneira a determinar a discrepância entre a curva Perda Mássica vs Tempo experimental e simulada, calculou-se o valor de Qui-quadrado (χ^2), de acordo de acordo com a Equação (69), conforme proposto por Amerinatanzi et al (2018).

$$\chi^2 = \frac{(\text{observado} - \text{simulado})^2}{\text{observado}} \quad (69)$$

3.4.3 Aplicação do modelo de corrosão multi mecanismo

Após a calibração do modelo de corrosão localizada, realizou-se uma bateria de simulações visando aplicar o modelo de corrosão sob tensão. Para tal, modelou-se um sólido de dimensões Ø0,84 x 10 mm utilizando o *software* Abaqus. A geometria modelada possui a mesma seção transversal do corpo de prova utilizado nos experimentos anteriores, porém com comprimento reduzido. De maneira análoga, o sólido foi modelado com elementos do tipo C3D8R de dimensões 0,07 mm, resultando em malha composta por 20878 elementos.

A calibração dos parâmetros do modelo de corrosão sob tensão, R e S , foi realizada com base na premissa de que a o fenômeno de corrosão sob tensão não aumenta a taxa de corrosão do material, conforme reportado por Oppeel (2015), ou seja, o fenômeno causa apenas uma redistribuição dos danos por corrosão. O valor de σ_{th} foi adotado como sendo 50% da tensão de escoamento do material, valor associado a ocorrência de corrosão sob tensão em diferentes ligas de magnésio (ATRENS; LIU; ZAINAL ABIDIN, 2011; GASTALDI et al., 2011).

A calibração numérica dos parâmetros se deu de maneira iterativa e foi realizada através de simulação de corrosão do CP carregado axialmente. Para tal, carregou-se o material, de maneira uniaxial, através da aplicação de uma tensão constante a uma das extremidades do CP, enquanto a outra extremidade foi mantida fixa. O carregamento escolhido foi de 125 MPa, valor pouco superior a 50% da tensão de escoamento do material íntegro. A restrição utilizada para a calibração dos parâmetros foi de que o CP apresentasse perda mássica de 34,3%, num período de 168 h, com $f = 0,5$, ou seja, ambos os mecanismos contribuem de maneira igualitária para o cálculo de dano.

Após a calibração numérica dos parâmetros, buscou-se avaliar a influência da corrosão sob tensão nas propriedades mecânicas do CP. Esta influência foi avaliada através de simulações de ensaio do tipo “Corrosão até a Fratura”, conforme proposto por Grogan et al (2011). O ensaio de Corrosão até a Fratura constitui-se corrosão do corpo de prova, estando

submetido a um carregamento constante, até sua fratura. Em termos de simulação, este ensaio é realizado através da aplicação de uma tensão constante a uma das extremidades do CP, enquanto a outra extremidade é mantida fixa. A fratura é determinada pelo momento em qual as forças de reação da extremidade fixa se tornam 0.

3.5 Estudo de caso – parafuso ortopédico

A efetividade de um parafuso ortopédico em auxiliar a osteossíntese depende diretamente de seu poder de fixação ao osso. Esse poder de fixação está relacionado a diversas características do parafuso, como diâmetro, relação diâmetro / alma, passo da rosca, material de fabricação e do substrato ao qual foi implantado (LEGGON et al., 1993). A força de arrancamento é uma das métricas mais tradicionais para a mensuração da eficiência de fixação de parafusos ortopédicos.

Sendo assim, propôs-se um estudo de caso visando analisar a influência da corrosão no poder de fixação de parafusos ortopédicos. Para tal, realizou-se a simulação de um ensaio de arrancamento para o parafuso em seu estado íntegro e para diferentes níveis de corrosão, possibilitando a análise da variação da força de arrancamento para diferentes condições.

Ensaio de arrancamento são realizados através da inserção da parte rosca do parafuso em um substrato, que pode ser constituído de tecido ósseo ou de materiais sintéticos, como o poliuretano. Após a inserção, o substrato é mantido fixo e um deslocamento externo é aplicado ao parafuso até que ocorra a falha do sistema, que pode ocorrer no parafuso ou no substrato de inserção. A força máxima encontrada nesse ensaio é tida como a força necessária para o arrancamento.

Utilizou-se como referência um parafuso canulado do tipo *lag screw*, com diâmetro externo de Ø2,2 mm, comumente utilizado em fraturas de extremidades dos membros superiores e inferiores. Um exemplo de parafuso ortopédico canulado está ilustrado na Figura 33.

Figura 33 – Parafuso ortopédico canulado

Fonte: (RAZEK, 2021)

O parafuso ortopédico de liga de magnésio WE43 foi modelado de acordo com as dimensões apresentados na Figura 34, ao qual aplicou-se uma malha com elementos do tipo hexaédrico linear com 8 nós (C3D8R) de dimensões 0,07 mm, resultando em malha composta por 41844 elementos.

Figura 34 - Dimensões principais do parafuso ortopédico simulado; dimensões em *mm*.

O substrato, por sua vez, foi considerado como sendo totalmente constituído de osso trabecular e modelado como sendo um bloco de dimensões 6 mm por 6 mm por 10 mm, ao qual aplicou-se uma malha com elementos tetraédricos com 10 nós (C3D10M), com tamanho de elementos variáveis, de acordo com a proximidade da região de contato com o parafuso, resultando em malha de 201164 elementos. A geometria interna do substrato foi modelada como sendo uma cópia perfeita da geometria do parafuso íntegro. Em relação ao comportamento mecânico, o substrato foi modelado como um material elastoplástico, acoplado a um mecanismo de dano dúctil, nativo do *software* Abaqus, conforme proposto por Ketata et al (2019). A Tabela 8 mostra as propriedades mecânicas utilizadas na simulação do tecido ósseo trabecular.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas do tecido ósseo trabecular.

Elasticidade	
Módulo de Elasticidade (MPa)	350
Coeficiente de Poisson	0,3
Densidade (g / cm ³)	0,2
Plasticidade	
Tensão de Escoamento (MPa)	25
Limite de Resistência a Tração (MPa)	40
Deformação Total	0,1
Dano Dúctil	
Deformação na Fratura	0,04
Taxa de Deformação (s ⁻¹)	0,01

Fonte: Adaptado de (KETATA et al., 2019).

Em relação as condições de contorno, Figura 35, o contato entre substrato e o parafuso foi simulado como um contato simples com coeficiente de atrito de 0,3 (KETATA et al., 2019). O arrancamento foi realizado através da restrição da movimentação do substrato em todas as direções e da imposição de um deslocamento na superfície superior do parafuso, equivalente ao valor do passo da rosca, 1 mm. O valor da força de arrancamento foi considerado como o maior valor encontrado para a somatória das forças de reação presentes na superfície do parafuso, associado a esse deslocamento.

Figura 35 – Condições de contorno da simulação de arrancamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaios de caracterização mecânica

A curva tensão – deformação de engenharia obtida através do ensaio de tensão uniaxial para a amostra como recebida, está ilustrada na Figura 36.

Figura 36 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia na condição como recebida.

Além da condição “Como Recebida”, caracterizou-se o material após tratamento térmico de homogeneização à 400 °C, por 15 minutos. A curva tensão – deformação de engenharia obtida através do ensaio de tensão uniaxial para a amostra homogeneizada, está ilustrada na Figura 37.

Figura 37 - Gráfico Tensão-Deformação de Engenharia na condição homogeneizada (400 °C).

A Figura 38 apresenta, de maneira comparativa, o gráfico-tensão deformação real médio para as duas condições estudadas. A Tabela 9 apresenta um resumo das propriedades mecânicas encontradas por meio do teste uniaxial de tração.

Figura 38 - Gráfico Tensão-Deformação Real comparativo entre as condições "Como Recebida" e "Homogeneizada".

Tabela 9 - Resumo das propriedades encontradas por meio do teste uniaxial de tração.

Condição	Módulo Elástico (GPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
Como Recebido	$35,6 \pm 2,0$	$454,4 \pm 8,3$	$394,9 \pm 10,2$	$2,20 \pm 0,02$
Homogeneizado	$31,5 \pm 0,6$	$356,7 \pm 2,4$	$242,1 \pm 2,9$	$14,7 \pm 0,2$

É possível notar, através da Figura 38 e da Tabela 9, que a homogeneização possui grande efeito nas propriedades mecânicas, levando a grande aumento da ductilidade, e causando considerável diminuição nas propriedades mecânicas. O resultado encontrado está de acordo com o relatado por Maier et al (2015), para condições semelhantes de material e tratamento térmico. Esse fato pode ser explicado por um aumento controlado no tamanho de grãos, alívio de tensões internas resultantes do trabalho a frio e dissolução de parte das fases intermetálicas, conforme discutido por Neh, Ullmann e Kawalla (2014) e Wang et al (2013).

Com base na comparação das propriedades mecânicas entre as duas condições estudadas, julgou-se pertinente utilizar a condição “homogeneizada” para o desenvolvimento dos experimentos de biodegradação *in vitro*. Esta escolha foi pautada levando-se em consideração o bom compromisso entre resistência mecânica e ductilidade, característica de

grande importância para materiais utilizados na fabricação de implantes ortopédicos, apresentado pela condição homogeneizada (ERINC et al., 2009).

4.1.1 Determinação da taxa de biodegradação

Através dos experimentos de imersão em SBF, utilizando a técnica da evolução de hidrogênio, conforme descrito na seção 3.3.1, foi possível calcular a taxa de biodegradação *in vitro*, para a liga estudada no período de 7 dias. Os resultados estão apresentados na Tabela 10 e nas Figura 39 e Figura 40.

Tabela 10 - Resumo dos resultados dos ensaios de biocorrosão *in vitro* (n=3).

Tempo de Corrosão (h)	Perda Mássica (%)	Taxa de Corrosão (mg cm²h⁻¹)
0,5	1,7 ± 0,5	1,385 ± 0,394
1	3,8 ± 1,1	1,512 ± 0,433
3	5,2 ± 0,2	0,680 ± 0,035
6	9,0 ± 0,8	0,590 ± 0,011
12	12,1 ± 0,3	0,399 ± 0,034
24	16,9 ± 1,4	0,279 ± 0,038
48	18,8 ± 1,0	0,155 ± 0,012
72	23,5 ± 3,0	0,130 ± 0,024
120	28,9 ± 4,9	0,095 ± 0,018
168	34,3 ± 2,1	0,080 ± 0,001

Figura 39 - Perda mássica (%) em função do tempo, oriundo do ensaio de imersão em SBF (n=3).

Figura 40 - Taxa de biodegradação ($\text{mg cm}^2 \text{h}^{-1}$) em função do tempo, oriundo do ensaio de imersão em SBF (n=3).

A Figura 39 apresenta a perda mássica acumulada pelos CPs após diferentes períodos de imersão, oriundas do ensaio de evolução de hidrogênio, na qual verifica-se que 50% da biodegradação total ocorreu nas primeiras 24h de ensaio, totalizando uma perda mássica média de 34,3% após 168 h de imersão. Na Figura 40, é possível verificar que a taxa de biodegradação possui comportamento variável ao longo do tempo. De maneira específica, observa-se uma alta taxa de biodegradação nas 6 primeiras horas de imersão, com decréscimo acentuado nos períodos posteriores, resultando em uma taxa de biodegradação total média de $0,080 \text{ mg cm}^2 \text{h}^{-1}$. A Figura 41 apresenta uma imagem do corpo de prova após corrosão de 168h, na qual é possível observar a corrosão não homogênea apresentada pela liga de magnésio WE43.

Figura 41 – Corpo de prova após corrosão de 168h.

De maneira qualitativa, este comportamento da evolução de hidrogênio ao longo do tempo está em total acordo com o comportamento identificado por Ascencio, Pekguleryuz e Omanovic (2015), em ensaios realizados com a liga de magnésio WE43 em situações similares e pode ser explicado com base nos mecanismos de corrosão das ligas de magnésios discutidas a fundo na seção 2.5. Inicialmente, a corrosão ocorre preferencialmente em certas regiões da microestrutura do material que atuam como cátodo local, como contornos de grão e impurezas, e em regiões da superfície na qual a camada passiva natural de óxidos está rompida, resultando em uma maior taxa de corrosão (ZHENG; GU; WITTE, 2014). Com a evolução do processo de corrosão, ocorre a formação de óxidos de magnésio oriundos do próprio processo corrosivo na superfície do material, reduzindo a área de contato entre o eletrólito e o substrato, resultando em desaceleração da degradação.

De maneira quantitativa, em estudo de imersão *in vitro*, utilizando solução de Hank e técnicas gravimétricas, Galvin, Jaiswal e Duffy (2017) reportaram uma taxa de corrosão média de $0,021 \text{ mg cm}^2\text{h}^{-1}$ para corpos de prova em geometria normatizada para ensaio de tração e $0,011 \text{ mg cm}^2\text{h}^{-1}$ para corpos de prova em formato de fios, com diâmetro de 2mm. Boland et al (2018), em estudo de imersão *in vitro*, utilizando solução de Hank e técnica de evolução de hidrogênio, encontraram taxas de corrosão médias de $0,89875 \text{ mg cm}^2\text{h}^{-1}$ e $0,01625 \text{ mg cm}^2\text{h}^{-1}$ para corpos de prova de seção transversal quadrada, de 2 mm por 2 mm, com acabamento superficial não-retificado e retificado, respectivamente. Em comparação com os valores encontrados no presente trabalho, a taxa média de corrosão se mostrou cerca de 5 vezes maior que as médias encontradas na literatura. Tal variação pode ser explicada pela alta influência da geometria do corpo de prova, além de outras variáveis como o acabamento superficial e o eletrólito utilizado, na taxa de biodegradação.

4.1.2 Efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas

A determinação do efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas da liga de magnésio foi realizada conforme descrito na seção 3.3.2. Um resumo dos resultados encontrados está listado na Tabela 11 e apresentado na Figura 42.

Tabela 11 - Resumo dos resultados dos ensaios mecânicos pós biodegradação (n=3)

Tempo de Corrosão (h)	Módulo Elástico (GPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)
0	31,5 ± 0,6	356,7 ± 2,4	242,1 ± 2,9	14,7 ± 0,2
6	30,6 ± 1,8	313,9 ± 3,8	225,6 ± 4,1	8,7 ± 0,6
12	27,3 ± 1,5	278,9 ± 6,7	198,5 ± 6,7	8,0 ± 0,4
24	28,2 ± 0,6	291,9 ± 8,7	211,0 ± 5,9	10,0 ± 0,1
48	25,8 ± 1,5	259,2 ± 24,7	201,7 ± 2,8	7,0 ± 2,6
72	25,0 ± 3,5	222,9 ± 13,0	188,6 ± 14,4	4,0 ± 1,0
168	19,9 ± 0,8	134,8 ± 24,7	- *	1,0 ± 0,5

Figura 42 - Influência do período de biodegradação nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Limite de Resistência a Tração e Módulo Elástico (n=3)

Para melhor compreensão dos efeitos da biodegradação nas propriedades mecânicas, todos os gráficos tensão-deformação real para as 6 condições estudadas (total de 18 CPs) estão apresentados na Figura 43. Todas as curvas estão apresentadas com a mesma escala, visando possibilitar comparação direta entre as diferentes condições.

Figura 43 - Gráfico Tensão-Deformação real após diferentes períodos de corrosão *in vitro*, na sequência: 6 h (a), 12 h (b), 24 h (c), 48 h (d), 72 h (e) e 168 h (f).

Através da combinação dos resultados dos ensaios de biodegradação *in vitro* (seção 4.1.1) e dos ensaios de tração-deformação pós biodegradação (seção 4.1.2) foi possível definir a influência da corrosão na resistência mecânica do material, representada pelo Limite de Resistência a Tração do material, na forma da curva Limite de Resistência a Tração vs Perda Mássica, Figura 44, e também na curva Alongamento vs Perda Mássica, Figura 45.

Figura 44 – Influência da biodegradação nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Limite de Resistência a Tração (n=3)

Figura 45 - Influência da biocorrosão nas propriedades mecânicas da liga WE43 – Alongamento (n=3)

Na Figura 44 e da Figura 45 é possível notar que um aumento na porcentagem de massa corroída resulta em redução tanto da resistência mecânica, representada pelo Limite de Resistência a Tração, quanto do alongamento total associado. A correlação entre a porcentagem de perda mássica e ambas as propriedades demonstrou possuir caráter linear, com $R^2 = 0,95$ e $0,89$, para o Limite de Resistência a Tração e para o Alongamento Máximo, respectivamente. Para porcentagens relativamente baixas de perda mássica, 9%, o Limite de Resistência a Tração sofre redução de 12,0% e o Alongamento máximo de 40,8%. Para maiores porcentagens de corrosão, na casa de 34,5%, esses valores sobem para 62,2% e 93,2%, respectivamente. Além disso, realizando uma análise gráfica, é possível estipular que uma corrosão entre 55% e 60% resultaria em completa perda de resistência mecânica do corpo de prova.

O caráter linear da redução das propriedades mecânicas em função do tempo de imersão, Figura 42, está de acordo com o reportado na literatura por diferentes autores. Maier et al (2015), estudou a perda de resistência mecânica de fios de liga de magnésio WE43 pós corrosão *in vitro*, em ensaios de tração e flexão para diferentes condições termomecânicas. Em todos os casos a perda de resistência foi linear em função do tempo de imersão. De maneira semelhante, Galvin, Jaiswal e Duffy (2017) encontraram resultados lineares para a redução do limite de resistência a tração para corpos de prova tipo *dogbone*, e bilinear para corpos de prova em formato de fio.

Na literatura, grande parte dos resultados da influência da corrosão nas propriedades mecânicas estão apresentados em função do tempo de corrosão. Porém, o autor considera que a apresentação dos resultados em função da perda mássica, como realizado na Figura 44, possibilita comparações mais diretas e assertivas, tendo em vista que essa característica fornece uma perspectiva mais realista da real condição do corpo de prova em questão, reduzindo variáveis como o meio de corrosão e suas características.

4.2 Modelagem numérica

O comportamento mecânico da liga de magnésio WE43, em seu estado íntegro, ou seja, sem corrosão, foi modelado utilizando o modelo elastoplástico de von Mises com endurecimento isotrópico, apresentado na seção 2.7.2. Os resultados do ensaio de caracterização mecânica, resumidos na Tabela 9, foram utilizados para identificar o comportamento de endurecimento plástico do material. De maneira específica, os valores de 242,1 MPa, 31,5 GPa e 0,27 foram utilizados como os parâmetros iniciais de Tensão de Escoamento, Módulo Elástico e Coeficiente de Poisson, respectivamente. O valor do Coeficiente de Poisson foi adotado conforme disponível em literatura (MA; ZHOU; MARKERT, 2018). A Figura 46 apresenta uma curva Tensão-Deformação comparativa entre os resultados obtidos experimentalmente e o resultado simulado.

Figura 46 – Gráfico Tensão-Deformação Comparativo.

Conforme observado na Figura 46, o modelo de elementos finitos é capaz de simular corretamente o comportamento mecânico do material.

4.2.1 Modelo de corrosão localizada

Visando calibrar o modelo de corrosão localizada, os parâmetros envolvidos na distribuição e evolução do processo corrosivo, γ e β respectivamente, foram determinados através de um processo iterativo que envolveu a simulação do teste de tração pós corrosão até a fratura do corpo de prova, para diferentes combinações de parâmetros e períodos de imersão.

Conforme discutido anteriormente, o parâmetro γ está relacionado ao valor aleatório inicial do parâmetro de *pitting* para os elementos de superfície, sendo responsável pela distribuição e pela homogeneidade da corrosão na superfície inicial do modelo. A Figura 47 apresenta a distribuição, em termos de frequência, do valor do parâmetro inicial de *pitting* local para os 27348 elementos inicialmente na superfície do material utilizado nos experimentos de calibração, para diferentes valores de γ . É possível notar que quanto menor o valor de γ , menor é a somatória global dos valores e que estes ficam concentrados a esquerda do gráfico, ou seja, os elementos recebem valores menores, resultando em corrosão mais lenta e heterogênea.

Figura 47 - Influência do parâmetro γ na distribuição dos parâmetros iniciais de *pitting* para os 27348 elementos do CP utilizado na calibração. Onde: (a) $\gamma = 0,1$, (b) $\gamma = 0,4$ e (c) $\gamma = 0,9$.

A Figura 48 apresenta em uma geometria genérica, para fins de demonstração, a diferença da distribuição dos parâmetros de *pitting* locais, parte superior da figura, para diferentes valores de γ . Além disso, é possível notar na parte inferior da Figura 48 os efeitos da aplicação do método não-local para o cálculo do parâmetro de *pitting*, que leva em consideração além do valor do parâmetro de *pitting* local do próprio elemento, o valor do parâmetro de *pitting* dos elementos dentro do raio de influência, resultando em áreas propensas a corrosão.

Figura 48 - Influência do parâmetro γ na distribuição dos parâmetros iniciais de *pitting* (parte superior) e efeito da aplicação do modelo não-local (parte inferior). Onde: (a) $\gamma = 0,1$, (b) $\gamma = 0,4$ e (c) $\gamma = 0,9$.

O parâmetro β , por sua vez, está relacionado ao poder de penetração da corrosão no material, onde valores menores para o parâmetro β resultam em evolução mais lenta dos defeitos e em uma corrosão mais homogênea e superficial, quando comparados a valores maiores. Além disso, o parâmetro β possui efeito na redução da taxa de corrosão ao longo do tempo, quando $\beta < 1$, tendo em vista que ele atua de maneira a reduzir a somatória global dos valores do parâmetro de *pitting* local, e consequentemente não-local.

Os resultados obtidos foram comparados aos resultados encontrados na seção experimental e os valores de γ e β foram ajustados até que uma boa correlação entre as curvas de Limite de Resistência a Tração vs Perda Mássica e Alongamento vs Perda Mássica, fosse alcançado. Os parâmetros considerados ótimos foram de 0,4 e 0,8, para γ e β respectivamente. O comprimento intrínseco, L_r , foi adotado como 0,2 mm em todos os cenários.

Após a determinação inicial dos parâmetros, cada cenário foi simulado três vezes, com diferentes *seeds* iniciais aleatórias sendo fornecidas para a distribuição de Weibull, através da sub-rotina RANDOM_SEED presente no FORTRAN 90, resultando em três distribuições distintas dos valores iniciais dos *pits*. O resultado médio das três simulações foi utilizado na comparação com os valores encontrados experimentalmente e estão apresentados na Figura 49 e na Figura 50.

Figura 49 - Influência da biocorrosão no Limite de Resistência a Tração (UTS) – Comparativo. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

Figura 50 - Influência da biocorrosão no Limite de Resistência a Tração (UTS) – Alongamento. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

Conforme apresentado nos gráficos da Figura 49 e Figura 50 o modelo calibrado de corrosão localizada, consegue, de maneira precisa, capturar de maneira qualitativa e quantitativa a redução da integridade mecânica ocasionada pela corrosão, conforme observado experimentalmente, para diferentes períodos de imersão. Na literatura, não existe unanimidade em relação ao valor dos parâmetros γ e β para a liga de magnésio WE43, tendo em vista a alta dependência desses valores em relação ao tipo de modelo adotado, local *versus* não-local, geometria do CP e meio de corrosão. De maneira específica, o parâmetro γ encontrado, 0,4, ficou superior aos disponíveis na literatura (BOLAND et al., 2018; MA; ZHOU; MARKERT, 2018), Tabela 7, que variam de 0,02 a 0,2, indicando que a corrosão do presente trabalho teve característica mais homogênea. Este fato pode estar ligado a geometria altamente esbelta do CP utilizado, em formato de fio, que possui baixa relação massa por área superficial. Em relação ao parâmetro β , o valor calibrado de 0,8 coincide com o valor calibrado por Boland et al (2018) e Grogan, Leen e McHugh (2014), o que indica padrões semelhantes de corrosão e a robustez dos modelos de corrosão localizada em capturar a degradação das propriedades mecânicas das ligas de magnésio em diferentes condições.

Além de capturar adequadamente a redução da integridade mecânica do material, em função da perda mássica, o modelo deve ser, também, capaz de apresentar de maneira adequada o comportamento de perda mássica em função do tempo. Para isso, deve calibrar o parâmetro cinético de corrosão, k_p , que atua diretamente na taxa de corrosão do modelo. Na literatura, o parâmetro cinético de corrosão é adotado com valor constante, tanto nos modelos que adotam corrosão uniforme, quando em modelos que adotam corrosão por *pitting* local e não-local

(BOLAND et al., 2018; GASTALDI et al., 2011; MA; ZHOU; MARKERT, 2018). Porém, para o valor otimizado de k_p , igual a $0,03 \text{ h}^{-1}$, o comportamento da curva Perda Mássica vs Tempo de Imersão apresentou caráter linear, Figura 51, diferindo grandemente do encontrado experimentalmente.

Figura 51 – Influência do parâmetro cinético de corrosão (k_p) no comportamento da curva de perda mássica vs tempo de corrosão.

Visando encontrar a melhor correspondência para a curva Perda Mássica vs Tempo de Imersão, entre os resultados experimentais e o simulado, implementou-se um parâmetro cinético de corrosão variável, k_{pv} , em função do tempo. O valor calibrado foi definido como $k_{pv} = 0,3125 x t^{-0,68}$, onde t é o tempo de corrosão, em horas. O resultado comparativo pode ser observado na Figura 52.

Figura 52 - Curva de perda mássica comparativa. As barras de erro para os valores da curva “Simulado” representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

Utilizando a métrica proposta por Amerinatanzi et al (2018) para avaliar a correspondência entre a curva experimental e a curva simulada é possível obter através da Equação (69) um valor de Qui-quadrado $\chi^2 = 7,56$, considerando os 9 pontos de calibração. Este valor é consideravelmente menor que os valores reportados por Amerinatanzi et al (2018) para outros estudos disponíveis na literatura, que variam entre 25,14 e 48,73. É importante salientar que utilizando a metodologia proposta por Amerinatanzi et al (2018) para a calibração dos 4 parâmetros do modelo de corrosão não-localizada é possível obter valores menores de χ^2 , porém restrito a calibração da curva Perda Mássica vs Tempo de Imersão, sem considerar os efeitos nas propriedades mecânicas.

Sendo assim, conclui-se que o parâmetro cinético de corrosão variável, k_{pv} , em conjunto com os demais parâmetros otimizados, possibilitaram ao modelo desenvolvido apresentar alto grau de correspondência, em relação a curva Perda Mássica vs Tempo de Imersão, altamente correspondente ao encontrado experimentalmente.

A Tabela 12 apresenta um resumo dos parâmetros calibrados para o modelo não-local de corrosão localizada.

Tabela 12 – Resumo dos parâmetros do modelo de corrosão localizada.

γ	ψ	β	k_{pv}
0,4	1	0,8	$0,3125 t^{-0,68}$

A Figura 53 apresenta o CP utilizado nas simulações de calibração em diferentes etapas do processo de corrosão, correspondentes a um tempo aproximado de imersão de 24 h, 48 h, 96 h e 168 h.

Figura 53 – Geometria do CP durante as simulações de corrosão localizada para diferentes tempos de imersão. Onde: (a) = 24 h, (b) 48 h, (c) 96 h e (d) 168 h.

É possível notar, através da Figura 53, que o modelo é capaz de reproduzir, de maneira qualitativa, o mecanismo de corrosão localizada, característica da liga de magnésio WE43, conforme identificado nos ensaios de biodegradação *in vitro* e reportado na literatura por diferentes autores, na qual diferentes pontos de corrosão, *pits*, nucleiam aleatoriamente, crescem e se unem (ASCENCIO; PEKGULERYUZ; OMANOVIC, 2015; BOLAND et al., 2018).

4.2.2 Modelo de corrosão multi mecanismo

A calibração dos parâmetros do modelo de corrosão sob tensão, R e S , foi realizada através de um processo iterativo que envolveu a simulação da corrosão corpo de prova, por um período de 168h, carregado axialmente com $\sigma = 125$ MPa. Conforme discutido anteriormente, os parâmetros R e S estão intimamente relacionadas a cinética do processo corrosivo, sendo função do ambiente de corrosão. De maneira específica, o parâmetro R está relacionado a heterogeneidade da processo corrosivo, onde maiores valores de R resultam em corrosão mais localizada, e tem sido adotado como $R = 2$ por diferentes autores que realizaram trabalhos em condições semelhantes (GASTALDI et al., 2011; OPPEEL, 2015; WU et al., 2011).

Desta forma, os parâmetros calibrados resultaram em $R = 2$ e $S = 0,0006 \text{ mm}^2\text{h}^{-0.5}\text{N}^{-1}$. Após a determinação inicial dos parâmetros, cada cenário foi simulado três vezes, com diferentes *seeds* iniciais aleatórias sendo fornecidas para a distribuição de Weibull, resultando

em três distribuições distintas dos valores iniciais dos *pits*. O resultado médio das três simulações de corrosão está apresentado na Figura 54.

Figura 54 - Curva de perda mássica comparativa entre os Modelos de Corrosão Localizada e o Modelo de Corrosão multi mecanismo. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

Em relação a curva de perda mássica *versus* tempo de imersão, é possível notar, através da Figura 54, que a correspondência entre a curva experimental e a simulada do mecanismo multi corrosão foi inferior ($\chi^2 = 13,62$) a encontrada para a curva simulada do mecanismo de corrosão localizada ($\chi^2 = 7,56$). Este fato pode ser explicado devido ao caráter constante e linear do dano causado pelo mecanismo de corrosão sob tensão.

O ensaio de Corrosão até a Fratura foi realizado para dois níveis distintos de carregamento mecânico, 125 MPa e 185 MPa, e com 3 valores para o parâmetro de proporcionalidade entre os modelos de corrosão localizada e o de corrosão sob tensão, sendo eles: 0 (somente corrosão localizada), 0,25 e 0,5. O resultado está apresentado na Figura 55.

Figura 55 - Resultado do ensaio de Corrosão até a Fratura. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

Através da Figura 55 é possível notar que ambos os modelos de corrosão, corrosão localizada e corrosão multi mecanismo, são capazes de capturar os efeitos de redução da perda mássica na fratura com o aumento do carregamento mecânico, conforme encontrado por Grogan et al. (2011). Para o nível de tensão utilizado na calibração, 125 MPa, o modelo de corrosão multi mecanismo levou a falha prematura do corpo de prova, quando comparado ao modelo de corrosão localizada, conforme o esperado. No entanto, a diferença encontrada foi de apenas 2,6%, para $f = 0,5$. Porém, para um nível de tensão superior, 185 MPa, encontrou-se resultado diferente do esperado, com o modelo de corrosão multi mecanismo levando a um aumento de 4,7% na perda mássica na fratura, quando comparado ao modelo de corrosão localizada. Este resultado indica que para um nível de tensão superior o mecanismo de corrosão sob tensão se tornou mais importante que o mecanismo de corrosão localizada, resultando em um padrão de corrosão mais homogêneo.

Referente a influência da corrosão sob tensão na propriedades mecânicas do material, a pequena diferença para o valor de perda mássica na fratura encontrada entre os 2 modelos de corrosão sugere que o mecanismo de corrosão localizada é o principal fator de influência no que tange a redução da integridade estrutural do material ocasionada pela corrosão. Este resultado vai ao encontro do reportado Grogan et al (2011), que realizou conclusão semelhante através da realização de ensaios de Corrosão até a Fratura.

4.3 Estudo de caso – parafuso ortopédico

Inicialmente, para a validação do modelo de tecido ósseo utilizado no substrato e das condições de contorno do ensaio de arrancamento, o valor da força de arrancamento encontrada para o parafuso simulado no estado íntegro foi comparado aos valores de força de arrancamento encontrados para um parafuso ortopédico fabricado em liga de titânio Ti6Al4VEli de geometria similar, fornecidos pela empresa Razek Equipamentos (São Carlos, Brasil), e ensaiados de acordo com a ASTM F543⁴.

Figura 56 – Força de arrancamento comparativa – Resultados experimentais para um parafuso fabricado em liga de titânio Ti6Al4VEli e os resultados simulados. No caso dos dados experimentais n=5.

Fonte: (RAZEK, 2015)

É possível notar através da Figura 56 um bom grau de correspondência entre o resultado da simulação e o resultado dos ensaios experimentais. Utilizou-se como substrato nos ensaios experimentais poliuretano 40 PFC, que possui características mecânicas bastante similares as utilizadas para simular o osso trabecular (HORAK et al., 2020). Além disso, a geometria do parafuso, bem como a profundidade de inserção, utilizados no modelo são idênticos aos utilizados nos ensaios experimentais. Segundo Chapman et al. (1996), estes são fatores predominantes para os resultados de ensaio de arrancamento, principalmente em casos como o do presente trabalho, cuja falha ocorre no substrato, não no parafuso implantável.

⁴ ASTM F543 - *Standard Specification And Test Methods For Metallic Medical Bone Screws*

Após ajuste das condições de contorno e realização da simulação para o parafuso íntegro, realizou-se simulação do ensaio de arrancamento para o parafuso com diferentes níveis de degradação: 10%, 20% e 34,3% de perda mássica. Para a degradação do parafuso ortopédico utilizou-se apenas o modelo de corrosão localizada. A Figura 57 apresenta o parafuso ortopédico em seu estado íntegro e após corrosão de 168h, equivalente a perda mássica de 34,3%.

Figura 57 – Parafuso simulado em seu estado íntegro (a) e após perda mássica de 34,3% (b).

A Figura 58 apresenta a distribuição de tensões no substrato de inserção para dois momentos distintos do ensaio: próximo ao nível máximo de carga e ao final do ensaio. É possível notar que o modelo elastoplástico, acoplado ao modelo de dano dúctil, permite a remoção dos elementos da malha, simulando a falha no bloco.

Figura 58 - Distribuição de tensões no substrato do ensaio de arrancamento.

A Figura 59 apresenta o resultado dos ensaios de arrancamento na forma de força de arrancamento em função da perda mássica. Cada cenário foi simulado três vezes, com diferentes *seeds* iniciais aleatórias sendo fornecidas para a distribuição de Weibull, resultando em três distribuições distintas dos valores iniciais dos *pits*.

Figura 59 - Força de Arrancamento vs Perda Mássica. As barras de erro representam o desvio padrão em relação a média (n=3).

A redução na força de arrancamento apresentou caráter não linear, no qual o parafuso é capaz de manter 88% da força de arrancamento original após 20% de perda mássica. Porém, após perda mássica de 34,3%, o parafuso oferece apenas 35% da capacidade de fixação do parafuso íntegro.

Segundo Ilyas, Mahoney e Bucklen (2019), a força de compressão envolvida na fixação de fraturas quando da utilização de parafusos ortopédicos de Ø2,4mm, equivalente ao parafuso objeto do presente estudo de caso, é da ordem de 65 a 70 N. Sendo assim, supõe-se que o parafuso seja capaz de sustentar as cargas necessárias para a correta estabilização de fraturas até uma degradação na ordem de 30% a 35% de perda mássica. Porém, é importante ressaltar que o modelo em questão não leva em consideração a regeneração e a adesão do tecido ósseo nas regiões adjacentes ao parafuso ortopédico, o que poderia resultar em alterações nas forças de arrancamento encontradas.

5 CONCLUSÕES

O comportamento mecânico da liga de magnésio WE43 foi caracterizado através de ensaios de tração axial, nas condições trabalhada a frio (40%), como recebida, e após tratamento térmico de homogeneização a 400°C por 15 minutos. O tratamento térmico de homogeneização resultou em redução de 11,5% na rigidez do material e de 21,5% na resistência mecânica do material, porém, levou a um aumento considerável de ductilidade, aumentando o alongamento percentual em 6 vezes. Este efeito pode estar ligado ao aumento controlado no tamanho de grãos, ao alívio de tensões internas resultantes do trabalho a frio e dissolução de parte das fases intermetálicas.

A liga de magnésio WE43 teve seu comportamento de biodegradação *in vitro* determinado através da técnica de evolução de hidrogênio, tendo como eletrólito o Fluido Corporal Simulado Convencional, por um período de 168h. A liga de magnésio WE43 apresentou 34,3% de perda mássica após 168h de imersão, totalizando uma taxa de biodegradação média de $0,080 \text{ mg cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Além disso, o material apresentou taxa de degradação variável, na qual 50% da biodegradação ocorreu nas primeiras 24h de imersão. Uma possível explicação para a taxa de degradação variável está relacionada a formação de óxidos de magnésio oriundos do próprio processo corrosivo na superfície do material, reduzindo a área de contato entre o eletrólito e o substrato, resultando em desaceleração da degradação. Por fim, a técnica de evolução de hidrogênio mostrou-se uma maneira prática e robusta para a determinação da biodegradação *in vitro* de ligas de magnésio de maneira dinâmica.

A influência da biodegradação nas propriedades mecânicas da liga de magnésio WE43 foi determinada através de ensaios de tração axial pós biodegradação *in vitro*. Observou-se uma correlação de caráter linear entre as porcentagens de perda mássica e a redução das propriedades mecânicas, representadas na forma de limite de resistência a tração e alongamento. De maneira geral, após corrosão de 34,3% em massa, encontrou-se redução de 62% e 93% para os valores do limite de resistência a tração e o alongamento, respectivamente.

O modelo de elementos finitos de dano de corrosão, baseado na Mecânica do Dano Contínuo, foi implementado com sucesso através da utilização do programa comercial de elementos finitos Abaqus, combinado com uma sub-rotina escrita em linguagem FORTRAN, denominada de VUMAT – *User Material Subroutine*, para análises dinâmicas explícitas. O modelo de corrosão localizada não-local foi implementado e calibrado com base nos resultados experimentais. O modelo de corrosão localizada não-local calibrado mostrou-se capaz de

capturar, com excelente correlação, tanto o comportamento de perda mássica variável em função do tempo, quanto a redução, de caráter linear, das propriedades mecânicas em função da perda mássica, observados experimentalmente. A influência do mecanismo de corrosão sob tensão na integridade estrutural do material foi analisada através da implementação e calibração do modelo de corrosão multi mecanismo. Os resultados das simulações de corrosão até fratura sugerem que o mecanismo de corrosão localizada é determinante na redução das propriedades mecânicas do material mesmo na presença de carregamentos mecânicos, tendo o mecanismo de corrosão sob tensão relevância secundária.

O modelo de corrosão localizada foi aplicado em um estudo de caso envolvendo parafusos ortopédicos. O modelo simulado, em seu estado íntegro, apresentou boa correspondência ao que tange a força de arrancamento quando comparado a resultados experimentais para um parafuso de geometria similar fabricado em liga de titânio. A força de arrancamento em relação a perda mássica apresentou caráter não linear, com redução de 12% e 65% para perdas mássicas de 20% e 34,3%, respectivamente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de biodegradação *in vitro* da liga de magnésio para diferentes condições de acabamento e tratamento superficiais;
- Realizar ensaios de biodegradação *in vitro* da liga de magnésio na presença de carregamentos mecânicos;
- Analisar a influência de carregamentos mecânicos no comportamento da corrosão sob tensão simulada em corpos de prova com concentradores de tensão;
- Implementar modelo numérico que leve em consideração o crescimento ósseo atrelado a biodegradação da liga de magnésio.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERINATANZI, A. et al. Predicting the Biodegradation of Magnesium Alloy Implants: Modeling, Parameter Identification, and Validation. **Bioengineering**, v. 5, n. 4, p. 105, 2018.
- ASCENCIO, M.; PEKGULERYUZ, M.; OMANOVIC, S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The influence of immersion time. **Corrosion Science**, v. 87, p. 489–503, 2014.
- ASCENCIO, M.; PEKGULERYUZ, M.; OMANOVIC, S. An investigation of the corrosion mechanisms of WE43Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal. **Corrosion Science**, v. 91, p. 297–310, 2015.
- ATHANASIOU, K. A. et al. Orthopaedic Applications for PLA-PGA Biodegradable Polymers. **Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic and Related Surgery**, v. 14, n. 7, p. 726–737, 1998.
- ATRENS, A.; LIU, M.; ZAINAL ABIDIN, N. I. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 20, p. 1609–1636, 2011.
- ATRENS, B. A. et al. Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 4, p. 400–453, 2015.
- BARTON, R. S. The Permeability of Some Plastic Materials to H₂, He, N₂, O₂, and A. **Atomic Energy Research Establishment Report**, 1960.
- BOLAND, E. L. et al. Mechanical and Corrosion Testing of Magnesium WE43 Specimens for Pitting Corrosion Model Calibration. **Advanced Engineering Materials**, v. 20, n. 10, p. 1–11, 2018.
- BOSTMAN, O.; PIHLAJAMAKI, H. Routine Implant Removal after Fracture Surgery: A Potentially Reducible Consumer of Hospital Resources in Trauma Units. **The Journal of Trauma: Injury, Infection, and Critical Care**, v. 41, n. 5, p. 846–849, 1996.
- BRETTLE, J. A survey of the literature on metallic surgical implants. **Injury**, v. 2, n. 1, p. 26–39, 1970.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- CHAPMAN, J. R. et al. Factors affecting the pullout strength of cancellous bone screws. **Journal of Biomechanical Engineering**, v. 118, n. 3, p. 391–398, 1996.
- CHEN, J. et al. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 87, n. April 2017, p. 68–79, 2018.
- CHEN, Y. et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 11, p. 4561–4573, 2014.
- CIENFUEGOS, R. et al. **Load bearing versus load sharing**. Disponível em: <<https://www2.aofoundation.org/>>. Acesso em: 12 set. 2019.

CIFUENTES, S. C. et al. Novel PLLA / magnesium composite for orthopedic applications : A proof of concept. **Materials Letters**, v. 74, p. 239–242, 2012.

COSTA-MATTOS, H. S.; BASTOS, I. N.; GOMES, J. A. C. P. A simple model for slow strain rate and constant load corrosion tests of austenitic stainless steel in acid aqueous solution containing sodium chloride. **Corrosion Science**, v. 50, n. 10, p. 2858–2866, 2008.

DAVENPORT, A. J. et al. Synchrotron X-ray microtomography study of the role of γ in corrosion of magnesium alloy WE43. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 10, n. 2, p. 8–11, 2007.

DE SOUZA NETO, E. A.; PERIĆ, D.; OWEN, D. R. J. **Computational Methods for Plasticity: Theory and Applications**. 1. ed. Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons Inc, 2008.

DECKER R., LEBEAU S., LACROIX D., MAKIHENI S., A. J. **Development of BioMg® 250 Bioabsorbable Implant Alloy**. (N. N. Orlov D., Joshi V., Solanki K., Ed.)Magnesium Technology 2018. **Anais...**Springer, Cham, 2018

DENNISON, E. M.; LEUFKENS, H. G. M.; COOPER, C. Epidemiology of Fractures in England and Wales. **Bone**, v. 29, n. 6, p. 517–522, 2001.

DING, Y. et al. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 14, p. 1912–1933, 2014.

DINIZ, J. S. et al. **Propriedades Mecânicas Do Tecido Ósseo: Uma Revisão Bibliográfica**. Encontro Latino Americano De Iniciação Científica, 9.; Encontro Latino Americano De Pós-Graduação, 5. **Anais...**São José dos Campo - SP: 2009

DRISCOLL, M. The Impact of the Finite Element Method on Medical Device Design. **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 39, n. 2, p. 171–172, 2019.

ERINC, M. et al. **Applicability of Existing Magnesium Alloys as Biomedical Implant Materials**. (M. O. Nyberg, Eric A.; Agnew, Sean R.; Neelameggham, Neale R.; Pekguleryuz, Ed.)Magnesium Technology 2009. **Anais...**San Francisco, California, USA: TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009

FATHI, F. et al. A finite strain integral-type anisotropic damage model for fiber-reinforced materials : Application in soft biological tissues. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 322, p. 262–295, 2017.

FEYERABEND, F. et al. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1834–1842, 2010.

GALVIN, E. et al. A strain-mediated corrosion model for bioabsorbable metallic stents. **Acta Biomaterialia**, v. 55, p. 505–517, 2017.

GALVIN, E.; JAISWAL, S.; DUFFY, B. In Vitro Corrosion and Biological Assessment of Bioabsorbable WE43 Mg Alloy Specimens. **Journal of Manufacturing and Materials Processing**, v. 1, n. 8, p. 1–9, 2017.

GASTALDI, D. et al. Continuum damage model for bioresorbable magnesium alloy devices

— Application to coronary stents. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 4, n. 3, p. 352–365, abr. 2011.

GHALI, E. **Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and TestinG**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010.

GRIEBEL, A. J. et al. An in vitro and in vivo characterization of fine WE43B magnesium wire with varied thermomechanical processing conditions. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 106, n. 5, p. 1987–1997, 2018.

GROGAN, J. A. et al. A corrosion model for bioabsorbable metallic stents. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 9, p. 3523–3533, 2011.

GROGAN, J. A. **The Mechanical Performance of Permanent and Bioabsorbable Metal Stents**. [s.l.] National University of Ireland, 2013.

GROGAN, J. A.; LEEN, S. B.; MCHUGH, P. E. Computational micromechanics of bioabsorbable magnesium stents. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 34, p. 93–105, 2014.

HÄNZI, A. C. et al. On the biodegradation performance of an Mg-Y-RE alloy with various surface conditions in simulated body fluid. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 1, p. 162–171, 2009.

HENTON, D. E. et al. Polylactic Acid Technology. In: **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2005. p. 527–578.

HILLOCK, R.; HOWARD, S. Utility of Carbon Fiber Implants in Orthopedic Surgery: Literature Review. **Reconstructive Review**, v. 4, n. 1, p. 23–32, 2014.

HORAK, Z. et al. Experimental measurements of mechanical properties of pur foam used for testing medical devices and instruments depending on temperature, density and strain rate. **Materials**, v. 13, n. 20, p. 1–13, 2020.

HORT, N. et al. Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg – RE alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1714–1725, 2010.

HUGHES, A. N.; JORDAN, B. A. The mechanical properties of surgical bone screws and some aspects of insertion practice. **Injury**, v. 4, n. 4, p. 25–38, 1972.

HUSE, E. C. A new ligature. **Chicago Medical Journal and Examiner**, n. 37, p. 171–172, 1878.

II, W. J. C. et al. Bioabsorbable Implants in Orthopaedics : New Developments and Clinical Applications. **Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons**, p. 280–288, 2001.

ILYAS, A. M.; MAHONEY, J. M.; BUCKLEN, B. S. A Mechanical Comparison of the Compressive Force Generated by Various Headless Compression Screws and the Impact of Fracture Gap Size. **Hand**, 2019.

JIANG, L. et al. Biodegradation of AZ31 and WE43 magnesium alloys in simulated body fluid. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 12, p. 10422–10432, 2015.

JOSEPH, S.; MARVIN, T. **The Rationale of Operative Fracture Fracture Care**. 3a. ed. [s.l.: s.n.].

KENNADY, M. C. et al. Stress shielding effect of rigid internal fixation plates on mandibular bone grafts. **International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery**, v. 18, n. 5, p. 307–310, 1989.

KETATA, H. et al. A comparative study of tapped and untapped pilot holes for bicortical orthopedic screws – 3D finite element analysis with an experimental test. v. 64, n. 5, p. 563–570, 2019.

KIRKLAND, N. T. et al. Performance-driven design of biocompatible Mg alloys. **Jom**, v. 63, n. 6, p. 28–34, 2011.

KIRKLAND, N. T.; BIRBILIS, N.; STAIGER, M. P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants : A critical review of current methodologies and their limitations. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 925–936, 2012.

KRAUSE, A. et al. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 3, p. 624–632, 2010.

KUUBIERE, C. B.; MOGRE, V.; ABASS, A. Incidence and Indications for Orthopaedic Removal : A Retrospective Analysis. **Journal of Life Sciences Research**, v. 2, n. 1, p. 76–80, 2015.

LEE, J. et al. Long-term clinical study and multiscale analysis of in vivo biodegradation mechanism of Mg alloy. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 113, n. 3, p. 716–721, 2016.

LEGGON, R. et al. The holding strength of cannulated screws compared with solid core screws in cortical and cancellous bone. **Journal of Orthopaedic Trauma**, v. 7, n. 5, p. 450–457, 1993.

LEMAITRE, J. A Continuous Damage Mechanics Model for Ductile Fracture. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 107, p. 83–89, 1985.

LI, N. et al. Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static , stirring and flowing Hank ' s solution. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 346–351, 2013.

LIU, C. et al. Biodegradable Magnesium Alloys Developed as Bone Repair Materials : A Review. **Scanning**, v. 2018, p. 15, 2018.

LIU, D. et al. Influence of fine-grain and solid-solution strengthening on mechanical properties and in vitro degradation of WE43 alloy. **Biomedical Materials (Bristol)**, v. 9, n. 1, 2014.

LIU, H.; SLAMOVICH, E. B.; WEBSTER, T. J. Less harmful acidic degradation of poly (lactic- co-glycolic acid) bone tissue engineering scaffolds through titania nanoparticle addition. **International Journal of Nanomedicine**, v. 1, n. 4, p. 541–545, 2006.

LUTHRINGER, B. J. C.; FEYERABEND, F.; WILLUMEIT-RÖMER, R. Magnesium-based implants : a mini-review. **Magnesium Research**, v. 27, n. 4, p. 142–154, 2015.

MA, S.; ZHOU, B.; MARKERT, B. Numerical simulation of the tissue differentiation and corrosion process of biodegradable magnesium implants during bone fracture healing. **ZAMM Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik**, v. 98, n. 12, p. 2223–2238, 2018.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do**

aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.

MAIER, P. et al. Remaining strength of cold drawn and aged WE43 wires after corrosion. **European Cells and Materials**, v. 30, n. Suppl. 3, p. 47, 2015.

MINKOWITZ, R. et al. Removal of Painful Orthopaedic. **The Journal of Bone and Joint Surgery**, v. 89, p. 1906–1912, 2007.

NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, n. July, p. 1137–1158, 2008.

NEH, K.; ULLMANN, M.; KAWALLA, R. Twin-Roll-Casting and hot rolling of magnesium alloy WE43. **Procedia Engineering**, v. 81, n. October, p. 1553–1558, 2014.

NG, W. F.; CHIU, K. Y.; CHENG, F. T. Effect of pH on the in vitro corrosion rate of magnesium degradable implant material. **Materials Science & Engineering C**, v. 30, n. 6, p. 898–903, 2010.

NIINOMI, M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. **Metallurgical And Materials Transactions A**, v. 33, n. A, p. 477–486, 2002.

OPPEEL, A. **Experimental characterisation and finite element modeling of biodegradable magnesium stents.** [s.l.] Master Dissertation in Biomedical Engineering, Universiteit Gent, Ghent, Belgium, 2015.

OSHIBE, N.; MARUKAWA, E.; YODA, T. Degradation and interaction with bone of magnesium alloy WE43 implants : A long-term follow-up in vivo rat tibia study. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 33, n. 9, p. 1157–1167, 2019.

OYANE, A. et al. Preparation and assessment of revised simulated body fluids. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 65A, n. 2, p. 188–195, 2002.

PLAASS, C. et al. Bioabsorbable magnesium versus standard titanium compression screws for fixation of distal metatarsal osteotomies e 3 year results of a randomized clinical trial. **Journal of Orthopaedic Science**, v. 23, n. 2, p. 321–327, 2017.

RAZEK. **Relatório de Ensaio 2954/15 - Ensaio de Arrancamento.** São Carlos: [s.n.].

RAZEK. **Parafuso de Compressão Canulado MM RazeK.** Disponível em: <www.razek.com.br>. Acesso em: 29 jan. 2021.

REED-HILL, R. E. **Princípios de Metalurgia Física.** 2. ed. Rio de Janeiro - RJ: Guanabara Dois, 1982.

REZWAN, K. et al. Biodegradable and bioactive porous polymer / inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, p. 3413–3431, 2006.

ROKKANEN, P. U. et al. Bioabsorbable fixation in orthopaedic surgery and traumatology. **Biomaterials**, v. 21, p. 2607–2613, 2000.

RUTKOW, I. Orthopaedic operations in the United States, 1979 through 1983. **The Journal of Bone & Joint Surgery**, v. 68, n. 5, p. 716–719, 1986.

SANCHEZ, A. H. M. et al. Mg and Mg alloys : How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates ? A review. **Acta Biomaterialia**, v. 13, p. 16–31, 2015.

SCHALLER, B. et al. In vivo degradation of magnesium plate / screw osteosynthesis implant systems : Soft and hard tissue response in a calvarial model in miniature pigs. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, v. 44, n. 3, p. 309–317, 2016.

SEITZ, J.; LUCAS, A.; KIRSCHNER, M. Magnesium-Based Compression Screws : A Novelty in the Clinical Use of Implants. **JOM**, v. 68, n. 4, p. 1177–1182, 2016.

SHABALOVSKAYA, S. A. Physicochemical and biological aspects of Nitinol as a biomaterial. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 5, p. 233–250, 2013.

SHI, Z.; XUESHAN, J.; ATRENS, A. Galvanostatic anodic polarisation of WE43. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 2, n. 3, p. 197–202, 2014.

SONG, G.; ATRENS, A. Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance. **Advanced Engineering Materials**, v. 5, n. 12, p. 837–858, 2003.

SONG, G.; ATRENS, A.; STJOHN, D. **An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys**. (J. N. Hryn, Ed.)Magnesium technology 2001. **Anais...**Hoboken, NJ, USA: TMS, 1 fev. 2001

TIWARI, H.; MHAISEKAR, P. **An Incisive, In-depth Analysis on the Bone Screw System Market**. Disponível em: <<https://www.futuremarketinsights.com/reports/bone-screw-system-market>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

TORRONI, A. et al. Biocompatibility and degradation properties of WE43 Mg alloys with and without heat treatment: In vivo evaluation and comparison in a cranial bone sheep model. **Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery**, v. 45, n. 12, p. 2075–2083, 2017.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Bone Health and Osteoporosis A Report of the Surgeon General**. Rockville: [s.n.].

WAIZY, H. et al. In vivo study of a biodegradable orthopedic screw (MgYREZr-alloy) in a rabbit model for up to 12 months. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 28, n. 5, p. 667–675, 2014.

WAIZY, H.; JANIN, J. S. Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 1, p. 39–50, 2013.

WANG, X. et al. Microstructure and mechanical properties of the hot-rolled Mg-Y-Nd-Zr alloy. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 10, p. 1386–1393, 2013.

WINDHAGEN, H. et al. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery : short term results of the first prospective , randomized , controlled clinical pilot study. **BioMedical Engineering OnLine**, v. 12, n. 1, p. 1, 2013.

WITTE, F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3557–3563, 2005.

WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants : A review. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1680–1692, 2010.

WITTE, F.; ELIEZER, A. Biodegradable metals. **Degradation of Implant Materials**, v. 9781461439, p. 93–109, 2012.

WU, A. RU; XIA, C. QING. Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare

earth alloys. **Materials and Design**, v. 28, n. 6, p. 1963–1967, 2007.

WU, G.; IBRAHIM, J. M.; CHU, P. K. Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 233, p. 2–12, 2013.

WU, W. et al. Finite element analyses for design evaluation of biodegradable magnesium alloy stents in arterial vessels. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 176, n. 20, p. 1733–1740, 2011.

XIN, Y.; HU, T.; CHU, P. K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment : A review. **Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 1452–1459, 2011.

YAMAMOTO, A.; HIROMOTO, S. Effect of inorganic salts , amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro. **Materials Science & Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1559–1568, 2009.

YANG, L.; ZHANG, E. Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application. **Materials Science & Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1691–1696, 2009.

YE, C. H. et al. In vitro corrosion and biocompatibility study of phytic acid modified WE43 magnesium alloy. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 8, p. 3420–3427, 2012.

YU, K. et al. Effect of T5 and T6 tempers on a hot-rolled WE43 magnesium alloy. **Materials Transactions**, v. 49, n. 8, p. 1818–1821, 2008.

ZHANG, X. et al. Corrosion behavior of Mg–Y alloy in NaCl aqueous solution. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 2, p. 169–174, 2012a.

ZHANG, X. et al. Biocorrosion properties of as-extruded Mg – Nd – Zn – Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 209–211, 2012b.

ZHAO, D. et al. Biomaterials Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants : A review from clinical translational perspective. **Biomaterials**, v. 112, p. 287–302, 2017.

ZHAO, Y. et al. Improved surface corrosion resistance of WE43 magnesium alloy by dual titanium and oxygen ion implantation. **Thin Solid Films**, v. 529, p. 407–411, 2013.

ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 77, p. 1–34, mar. 2014.