



MODELO DE DANO VISCO-HIPERELÁSTICO PARA POLÍMEROS BIOABSORVÍVEIS

Vinícius Rios Fuck

Paulo Bastos de Castro

Jan-Michel Colombo Farias

Eduardo Alberto Fancello

viniciusrf1992@gmail.com; paulo.bastos@posgrad.ufsc.br;

janmichelfarias@gmail.com; eduardo.fancello@ufsc.br

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica

Campus Universitário - Trindade, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

Resumo. *Diversos modelos constitutivos encontrados na literatura para polímeros vítreos se baseiam em formulações visco-hiperelásticas para regime de deformações finitas, considerando a descrição de fenômenos viscosos através de uma variável interna escalar associada à resistência ao fluxo do material. Essa classe de modelos foi recentemente reformulada dentro de uma abordagem variacional para atualização constitutiva, resultando em um modelo termomecanicamente consistente e trazendo consideráveis facilidades matemáticas para a resolução do problema constitutivo. Em consonância à crescente utilização de materiais bioabsorvíveis em aplicações biomédicas (âncoras de sutura, parafusos de interferência, stents etc.), faz-se necessário o entendimento do comportamento mecânico dos mesmos. Assim, esse trabalho objetiva estender o modelo supracitado acoplando fenômenos de degradação hidrolítica, característicos dos polímeros bioabsorvíveis, à resposta mecânica do material. Para esse fim, efeitos de degradação são introduzidos à formulação visco-hiperelástica através do emprego de uma variável de degradação resultante de uma lei de evolução inspirada em típicas equações de reações químicas. Por meio de alguns simples exemplos numéricos, resultados preliminares foram obtidos permitindo demonstrar algumas das principais potencialidades da proposta atual.*

Palavras-chave: *Atualização constitutiva variacional, Viscoelasticidade finita, Dano hidrolítico, Polímeros bioabsorvíveis.*

1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, busca-se propor um conjunto de relações constitutivas visando a representação e investigação do comportamento de polímeros bioabsorvíveis. Esses materiais são empregados atualmente na fabricação de componentes médicos tais como *stents*, âncoras de sutura, parafusos de interferência, placas de fixação bucomaxilo facial *etc.* Em muitos casos, esses implantes estarão sujeitos a solicitações mecânicas nas quais poderão ocorrer grandes deformações, ao mesmo tempo em que reações químicas estimularão a degradação do material. Tal danificação deve ocorrer continuamente até que, tendo o componente cumprido sua função, o material seja absorvido e/ou eliminado pelo organismo. Esse mecanismo de deterioração decorre da interação do material com moléculas de água presentes na corrente sanguínea, as quais promovem a cisão de cadeias poliméricas por meio de um processo químico denominado hidrólise.

Diversos trabalhos propõem modelos para a degradação química de materiais quando em contato com a água. Algumas dessas propostas consideram que a deterioração seja exclusivamente hidrolítica, passível de ser amplificada pela submissão a elevados níveis de deformação, e que ainda relacionam funcionalmente os parâmetros materiais ao próprio estado de degradação. Entre essas propostas, pode-se destacar os estudos para *stents* de Soares et al. (2010); Muliana e Rajagopal (2012). Já o comportamento de materiais como PLA (poliácido láctico) e PCL (policaprolactona) é analisado em Vieira et al. (2014) através de uma idealização viscoelástica e também em Vieira et al. (2015) para modelos de elasto e viscoplasticidade. Khan e El-Sayed (2013) recomendam uma representação viscoelástica baseada em uma abordagem de atualização constitutiva variacional, mais uma vez, voltada ao estudo de *stents* fabricados com poli(L-ácido láctico), cuja sigla é PLLA. Revisões mais detalhadas sobre o modelamento da degradação hidrolítica podem ser encontradas em Soares (2008); Boland et al. (2016); de Castro (2017).

Além do fenômeno de degradação, os polímeros são materiais muito suscetíveis às condições do meio em que estão inseridos e à história de carregamento a qual foram submetidos, acarretando assim em um comportamento complexo, em especial, para altos níveis de deformação. Uma avaliação experimental desses materiais pode se tornar onerosa, pois exigirá diversas configurações de testes com uma ampla gama de variáveis e interações. Não linearidades, efeitos viscosos, dependência de taxas e envelhecimento são apenas alguns exemplos de efeitos a serem investigados. Diante disso, inúmeras proposições para modelos constitutivos enfocados em polímeros podem ser encontradas na literatura. Como exemplo, citam-se Boyce et al. (1988); Anand e Ames (2006); Anand e Gurtin (2003) como alguns dos trabalhos de maior relevância para polímeros termoplásticos amorfos vítreos. Em comum, esses autores tratam a resistência ao fluxo viscoso como uma variável interna. Uma revisão mais detalhada quanto a idealizações matemáticas para polímeros amorfos pode ser encontrada em Holopainen (2013).

No âmbito da modelagem constitutiva, a abordagem variacional pode oferecer tanto vantagens matemáticas à formulação e implementação computacional, quanto uma inerente associação à descrição de problemas físicos. Nessa linha, Ortiz e Stainier (1999) propuseram uma formulação variacional com base em uma atualização constitutiva incremental, sendo que diversos modelos têm sido desenvolvidos por meio dessa abordagem. Alguns exemplos de aplicação são: acoplamento termomecânico com dano não local (Selke, 2016), modelagem de tecidos biológicos (El-Sayed, 2008; Vassoler et al., 2012, 2016), viscoelasticidade e viscoplasticidade

(Fancello et al., 2006, 2008), problemas envolvendo multiescala para tendões (Carniel e Fancello, 2017), estimativas de erros e adaptatividade de malha (Radovitzky e Ortiz, 1999; Mosler e Ortiz, 2006), elastoplasticidade com dano mecânico e fadiga de baixo ciclo em metais (Kintzel e Mosler, 2010, 2011).

Como base para o desenvolvimento deste trabalho, empregaram-se dois trabalhos dentro da estrutura proposta por Ortiz e Stainier (1999), ambos em um contexto de deformações finitas. de Castro e Fancello (2017) apresentaram um modelo elasto-viscoplástico com o acoplamento das danificações hidrolítica e dúctil, a primeira inspirada em reações químicas, enquanto a segunda descrita em termos da mecânica do dano contínuo. Essa tratativa é uma extensão do trabalho de Fancello et al. (2014), originalmente proposto em um regime de pequenas deformações. Por sua vez, Farias et al. (2017) reestruturou o modelo de Anand e Gurtin (2003) considerando a resistência ao fluxo não mais como uma variável interna, mas sim como uma função de estado. Com isso, reduziu-se o número de incógnitas do sistema não-linear a ser solucionado. Desta forma, almeja-se então investigar a influência da degradação hidrolítica, tal como proposta por de Castro e Fancello (2017), no modelo viscoelástico desenvolvido por Farias et al. (2017), tendo como propósito inicial contribuir com o desenvolvimento de ferramentas computacionais para análises e projetos mais criteriosos de componentes para aplicações biomédicas.

A fim de se apresentar uma descrição concisa da proposta, sem perda de conteúdo e facilidade de entendimento, esse artigo está organizado tal como segue. Na Sec. 2 apresenta-se uma breve explanação sobre a abordagem da atualização constitutiva variacional. Em seguida, na Sec. 3, o modelo proposto é discutido, sendo apresentadas questões relacionadas à sua cinemática bem como aquelas inerentes à formulação do problema de viscoelasticidade e degradação hidrolítica. Uma vez apresentada a formulação, algumas das respostas características do modelo são apresentadas na Sec. 4 por meio de exemplos numéricos. Para encerrar o texto, conclusões, observações finais e sugestões de trabalhos futuros são apresentadas então na Sec. 5.

2 ATUALIZAÇÃO CONSTITUTIVA VARIACIONAL

A estrutura constitutiva apresentada neste trabalho é baseada na proposta de Ortiz e Stainier (1999), sendo termodinamicamente consistente e bem estabelecida na literatura. Assim, limita-se aqui à apresentação dos principais elementos que compõem tal estrutura.

Uma vez definido um conjunto de variáveis de estado $\mathcal{E} = \{\mathbf{F}, \mathbf{Z}\}$, composto pelo gradiente de deformações $\mathbf{F}$ e variáveis internas $\mathbf{Z}$, propõe-se um potencial para energia livre de Helmholtz, tal que $\psi = \psi(\mathcal{E})$. Dessa forma, tem-se que o problema constitutivo pode ser completamente definido pelos pseudopotenciais,¹

$$\Psi(\dot{\mathbf{F}}, \dot{\mathbf{Z}}; \mathcal{E}) = \dot{\psi}(\dot{\mathbf{F}}, \dot{\mathbf{Z}}; \mathcal{E}) + \phi^*(\dot{\mathbf{F}}; \mathcal{E}) = \frac{\partial \psi(\mathcal{E})}{\partial \mathbf{F}} : \dot{\mathbf{F}} + \frac{\partial \psi(\mathcal{E})}{\partial \mathbf{Z}} * \dot{\mathbf{Z}} + \phi^*(\dot{\mathbf{F}}; \mathcal{E}), \quad (1)$$

$$\Psi^{ef}(\dot{\mathbf{F}}; \mathcal{E}) = \inf_{\dot{\mathbf{Z}}} \Psi(\dot{\mathbf{F}}, \dot{\mathbf{Z}}; \mathcal{E}). \quad (2)$$

A condição de otimalidade da Eq. (1) em relação a $\dot{\mathbf{Z}}$ permite a obtenção da lei de evolução das variáveis internas, enquanto a derivada parcial da Eq. (2) em relação a $\dot{\mathbf{F}}$ resulta na equação

¹ * representa um produto adequado à natureza da variável interna (escalar, vetorial, tensorial).

de estado para o primeiro tensor de tensões de Piola-Kirchhoff,

$$\frac{\partial \psi(\mathcal{E})}{\partial \mathbf{Z}} + \frac{\partial \phi^*(\dot{\mathbf{F}}; \mathcal{E})}{\partial \dot{\mathbf{Z}}} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{P} = \frac{\partial \Psi^{ef}(\dot{\mathbf{F}}; \mathcal{E})}{\partial \dot{\mathbf{F}}}. \quad (3)$$

Seguindo-se esse mesmo preceito, a forma incremental do problema é estabelecida por meio de uma atualização constitutiva variacional, tal como proposta por Ortiz e Stainier (1999). Sendo assim, tem-se que a versão incremental do pseudopotencial corresponde a uma aproximação implícita da integração da equação diferencial na forma contínua, Eq. (1),²

$$\Psi(\mathbf{F}_{n+1}, \mathbf{Z}_{n+1}; \mathcal{E}_n) = \psi(\mathbf{F}_{n+1}, \mathbf{Z}_{n+1}) - \psi(\mathbf{F}_n, \mathbf{Z}_n) + \Delta t \phi^*(\mathbf{Z}_{n+1}; \mathcal{E}_n). \quad (4)$$

Dessa forma, na discretização o potencial efetivo Ψ^{ef} equivale àquele obtido através da extremização do potencial, Eq. (4), em relação às variáveis incrementais (relacionadas à aproximação incremental proposta para as taxas das variáveis internas),

$$\Psi^{ef}(\mathbf{F}_{n+1}; \mathbf{Z}_{n+1}, \mathcal{E}_n) = \inf_{\mathbf{Z}_{n+1}} \Psi(\mathbf{F}_{n+1}, \mathbf{Z}_{n+1}; \mathcal{E}_n). \quad (5)$$

Ao se avaliar a condição de otimalidade dessa minimização em relação às variáveis internas, obtém-se a evolução incremental das mesmas,

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{F}_{n+1}, \mathbf{Z}_{n+1})}{\partial \mathbf{Z}_{n+1}} + \Delta t \frac{\partial \phi^*(\mathbf{Z}_{n+1}; \mathcal{E}_n)}{\partial \mathbf{Z}_{n+1}} = \mathbf{0}. \quad (6)$$

Derivando o potencial efetivo em relação ao gradiente de deformação atual, obtém-se então a atualização do primeiro tensor de tensões de Piola-Kirchhoff,

$$\mathbf{P}_{n+1} = \frac{\partial \Psi^{ef}(\mathbf{F}_{n+1}; \mathbf{Z}_{n+1}, \mathcal{E}_n)}{\partial \mathbf{F}_{n+1}} = \frac{\partial \psi(\mathbf{F}_{n+1}; \mathbf{Z}_{n+1})}{\partial \mathbf{F}_{n+1}}. \quad (7)$$

A natureza variacional provém da obtenção das leis de evolução das variáveis internas através da avaliação das condições de estacionariedade de um potencial apropriadamente construído. Esse ferramental facilita a inclusão de mecanismos de dissipação genéricos, fornece simetria no módulo tangente do material e permite a resolução do problema constitutivo de valor inicial através da minimização de um potencial, procedimento este passível ao emprego de técnicas de otimização tradicionais.

3 MODELO VISCOELÁSTICO COM DANO HIDROLÍTICO

A formulação a ser apresentada constitui-se de uma adaptação dos modelos propostos por de Castro (2017), para degradação hidrolítica, e por Farias et al. (2017), para fenômenos viscoelásticos. Tal formulação fornece as bases para futuros modelos que contemplem características viscoelásticas observadas em polímeros vítreos, adicionalmente associadas a fenômenos de degradação química.

A seguir, são descritas a estrutura cinemática do modelo, voltada a deformações finitas, bem como características propriamente relacionadas ao acoplamento entre efeitos viscosos e de degradação.

² $(\cdot)_{n+1}$ representa variáveis avaliadas no instante atual, também conhecida como configuração espacial. $(\cdot)_n$ representa variáveis avaliadas no instante anterior, também conhecida como configuração material ou de referência. O incremento de tempo é a diferença temporal entre esses dois instantes, sendo calculado por $\Delta t = t_{n+1} - t_n$.

3.1 Cinemática

Nesta proposta, adota-se uma cinemática baseada em deformações finitas na qual se emprega a decomposição multiplicativa do gradiente de deformação $\mathbf{F}$ em uma contribuição isocórica $\mathbf{F}^{iso}$ e outra volumétrica $\mathbf{F}^{vol}$,

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{iso} \mathbf{F}^{vol}, \quad \mathbf{F}^{vol} = J^{\frac{1}{3}} \mathbf{I}, \quad \mathbf{F}^{iso} = J^{-\frac{1}{3}} \mathbf{F}, \quad J = \det(\mathbf{F}), \quad (8)$$

sendo J o Jacobiano e $\mathbf{I}$ o tensor identidade de segunda ordem.

O gradiente isocórico é decomposto em duas componentes, uma viscosa $\mathbf{F}^v$ (mapeia da referência para um estado fictício livre de tensões) e outra elástica $\mathbf{F}^e$ (mapeia desse estado virtual para a configuração espacial/atu). Assim, os tensores de deformação isocóricos de Cauchy-Green à esquerda $\mathbf{B}^{iso}$ e à direita $\mathbf{C}^{iso}$ são definidos como,

$$\mathbf{F}^{iso} = \mathbf{F}^e \mathbf{F}^v, \quad \mathbf{B}^{iso} = \mathbf{F}^{iso} (\mathbf{F}^{iso})^T, \quad \mathbf{C}^{iso} = (\mathbf{F}^{iso})^T \mathbf{F}^{iso}. \quad (9)$$

Além disso, adota-se a hipótese de que o gradiente de velocidade viscoso $\mathbf{L}^v$, seja irrotacional, i.e., com vorticidade nula, $\mathbf{W}^v = 0$, sendo essa simplificação discutida por Anand e Gurtin (2003). Dessa forma, $\mathbf{L}^v$ é simétrico e idêntico à taxa de deformação viscosa $\mathbf{D}^v$,³

$$\mathbf{L}^v = \dot{\mathbf{F}}^v (\mathbf{F}^v)^{-1} = \text{sim} \mathbf{L}^v + \text{skw} \mathbf{L}^v = \mathbf{D}^v + \mathbf{W}^v \implies \mathbf{D}^v = \dot{\mathbf{F}}^v (\mathbf{F}^v)^{-1}. \quad (10)$$

Define-se adicionalmente um estado preditor elástico,⁴ descrito através dos tensores preditores de gradiente de deformações $\mathbf{F}^{pr}$, deformação de Cauchy-Green à direita $\mathbf{C}^{pr}$ e deformação logarítmica $\boldsymbol{\varepsilon}^{pr}$, com sua decomposição espectral em autovalores ε_i^{pr} e autoprojeções $\mathbf{E}_i^{pr}$, os quais são representados por,

$$\mathbf{F}^{pr} = \mathbf{F}_{n+1}^{iso} (\mathbf{F}_n^v)^{-1}, \quad \mathbf{C}^{pr} = (\mathbf{F}^{pr})^T \mathbf{F}^{pr}, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^{pr} = \frac{1}{2} \ln \mathbf{C}^{pr} = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^{pr} \mathbf{E}_i^{pr}. \quad (11)$$

Por fim, tem-se que o estado elástico é descrito através dos tensores elásticos de gradiente de deformações, $\mathbf{F}^e$, deformação de Cauchy-Green à direita, $\mathbf{C}^e$, e deformação logarítmica, $\boldsymbol{\varepsilon}^e$, com sua decomposição espectral em autovalores ε_i^e e autoprojeções $\mathbf{E}_i^e$,

$$\mathbf{F}^e = \mathbf{F}^{iso} (\mathbf{F}^v)^{-1}, \quad \mathbf{C}^e = (\mathbf{F}^e)^T \mathbf{F}^e, \quad \boldsymbol{\varepsilon}^e = \frac{1}{2} \ln \mathbf{C}^e = \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i^e \mathbf{E}_i^e. \quad (12)$$

3.2 Potenciais incrementais

Propõe-se no presente trabalho, um modelo tendo como base a estrutura descrita na Sec. 2. O mesmo segue apresentado em sua forma incremental. Primeiro, especializa-se o potencial incremental Ψ da Eq. (4) como

$$\Psi = \psi_{n+1} - \psi_n + \Delta t (\varphi_{ve}^* + \varphi_{dh}^*), \quad (13)$$

³sendo $\text{sim}(\mathbf{A}) = \frac{\mathbf{A} + \mathbf{A}^T}{2}$ e $\text{skw}(\mathbf{A}) = \frac{\mathbf{A} - \mathbf{A}^T}{2}$ respectivamente os operadores simétrico e antissimétrico.

⁴O estado preditor elástico é um estado fictício definido para o instante atual $(\cdot)_{n+1}$, em que as variáveis referentes aos processos inelásticos preservam os valores do instante anterior $(\cdot)_n$.

sendo φ_{ve}^* e φ_{dh}^* , os pseudopotenciais viscoelástico e de degradação hidrolítica, respectivamente.

A energia livre de Helmholtz efetiva $\tilde{\psi}$, relaciona-se linearmente ao dano d , tal como em modelos clássicos de dano isotrópico (Rabotnov, 1968). Desta forma, a energia livre de Helmholtz ψ , e a força termodinâmica Y , conjugada à variável d , são dadas em suas formas incrementais por,

$$\psi_{n+1} = (1 - d_{n+1}) \tilde{\psi}_{n+1}, \quad \psi_n = (1 - d_n) \tilde{\psi}_n, \quad (14)$$

$$Y_{n+1} = -\frac{\partial \Psi}{\partial d_{n+1}} = \tilde{\psi}_{n+1} = H(\epsilon_{n+1}^e) + U(J_{n+1}) + L(C_{n+1}^{iso}), \quad (15)$$

Observa-se então que se adotou uma energia livre composta aditivamente por um potencial quadrático isocórico H (do tipo Hencky), uma parcela também isocórica L , dada por uma função na forma proposta por Gent (1996), e uma parcela volumétrica U ,⁵

$$H = G \|\text{dev}(\epsilon_{n+1}^e)\|^2, \quad U = \frac{K}{2} [\ln(J_{n+1})]^2, \quad L = -\frac{\lambda\mu}{2} \ln \left[\frac{\lambda + 3 - \text{tr}(C_{n+1}^{iso})}{\lambda} \right], \quad (16)$$

funções nas quais G é o módulo de cisalhamento (Hencky), K é o módulo volumétrico, λ é um parâmetro referente ao estado de máxima elongação, μ é o módulo de cisalhamento (Gent). Deve-se observar que o formato adotado para L permite estabelecer um limite no qual deformações elásticas passam a contribuir com parcelas adicionais à energia interna estimada para o material.

Neste modelo, partindo-se da hipótese de medida de deformação equivalente (Lemaitre, 1972), a variável de degradação é considerada um escalar (Kachanov, 1999), a qual representa a perda das propriedades mecânicas macroscópicas locais. Uma vez que a escala de tempo de degradação do material seja considerada muito superior a qualquer fenômeno de transporte envolvido no processo, efeitos de difusão da água através do material não são considerados. Partindo-se dessas premissas, adota-se o seguinte pseudopotencial para o fenômeno de degradação hidrolítica (de Castro, 2017),

$$\varphi_{dh}^* = \begin{cases} \frac{a(\dot{d})^2}{2(1 - d_{n+\theta})^b(Y_{n+\omega} + g)^{l-1}} - g\dot{d} & \text{se } \dot{d} \geq 0, \\ +\infty & \text{se } \dot{d} < 0, \end{cases} \quad (17)$$

em que $\dot{d}$ é um escalar não negativo que representa a aproximação incremental da evolução temporal do dano e a , b , g , l são parâmetros materiais. As aproximações incrementais para a taxa de degradação e para a energia Y são dadas como funções dos parâmetros algorítmicos θ e ω ,⁶ assim,

$$\dot{d} \approx \dot{d} = \frac{d_{n+1} - d_n}{\Delta t} \implies d_{n+\theta} = d_n + \dot{d}\theta\Delta t, \quad Y_{n+\omega} = \omega Y_{n+1} + (1 - \omega) Y_n. \quad (18)$$

⁵ $\|\mathbf{A}\| = \sqrt{\mathbf{A} : \mathbf{A}}$ é a norma empregada no trabalho e $\text{dev}(\mathbf{A}) = \mathbf{A} - \frac{1}{3}\text{tr}(\mathbf{A})\mathbf{I}$ fornece a parcela desviadora de um tensor arbitrário $\mathbf{A}$ de segunda ordem.

⁶ θ , ω e α são parâmetros algorítmicos de integração, os quais admitem qualquer valor no intervalo $[0, 1]$, sendo que 0 representa o caso explícito, 1 é a aproximação implícita e $\frac{1}{2}$ é a regra do ponto médio.

A seguir é proposta uma parametrização para a taxa de deformação inelástica em uma amplitude (não negativa), uma direção desviadora, simétrica e com uma norma de cisalhamento equivalente,

$$\mathbf{D}^v = \mathbf{L}^v \approx \dot{\mathbf{F}}^v (\mathbf{F}_{n+1}^v)^{-1} = \dot{r} \mathbf{N} \implies \dot{\mathbf{F}}^v \approx \dot{\mathbf{F}}^v = \dot{r} \mathbf{N} \mathbf{F}_{n+1}^v, \quad (19)$$

em que $\dot{r} \geq 0$, $\{\text{skw}(\mathbf{N}) = \mathbf{0}, \text{tr}(\mathbf{N}) = 0, \mathbf{N} : \mathbf{N} = \frac{1}{2}\}$, sendo a deformação viscosa acumulada r , sua aproximação de evolução incremental $\dot{r}$ e a deformação viscosa acumulada em um estado intermediário $r_{n+\alpha}$ dadas respectivamente por,

$$r = \int_0^t \sqrt{2} \|\mathbf{D}^v\| dt \implies \dot{r} = \sqrt{2} \|\mathbf{D}^v\| \approx \dot{r} = \frac{r_{n+1} - r_n}{\Delta t} \implies r_{n+\alpha} = r_n + \dot{r} \alpha \Delta t, \quad (20)$$

em que α é um parâmetro algorítmico de integração.

Com isso, efeitos viscosos podem ser contabilizados através de um pseudopotencial visco-elástico tipo Perzyna φ_{ve}^* , similar ao empregado por Farias et al. (2017),

$$\varphi_{ve}^* = \begin{cases} \frac{c}{m+1} s(r_{n+\alpha}) \left(\frac{\dot{r}}{c}\right)^{m+1} & \text{se } \dot{r} \geq 0, \\ +\infty & \text{se } \dot{r} < 0, \end{cases} \quad (21)$$

em que c e m são parâmetros materiais e $s(r_{n+\alpha})$ é uma função de estado que representa a resistência ao fluxo viscoso. Essa função deve ser escolhida para descrever o comportamento de polímeros vítreos, os quais apresentam perda de resistência nos mecanismos de fluxo. Uma escolha apropriada é uma função que parta de um valor inicial, atinja uma resistência de pico e perca a resistência até um valor saturado tal como apresentado por Farias et al. (2017),

$$s(r) = s_{cv} + e^{-\zeta r} [(s_0 - s_{cv}) \cosh(\beta r) + \gamma \sinh(\beta r)], \quad (22)$$

em que s_0 equivale a resistência ao escoamento inicial, s_{cv} representa uma saturação e os coeficientes ζ , β e γ ajustam a combinação linear das funções exponenciais.

3.3 Atualização constitutiva incremental

A solução do problema constitutivo de valor inicial virá da resolução de um sistema não linear para duas equações. As equações desse sistema surgem das condições de estacionariedade do potencial incremental, Eq. (13), em relação às aproximações das taxas das variáveis internas. A primeira condição é resultado da derivada parcial do potencial em relação a $\dot{r}$:

$$r_1 = \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial \Psi}{\partial \dot{r}} = \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial \psi_{n+1}}{\partial \dot{r}} + \left(\frac{d\varphi_{ve}^*}{d\dot{r}} + \frac{\partial \varphi_{dh}^*}{\partial \dot{r}} \right) = -X \Sigma^{eq} + A + B \Delta t = 0, \quad (23)$$

sendo

$$X = (1 - d_{n+1}) + \frac{a(1-l)\omega \Delta t d^2}{2(1 - d_{n+\theta})^b (Y_{n+\omega} + g)^l}, \quad A = s(r_{n+\alpha}) \left(\frac{\dot{r}}{c}\right)^m, \quad (24)$$

$$B = \frac{c\alpha}{m+1} \frac{ds(r_{n+\alpha})}{dr} \left(\frac{\dot{r}}{c}\right)^{m+1}, \quad \Sigma^{eq} = \mathbf{M}_{n+1}^e : \mathbf{N}, \quad \mathbf{M}_{n+1}^e = 2G \text{dev}(\boldsymbol{\epsilon}_{n+1}^e). \quad (25)$$

Na obtenção da tensão equivalente Σ^{eq} , considera-se a hipótese de colinearidade entre as direções preditora $\mathbf{E}^{pr}$, elástica $\mathbf{E}^e$ e de fluxo plástico $\mathbf{N}$ (Ortiz e Stainier, 1999). Dessa forma, tem-se

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{n+1}^e = \boldsymbol{\varepsilon}^{pr} - \dot{\mathbf{r}} \Delta t \mathbf{N}, \quad \mathbf{N} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\text{dev}(\boldsymbol{\varepsilon}^{pr})}{\|\text{dev}(\boldsymbol{\varepsilon}^{pr})\|}. \quad (26)$$

A condição de otimalidade em relação a $\dot{d}$ leva à segunda equação do sistema, isto é,

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial \Psi}{\partial \dot{d}} = \frac{1}{\Delta t} \frac{\partial \psi_{n+1}}{\partial \dot{d}} + \frac{d\varphi_{dh}^*}{d\dot{d}} \\ &= -(Y_{n+1} + g) + \frac{a\dot{d}}{(1 - d_{n+\theta})^b (Y_{n+\omega} + g)^{l-1}} + \frac{ab\theta\Delta t (\dot{d})^2}{2(1 - d_{n+\theta})^{b+1} (Y_{n+\omega} + g)^{l-1}} = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Por fim, uma vez alcançada a solução para $\dot{\mathbf{r}}$ e $\dot{d}$, busca-se então a atualização do primeiro tensor de tensões de Piola-Kirchhoff. Para isso, inicialmente determina-se o gradiente de deformação viscoso empregando-se o mapeamento exponencial (Weber e Anand, 1990),

$$\mathbf{F}_{n+1}^v = \exp(\dot{\mathbf{r}} \Delta t \mathbf{N}) \mathbf{F}_n^v, \quad (28)$$

e assim, chega-se a

$$\mathbf{P}_{n+1} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{F}_{n+1}} = X (\mathbf{P}_{n+1}^H + \mathbf{P}_{n+1}^G + \mathbf{P}_{n+1}^U), \quad \mathbf{P}_{n+1}^H = \mathbf{F}_{n+1}^{-T} \mathbf{F}_{n+1}^{vT} \mathbf{M}_{n+1}^e \mathbf{F}_{n+1}^{v-T}, \quad (29)$$

$$\mathbf{P}_{n+1}^G = \frac{\lambda \mu \text{dev}(\mathbf{B}^{iso}) \mathbf{F}_{n+1}^{-T}}{\lambda + 3 - \text{tr}(\mathbf{B}^{iso})}, \quad \mathbf{P}_{n+1}^U = K \ln(J_{n+1}) \mathbf{F}_{n+1}^{-T}, \quad (30)$$

em que se tem a sobreposição aditiva das tensões efetivas provenientes de cada potencial elástico, $\mathbf{P}_{n+1}^H$ de Hencky, $\mathbf{P}_{n+1}^G$ de Gent e $\mathbf{P}_{n+1}^U$ do volumétrico, minorada por um fator X , o qual contabiliza a influência da danificação.

4 EXEMPLOS NUMÉRICOS E RESULTADOS

Nesta seção, são avaliadas algumas características do modelo proposto. Para isso, experimentos numéricos de compressão uniaxial e relaxação foram realizados.

Inicialmente, tomando-se como referência alguns dados obtidos em um ensaio-piloto de compressão do material poli(ácido láctico-co-glicólico), PLGA, foi possível aproximar uma curva de tensão vs. deformação (de engenharia) com base no modelo proposto (Fig. 1).

Nesse ensaio, o material foi submetido a um carregamento monotônico a uma taxa de deslocamento constante de 0,72mm/s até que fosse atingida uma deformação axial de engenharia de $\varepsilon_{11}^{eng} = 0,45$. A seguir, descarregou-se a amostra sob a mesma taxa de carregamento até que o valor de tensão fosse nulo. Devido à pequena janela temporal em que o ensaio mecânico foi realizado, não há manifestação de degradação química. Por meio desse primeiro ajuste, foi possível identificar os parâmetros materiais listados na Tabela 1, à exceção dos próprios de degradação que foram definidos por conveniência. Observa-se que, para os parâmetros algorítmicos, foram adotados os valores $\alpha = \theta = \omega = 1$, de forma a se ter o caso implícito.

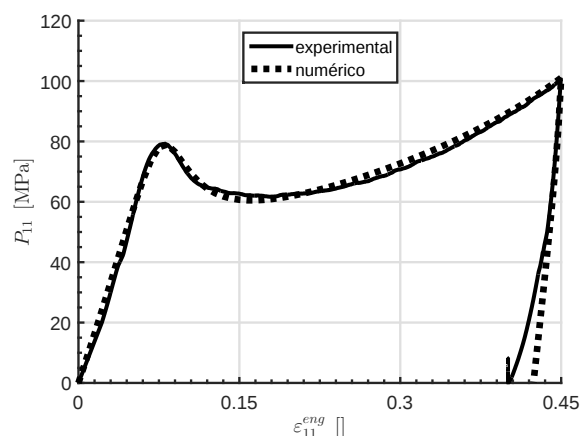


Figura 1: Ajuste de curva de engenharia de compressão do PLGA com taxa de deslocamento constante.

Tabela 1: Parâmetros materiais ajustados para o PLGA.

Descrição do parâmetro material	Símbolo	Valor	Unidade
Módulo de cisalhamento (Hencky)	G	400	MPa
Módulo volumétrico	κ	1000	MPa
Módulo de cisalhamento (Gent)	μ	1,8	MPa
Constante de elongação máxima	λ	2,5	$\square$
Constante viscoelástica	c	1	1/s
Sensibilidade à taxa	m	0,2	$\square$
Resistência ao fluxo inicial	s_0	180	MPa
Resistência ao fluxo saturada	s_{cv}	90	MPa
Constante sinh	γ	100	MPa
Constante exponencial	ζ	14	$\square$
Constante argumento sinh e cosh	β	0,6	$\square$
Constante taxa quadrática virgem	a	$5 \cdot 10^{12}$	$(\text{mJ}/\text{mm}^3)^l \text{ s}$
Constante taxa quadrática danificada	a	$5 \cdot 10^6$	$(\text{mJ}/\text{mm}^3)^l \text{ s}$
Dano hidrolítico sem deformação	g	$1 \cdot 10^{-4}$	mJ/mm^3
Sensibilidade ao dano hidrolítico	b	1	$\square$
Sensibilidade à energia	l	0,8	$\square$

De modo a averiguar a representação do modelo para um possível processo de degradação hidrolítica, a simulação de um ensaio de relaxação foi executada. Para isso, empregaram-se os parâmetros previamente identificados (Tabela 1). Adotou-se então como ponto de partida para

o ensaio numérico de relaxação, o estado final do carregamento da Fig. 1, com uma deformação axial de $\varepsilon_{11}^{eng} = 0,45$ e uma tensão compressiva axial de $P_{11} = 101\text{MPa}$. Assim, mantendo-se esse nível de deformação por um tempo equivalente a $2,6 \cdot 10^6\text{s} \approx 1$ mês, foi possível avaliar a reposta do modelo tanto para o caso em que o material está sujeito a uma degradação, quanto para o caso em que apenas efeitos viscosos são observados (sem degradação).

Observa-se na Fig. 2 que os materiais danificado e virgem se comportam similarmente para períodos de tempo inferiores ao período correspondente a um dia ($\approx 86400\text{s}$). À medida que o tempo evolui, nota-se uma progressiva queda de tensão e uma redução mais acentuada é perceptível para o material sob influência da degradação. A evolução temporal da degradação hidrolítica pode ser visualizada na Fig. 3.

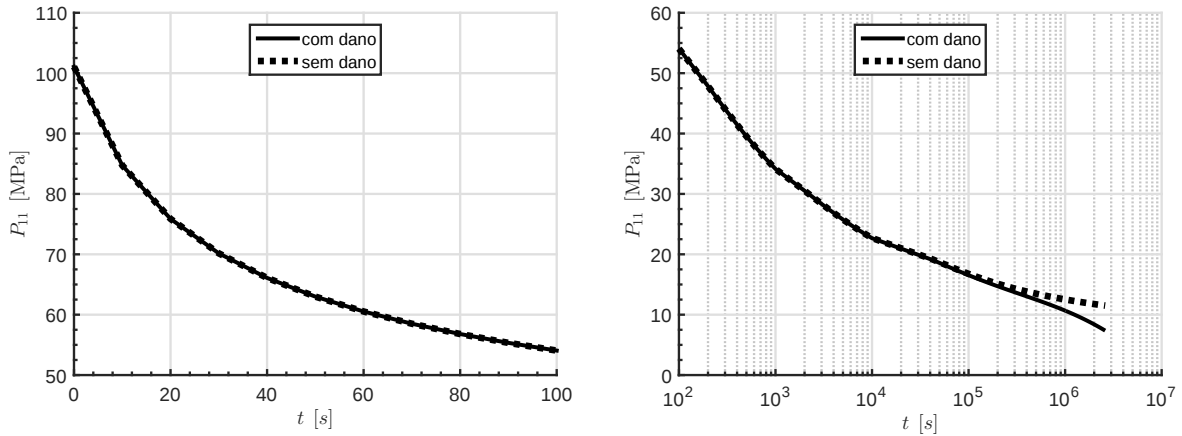


Figura 2: Relaxação para material danificado e virgem. Evolução temporal da tensão em escalas linear (esquerda) e logarítmica (direita).

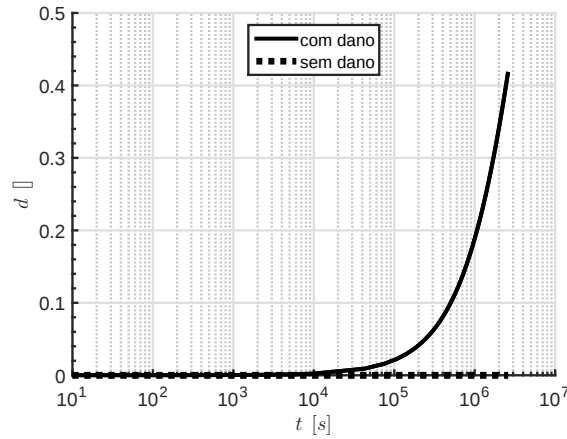


Figura 3: Relaxação para material danificado e virgem. Evolução temporal do dano em escala logarítmica.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresenta a formulação e resultados preliminares de um modelo voltado à representação e análise do comportamento de polímeros bioabsorvíveis. Empregou-se

aqui a abordagem variacional proposta por Ortiz e Stainier (1999), a qual confere consistência termomecânica e facilidades matemáticas para descrição e solução das leis constitutivas. Com base nos modelos apresentados por de Castro e Fancello (2017) para degradação hidrolítica e por Farias et al. (2017) para problemas de viscoelasticidade, foi possível desenvolver uma base para futuras formulações que herdem alguns dos principais atributos dessas formulações.

Com a finalidade de avaliar algumas das potencialidades do presente modelo, foram realizados experimentos numéricos uniaxiais de compressão e relaxação. Adicionalmente, dados experimentais obtidos em um ensaio-piloto para o material PLGA contribuíram para uma melhor avaliação das características viscoelásticas do modelo. Com base nesses dados, fez-se um ajuste dos parâmetros materiais, permitindo assim demonstrar a capacidade de o modelo representar uma resposta típica de materiais poliméricos.

Por sua vez, por meio de um ensaio numérico de relaxação, observou-se comparativamente a queda de tensão tanto para um material sob degradação quanto para outro que não estivesse sob ação do fenômeno de hidrólise. Os resultados obtidos motivam um estudo mais aprofundado e uma análise mais refinada do modelo.

Como próximos trabalhos, almeja-se agregar efeitos de geometria às análises, através da implementação em códigos acadêmico e comercial de elementos finitos do modelo implementado a nível de ponto de integração.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à "Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES" e ao "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq" pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Anand, L. & Ames, N., 2006. On modeling the micro-indentation response of an amorphous polymer. *International Journal of Plasticity*, vol. 22, n. 6, pp. 1123 – 1170.
- Anand, L. & Gurtin, M. E., 2003. A theory of amorphous solids undergoing large deformations, with application to polymeric glasses. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 40, n. 6, pp. 1465 – 1487.
- Boland, E. L., Shine, R., Kelly, N., Sweeney, C. A., & McHugh, P. E., 2016. A review of material degradation modelling for the analysis and design of bioabsorbable stents. *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 44, n. 2, pp. 341–356.
- Boyce, M. C., Parks, D. M., & Argon, A. S., 1988. Large inelastic deformation of glassy polymers. Part i: rate dependent constitutive model. *Mechanics of Materials*, vol. 7, n. 1, pp. 15 – 33.
- Carniel, T. A. & Fancello, E. A., 2017. A transversely isotropic coupled hyperelastic model for the mechanical behavior of tendons. *Journal of Biomechanics*, vol. 54, pp. 49 – 57.
- de Castro, P. B., 2017. *Modelo de dano dúctil-hidrolítico acoplado para materiais elasto-viscoplásticos baseado em atualizações constitutivas variacionais*. PhD thesis, Universidade Federal de Santa Catarina.

- de Castro, P. B. & Fancello, E. A., 2017. Coupled ductile-hydrolytic damage model based on variational constitutive updates. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 323, pp. 202 – 229.
- El-Sayed, T. M., 2008. *Constitutive models for polymers and soft biological tissues*. PhD thesis, California Institute of Technology.
- Fancello, E., Ponthot, J.-P., & Stainier, L., 2006. A variational formulation of constitutive models and updates in non-linear finite viscoelasticity. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 65, n. 11, pp. 1831–1864.
- Fancello, E., Vassoler, J. M., & Stainier, L., 2008. A variational constitutive update algorithm for a set of isotropic hyperelastic-viscoplastic material models. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 197, n. 49, pp. 4132–4148.
- Fancello, E. A., Lindenmeyer, L. P., Roesler, C. R. M., & Salmoria, G. V., 2014. Simple extension of Lemaitre's elastoplastic damage model to account for hydrolytic degradation. *Latin American Journal of Solids and Structures*, vol. 11, n. 5, pp. 884–906.
- Farias, J.-M. C., Stainier, L., & Fancello, E. A., 2017. A visco-hyperelastic approach for thermoplastic materials. In *VI International Symposium on Solid Mechanics - MecSol 2017*, E. L. Cardoso, M. Vaz Jr., P. A. M. Rojas, e R. de Medeiros, eds., Joinville, Santa Catarina, Brazil.
- Gent, A. N., 1996. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 69, n. 1, pp. 59–61.
- Holopainen, S., 2013. Modeling of the mechanical behavior of amorphous glassy polymers under variable loadings and comparison with state-of-the-art model predictions. *Mechanics of Materials*, vol. 66.
- Kachanov, L. M., 1999. Rupture time under creep conditions. *International Journal of Fracture*, vol. 97, n. 1, pp. 11–18.
- Khan, K. A. & El-Sayed, T., 2013. A phenomenological constitutive model for the nonlinear viscoelastic responses of biodegradable polymers. *Acta Mechanica*, vol. 224, n. 2, pp. 287–305.
- Kintzel, O. & Mosler, J., 2010. A coupled isotropic elasto-plastic damage model based on incremental minimization principles. *Technische Mechanik*, vol. 30, pp. 177–184.
- Kintzel, O. & Mosler, J., 2011. An incremental minimization principle suitable for the analysis of low cycle fatigue in metals: A coupled ductile-brittle damage model. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 200, n. 45, pp. 3127 – 3138.
- Lemaitre, J., 1972. Evaluation and dissipation of damage in metals submitted to dynamic loading. *Mechanical behavior of materials*, pp. 540–549.
- Mosler, J. & Ortiz, M., 2006. On the numerical implementation of variational arbitrary Lagrangian-Eulerian (VALE) formulations. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 67, n. 9, pp. 1272–1289.

- Muliana, A. & Rajagopal, K., 2012. Modeling the response of nonlinear viscoelastic biodegradable polymeric stents. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 49, n. 7, pp. 989 – 1000.
- Ortiz, M. & Stainier, L., 1999. The variational formulation of viscoplastic updates. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 171, pp. 419–444.
- Rabotnov, Y., 1968. Creep rupture. In *Proceedings of the Twelfth International Congress of Applied Mechanics XII*, M. Hetényi e W. Vincenti, eds., pp. 342–349, Berlin, Germany. Springer.
- Radovitzky, R. & Ortiz, M., 1999. Error estimation and adaptive meshing in strongly nonlinear dynamic problems. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 172, n. 1, pp. 203–240.
- Selke, A. E., 2016. *Variational models of thermo-viscoelastic damage - applications to polymer behavior and coupling with the Thick Level Set approach to nonlocal damage Variational Models of Thermo-Viscoelastic Damage*. PhD thesis, Ecole Centrale de Nantes; Universidade Federal de Santa Catarina.
- Soares, J. S., 2008. *Constitutive modeling for biodegradable polymers for applications in endovascular stents*. PhD thesis, Texas A&M University.
- Soares, J. S., Rajagopal, K. R., & Moore, J. E., 2010. Deformation-induced hydrolysis of a degradable polymeric cylindrical annulus. *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology*, vol. 9, n. 2, pp. 177–186.
- Vassoler, J. M., Reips, L., & Fancello, E. A., 2012. A variational framework for fiber-reinforced viscoelastic soft tissues. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 89, n. 13, pp. 1691–1706.
- Vassoler, J. M., Stainier, L., & Fancello, E. A., 2016. A variational framework for fiber-reinforced viscoelastic soft tissues including damage. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*.
- Vieira, A., Guedes, R., & Tita, V., 2014. Constitutive modeling of biodegradable polymers: Hydrolytic degradation and time-dependent behavior. *International Journal of Solids and Structures*, vol. 51, n. 5, pp. 1164–1174.
- Vieira, A. C., Guedes, R. M., & Tita, V., 2015. Damage-induced hydrolyses modelling of biodegradable polymers for tendons and ligaments repair. *Journal of Biomechanics*, vol. 48, n. 12, pp. 3478–3485.
- Weber, G. & Anand, L., 1990. Finite deformation constitutive equations and a time integration procedure for isotropic, hyperelastic-viscoplastic solids. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, vol. 79, n. 2, pp. 173 – 202.