UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

HUGO ALBERTO VIDOTTI

**O papel da concentração de nanofibras e da composição da matriz
resinosa nas propriedades flexurais de compósitos experimentais
baseados em nanofibras**

BAURU
2015

HUGO ALBERTO VIDOTTI

O papel da concentração de nanofibras e da composição da matriz resinosa nas propriedades flexurais de compósitos experimentais baseados em nanofibras

Tese apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Accácio Lins do Valle

Versão Corrigida

BAURU
2015

V669p Vidotti, Hugo Alberto
 O papel da concentração de nanofibras e da
 composição da matriz resinosa nas propriedades
 flexurais de compósitos experimentais baseados em
 nanofibras / Hugo Alberto Vidotti. – Bauru, 2015.
 113 p. : il. ; 30cm.

 Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia de
 Bauru. Universidade de São Paulo

 Orientador: Prof. Dr. Accácio Lins do Valle

Nota: A versão original desta dissertação/tese encontra-se disponível no Serviço de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Bauru – FOB/USP.

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação/tese, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

DEDICATÓRIA

À Fátima, minha mãe, exemplo de amor
Ao Laercio, meu pai, exemplo de honra
Ao Bruno, meu irmão, exemplo de energia

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Laercio e Fátima, pelas noites em claro ao lado da cabeceira de minha cama, por toda abdicação e sacrifício, pela honestidade e disciplina que serviram de alicerce para a construção de meu caráter, pelo amor que sempre emanou de suas almas, me contaminou desde minha concepção, e tornou minha vida uma deliciosa aventura.

Agradeço a meu irmão Bruno por caminhar ao meu lado, por me guiar desde cedo por caminhos os quais teve que desbravar sozinho. Devo toda minha realização pessoal e profissional a você, meu grande orientador. Obrigado também por confiar a mim a missão de padrinho de sua união com a Josiane, minha querida cunhada, a qual também agradeço.

Agradeço ao Prof. Dr. Accácio Lins do Valle, meu orientador nos caminhos da reabilitação oral, por toda confiança depositada em mim ao longo desta jornada, pelo suporte e pela cobrança, que foram catalizadores do período de meu maior crescimento pessoal e profissional até agora na caminhada da vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho, grande amigo e gigante mentor de minha formação intelectual e humana. Sua curiosidade, paixão pela ciência e coragem de enfrentar riscos será sempre inspiração para mim.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Fernando Pegoraro, que além de meu mentor na reabilitação oral, é minha fonte de inspiração pela paixão que tem em ensinar e pela vocação nata em liderança.

Agradeço à Profa. Dra. Adriana Manso pela parceria no desenvolvimento do presente estudo e pelos imprescindíveis ensinamentos pessoais e profissionais compartilhados durante minha presença em Vancouver

Agradeço ao Prof. Dr. Frank Ko, grande cientista e aficionado pela inovação tecnológica. Foi um grande privilégio estar em contato com esta figura destacada mundialmente na área de Engenharia de Materiais

Agradeço ao Prof. Dr. Estevam Bonfante, amigo e parceiro científico, com quem aprendi a ter critério, disciplina e autocrítica, e ao prof. Dr. Gerson Bonfante, inspiração em reabilitação oral, por despertar a vontade pela busca constante do conhecimento.

Agradeço aos colegas do AFML (*Advanced Fibrous Materials Laboratory*) da Faculdade de Engenharia de Materiais da Universidade de British Columbia por compartilharem o conhecimento e prática em nanotecnologia durante minha estadia em Vancouver. Em especial, agradeço ao Victor Leoung, colaborador crucial do presente projeto e meu tutor no domínio da técnica de produção de nanofibras por eletrofiação.

Agradeço aos técnicos em prótese dentária Milton Oda, José Carlos Romanini, Marcelo Giatti e Reivanildo Viana, que provocaram em mim a perplexidade necessária para surgir a paixão que tenho hoje pela prótese dentária.

Agradeço ao Prof. Dr. Rumio Taga, por transmitir a mim o vírus da curiosidade científica e despertar minha vocação para a vida acadêmica. Além disso, obrigado por me ensinar a escutar boa música. Agradeço também à Dra. Tânia Cestari, exemplo de dedicação e trabalho árduo, e a todos os integrantes da disciplina de Histologia, pela maravilhosa convivência ao longo dos três anos de iniciação científica.

Agradeço à nossas queridas secretárias Déborah e Claudia pelo esforço em nos ajudar a atingir a realização de nossos sonhos. Agradeço também à Laura Kirk e Adrian Carney, secretárias da Faculdade de Odontologia da Universidade de British Columbia, pelo enorme apoio durante minha estadia em Vancouver.

Agradeço às equipe de funcionários da comissão de pósgraduação pelo trabalho árduo e silencioso que realizam todos os dias em prol de nossa universidade.

Agradeço aos companheiros de pósgraduação, Buda, Budinha, Romão, Carla Sipert, Thiago Pegoraro e Vinícius Bianco, meus gurus, aos quais serei sempre grato pelos conselhos e orientações valiosíssimas.

Agradeço aos meu companheiros e companheiras de Doutorado pela convivência e profundo aprendizado nestes anos.

Agradeço ao meu amigo Vitor Guarçoni, por sua disciplina, que me serve de inspiração, sua viciante busca pelo conhecimento e pela amizade estreita que criamos ao longo desses anos. Agradeço também ao amigo do peito, irmão de vida, Alceu Nogueira Fernandes, um guerreiro que não foge da batalha e luta com todas as forças por aquilo que é justo a si e aos seus próximos.

Agradeço à Faculdade de Odontologia de Bauru – Universidade de São Paulo, na pessoa do seu diretor Profa. Dra. Maria Aparecida de Andrade Moreira Machado, pelo apoio institucional e por me acolher durante estes 12 anos de formação acadêmica.

Agradeço à Universidade de British Columbia, pela acolhida e por todas oportunidades de crescimento intelectual e científico providos durante minha estada em Vancouver.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro via bolsa de doutorado sanduíche (processo CSF SDW 2037/13-0).

Agradeço também a toda inteligência humana criativa, que busca o conhecimento e o progresso, desprovido de mesquinharia, egoísmo e ganância, e a todos os sábios e poetas renegados das artes, ciências, política e filosofia!

E, finalmente, agradeço a esta força misteriosa da qual emana todo o amor, toda energia vital e todo o sentido da vida, a qual nós chamamos de Deus.

*“Individual creativity is stimulated by the work, ideas and
achievements of other people.
We stand on the shoulders of others to see the future”*

Sir Ken Robinson

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi de avaliar a influência de soluções de resina com diferentes proporções de monômeros e diferentes concentrações em massa de nanofibras nas propriedades flexurais de compósitos resinosos experimentais reforçados com nanofibras de poliacrilonitrila (PAN).

Materiais e métodos: Nanofibras de PAN foram produzidas pelo processo de eletrofiação e caracterizadas por teste de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos experimentais foram produzidos pela infiltração das mantas de nanofibras com diferentes misturas de BisGMA-TEGDMA (BisGMA/TEGDMA: proporções em % massa de 30/70, 50/50, e 70/30). Foram incorporadas diferentes concentrações em massa de nanofibras (de 0% a 8%). Espécimes em forma de barra foram seccionados a partir de blocos do compósito experimental e armazenados em água na temperatura de 37°C por 24h anteriormente à realização dos testes de flexão de três pontos. Foram avaliados a resistência flexural (RF), o módulo flexural (MF) e o trabalho de fratura (TF).

Resultados: Os testes de tração das nanofibras de PAN demonstraram um comportamento anisotrópico das mantas de nanofibras. As propriedades mecânicas exibiram maiores valores na direção perpendicular ao eixo de rotação do coletor metálico utilizado na produção das fibras por eletrofiação. Maiores proporções de BisGMA nas misturas de resina resultaram em maiores valores de RF e MF, o que não ocorreu para os valores de TF. A adição de diferentes concentrações de nanofibras não afetou as propriedades de RF e MF em comparação com o grupo controle (resina pura) ($p > 0.05$). No entanto, a adição das nanofibras promoveu um aumento significativo do TF, principalmente para as misturas de resina com maior proporção de TEGDMA ($p < 0,05$).

Significância: A inclusão de nanofibras de PAN em resinas de modo a formar compósitos resinosos reforçados por nanofibras não afetou negativamente as propriedades flexurais do material e resultou em um aumento significativo da tenacidade, uma propriedade desejável para um material a ser utilizado para aplicação restauradora.

Palavras chave: Nanofibras; eletrofiação; poliacrilonitrila; resina composta; propriedades flexurais.

ABSTRACT

Flexural properties of *experimental* nanofiber reinforced composite are affected by resin composition and nanofiber/resin ratio

The present study had the objectives to evaluate the influence of different resin blends concentrations and nanofibers mass ratio on flexural properties of experimental Poliacrylonitrile (PAN) nanofibers reinforced composite.

Materials and Methods: Poliacrylonitrile (PAN) nanofibers mats were produced by electrospinning and characterized by tensile testing and scanning electron microscopy (SEM). Experimental resin-fiber composite beams were manufactured by infiltrating PAN nanofiber meshes with varied concentrations of BisGMA-TEGDMA resin blends (BisGMA/TEGDMA: 30/70, 50/50 and 70/30 weight %). The mass ratio of fiber to resin varied from 0% to 8%. Beams were cured and stored in water at 37°C. Flexural strength (FS), flexural modulus (FM) and work of fracture (WF) were evaluated by three-point bending test after 24 hs storage.

Results: The tensile properties of the PAN nanofibers indicated an anisotropic behavior being always higher when tested in a direction perpendicular to the rotation of the collector drum. Except for WF, the other flexural properties (FS and FM) were always higher as the ratio of BisGMA to TEGDMA increased in the neat resin beams. The addition of different ratios of PAN fibers did not affect FS and FM of the composite beams as compared to neat resin beams ($p > 0.05$). However, the addition of fibers significantly increased the WF of the composite beams, and this was more evident for the blends with higher TEGDMA ratios ($p < 0.05$).

Significance: The inclusion of PAN nanofibers into resin blends did not negatively affect the properties of the composite and resulted in an increase in toughness that is a desirable property for a candidate material for restorative application.

Keywords: Nanofibers; electrospinning; polycrylonitrile; resin composite; flexural properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Desenho esquemático demonstrando o processo de fabricação de nanofibras através de eletrospinning. 42
- Figura 2 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando nanofibras de polivinilacetato. É possível visualizar a dimensão das fibras quando comparadas a um fio de cabelo humano (apontador). A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.43
- Figura 3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando em maior aumento nanofibras de polivinilacetato. Tais nanofibras apresentavam diâmetro médio de 650 nm e se apresentam homogêneas. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo. 44
- Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando presença de bolha (apontador) em meio a nanofibras de polivinilacetato. Tal artefato pode ser atribuído a viscosidade da solução utilizada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo. 45
- Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando aglomerado (apontador) presente em meio a nanofibras de poliácrlonitrila. Tal aglomerado pode ser resultado da voltagem empregada estar inadequada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo. 46
- Figura 6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando artefato em forma de fita (apontador), fruto do colapso de nanofibras formadas durante o processo de eletrospinning, presente em meio a nanofibras de poliácrlonitrila. Tal estrutura pode ser resultado da taxa de fluxo da solução empregada estar inadequada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo. 48

Figura 7: A) solvente N,N-Dimethylformamida (DMF); B) Poliacrilonitrila - apresentação em pó; C) Solução após 24h em agitador. 65

Figura 8: A) unidade personalizada de eletrofiação; a – coletor metálico rotatório, b – sistema de alimentação de solução por seringa automatizado, c – fonte elétrica de alta voltagem.; B) jato de polímero formado na ponta da seringa durante o processo de produção das nanofibras. 67

Figura 9: A) Manta de nanofibras sobre folha de alumínio; B) Fotografia aproximada com destaque para o aspecto dos feixes formadores da manta de nanofibras. 68

Figura 10: A) Espécime de nanofibras preparados para o teste de tração; B) Espécime fraturado após o ensaio de tração em um dispositivo personalizado para o teste. Observe que a fratura ocorre no centro do espécime evidenciando a adequada fixação nas bordas que evita concentração de tensões no espécime. 70

Figura 11: A) Desenho esquemático ilustrando as diferentes quantidades de nanofibras incorporadas aos espécimes de compósitos experimentais. B) Mantas de nanofibras embebidas em solução de resina previamente ao processo de empilhamento no interior do molde formador de bloco. C) Polimerização do bloco. 73

Figura 12: Blocos (25 x 15 x 2 mm) de compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN após o processo de acabamento e polimento. 74

Figura 13: Barras (25 x 2 x 2 mm, n = 15) obtidas dos blocos de compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN para a realização dos ensaios de flexão. 75

Figura 14: A) Máquina de ensaios mecânicos utilizada para os testes de resistência flexural. B) Espécime em barra submetido ao teste. 76

Figura 15: Curvas tensão/deformação representativas para o grupo PER (A) e grupo PAR (B). Observe que o grupo PAR exibe menores valores de resistência à tração e menor taxa de deformação (o eixo Tensão apresenta a mesma escala nos dois gráficos para efeito de comparação). 82

Figura 16: A) Imagem de MEV das nanofibras; a distribuição aleatória e a uniformidade das nanofibras podem ser observadas. B) Distribuição de frequência do tamanho dos diâmetros das nanofibras de PAN. 83

Figura 17: Propriedades flexurais dos compósitos experimentais com diferentes combinações de resinas e concentrações de nanofibras testadas. 86

Figura 18: Curvas de resistência flexural / deslocamento representativas para os espécimes de resina pura (A) e os espécimes de compósitos experimentais reforçados por nanofibras (B). Observar que o comportamento de ambos materiais é semelhante na porção relativa ao regime elástico. No entanto, os materiais compósitos são capazes de resistir a um maior deslocamento antes da fratura, que resulta nos maiores valores de trabalho de fratura observados. 91

Figura 19: Imagem de MEV de um espécime de resina pura fraturado durante teste de flexão. Uma superfície de fratura lisa com poucos planos de fratura é observada. Sinais fractográficos típicos de materiais frágeis são observados como área de espelho (“mirror”) (asterisco preto), área de “mist” (apontador preto), “hackles” (apontador branco) e cantilever de compressão (“compression curl”) (asterisco branco). 92

Figura 20: Imagem de MEV de um espécime de compósito experimental reforçado com nanofibras fraturado durante teste de flexão. A) Uma superfície de fratura rugosa e com múltiplos planos de fratura é observada; B) Aumento da região

destacada em (A) mostra uma camada de resina (asterisco preto) entre duas camadas de nanofibras incorporadas à matriz resinosa (asterisco branco). A superfície rugosa provocada pela presença das nanofibras é claramente discernível da superfície mais lisa de fratura da porção de resina; C) A presença das nanofibras desvia o plano de fratura (linha pontilhada); D) Maior aumento evidencia a ruptura (apontador) e descolamento(seta) das nanofibras incorporadas à matriz resinosa. 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição e viscosidade das diferentes soluções de resina utilizadas para a preparação dos compósitos experimentais	72
Tabela 2 - Propriedades de resistência à tração nas mantas de nanofibras de PAN	81
Tabela 3 – Resultado da análise estatística das propriedades flexurais dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras testados (2-way ANOVA - $\alpha = 0.05$)	87
Tabela 4 – Médias e desvio padrão para resistência flexural dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.	88
Tabela 5 - Médias e desvio padrão para módulo flexural dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.	89
Tabela 6 - Médias e desvio padrão para trabalho de fratura dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.	90

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

°C – graus Celsius\

BisGMA - bisfenolglicidil dimetacrilato

CAD/CAM - *computer-aided design and computer-aided manufacturing*

cm – centímetro

CQ: canforoquinona

EDMAB: 2-[dimetilamina]etil metacrilato

e.g.: por exemplo

DMF - N,N-Dimetilformamida

GPa – gigapascal

i. e.: isto é

J - joule

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MF - módulo flexural

m² – metro quadrado

ml - mililitro

mm – milímetro

mm² – milímetro quadrado

MPa – megapascal

nm – nanômetro

PAN – poliacrilonitrila

PMMA- polimetilmetacrilato

PPF - prótese parcial fixa

RF - resistência flexural

TEGDMA – trietileno glicol dimetacrilato

TF - trabalho de fratura

kJ - Quilojoule

kV – Quilovolts

Y-TZP – policristais de zircônia tetragonal estabilizada por ítrio

µm – micrometro

% - por cento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	25
2.1	Estado atual dos compósitos restauradores odontológicos e de tratamentos em Prótese Parcial Fixa	27
2.1.1	Compósitos reforçados por fibras	30
2.1.1.1	Tipos de fibras empregadas em compósitos reforçados por fibras	31
2.1.1.2	Papel da viscosidade da resina infiltrante nos compósitos reforçados por fibra	33
2.1.1.3	Utilização de compósitos reforçados por fibra em tratamentos de PPFs	33
2.1.1.4	Desempenho clínico de compósitos reforçados por fibra em tratamentos de PPFs	37
2.2	Monômeros utilizados na produção de compósitos resinosos odontológicos	38
2.3	Novas tecnologias de processamento de compósitos	39
2.4	Nanotecnologia aplicada a produção de materiais fibrosos	40
2.5	Nanofibras produzidas por eletrofiação como elemento de reforço estrutural	48
2.5.1	A poliacrilonitrila como polímero constituinte para nanofibras de reforço	52
2.6	Emprego de nanofibras como elemento de reforço de resinas odontológicas	53
3	PROPOSIÇÃO	59
4	MATERIAL E MÉTODOS	63
4.1	Produção e caracterização das nanofibras	65
4.1.1	Processo de eletrofiação das nanofibras de PAN	65
4.1.2	Ensaio de tração das mantas de nanofibras de PAN	68
4.1.3	Análise morfológica das nanofibras de PAN	70
4.2	Produção e caracterização dos compósitos resinosos reforçados por nanofibras	70

4.2.1	Preparação das soluções de BisGMA/TEGDMA	71
4.2.2	Produção dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN	72
4.2.3	Propriedades flexurais dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN	74
4.2.4	Análise fractográfica dos espécimes fraturados em flexão	77
4.3	Análise estatística	77
5	RESULTADOS	79
5.1	Ensaio de tração das mantas de nanofibras de PAN	81
5.2	Análise morfológica das nanofibras de PAN	83
5.3	Propriedades flexurais dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN	84
5.4	Análise fractográfica	91
6	DISCUSSÃO	95
7	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS	105

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Compósitos resinosos são utilizados na odontologia há mais de cinquenta anos, principalmente como materiais restauradores diretos. No entanto, não houveram mudanças significativas na estrutura destes materiais desde sua introdução na prática clínica. A grande maioria dos compósitos resinosos restauradores disponíveis atualmente são classificados como compósitos reforçados por partícula. Consistem, geralmente, de partículas cerâmicas com tamanhos que variam de 5 a 50 μm circundadas por uma matriz resinosa fotopolimerizável a base de metacrilatos. As soluções de monômeros que compõe tal matriz são a base, tipicamente, de misturas de bisfenolglicidil dimetacrilato (BisGMA) e trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA)(FERRACANE, 2011). A performance clínica da maioria das restaurações diretas de compósitos é aceitável. No entanto, o sucesso clínico de restaurações diretas extensas ou restaurações indiretas ainda é tema de controvérsia. Ademais, fraturas das restaurações são uma das principais razões para a falha clínica e estão relacionadas aos estresses gerados pela fadiga mecânica desenvolvida em função mastigatória(FERRACANE, 2011).

A eletrofiação emergiu, nos últimos anos, como uma tecnologia viável para a produção de nanofibras poliméricas(LEUNG e KO, 2011). O processo de produção consiste na geração de alta voltagem entre uma solução polimérica, provida por um sistema de seringa com a solução carregada negativamente, e um coletor metálico carregado positivamente. As forças eletrostáticas resultantes induzem o alongamento da solução polimérica e a produção de fibras ultrafinas (nanofibras) que são coletadas na superfície do coletor metálico na forma de uma manta fibrosa com uma alta razão de área de superfície por volume (KO et al., 2003). Esta extrema redução do tamanho das fibras, i.e. diâmetros na escala nanométrica, proporciona características mecânicas únicas ao material como o aumento simultâneo da resistência, módulo de elasticidade e tenacidade. Tais características foram demonstradas recentemente para nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) com diâmetros menores que 200 nm (PAPKOV et al., 2013).

Alguns esforços têm sido direcionados no desenvolvimento de compósitos odontológicos reforçados por nanofibras. A adição de nanofibras de nylon 6 (FONG, 2004) e poliacrilonitrila-polimetilmetacrilato (PAN-PMMA) (LIN et al., 2008) produzidas por eletrofiação a resinas a base de BisGMA/TEGDMA resultou em um

pequeno aumento das propriedades mecânicas. Nanofibras de PAN levaram à diminuição das propriedades mecânicas das resina testada e foi sugerido que existem limitações na interação/interface entre as nanofibras e as soluções de resinas. Outros esforços na utilização de nanofibras de acetato de celulose levaram a drásticas diminuições nas propriedades mecânicas das resinas devido ao molhamento incompleto das fibras pelas resinas. A inclusão de bolhas de ar e defeitos críticos comprometeram a performance dos compósitos (BOYD et al., 2012). Estes achados evidenciam que os potenciais benefícios de reforço por nanofibras podem ser limitados pelo molhamento das resinas, ou seja, a capacidade destas penetrarem nos espaços interfibrilares das mantas de nanofibras.

De fato, o papel da viscosidade da solução de monômeros nas características e propriedades de compósitos restauradores tradicionais é conhecido (ASMUSSEN e PEUTZFELDT, 1998; GONCALVES et al., 2009). O aumento na concentração de BisGMA leva ao aumento da viscosidade das soluções devido às diferentes estruturas moleculares dos monômeros que compõe as soluções (e.g. maior peso molecular e menor mobilidade das moléculas de BisGMA). Monômeros de menor peso molecular, como o TEGDMA, são adicionados às soluções como diluentes para proporcionar uma viscosidade mais apropriada para a incorporação das partículas inorgânicas (ASMUSSEN e PEUTZFELDT, 1998). Ademais, a menor flexibilidade das molécula de BisGMA e a presença dos grupos hidroxila, que formam pontes de hidrogênio, aumentam a rigidez de estrutura polimérica (SIDERIDOU, TSERKI e PAPANASTASIOU, 2003). Deste modo, o aumento da concentração de BisGMA leva ao aumento da resistência flexural de resinas (OGLIARI et al., 2008) e compósitos resinosos (FLOYD e DICKENS, 2006) experimentais.

De maneira semelhante, a viscosidade das resinas desempenham um papel importante no processamento de compósitos resinosos reforçados por fibras. O molhamento das fibras é limitado com aumentos na viscosidade das resinas infiltrantes já que resinas mais viscosas oferecem uma maior resistência para o escoamento e penetração dos espaços interfibrilares (SHAKYA, ROUX e JESWANI, 2013). Consequentemente, a viscosidade da resina pode estar relacionada à presença de espaços vazios e defeitos no material que levariam ao comprometimento das propriedades mecânicas e da performance (GU et al., 2010).

Devido ao potencial do uso de nanofibras para o reforço de materiais resinosos e ao limitado entendimento atual destes materiais aplicados à odontologia restauradora, este estudo teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização de compósitos resinosos reforçados por nanofibras. O foco foi dado ao entendimento da relação de diferentes proporções de nanofibras adicionadas ao material e de diferentes concentrações de BisGMA e TEGDMA nas soluções de monômeros, e sua influência nas propriedades mecânicas dos compósitos experimentais.

Revisão de Literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - Estado atual dos compósitos restauradores odontológicos e de tratamentos em Prótese Parcial Fixa

Materiais compósitos vêm sendo utilizados na odontologia há mais de 50 anos, principalmente como materiais restauradores diretos. Compósitos são definidos como materiais multifásicos, ou seja, que exibem em sua constituição dois ou mais materiais distintos (metais, cerâmicas ou polímeros) de modo a se alcançar uma combinação de propriedades que atenda a uma demanda específica em diferentes aplicações. Esta combinação de propriedades gera características únicas do material, muitas vezes impossíveis de serem alcançadas por um material monofásico. Tal situação é evidenciada pelo grande desenvolvimento de compósitos em diversas áreas da engenharia (e.g. aeronáutica, aeroespacial e de transporte) em busca de materiais que apresentem baixa massa específica, rigidez, resistência e possibilidade de reparação(CALISTER, 2008).

Os materiais compósitos são constituídos por duas fases: uma matriz que é contínua e envolve a segunda fase, chamada de fase dispersa. As propriedades finais do material estão relacionadas às propriedades e proporção de cada fase constituinte e da geometria da fase dispersa (forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas) e a capacidade de união entre as fases (CHEN, 2010). Os compósitos odontológicos consistem basicamente de uma matriz polimérica que circunda uma fase dispersa de partículas vitrocerâmicas tratadas com algum agente silano para promoção da ligação entre as fases. A matriz resinosa é geralmente composta de metacrilatos, essencialmente BisGMA combinado com TEGDMA ou outros monômeros pra diminuição da viscosidade. Já a fase dispersa é composta de partículas de sílica vítrea, bário, estrôncio e zircônia. O tamanho e disposição das partículas varia de acordo com o desenho do material. Podem apresentar 10-50µm dispersas (“macropartículas”), 40-50nm organizadas em formas de cachos e/ou dispersas (“micropartículas”) e até 5nm dispersas (nanopartículas). Alguns compósitos combinam partículas em escala micrométrica com partículas em escala nanométrica e são classificados como híbridos(FERRACANE, 2011). De maneira geral, a grande maioria dos compósitos odontológicos apresentam este desenho semelhante de reforço com partículas, com alterações no tamanho das partículas,

na proporção entre a matriz/fase dispersa ou modificações da composição da matriz polimérica.

Poucos esforços foram direcionados a uma modificação estrutural do desenho dos compósitos utilizados na odontologia e, desta forma, os materiais disponíveis no mercado possuem propriedades mecânicas que limitam sua ampla utilização nas diversas situações clínicas, principalmente aquelas pertinentes a prótese fixa de multielementos. Dentre as limitadas propriedades podemos citar, entre diferentes materiais, a resistência flexural que varia entre 60-160 MPa, a tenacidade a fratura de 0,8-1,8 MPa.m^{1/2} e o módulo de elasticidade de 4-16 GPa (FERRACANE, 2011). Tal cenário limita a indicação a restaurações pouco extensas, geralmente restaurações diretas que não envolvam comprometimento de grande parte da estrutura dentária, situações essas que não atendem aos requisitos mínimos em prótese fixa.

Compósitos diretos têm sido utilizados para restaurações classe I e II posteriores com desempenho clínico satisfatório, com taxas de falha anual de 1-3%, relacionadas a fatores diversos como localização e extensão da restauração, operador e elementos socioeconômicos e comportamentais (DEMARCO *et al.*, 2012). No entanto, poucas iniciativas foram direcionadas na busca por materiais compósitos indiretos, principalmente para prótese parcial fixa (PPF).

Nos tratamentos com PPF, a busca por materiais de infraestrutura substitutos às tradicionais ligas metálicas levou a indústria a buscar soluções baseadas em materiais cerâmicos para atender a crescente demanda estética nos tratamentos odontológicos. Devido as propriedades óticas compatíveis com os tecidos dentários, sua elevada biocompatibilidade e sua relativa inércia química, as cerâmicas atenderiam os requisitos necessários para uma variedade de tratamentos indiretos (KELLY, 2004).

No entanto, cerâmicas são materiais essencialmente frágeis, ou seja, apresentam baixa tolerância a tensões, principalmente de tração. Devido à natureza de ligação predominantemente iônica, apresentam pouquíssima deformação elástica e nenhuma deformação plástica quando submetidas à tração. Deste modo, a necessidade de materiais cerâmicos que apresentassem elevadas propriedades mecânicas para, teoricamente, suportar as tensões geradas principalmente em próteses fixas de dentes posteriores, levou à escolha da zircônia tetragonal estabilizada por ítrio (Y-TZP) como material de infraestrutura de PPF na odontologia.

A Y-TZP apresenta resistência flexural de 1000-1200 MPa (TURP *et al.*, 2012), sendo o material cerâmico disponível que mais se aproxima das ligas metálicas utilizadas em termos de resistência (e.g. CoCr - resistência flexural de aproximadamente 2600 MPa (ROCHA, PINHEIRO e VILLAYERDE, 2006). Deste modo, atualmente, a Y-TZP seria um material cerâmico indicado para PPFs posteriores que envolvam região de molar. No entanto, até o momento não existem resultados clínicos de longo prazo (ao menos 10 anos) que suportem tal indicação.

Com relação ao desempenho clínico de próteses fixas sobre dentes, demonstrou-se, através de metanálise, que o sistema metalocerâmico se mostrava superior aos sistemas cerâmicos disponíveis até o período analisado. Os sistemas cerâmicos vítreos ou de alumina reforçada por vidro (InCeram) mostraram como principal complicação fraturas do material de infraestrutura (taxa anual de falha de 1,88-4,24%), enquanto os sistemas baseados em Y-TZP mostraram como principal falha a fratura da cerâmica de revestimento (taxa anual de falha de 1,98-12,2%), resultando em um percentual global de falhas estimado de 13,6% em 5 anos, significativamente maior que a taxa estimada de 2,9% para as PPFs metalocerâmicas. Tais falhas da cerâmica de cobertura podem levar a necessidade de substituição da restauração ou à necessidade de reparo com resinas compostas. Porém, o desempenho clínico dos reparos em PPFs para ambos os sistemas permanece desconhecido (SAILER *et al.*, 2007).

O desempenho clínico de PPFs sobre implante também foi documentado através de metanálise (PJETURSSON *et al.*, 2012). A complicação mais frequente encontrada foi a fratura do material de revestimento com taxa de falha de 13,5% em cinco anos. Os sistemas incluídos no estudo foram metalocerâmicos e metaloplásticos. Quando analisados separadamente, o sistema metalocerâmico apresentou taxas de 7,8% de fraturas do material de revestimento comparados a 20,2% para o sistema metaloplástico em 5 anos. Novamente, não existem estudos que apontam a efetividade de possíveis reparos nessas situações. A fratura do material de cobertura se torna ainda mais crítica nos casos de próteses totais fixas metalo-acrílicas sobre implante. Galucci *et al.* (2009) encontraram que, de 41 próteses instaladas, nove (21,9%) apresentaram fratura do acrílico (dentes ou material de base) em um período de acompanhamento de cinco anos. O que chama atenção no estudo é que foram observados 20 eventos de fratura do material de revestimento entre estas nove próteses que apresentaram falha ao longo dos cinco

anos. Achados similares também são relatados na literatura (JEMT e LINDEN, 1992; JEMT *et al.*, 1996; LINDQUIST, CARLSSON e JEMT, 1996; ORTORP, LINDEN e JEMT, 1999; ENGFORS, ORTORP e JEMT, 2004) e demonstram a grande incidência de complicações que este sistema pode apresentar clinicamente.

2.1.1. Compósitos reforçados por fibras

Entre as diferentes classes de materiais compósitos, incluem-se os compósitos reforçados por fibras. Nas últimas décadas, tal classe de material tem ganhado espaço na indústria em várias áreas como na indústria aeroespacial, militar, engenharia civil e de materiais, entre outras. Os compósitos reforçados por fibra tem ganhado espaço e, gradativamente, vem sendo utilizados para a substituição de materiais convencionais como madeira, metais, vidros e cerâmicas em diferentes áreas. Por definição, compósitos reforçados por fibra são compostos pela combinação de resinas poliméricas que atuam como matrizes e fibras resistentes que atuam como elemento do reforço. A eficiência na performance do material depende da seleção apropriada dos elementos constituintes, ou seja, dos tipos de fibras e composição da matriz resinosa e dos diferentes meios de processamento. As fibras tradicionalmente utilizadas na manufatura de compósitos reforçados por fibra têm diâmetros médios na escala de micrômetros. A função das fibras é de suportar as forças e promover a resistência do material perante os desafios em função. Já a matriz resinosa tem a função de união entre as fibras, mantendo estas em posição e transferindo as cargas aplicadas para as fibras através da adesão e fricção. Além de elemento de reforço, as fibras podem exercer outros papéis como promover propriedades ópticas desejáveis em um projeto (CALISTER, 2008).

As fibras de reforço podem ser classificadas de diferentes maneiras. Pode-se variar o comprimento das fibras e, deste modo, classifica-se como fibras contínuas, que apresentam grande comprimento quando comparado ao diâmetro, ou descontínuas, quando o comprimento não é significativamente maior que o diâmetro. Também denomina-se as últimas citadas como fibras curtas. Fibras contínuas têm a vantagem de serem facilmente manipuláveis e orientadas, enquanto as fibras descontínuas apresentam a vantagem de fácil processamento e, portanto, maior

volume de produção. Outra classificação é quanto a natureza do material, ou seja, se as fibras são orgânicas ou inorgânicas. Pode-se citar, como fibras orgânicas, a aramida, nylon, poliamida entre outras. Como característica exibem flexibilidade, elasticidade e têm menor densidade quando comparadas às fibras inorgânicas. Pode-se citar, como fibras inorgânicas, as fibras de vidro, cerâmica e de carbono, entre outras. Como características, as fibras inorgânicas apresentam maior rigidez, maior módulo de elasticidade e adequada estabilidade térmica(CALISTER, 2008).

2.1.1.1. Tipos de fibras empregadas em compósitos reforçados por fibras

Entre os diferentes tipos de fibras que podem ser utilizados como reforço em compósitos, destacam-se as fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de nylon e fibras de polietileno de ultra alto peso molecular.

Fibras de vidro

As fibras de vidro são os materiais de reforço mais comumente utilizados como reforço em compósitos reforçados por fibra devido as suas adequadas propriedades, entre elas a baixa densidade, resistência a degradação química, fácil fabricação, alta resistência e alta rigidez. Também exibem baixo custo quando comparadas aos outros tipos de fibras. No entanto, as fibras de vidro apresentam um módulo de elasticidade muito alto que compromete a performance do material em situações nas quais tensões de tração estejam muito presentes por um período muito longo de tempo. Tais fibras podem ser arrançadas em forma de mantas, fitas, tecidos, filamentos contínuos e descontínuos e fios para aplicação em compósitos(KHAN *et al.*, 2015).

Fibras de carbono

As fibras de carbono são uma classe importante de fibras de alta performance aplicadas a compósitos. Tradicionalmente, apresentam-se na escala micrométrica e exibem alta resistência à tração (aproximadamente 3950 MPa) e alto módulo de elasticidade (aproximadamente 238 GPa). As fibras de carbono são aplicadas principalmente na indústria aeroespacial e automotiva devido às suas

adequadas propriedades mecânicas, condutividade, baixa densidade, resistência à altas temperaturas e bom desempenho em longo prazo(MARUO *et al.*, 2015).

Fibras de aramida

As fibras de aramida são de uma classe de fibras sintéticas de alta performance, geralmente aplicadas nas áreas aeroespaciais, na indústria militar e na engenharia civil. As fibras de aramida tem propriedades de alta performance devido ao arranjo molecular do material. As moléculas apresentam-se bem orientadas ao longo eixo das fibras e exibem uma enorme quantidade de ligações de pontes de hidrogênio entre elas devido à sua estrutura molecular. Além das adequadas propriedades mecânicas, as fibras de aramida apresentam adequada resistência a abrasão e à ação de solventes, e boa estabilidade térmica. As desvantagens das fibras de aramida são a sensibilidade à radiações ultravioletas e a dificuldade na manipulação que tem impacto negativo no corte e fresagem do material. As fibras de aramida comerciais mais comuns são Kevlar e Nomex(KIM *et al.*, 2011).

Fibras de nylon

O nylon é um material pertencente à grande classe de poliamidas alifáticas e são produzidas de uma variedade de diaminas e ácidos carboxílicos. Os tipos mais comuns de fibras de nylon são as fibras de nylon-6,6 e nylon-6. Ambos os tipos apresentam adequadas propriedades mecânicas incluindo resistência à abrasão, alta resistência e tenacidade à fratura, baixa densidade, resistência a degradação química e facilidade no processamento. Como exemplo, as fibras de nylon-6 com diâmetro médio de 100µm apresentam resistência à tração de 210 MPa, módulo de elasticidade de 1.1 GPa e taxa de alongamento de 90%(MARUO *et al.*, 2015).

Fibras de polietileno de ultra alto peso molecular

As fibras de polietileno de ultra alto peso molecular são compostas de cadeias de polietileno extremamente longas e alinhadas devido ao processo de produção formado a partir de monômeros de etileno. São produzidas pelo processo

de fiação em gel no qual o material é aquecido e estruído em uma fiadora. O resultado do processo é a formação de fibras com uma elevada orientação molecular ao longo eixo destas e uma grande interação intermolecular através de ligações secundárias, característica que confere às fibras uma elevada resistência à tração (MARISSEN, 2011).

2.1.1.2. Papel da viscosidade da resina infiltrante nos compósitos reforçados por fibra

A matriz resinosa é um componente crucial dos compósitos reforçados por fibra já que garante a união das fibras e distribuição dos estresses em função pela estrutura do material compósito (VALLITTU, 2014). A viscosidade da resina infiltrante é crucial para o desempenho dos compósitos reforçados por fibra já que quanto maior a viscosidade da resina, maior é a probabilidade de esta penetrar no espaços interfibrilares. O efeito da viscosidade da resina na infiltração de fibras formadoras de compósitos reforçados por fibra foi investigado por Shakya et al. (2013). Foi investigada a capacidade de infiltração de resinas de viscosidades crescentes por um método de infiltração de fibras por pressão. Os resultados demonstraram que, quanto menor a viscosidade da resina infiltrante, mais eficiente o processo de infiltração das fibras e menor a probabilidade de presença de defeitos. Resinas de alta viscosidade requereram maiores variações de pressão para que ocorresse um completo processo de infiltração da resina nos espécimes, já que em baixas pressões não houve o molhamento completo das fibras pelas resinas devido à resistência da resina em fluir entre os espaços fibrilares. Os resultados de Gu et al. (2010) confirmam tais achados através da investigação da presença de defeitos em fibras infiltradas por resina epóxi. Uma menor quantidade de defeitos, ou seja bolhas de ar aprisionadas no corpo de prova, foi encontrada quando a infiltração das fibras foi realizada em altas temperaturas, o que resulta em uma menor viscosidade da solução resinosa.

2.1.1.3. Utilização de compósitos reforçados por fibra em tratamentos de PPFs

A utilização de compósitos resinosos reforçados por fibras nos tratamentos de PPF consistem na utilização de fibras de reforço como infraestrutura recobertas com resinas compostas odontológicas reforçadas por partículas (híbridas ou micropartículas) para a criação da parte externa da prótese. Existem atualmente alguns sistemas comercialmente disponíveis para fabricação de próteses em laboratório ou na clínica ("chairside"). Entre eles, pode-se citar os sistemas Targis/Vectris (Ivoclar Vivadent Inc., Schaan, Liechtenstein), everStick (Stick Tech Ltd., Turku, Finland) e Sculpture/FibreKor (Pentron Laboratory Technologies LLC, Wallingford, Conn.). Todos consistem em fibras de vidro préimpregnadas com a matriz resinosa. Existem também sistemas que fornecem fibras não impregnadas compostas de fibras de vidro, entre eles GlasSpan (GlasSpan Inc., Exton, Pa.) ou fibras de polietileno de ultra alto peso molecular, entre eles Ribbond (Ribbond, Seattle) e Connect (KerrLab, Orange, Calif.)(BEHR *et al.*, 2000).

As PPFs reforçadas por fibras podem ser fabricadas sobre retentores com preparo total (extracoronários), preparos parciais (intracoronários) ou a combinação de ambos. A escolha pelo tipo de preparo depende das condições dos dentes pilares como a presença ou não de restaurações extensas ou destruição coronária por cárie ou fraturas. Os preparos intracoronários têm como vantagem uma maior conservação dos tecidos dentários do dente retentor da prótese(FREILICH *et al.*, 2002).

Estudos laboratoriais demonstram a capacidade das fibras de reforçarem materiais restauradores odontológicos. Samadzadeh *et al.* (1997) empregaram fibras de polietileno (Ribbond) no reforço de próteses provisórias de polimetilmetacrilato (PMMA) e uma resina composta fotoativada indicada para restaurações provisórias (Provipont DC). Próteses fixas de três elementos foram fabricadas sobre um padrão de aço inoxidável composto de dois retentores com distância de 22 mm entre eles. Os grupos reforçados por fibra foram fabricados com fibras de reforço de 3 mm. Foi conduzido teste de compressão sobre o centro do pântico para se determinar a resistência a compressão das peças. As fibras de polietileno não provocaram efeito de reforço nos grupos de PMMA. No entanto, um aumento significativo na resistência das próteses foi observado no grupo manufaturado com resina composta fotoativada.

Behr *et al.* (2000) investigaram a influência do modo de processamento e do armazenamento em água nas propriedades flexurais de dois sistemas de

compósitos reforçados por fibra. O sistema FibreKor foi manufaturado manualmente enquanto o sistema Vectris foi manufaturado através de um processo de vácuo/pressão. Barras de 25x4x2 mm foram fabricadas e testadas pelo teste de flexão de três pontos. Os resultados demonstraram que o modo de processamento promoveu uma maior concentração de fibras no grupo manufaturado sob vácuo/pressão (sistema Vectris). Porém, tal situação não provocou um aumento significativo de resistência comparado ao sistema manual de fabricação (FibreKor). Outro achado foi a diminuição significativa da resistência após o armazenamento em água por 30 dias. Concluíram que, além das fibras e do processamento, a matriz resinosa tem um papel significativo na manutenção da resistência a longo prazo.

Tanoue et al (2012) investigaram a resistência flexural de resinas compostas indiretas reforçadas com fibras de vidro préimpregnadas com monômero de resina (Estenia C&B EG Fiber) para avaliar a compatibilidade de diferentes resinas compostas de cobertura com o sistema de fibras de vidro de reforço. Quatro classes diferentes de resina composta de cobertura foram avaliadas: microhíbrida, nanohíbrida e microparticulada. Esta foram combinadas com o sistema de fibras unidirecionais. Espécimes de 25 x 2 x 2 mm foram produzidos com a presença ou não das fibras de reforço. A resina composta de micropartículas exibiu o maior aumento da resistência flexural quando foram aplicadas as fibras de reforço (de 62 ± 3 MPa da resina composta sem reforço para 271 ± 13 MPa da resina composta com reforço). A combinação de fibras de reforço com a resina microhíbrida exibiu o maior valor de resistência flexural (355 ± 40 MPa). A resina nanohíbrida apresentou aproximadamente o dobro da resistência flexural quando reforçada com as fibras. O estudo concluiu que o tipo de resina de cobertura deve ser levado em conta na seleção de uma combinação ótima de fibras de reforço e resinas compostas para construção de restaurações.

Sharafeddin et al. (2013) compararam a resistência flexural de dois tipos de fibras combinados com três tipos de compósitos restauradores. Barras de 2 x 2 x 25 mm foram fabricadas e testadas em flexão de três pontos. Os grupos consistiam em: grupo 1: compósito Z250 + fibra de polietileno; grupo 2: compósito Build-It + fibra de polietileno; grupo 3: compósito Nulite F + fibra de polietileno; grupo 4: fibras de vidro + compósito Z250; grupo 5: fibras de vidro + compósito Build-It e grupo 6: fibras de vidro + compósito Nulite F. Os maiores valores de resistência flexural foram obtidos com a combinação de fibras de vidro com o compósito Z250 (500 ± 31 MPa)

e os menores valores com a combinação de fibras de polietileno com o compósito Build-It (188 ± 55 MPa). Concluíram que o tipo de fibra tem influência nas propriedades flexurais dos espécimes e que as fibras de vidro pré-impregnadas seriam a melhor opção para o reforço quando comparadas às de polietileno.

Sfrondini et al. (2014) avaliaram o efeito da adição de fibras contínuas e fibras descontínuas particuladas nas propriedades flexurais. As fibras contínuas testadas eram compostas por fibras de vidro de 0.6 e 0.9 mm em diâmetro. Já o compósito reforçado por fibras descontínuas consistia em uma solução de resina contendo aproximadamente 32% de cargas nanoparticuladas somada às fibras descontínuas. Os espécimes foram testados em flexão de três pontos. O estudo concluiu que as fibras contínuas de 0.9 mm de diâmetro exibiram maiores valores de resistência quando comparadas às de 0.6 mm. Já as fibras descontínuas mostraram valores significativamente maiores de resistência para os espécimes de 0.6 mm. Os valores para os espécimes de 0.9 mm não diferiram entre as fibras contínuas e descontínuas.

Maruo et al. (2015) investigaram a influência de diferentes tipos de fibras nas propriedades flexurais de compósitos odontológicos reforçados por fibras. Barras de $2 \times 2 \times 25$ mm foram fabricadas com resina composta reforçada com fibras de vidro, fibras de polietileno ou fibras de carbono. O grupo controle consistiu em barras da resina composta sem fibras. As barras foram testadas em flexão de três pontos. O reforço com as fibras de carbono ou fibras de vidro aumentou significativamente a resistência flexural quando comparado ao grupo controle (somente resina composta). Já a presença das fibras de polietileno provocaram uma diminuição significativa da resistência.

A capacidade de reforço indicada por estudos laboratoriais seriam um indicativo da capacidade de uso clínico de compósitos reforçados por fibras. Um dos fatores que favoreceriam a sua utilização em tratamentos de PPF seria o módulo de elasticidade do material ser mais próximo dos tecidos dentais e a capacidade de adesão aos sistemas de cimentação adesiva. No entanto, deve-se levar em conta a limitação dos compósitos reforçados por fibra já que as fibras de reforço apresentarem propriedades anisotrópicas, ou seja, as propriedades mecânicas dependem da direção de aplicação das forças aplicadas e as tensões geradas não são homoganeamente distribuídas na restauração(VALLITTU, 2014). Tal fato

poderia limitar a utilização clínica dos sistemas restauradores citados.

2.1.1.4. Desempenho clínico de compósitos reforçados por fibra em tratamentos de PPFs

A presença de estudos clínicos que investigaram a utilização de compósitos resinosos reforçados por fibra em PPF é escassa na literatura científica. Ademais, a maior parte destes estudos são relatos de caso clínico. Estudos clínicos prospectivos, padronizados e com grupos controle padronizados são ainda necessários para obter-se um melhor entendimento do comportamento clínico destes sistemas.

A mais recente revisão sistemática sobre o tema data de 2009 e provê dados importantes sobre o comportamento clínico dos compósitos resinosos reforçados por fibra em PPF (VAN HEUMEN, KREULEN e CREUGERS, 2009). O objetivo da revisão sistemática foi de reunir e analisar os dados clínicos disponíveis sobre o tema, obter, através de metanálise, as taxas de sobrevivência dos compósitos resinosos reforçados por fibra em PPF e investigar a relação da taxa de sobrevivência e os fatores de risco envolvidos nos insucessos. A investigação levou em consideração características das próteses tais como o desenho da infraestrutura, localização no arco dentário e o material utilizado. O número e tipos de complicações técnicas e o número de falhas também foram analisados. Foi considerada falha da prótese na ocorrência de descimentação ou necessidade de substituição da peça. Do total de 1708 referências encontradas pela busca no sistema Medline, 15 estudos clínicos foram selecionados. Destes, apenas um apresentava um grupo controle de próteses totalmente cerâmicas. Dos dados adquiridos, foi possível observar que 46% das reconstruções foram realizadas sobre preparos parciais (inlays), 21% sem preparo algum (adesão apenas na superfície de esmalte) e 26 % apresentaram preparos totais. Alguns estudos reportaram reconstruções híbridas, ou seja, uma combinação de pilar com preparo parcial e pilar com preparo total. Dos 15 estudos selecionados, três reportaram restaurações realizadas diretamente na boca e 12 reportaram restaurações indiretas fabricadas em laboratório. Com relação ao material, sete dos estudos selecionados utilizaram o sistema Targis/Vectris. Aproximadamente 65 % dos casos foram realizados na região posterior. Os períodos de observação variaram entre 10 meses a 5,7 anos e

as taxas de sobrevivência de 50 a 100%. A análise de Kaplan-Meier indicou uma curva de sobrevivência que indica uma sobrevivência média de 73,4% em 4,5 anos. A falha técnica mais reportada foi a fratura da resina composta de cobertura. O desgaste oclusal excessivo do material também foi reportado como complicação. Outras complicações incluíram a descimentação de apenas um retentor, descoloração do material e presença de linhas de fratura.

Fica evidente que os estudos disponíveis no presente são insuficientes para produzir evidências científicas suficientes para a indicação de compósitos resinosos reforçados por fibra em PPF. Ademais, fica evidente, perante os presentes resultados apresentados na literatura, que o desempenho clínico das PPFs baseadas em compósitos aplicadas atualmente são inferiores aos tratamentos convencionais.

2.2. Monômeros utilizados na produção de compósitos resinosos odontológicos

Os monômeros empregados na produção de compósitos restauradores odontológicos são basicamente compostos de metacrilatos. O BisGMA é a base dos compósitos restauradores atuais. A molécula de BisGMA é composta de dois anéis aromáticos na sua estrutura e tem alto peso molecular. Tais características proporcionam uma alta rigidez molecular. Ademais, a presença de grupos hidroxila permite a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas que contribuem para a alta viscosidade do monômero de BisGMA(FERRACANE, 2013).

Devido à alta viscosidade do monômero de BisGMA, monômeros diluentes de menor viscosidade são incorporados à solução para se alcançar uma viscosidade que permita a incorporação das partículas no processamento dos compósitos. O monômero diluente mais utilizado em associação com o BisGMA é TEGDMA. O TEGDMA apresenta baixo peso molecular e grande flexibilidade molecular devido à presença de grupos éter. Tais características conferem à solução do monômero baixa viscosidade e propiciam uma maior mobilidade de reação(SIDERIDOU, TSERKI e PAPANASTASIOU, 2003).

O papel da composição e viscosidade das soluções de monômeros nas propriedades mecânicas de compósitos convencionais é conhecido. Asmussen e Peutzfeldt (1998) avaliaram a influência de misturas com diferentes proporções de

TEGDMA/BisGMA nas propriedades de tração e flexão de compósitos reforçados por partícula. As proporções testadas foram 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 e 70:30. A resistência flexural variou entre 137 e 167 MPa, e o módulo de elasticidade entre 8.0 e 11.1 GPa. De maneira geral, o aumento da concentração de TEGDMA levou a um leve aumento das resistência à tração e à diminuição da resistência flexural. Os autores atribuem o leve aumento de resistência à tração ao possível aumento do grau de conversão promovido pela presença de TEGDMA. Segundo os autores, a diminuição da resistência flexural é de difícil interpretação e pode estar relacionada com as variações de módulo de elasticidade. Os mesmos chamam atenção para o fato de o grau de conversão não estar necessariamente relacionado com todas as propriedades mecânicas de materiais poliméricos.

2.3. Novas tecnologias de processamento de compósitos

Com o atual desenvolvimento e emprego das tecnologias CAD/CAM (computer aided design/computer aided manufacturing) na odontologia existe uma maior possibilidade de processamento de diferentes materiais. Com os sistemas disponíveis no mercado é possível se processar desde Y-TZP até padrões de acrílico para posterior processo de fundição ou injeção (FASBINDER, 2010). Tais tecnologias tornam viáveis também o processamento de blocos pré-fabricados de materiais compósitos. Recentemente, foi lançado no mercado o produto LAVA Ultimate (3M-Espe, St. Paul, MN, EUA), um compósito reforçado produzido industrialmente para processamento CAD/CAM que, segundo informações do fabricante, teria indicação limitada à coroas unitárias posteriores (PPFs não estão indicadas). Até a presente data não existe documentação científica independente a respeito do material, mas dados do fabricante indicam melhoras nas propriedades mecânicas (e.g. resistência flexural de aproximadamente 250 MPa) quando comparadas com as resinas compostas convencionais. Isto aponta uma tendência da indústria pela busca de materiais que possam ser processados de uma maneira mais conveniente pela tecnologia CAD/CAM para o clínico, principalmente tendo em mente a possibilidade da utilização do sistema na própria clínica ("Chair-side CAD/CAM"). Os materiais cerâmicos mais utilizados atualmente nestes sistemas necessitam de um processo de sinterização final que muitas vezes pode ser dispendioso em termos de tempo e custo final da restauração (GULATI *et al.*, 2015).

2.4. Nanotecnologia aplicada a produção de materiais fibrosos

A nanotecnologia aplicada na produção de materiais emergiu nas últimas décadas e tem expandido as possibilidades no processamento e manufatura nos mais diversos campos da indústria. Por definição, a nanotecnologia lida com a manipulação de materiais em escala nanométrica em pelo menos uma de suas dimensões. Tal capacidade abre horizontes surpreendentes na criação de materiais e produtos nas mais diversas áreas como a engenharia de materiais, computação, desenvolvimento de biomateriais e equipamentos ligados à biologia e biomedicina, inclusive a odontologia (LEUNG e KO, 2011).

A seguir serão apresentados alguns métodos que possibilitam a manipulação de materiais fibrosos em escala nanométrica (nanofibras). Por fim será explorado mais a fundo a técnica de produção de nanofibras por eletrospinning, escopo do presente trabalho.

Separação de fases

A técnica de separação de fases vem sendo utilizada principalmente na produção de arcabouços ("scaffolds") na bioengenharia. Tais arcabouços consistem em materiais que exibem estruturas tridimensionais similares ao ambiente de matrizes extracelulares para a aplicação em engenharia tecidual. A técnica é baseada na separação termodinâmica de fases em ricas e pobres em composição polimérica dentro de uma solução homogênea de polímeros. Como resultado dá-se a indução de produção de estruturas fibrosas nanométricas a partir de uma temperatura crítica específica. Os materiais produzidas por esta técnica exibem estruturas de nanofibras com diâmetros que variam de 50 a 500 nm e com um sistema abundante de macroporos interconectados, que viabiliza a sua utilização como arcabouços em engenharia tecidual (ZHANG e DARVELL, 2012).

Autocomposição molecular

A autocomposição molecular envolve a construção de estruturas nanométricas como colóides, nanotubos e nanofios através de síntese química. No

entanto, é um processo que envolve procedimentos e técnicas complexas e as estruturas produzidas tem dimensões de décimos de nanômetros, muito pequenas para a possível utilização no reforço estrutural e/ou aumento da tenacidade de materiais(WHITESIDES e GRZYBOWSKI, 2002).

Puxamento

Microfibras ou nanofibras poliméricas também podem ser sintetizadas por meio do processo de puxamento que consiste no arrastamento de uma solução polimérica viscosa, que é dispensada em uma superfície através de micropipetas ou outros instrumentos específicos da técnicas. Este processo induz à formação de redes de fibras amorfas suspensas. No entanto, há limitações no método já que limitado pelo tempo de produção dado o fato de que a viscosidade da solução pode aumentar ao longo do processo. Portanto a qualidade e reprodutibilidade do diâmetro das fibras podem ser comprometidas(HARFENIST, 2004).

Produção de nanofibras por eletrofiação

Como citado anteriormente, avanços recentes em nanotecnologia tornaram possível a produção e processamento de fibras em escala nanométrica, ou seja, estruturas de tamanho entre 1-500nm em pelo menos uma dimensão e seu desenvolvimento abriu caminho para a produção inovadora de uma variedade de materiais com possíveis aplicações médicas (biomateriais), eletrônicas e energéticas(SHINSUKE IFUKU, 2011).

Dentre as tecnologias disponíveis para a fabricação de fibras de reforço baseada em nanofibras, destaca-se a eletrofiação (*electrospinning*). Através deste processo é possível se fabricar fibras ultrafinas com diâmetros em escala nanométrica. A fibras são construídas a partir de soluções de polímeros utilizando dispositivos que funcionam a partir de diferenças de forças eletroestáticas (Figura 1). É possível se controlar o diâmetro das fibras através da concentração da solução polimérica e da variação da carga do campo eletromagnético gerado no dispositivo de manufatura e o comprimento das fibras pelo duração do processo de eletrofiação(NASIR M. UDDIN, 2009).

Figura 1 – Desenho esquemático demonstrando o processo de fabricação de nanofibras através de eletrofiação.

Figura 2 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando nanofibras de polivinilacetato. É possível visualizar a dimensão das fibras quando comparadas a um fio de cabelo humano (apontador). A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.

Figura 3 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando em maior aumento nanofibras de polivinilacetato. Tais nanofibras apresentavam diâmetro médio de 650 nm e se apresentam homogêneas. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.

Os fatores que influenciam a qualidade e uniformidade das nanofibras produzidas serão expostos a seguir:

Viscosidade da solução polimérica: A solução precursora das nanofibras deve ter uma viscosidade alta o suficiente de modo a permitir a formação das cadeias poliméricas e do jato formador de nanofibras, mas baixa o suficiente para permitir que o fenômeno ocorra, ou seja, viscosidades muito altas preveniriam a formação do jato de polímeros e, portanto, a produção em si. A importância de se manter um jato de polímeros uniforme é garantir a consistência do material produzido com morfologia fibrosa e com a ausência de aglomerados em forma de gotas. Portanto, existe um equilíbrio fino entre a viscosidade da solução e a formação das nanofibras. Quando a viscosidade é muito baixa o jato formador de fibras é interrompido e existe a formação de aglomerados em forma de gotas. Se a

viscosidade é muito alta, o jato não será formado e o processo se torna inviável(LU-QI LIU, 2007).

Figura 4 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando presença de bolha (apontador) em meio a nanofibras de polivinilacetato. Tal artefato pode ser atribuído a viscosidade da solução utilizada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.

Voltagem aplicada: A morfologia das nanofibras é controlada pela voltagem aplicada. Uma variação do campo elétrico formado entre a ponta da seringa e o cilindro coletor pode alterar o diâmetro das nanofibras. Voltagens excessivas ou insuficientes podem levar à interrupção da formação do jato, fato que leva à formação de gotas e consequentes aglomerados no material formado ou até no desaparecimento do jato por completo. Em voltagens muito baixas, a gota formadora do jato de polímeros é ejetada, já que passa a receber influência também das forças gravitacionais que fazem a gota pender em direção ao solo; já em voltagens muito altas a gota formada na ponta da seringa diminui até seu

esgotamento, o que também provoca a interrupção do jato e, conseqüentemente, a formação de fibras não uniformes. Após ser aplicada uma voltagem mínima suficiente para quebrar a tensão superficial da solução e vencer as forças gravitacionais, a formação das fibras se inicia. Existe um equilíbrio fino a ser alcançado na produção das fibras para se obter um material homogêneo. Tanto voltagens muito baixas ou muito altas resultarão na interrupção do jato e na formação de aglomerados na manta de fibras, que podem atuar como elos fracos em termos de resistência do material. O diâmetro das fibras aumenta com o aumento da voltagem, provavelmente devido ao aumento do campo elétrico que promove um maior fluxo em massa da solução(KO *et al.*, 2003).

Figura 5 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando aglomerado (apontador) presente em meio a nanofibras de poliacrilonitrila. Tal aglomerado pode ser resultado da voltagem empregada estar inadequada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.

Distância da ponta da seringa ao coletor: A distância da ponta da seringa ao coletor pode influenciar no diâmetro das fibras. Um aumento na distância provoca a diminuição do diâmetro das fibras e a redução do aparecimento de aglomerados, já que uma distância maior possibilita um maior deslocamento do jato e um afinamento das fibras. Ademais, um maior tempo é disponível para que ocorra a evaporação do solvente da solução antes da deposição das fibras. Deve-se buscar uma distância ideal já que distâncias muito grandes resultam na não produção das fibras devido à influência do campo gravitacional, que tende a se sobrepor ao campo elétrico gerado pela alta voltagem, e acarreta a atração do jato para o solo (KO *et al.*, 2003; LEUNG e KO, 2011).

Taxa de fluxo da solução polimérica: O fluxo da solução polimérica tem efeito sobre a formação das fibras, podendo influenciar na presença de porosidades e no formato destas. Idealmente, a taxa de fluxo da solução deve ser o suficiente para substituir o material que está sendo ejetado da ponta da agulha para a formação do jato. Geralmente, o diâmetro das fibras aumenta com o aumento do fluxo de solução devido ao maior fluxo em massa do material através da ponta da seringa. Ademais, cuidado deve ser tomado no aumento do fluxo da solução, já que fluxos excessivos podem levar à formação de gotas e aglomerados no material devido à insuficiente evaporação do solvente antes do jato atingir o coletor durante o processo de eletrofiação. Além de aglomerados em forma de gotas, a quantidade excessiva de material sendo ejetada e consequente não evaporação do solvente pode levar ao aparecimento de estruturas com formato de fitas. Isto se dá já que ocorre a evaporação do solvente somente nas regiões mais superficiais (externas) da fibra formada com a presença de solvente remanescente no centro da fibra. A fibra então colapsa e dá origem a tais estruturas em forma de fita, que alteram a morfologia do material formado e também pode levar à diminuição das propriedades mecânicas das nanofibras (LEUNG e KO, 2011).

Figura 6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando artefato em forma de fita (apontador), fruto do colapso de nanofibras formadas durante o processo de eletrofiação, presente em meio a nanofibras de poliacrilonitrila. Tal estrutura pode ser resultado da taxa de fluxo da solução empregada estar inadequada para a produção das nanofibras. A imagem foi adquirida durante a realização de estudos piloto prévios ao desenvolvimento do presente estudo.

Tensão superficial: A tensão superficial resulta da interação entre as propriedades do solvente e a concentração do polímero. A redução da tensão superficial diminui a chance de formação de aglomerados nas fibras. Condições ambientais como a umidade relativa do ar também tem relação com a tensão superficial da gota da solução. Deste modo, a escolha e a relativa concentração entre polímero e solvente é crítica para se obter a eletrofiação e consequente formação das nanofibras(UDDIN *et al.*, 2009).

2.5. Nanofibras produzidas por eletrofiação como elemento de reforço estrutural

Nanofibras poliméricas exibem características únicas que as distinguem das fibras convencionais. Elas possuem uma maior taxa de superfície por volume de material, menor densidade, maior porosidade com a característica de nanoporos que se apresentam de forma estruturada e extremamente interconectada(FONG, 2004). Uma das características mais importantes nas nanofibras é o comportamento mecânico superior se comparado ao material na forma bruta. Estas elevadas propriedades mecânicas das nanofibras produzidas por eletrofiação (entre elas a resistência e o módulo de elasticidade) são resultados da diminuição drástica do diâmetro e da elevada orientação das moléculas no material. Esta elevada orientação molecular ocorre devido ao estiramento que é produzido durante a formação do jato polimérico no processo de produção das nanofibras por eletrofiação(PAPKOV *et al.*, 2013).

Ademais, é possível se produzir pelo processo de eletrofiação, nanocompósitos em forma de nanofibras, também chamados de nanocompósitos poliméricos. Tais materiais são produzidos através da adição de nanopartículas na solução polimérica antes do processo de produção. Estas nanopartículas podem ser nanotubos, nanocristais, nanopartículas esféricas, entre outras. Recentemente, vários esforços têm sido direcionados na construção destes nanocompósitos devido à possibilidade de melhorias nas propriedades mecânicas destes materiais. Tais melhorias resultam da interação das nanopartículas com a matriz polimérica (e.g. pontes de hidrogênio) na escala nanométrica. Tais interações funcionam como pontes de ligação entre os elementos do sistema. No entanto, as propriedades destes nanocompósitos dependem da adequada dispersão das nanopartículas no interior da matriz polimérica. Tal dispersão das nanopartículas é, muitas vezes, um desafio haja vista a tendência de aglomeração que estas exibem devido à sua alta energia de superfície. Dentre os métodos de produção de nanofibras citados, a eletrofiação destaca-se inclusive na produção destes nanocompósitos devido a possibilidade de se garantir uma boa dispersão das nanopartículas através deste método. Deste modo, a combinação de todos estes fatores citados fazem das nanofibras e nanocompósitos materiais promissores em diversas áreas das ciências dos materiais(JIAQI ZHU, 2015).

Um dos precursores da tecnologia, Ko et al. (2003) descreveu o processo de eletrofiação controlada para a fabricação de nanofibras compostas de diâmetro de 50-100nm reforçadas por nanotubos de carbono de dimensão de 0.7 a 2 nm. As

fibras foram produzidas a partir de soluções de poliacrilonitrina ou políácido láctico dissolvidas em N,N-Dimetilformamida (DMF). Nanotubos de carbono foram dispersados na solução para servir como elemento de reforço das fibras. O processo de eletrofiação foi conduzido em temperatura ambiente com uma distância de 15 cm entre a agulha e o coletor metálico cilíndrico e a voltagem aplicada foi de 15 kV. Foi observada aglomeração dos nanotubos de carbono para as fibras produzidas com políácido láctico, o que poderia comprometer as propriedades mecânicas do material. No entanto, a incorporação de nanotubos de carbono nas fibras produzidas a partir da poliacrilonitrila resultou em uma adequada dispersão das partículas e um alinhamento destas no longo eixo das nanofibras. Ademais as nanofibras de poliacrilonitrila apresentaram menor diâmetro (entre 50 a 200 nm). Estas fibras poderiam ser utilizadas para o reforço de diversos materiais compósitos, já que exibem propriedades mecânicas elevadas. As propriedades mecânicas das nanofibras foram investigadas por microscopia de força atômica. O módulo de elasticidade variou de 60 GPa para as fibras sem a adição de nanotubos de carbono a 140 GPa para nanofibras reforçadas com 3% em volume de nanotubos de carbono. Ademais, o aumento do módulo de elasticidade apresentou relação linear e diretamente proporcional à adição de aumentos graduais de concentração de nanotubos de carbono (aumentos no intervalo de 0,5 % em volume). Os autores que as nanofibras de poliacrilonitrila reforçadas com nanotubos de carbono exibem um potencial significativo para o uso de reforço estrutural em compósitos reforçados por fibras.

Liu et al sintetizaram fibras de polimetilmetacrilato (PMMA) reforçadas por nanotubos de carbono com diâmetros de 350 a 600 nm utilizando esta mesma tecnologia. Foram produzidas fibras de PMMA puro e fibras com adição de 5% em massa de nanotubos de carbono (diâmetro médio de 23 nm) às nanofibras. As soluções foram preparadas com solvente DMF. Para as fibras puras apenas a combinação de PMMA/DMF foi realizada. Para as fibras reforçadas com nanotubos, primeiramente foram adicionados os nanotubos ao solvente DMF e realizada agitação para a dispersão das partículas por uma hora. Foi realizado o processo de eletrofiação com distância de 12 cm entre a ponta da agulha e a placa coletor. A voltagem aplicada foi de 6,6 kV. Testes de tração foram conduzidos por meio de técnicas adaptadas de microscopia eletrônica de varredura para fibras individuais. As fibras reforçadas com nanotubos de carbono exibiram um significativo aumento

das propriedades mecânicas apesar de apresentarem uma morfologia mais irregular do que as fibras de PMMA puras. A resistência característica à tração, definida através de análise de Weibull, foi de 36,6 MPa para as fibras de PMMA puras e de 101,1 MPa para as fibras reforçadas com nanotubos de carbono. Os autores destacam que tais achados aponta para uma possível utilização futura destes materiais para reforços estruturais em engenharia.

Outra tendência no desenvolvimento de novos materiais são as tecnologias inspiradas na natureza, já que polímeros naturais apresentam as vantagens de biocompatibilidade e disponibilidade, posto que são provenientes de recursos naturais renováveis. Entre as nanofibras isoladas da natureza, destacam-se as nanofibras de celulose. Elas exibem largura de 15nm e, devido a sua natureza cristalina, apresentam módulo de elasticidade de 138 GPa e resistência a tração de até 2 GPa (SHINSUKE IFUKU, 2011). Bhatnagar et al. (2005) utilizaram nanofibras de celulose extraídas de polpa de madeira, cânhamo e couve-nabo como reforço de uma matriz polimérica de álcool polivinílico. A incorporação de 10% do material de reforço promoveu um aumento da resistência a tração de 69MPa (polímero puro) para 118MPa (polímero reforçado) e um aumento do módulo de elasticidade de até cinco vezes. Os autores destacam também que, mesmo com 10% de incorporação de fibras, não houve modificação na aparência (propriedades óticas) dos materiais. Fibras de reforço em escala nanométrica tendem a não alterar aparência dos materiais em que são embebidos já que apresentam tamanho inferior ao comprimento de onda da luz visível, o que possibilitaria o reforço de diversos polímeros sem prejudicar suas propriedades óticas (Leoung, 2010). Gandhi et al (2009) produziram nanofibras de proteínas de seda obtidas de casulos da espécie *Bombyx mori*. Foram produzidas fibras alinhadas e não alinhadas com diâmetros médios de menos de 100 nm. A solução formadora de fibras foi produzida pela dissolução da seda em ácido fórmico na concentração de 15% em massa. A eletrofiação foi realizada em uma distância de 10 cm com voltagem de 30 kV. Também foi investigada a incorporação de nanotubos de carbono nas nanofibras em uma concentração de 1%. A incorporação de nanotubos de carbono às nanofibras provocou um aumento de até 7 vezes na resistência à tração (de 7,7 MPa para 58 MPa) e 35 vezes no módulo de elasticidade (de 0.17 GPa para 6.5 GPa) do material formado.

2.5.1. A poliacrilonitrila como polímero constituinte para nanofibras de reforço

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero formado pela polimerização do nitrila de acrílico. A polimerização da PAN é uma reação de adição, processo no qual unidades monoméricas de nitrila de acrílico bifuncionais são fixadas, uma de cada vez para formar uma macromolécula linear. Uma característica importante da PAN é a boa resistência a solventes, um dos fatores contribuintes para o seu extensor uso na indústria têxtil. As propriedades do polímero estão ligadas a seu processamento. Por apresentar característica termoplástica, pode ser remoldado e apresenta-se com estrutura predominantemente amorfa. No entanto, adquire alta resistência tração quando as macromoléculas são orientadas numa direção preferencial (RAHAMAN, ISMAIL e MUSTAFA, 2007).

A utilização da PAN como polímero formador de nanofibras através de processo de eletrofiação tem sido investigada e é promissora no desenvolvimento de novos materiais de engenharia. A produção de nanofibras de PAN com diâmetros muito reduzidos (menor que 200nm) resultou em aumentos simultâneos consideráveis de resistência à tração, módulo de elasticidade e da tenacidade (ductilidade). Tais achados desafiam o entendimento do comportamento mecânico de polímeros. Espera-se que um aumento da resistência resulte em uma diminuição concomitante da ductilidade e vice versa. Tais aumentos no módulo de elasticidade e na resistência à tração das nanofibras de PAN foram ligados a uma melhor orientação da cadeia polimérica nas nanofibras produzidas por eletrofiação. Além da orientação molecular, a elevada cristalinidade da cadeia polimérica também poderia levar a alta resistência e módulo das fibras, como o que ocorre com os polímeros convencionais de alto desempenho. Como exemplo, os dois materiais mais resistentes de fibras de polímero comercial, poliaramida (Kevlar) e de polietileno de alto peso molecular (Spectra ou Dyneema) passam por processos de produção que resultam em alta cristalinidade da estrutura polimérica. Apesar desta alta cristalinidade aumentar a resistência e módulo de elasticidade, esta também leva à redução da mobilidade macromolecular da estrutura polimérica que resulta em baixas deformações até a fratura. Como resultado observa-se um comportamento frágil dos materiais. Deste modo, as propriedades únicas das nanofibras de PAN de exibirem alta resistência aliada à alta ductibilidade não estão ligadas à alta

cristalinidade, mas à orientação preferencial das macromoléculas obtidas durante o intenso alongamento da solução polimérica durante a formação das fibras pelo processo de eletrofiação(PAPKOV *et al.*, 2013).

2.6. Emprego de nanofibras como elemento de reforço de resinas odontológicas

Até a presente data existem poucos estudos voltados para a aplicação de nanofibras para o reforço dos materiais poliméricos utilizados na odontologia.

Fong *et al.* (2004) avaliaram o efeito de reforço da adição de nanofibras de Nylon 6 a matriz resinosa de BisGMA/TEGDMA (50/50 % proporção em massa). As nanofibras de Nylon 6 foram produzidas a partir de uma solução de 10% de 1,1,1,3,3,3-hexa-fluoro-2-propanol e coletadas em forma de mantas de nanofibras distribuídas aleatoriamente. Compósitos resinosos foram fabricados pelo empilhamento de camadas de nanofibras impregnadas em solução de resina. A polimerização da resina foi realizada por fotoativação. Os resultados do teste de resistência flexural indicaram um aumento na resistência flexural, módulo flexural e trabalho de fratura. A análise das superfícies fraturadas mostraram superfícies de fratura mais rugosas quando as nanofibras foram adicionadas. Foi sugerido que a presença das nanofibras levou à deflexão do plano de fratura e, por consequência, mais energia necessária para a sua ocorrência.

Tian *et al.* (2007) avaliaram o efeito de reforço de resinas odontológicas pela adição de nanofibras produzidas por eletrofiação em forma de nanocompósitos de nylon 6/nanocristais de silicato. As nanofibras produzidas apresentaram diâmetro médio de 250nm. As mantas de nanofibras foram embebidas em soluções de BisGMA/TEGDMA e fotoativas. O compósito obtido foi entram triturado até a forma de partículas. Tais partículas foram utilizadas na preparação de compósitos experimentais em forma de pasta reforçados por partículas em diferentes concentrações (1 %, 2 %, 4 % and 8 %). Os compósitos experimentais foram testados em teste de flexão de 3 pontos. Os resultados obtidos mostraram a adição de pequenas concentrações (2%) de partículas impregnadas por nanofibras nos compósitos experimentais levaram ao aumento das propriedades flexurais. No entanto, a adição de maiores concentrações levaram ao comprometimento das propriedades flexurais. Foi sugerido que tal efeito indesejável pode estar relacionado

com a formação de espaços vazios/defeitos no material compósito ou relacionado à uma união deficiente entre as nanofibras e a matriz resinosa.

Lin et al. (2008) produziram diferentes tipos de nanofibras com o intuito de reforço de resinas odontológicas. Foram produzidas resinas de PAN, polimetilmetacrilato (PMMA) e PAN combinado com PMMA em forma de nanofibras com duas camadas (estrutura de núcleo/crosta), a interna (núcleo) composta por PAN e a externa (crosta) composta de PMMA (nanofibras de PAN-PMMA). As nanofibras de PMMA exibiram diâmetros entre 800 a 1200nm, as de PAN diâmetros de 200 a 400nm e as nanofibras de PAN-PMMA diâmetros de 200 a 500nm. Foram avaliadas as propriedades flexurais de compósitos resinosos a base de solução de BisGMA/TEGDMA com proporção em massa de 50/50% reforçados com diferentes concentrações de nanofibras. Os autores relataram a diminuição das propriedades flexurais para os compósitos produzidos com nanofibras de PMMA e PAN. Já os compósitos produzidos com nanofibras de PAN-PMMA mostraram aumentos nos valores das propriedades flexurais. Os autores atribuem os achados a um possível mecanismo de formação de uma interface contínua entre as nanofibras de PAN-PMMA e a matriz resinosa pela dissolução da camada externa nas nanofibras compostas de PMMA promovida pelo contato com a solução dos monômeros resinosos.

O mesmo grupo investigou o efeito do pós tratamento da manta de nanofibras no reforço de compósitos resinosos odontológicos(SUN *et al.*, 2010). Nanofibras de PAN-PMMA foram produzidas e coletadas sobre um coletor metálico com alta velocidade de rotação na tentativa de se alcançar um maior alinhamento das nanofibras durante a formação da manta. Ademais, um tratamento de esticamento foi realizado em temperatura de 120°C com taxa de alongamento de 30%, 60% e 100% de modo a aumentar as propriedades de resistência a tração das mantas de nanofibras. As mantas de nanofibras exibiram um maior alinhamento e maiores valores das propriedades de resistência a tração. Compósitos experimentais foram produzidos pela adição de crescentes proporções em massa de nanofibras (0%, 0,6%, 0,8%, 1%, 1,2% e 1,6%) em solução de BisGMA/TEGDMA com proporção em massa de 50/50%. O efeito do tratamento das fibras nas propriedades flexurais foi maior com a adição de 1,2% em massa de nanofibras. O maior aumento se deu nos valores de trabalho de fratura. Os resultados evidenciaram que as

característica morfológicas das mantas de nanofibras podem influenciar no efeito de reforço destas em compósitos odontológicos.

Boyd et al. (2012) produziram nanofibras de acetato de celulose e avaliaram sua utilização para o reforço de compósitos resinosos a base de BisGMA e resina epóxi. Também avaliaram a influência da aplicação de silano nas mantas de nanofibras previamente à infiltração pelas resinas. Os compósitos experimentais foram testados em flexão e comparados a resinas puras. As nanofibras de acetato de celulose apresentaram diâmetro médio de 286nm. No entanto, todos os compósitos experimentais exibiram propriedades mecânicas reduzidas em comparação com as resinas puras. O molhamento incompleto e os defeitos resultantes do processamento foram os responsáveis pela diminuição drástica dos valores de resistência flexural encontrados.

Cheng et al. (2014) produziram nanofibras de PAN-PMMA carregadas com nanocristais de fluoreto de sódio. A incorporação de fluoreto de sódio não danificou a estrutura das nanofibras. A incorporação das nanofibras promoveu um aumento das propriedades mecânicas dos compósitos experimentais. Ademais, a presença de fluoreto de sódio nas soluções promoveu a liberação lenta de flúor com taxas diárias de aproximadamente 0.1µg por espécime. Os autores sugerem que esta liberação de íons flúor poderia estar relacionada a um potencial anticariogênico dos materiais experimentais. Estes achados demonstram que a incorporação de nanofibras em compósitos resinosos podem ter uma potencial aplicação não só para o reforço estrutural, mas também para a incorporação de compostos bioativos.

Borges et al. (2015) investigaram o efeito da incorporação de mantas de nanofibras de nylon-6 nas propriedades flexurais de compósitos odontológicos. As nanofibras foram produzidas pelo processo de eletrofiação. Foram produzidas fibras alinhadas e fibras randomicamente distribuídas. Além das nanofibras de nylon-6 puras, também foram produzidas nanofibras de nylon-6 com a incorporação de 0,5 % e 1,5 % de nanotubos de carbono para o reforço da manta de nanofibras. Espécimes de 20x2x2 mm foram fabricados para teste de resistência flexural. Tais mantas de nanofibras foram incorporadas a uma resina composta odontológica em forma de tiras aplicadas no centro dos espécimes, em forma de “sanduiche”. As nanofibras de reforço apresentaram diâmetros médios de 73 a 663 nm. Foram realizados testes de tração das mantas de nanofibras que demonstraram maior resistência à tração para a nanofibras alinhadas (de 6,9 MPa para as randômicas e

18,3 MPa para as alinhadas). A presença de nanotubos de carbono nas nanofibras não produziu efeito de reforço estatisticamente significativo. Com relação aos resultados de resistência flexural, os grupos que foram reforçados com mantas de nanofibras alinhadas apresentaram maiores valores de resistência quando comparados aos grupos controle (somente o compósito sem a incorporação de nanofibras) e reforçados com mantas de nanofibras de distribuição randômica. Deste modo os autores concluíram que o alinhamento das nanofibras pode influenciar nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibra. A presença de fibras reforçadas com nanotubos de carbono não influenciou significativamente a resistência flexural dos compósitos reforçados. Além da resistência flexural os autores também investigaram a variação do trabalho de fratura para os espécimes de resistência flexural. A presença de nanofibras de nylon-6 puras provocaram uma diminuição do trabalho de fratura (valores de aproximadamente 0.94 kJ/m^2). Já as nanofibras de nylon-6 reforçadas com nanotubos de carbono demonstraram valores de trabalho de fratura semelhantes ao compósito sem reforço algum (valores de aproximadamente $1,05 \text{ kJ/m}^2$).

O desenvolvimento de novos materiais reforçados por nanofibras poderia levar a um aumento da resistência e da tenacidade comparados aos disponíveis atualmente. Além disto, existe a tendência destes materiais reforçados apresentarem propriedades óticas compatíveis com a demanda estética dos tratamentos odontológicos. Desta forma, existe uma grande possibilidade de inovação ligada a pesquisas com foco no desenvolvimento destes materiais para utilização nos tratamentos restauradores em odontologia. Aliado às tecnologias de CAD/CAM já disponíveis, tornaria-se viável a aplicação também na manufatura de restaurações indiretas, inclusive em PPF. O processamento destes materiais seria uma vantagem em relação às cerâmicas disponíveis atualmente já que dispensaria processos de sinterização final (diminuição do tempo de fabricação das peças e, como consequência, dos custos) e todos os problemas técnicos envolvidos no processamento das cerâmicas que podem estar relacionados a falhas clínicas posteriores (LOHBAUER *et al.*, 2010). Adicionalmente, peças de compósitos não cerâmicos seriam mais versáteis clinicamente, haja vista que o processo de fresagem seria mais rápido e mais eficiente para as fresas de diamante, as peças permitiriam um polimento final adequado com instrumentos costumeiramente

empregados pelo profissional e apresentariam maior facilidade técnica para o reparo com as tradicionais resinas de uso direto.

Proposição

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi investigar a relação das diferentes formulações de resinas experimentais a base de BisGMA/TEGDMA e de diferentes concentrações de nanofibras de PAN nas propriedades flexurais de compósitos resinosos experimentais reforçados por nanofibras.

As seguintes hipótese nulas foram testadas:

As diferentes formulações das soluções de monômeros de BisGMA e TEGDMA não afetam as propriedades flexurais dos materiais experimentais testados.

As diferentes concentrações de nanofibras incorporadas às resinas não afetam as propriedades flexurais dos materiais experimentais testados.

Material e Métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Produção e caracterização das nanofibras

4.1.1. Processo de eletrofiação das nanofibras de PAN

PAN em forma de pó (massa molecular = 150,000 G/mol, densidade = 1.18g/cc, Scientific Polymer Products, Ontario, NY, EUA) e o solvente N,N-Dimethylformamida (DMF) (Fisher Scientific, Waltham, MA, EUA) foram adquiridos para a produção das nanofibras. Uma quantidade de 20g de solução foi preparada dissolvendo-se o pó de PAN em DMF na concentração em massa de 7% de PAN. A solução foi agitada vigorosamente por um dia em temperatura ambiente (figura 7).

Figura 7: A) solvente N,N-Dimethylformamida (DMF); B) Poliacrilonitrila - apresentação em pó; C) Solução após 24h em agitador.

A eletrofiação das nanofibras de PAN foi realizada em uma unidade personalizada de eletrofiação que consistia em um coletor metálico rotatório coberto por uma folha de alumínio e um sistema de alimentação de solução por seringa automatizado, ambos conectados a uma fonte elétrica de alta voltagem. A alta voltagem entre a solução na ponta da agulha da seringa e o coletor metálico geram grande força eletrostática que tende a atrair a solução do polímero ao coletor metálico (figura 8A). Uma vez que tais forças de atração ultrapassam a tensão superficial da solução, um jato de polímero é formado na ponta da agulha (figura 8B). Neste momento, a solução é esticada até atingir o coletor metálico e o solvente evapora no processo (Ko, 2003). Deste modo, forma-se uma camada de nanofibras do polímero sobre a superfície da folha de alumínio que será chamada a partir de agora de manta de nanofibras.

Figura 8: A) unidade personalizada de eletrofiação; a – coletor metálico rotatório, b – sistema de alimentação de solução por seringa automatizado, c – fonte elétrica de alta voltagem.; B) jato de polímero formado na ponta da seringa durante o processo de produção das nanofibras.

O processo de eletrofiação das nanofibras de PAN utilizadas neste estudo foi realizado com a aplicação de voltagem de 20kV, distância entre a ponta da

agulha e o coletor de 17cm e taxa de fluxo da solução de 0.01ml/min. O total de 20g de solução foi utilizada no processo que perdurou dois dias consecutivos. A manta de nanofibras formada foi removida do coletor junto à folha de alumínio sobre a qual foi formada e armazenada até sua utilização (figura 9).

Figura 9: A) Manta de nanofibras sobre folha de alumínio; B) Fotografia aproximada com destaque para o aspecto dos feixes formadores da manta de nanofibras.

4.1.2. Ensaio de tração das mantas de nanofibras de PAN

As propriedades mecânicas de tração das mantas de nanofibras foram determinadas por ensaio de microtração com velocidade de 0.2mm/s em uma máquina de ensaios mecânicos acoplada a um computador (KES-G1 Kawabata, Kato Tech Co., LTD, Kyoto, Japão). Espécimes em forma de tiras com medidas de 4 x 0.5cm foram cortados, pesados em balança de precisão e a massa foi registrada em gramas. Foram fixados em uma moldura de papel de 4 x 4cm e bordas de 0.5cm (figura 10A), resultando em uma parte útil (“gauge length”) do espécime de 3cm e foram montados em um dispositivo personalizado para o teste (figura 10B). Cinco espécimes foram testados para obter-se uma média das propriedades de tração. De modo a investigar se a manta de nanofibras tinha um comportamento isotrópico, espécimes foram retirados em duas direções: paralelo ao eixo de rotação do coletor metálico (grupo PAR) e perpendicular ao eixo de rotação do coletor metálico (grupo PER). O tempo necessário para fraturar o espécime foi registrado e convertido em deslocamento dividindo-se o valor em segundos pela velocidade do teste (0,2mm/s). O deslocamento foi convertido para deformação dividindo-se o

primeiro pela medida da parte útil do espécime. A carga aplicada foi computada como grama força. A tensão específica em g/Tex foi calculado por meio da seguinte fórmula(Uddin, 2009):

$$\text{Tensão (g/Tex)} = \frac{\text{Força (gf)} / \text{largura do espécime (mm)}}{\text{Densidade areal (g/m}^2\text{)}} \quad (1)$$

A densidade areal foi calculada pela divisão da massa (g) individual do espécime por sua área (m²).

A tensão específica em g/Tex foi convertida para tensão de engenharia (MPa) utilizando-se a seguinte fórmula(Uddin, 2009):

$$\text{Tensão(MPa)} = 9.8 \times \text{tensão específica (g/Tex)} \times \text{densidade do material (g/cc)} \quad (2)$$

Os resultados foram plotados em tabelas com um software (Microsoft Excel, Microsoft, California, USA) e as curvas tensão deformação foram adquiridas a partir dos dados tabulados. Foram calculadas a resistência máxima à tração (ponto mais alto da curva tensão/deformação), o módulo de elasticidade (através da divisão da tensão pela deformação no intervalo mais regular da porção elástica da curva tensão/deformação), alongamento no momento da fratura e o limite de escoamento. Um *offset* de 0.3% de deformação foi adotado para o cálculo do limite de escoamento. (Raghava, 1973)

Figura 10: A) Espécime de nanofibras preparados para o teste de tração; B) Espécime fraturado após o ensaio de tração em um dispositivo personalizado para o teste. Observe que a fratura ocorre no centro do espécime evidenciando a adequada fixação nas bordas que evita concentração de tensões no espécime.

4.1.3. Análise morfológica das nanofibras de PAN

A análise morfológica das nanofibras produzidas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Helios NanoLab 650 FIB-SEM; FEI, Hillsboro, EUA) com voltagem de 1 kV e distância de 8mm. Cinco imagens de uma porção de 5 x 5mm da manta de nanofibras foram tomadas de forma randomizada. O diâmetro médio das fibras e a frequência de distribuição foram determinados a partir de 20 medições por imagem com auxílio de um software (ImageJ; NIH, EUA).

4.2. Produção e caracterização dos compósitos resinosos reforçados por nanofibras

4.2.1. Preparação das soluções de BisGMA/TEGDMA

Os materiais utilizados foram os monômeros BisGMA e TEGDMA (Esstech, Essington, PA, USA) associados ao iniciador (2-[dimetilamina]etil metacrilato; Esstech Inc. Essington, EUA) e canforoquinona (Esstech Inc. Essington, EUA). Os materiais foram misturados em temperatura ambiente e agitados por um dia. Após a mistura, foram armazenados em um recipiente de vidro escuro cobertos com uma folha de alumínio para evitar a polimerização prematura. Todos os procedimentos foram realizados em uma sala com luz amarela com o mesmo propósito. A viscosidade das soluções foi determinada em temperatura ambiente em um viscosímetro (Viscomate Model VM 10; CBC Co. Ltd., Tokyo, Japan). As composições das diferentes soluções de resina experimentais e suas respectivas viscosidades podem ser visualizadas na tabela 1.

Tabela 1 – Composição e viscosidade das diferentes soluções de resina utilizadas para a preparação dos compósitos experimentais

Resina	Composição	% massa	Viscosidade (Pa.s)
30/70	BisGMA	29.625	0.057
	TEGDMA	69.125	
	CQ	0.25	
	EDMAB	1	
50/50	BisGMA	49.375	0.269
	TEGDMA	49.375	
	CQ	0.25	
	EDMAB	1	
70/30	BisGMA	69.125	1.801
	TEGDMA	29.625	
	CQ	0.25	
	EDMAB	1	

Abreviações: BisGMA: bisfenolglicidil dimetacrilato; TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato; CQ: canforoquinona; EDMAB: 2-[dimetilamina]etil metacrilato.

4.2.2. Produção dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN

Blocos (25 x 15 x 2 mm) de compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN foram preparados por método de empilhamento em um molde retangular de polinivil siloxano. As mantas de nanofibras foram cortadas em tiras de 25 x 15mm seguindo-se a direção que mostrou maiores propriedades de resistência à tração (seção resultados; tabela 2). Elas foram retiradas da folha de alumínio e pesadas em escala de precisão. Três diferentes quantidades de nanofibras foram utilizadas. Para tal, foram incorporadas 4, 8 ou 12 tiras de nanofibras nos blocos durante o processo de produção (figura 11A). Como a massa de cada tira de 25 x 15mm foi calculada anteriormente, a proporção em % massa entre nanofibras e resina pôde ser calculada posteriormente. As tiras de nanofibras foram, primeiramente, embebidas nas soluções de resina individualmente. A resina foi gentilmente aplicada nas tiras de nanofibras sobre folhas plásticas de acetato de

celulose e permaneceram no escuro em uma câmara de vácuo (-28mmHg) durante um dia (figura 11B). Após a remoção da câmara de vácuo, estas foram empilhadas umas sobre as outras dentro do molde formador de bloco. Os espaços vazios dentro do molde foram preenchidos com a mesma solução utilizada para embeber as fibras anteriormente. Os moldes foram levados à câmara de vácuo novamente por um dia. A polimerização dos blocos foi realizada após a retirada dos moldes da câmara de vácuo. Uma fina película transparente de acetato de celulose foi aplicada gentilmente sobre o molde e coberta com uma lâmina de vidro (lâmina de microscopia). O conjunto foi mantido em posição por braçadeiras de pressão e fotoativados por série de 8 exposições de 30s de polimerização de modo a se atingir toda a área do molde (figura 11C). Após esta primeira série de polimerização, os blocos foram retirados do molde e outra série idêntica de polimerização foi realizada no lado oposto (ainda não exposto) do bloco. Uma fonte de luz de aplicação odontologia emitindo $\sim 1380 \text{ mW/cm}^2$ foi utilizada (Bluephase 20i; Ivoclar Vivadent; Liechstein, Alemanha).

Figura 11: A) Desenho esquemático ilustrando as diferentes quantidades de nanofibras incorporadas aos espécimes de compósitos experimentais. B) Mantas de nanofibras embebidas em solução de resina previamente ao processo de empilhamento no interior do molde formador de bloco. C) Polimerização do bloco.

Após a polimerização, os blocos foram sequencialmente polidos com lixas #600, #1200 e #2000) (figura 12). Cada bloco finalizado foi pesado a seco e a proporção em % massa foi calculada. A concentração média de nanofibras foi de 3.4%; 5.4%; e 7.9%, respectivamente para 4, 8 ou 12 tiras de nanofibras incluídas inicialmente nos moldes. Blocos de resina das diferentes formulações e sem adição de nanofibras foram produzidos e serviram como controle negativo.

Figura 12: Blocos (25 x 15 x 2 mm) de compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN após o processo de acabamento e polimento.

4.2.3 - Propriedades flexurais dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN

Barras (25 x 2 x 2 mm, n = 15) foram seccionadas a partir dos blocos obtidos anteriormente (5 barras por bloco) em uma máquina de corte de precisão (SYJ-150 Low Speed Diamond Saw, MTI Corporation, San Francisco Bay, EUA)

(figura 13). Os lados recém cortados das barras foram gentilmente finalizados com lixas #2000.

Figura 13: Barras (25 x 2 x 2 mm, n = 15) obtidas dos blocos de compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN para a realização dos ensaios de flexão.

Os testes de resistência flexural foram baseados na norma ISO 10477 (STANDARDIZATION, 2004). Após armazenamento em água por 24h, os espécimes foram submetidos ao teste de flexão em 3 pontos em uma máquina de ensaios mecânicos conectada a um computador (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) (figura 14).

Figura 14: A) Máquina de ensaios mecânicos utilizada para os testes de resistência flexural. B) Espécime em barra submetido ao teste.

A distância entre os suportes inferiores foi de 20mm e a velocidade do ensaio foi de 1mm/min. A força foi aplicada sobre a primeira superfície irradiada durante a produção dos blocos. As dimensões dos espécimes foram determinadas individualmente com um paquímetro digital.

Um programa de computador (Trapezium X, Shimadzu Corp., Kyoto, Japão) foi utilizado para traçar as curvas de força/deslocamento para cada espécime. A resistência flexural (RF), o módulo flexural (MF) e o trabalho de fratura (TF) foram calculados utilizando-se seguintes fórmulas:

$$RF = 3Fl / 2bh^2 \quad (3)$$

$$MF = l^3_m / 4bh^3 \quad (4)$$

$$TF = A / bh \quad (5)$$

onde RF é a resistência flexural em MPa; MF é o módulo flexural em GPa; F é a máxima força aplicada em Newtons (N); l é a distância entre os suportes inferiores; b é a largura e h é a altura do espécime (em mm); m é a inclinação da vertente da porção mais linear da curva força/deslocamento, A corresponde a área sob a curva força/deslocamento e é a energia aplicada durante a deflexão até a fratura do espécime em Joules (J), TF é o trabalho de fratura em kJ/m².

4.2.4. Análise fractográfica dos espécimes fraturados em flexão

As superfícies fraturadas dos espécimes foram examinadas por meio de microscopia ótica e microscopia eletrônica de precisão (Helios NanoLab 650 FIB-SEM; FEI, Hillsboro, EUA) com voltagem de 1kV e distância de 8mm.

4.3. Análise estatística

O teste T de Student foi aplicado para a comparação das propriedades de resistência à tração dos espécimes de nanofibras. O teste de Análise de Variância a 2 Critérios (two-way ANOVA) foi aplicado para avaliar-se os efeitos das diferentes

formulações de resinas e das diferentes concentrações de nanofibras nas propriedades flexurais dos compósitos experimentais. O nível de significância foi pré-estabelecido a $\alpha = 5\%$. A análise foi realizada com o software Sigma Plot (Systat Software Inc., San Jose, EUA).

Resultados

5. RESULTADOS

5.1. Ensaio de tração das mantas de nanofibras de PAN

Todas as propriedades de resistência à tração nas mantas de nanofibras de PAN foram significativamente maiores para o grupo PER, ou seja, quando os espécimes foram preparados com o maior eixo seguindo a orientação perpendicular ao eixo de rotação do coletor metálico (tabela 2). Estes achados indicaram um comportamento anisotrópico da manta de nanofibras. Os diferentes perfis de curva tensão/deformação podem ser visualizados na figura 15. Para todos os outros propósitos deste estudo, as porções de fibras foram preparadas sempre seguindo-se a direção estabelecida para o grupo PER.

Tabela 2 - Propriedades de resistência à tração nas mantas de nanofibras de PAN

	RT (MPa)	E (GPa)	LE (MPa)	DF (%)
PAR	21.3 (1.29) A	0.98 (0.08) A	17.7 (1.47) A	10 (6) A
PER	24.61 (1.56) B	1.17 (0.03) B	19.55 (0.26) B	19 (5) B

* Mesmas letras indicam que não houve diferença significativa entre os grupos nas colunas (t-test, $p < 0.05$). Abreviações: PAR: Paralelo ao eixo de rotação do coletor; PER: Perpendicular ao eixo de rotação do coletor; RT: Resistência máxima à tração; E: Módulo de elasticidade; LE: Limite de escoamento; DF: Deformação até a fratura.

Figura 15: Curvas tensão/deformação representativas para o grupo PER (A) e grupo PAR (B). Observe que o grupo PAR exibe menores valores de resistência à tração e menor taxa de deformação (o eixo Tensão apresenta a mesma escala nos dois gráficos para efeito de comparação).

5.2. Análise morfológica das nanofibras de PAN

As imagens de MEV mostraram fibras com formatos uniformes e regulares, distribuídas randomicamente e sem orientação preferencial (Figura 16A). O diâmetro médio ($\pm$ desvio padrão) das fibras foi de $181 \pm 22\text{nm}$ e a distribuição de frequência dos valores variou de 130 a 250nm com predominância de valores abaixo de 190nm (figure 16B).

Figura 16: A) Imagem de MEV das nanofibras; a distribuição aleatória e a uniformidade das nanofibras podem ser observadas. B) Distribuição de frequência do tamanho dos diâmetros das nanofibras de PAN.

5.3. Propriedades flexurais dos compósitos resinosos reforçados com nanofibras de PAN

De uma maneira geral, a incorporação de nanofibras de PAN nas soluções de resinas de BisGMA/TEGDMA não resultaram em mudanças significativas de resistência flexural e de módulo flexural, com exceção da combinação de maior concentração de nanofibras com a solução BisGMA/TEGDMA 70/30, que mostrou uma pequena redução nas propriedades (figuras 17 A e B). No entanto ocorreu um aumento considerável nos valores de trabalho a fratura, principalmente para as combinações intermediárias de concentração de nanofibras (3,4 e 5,4%) com soluções de monômeros menos viscosas (30/70 e 50/50) (figure 17C).

(A)

(B)

Figura 17: Propriedades flexurais dos compósitos experimentais com diferentes combinações de resinas e concentrações de nanofibras testadas

Os resultados das análises estatísticas encontram-se na tabela 3. As comparações múltiplas para resistência flexural, módulo flexural e trabalho de fratura encontram-se nas tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

Tabela 3 – Resultado da análise estatística das propriedades flexurais dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras testados (2-way ANOVA - $\alpha = 0.05$)

Fator de variação	DF	SS	MS	F	P
Resistência à tração					
Concentração de nanofibras	3	810.289	270.096	6.232	<0.001
Diferentes soluções de resina	2	12790.041	6395.021	147.55	<0.001
Interação	6	853.52	142.253	3.282	0.004
Residual	168	7281.359	43.341		
Total	179	21735.209	121.426		
Módulo Flexural					
Concentração de nanofibras	3	0.493	0.164	5.1	0.002
Diferentes soluções de resina	2	11.041	5.52	171.156	<0.001
Interação	6	0.448	0.0747	2.316	0.036
Residual	168	5.419	0.0323		
Total	179	17.401	0.0972		
Trabalho de Fratura					
Concentração de nanofibras	3	1294.531	431.51	20.839	<0.001
Diferentes soluções de resina	2	275.17	137.585	6.644	0.002
Interação	6	181.661	30.277	1.462	0.194
Residual	168	3478.735	20.707		
Total	179	5230.096	29.218		

Tabela 4 – Médias e desvio padrão para resistência flexural dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.

	Resistência flexural (MPa)			Média do fator concentração em massa (%) de nanofibras
	30/70	50/50	70/30	
0 w%	92 (6.9)Aa	109.8 (3)Ab	119.3 (6.9)Ac	107 (5.63)A
3.4 w%	92.7 (6.5)Aa	104.6 (9.6)Ab	114.1 (10.3)ABc	103.8 (8.8)AB
5.4 w%	95.9 (2.7)Aa	106.6 (2.1)Ab	109.1 (3.6)Bb	103.8 (2.8)AB
7.9 w%	89.8 (9.2)Aa	104.7 (4.2)Ab	108.6 (6.8)Bb	101 (6.7)B
Média do fator solução de resina	92.6 (6.3)a	106.4 (4.7)b	112.8 (6.9)c	

* Mesmas letras maiúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma coluna; Mesmas letras minúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma linha (Tukey's post test, $p < 0.05$).

Tabela 5 - Médias e desvio padrão para módulo flexural dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.

	Módulo flexural (GPa)			Média do fator concentração em massa (%) de nanofibras
	30/70	50/50	70/30	
0 w%	2.3 (0.2)Aa	2.8 (0.2)Ab	3.1 (0.3)Ac	2.7 (0.2)A
3.4 w%	2.3 (0.1)Aa	2.7 (0.3)Ab	2.9 (0.3)ACc	2.6 (0.2)AB
5.4 w%	2.3 (0.1)Aa	2.7 (0.1)Ab	2.8 (0.1)Bb	2.6 (0.1)B
7.9 w%	2.3 (0.1)Aa	2.7 (0.1)Ab	2.9 (0.1)BCc	2.6 (0.1)AB
Média do fator solução de resina	2.3 (0.1)a	2.7 (0.2)b	2.9 (0.2)c	

* Mesmas letras maiúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma colunas; Mesmas letras minúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma linha (Tukey's post test, $p < 0.05$).

Tabela 6 - Médias e desvio padrão para trabalho de fratura dos compósitos experimentais reforçados por nanofibras.

	Trabalho de fratura (KJ/m ²)			Média do fator concentração em massa (%) de nanofibras
	30/70	50/50	70/30	
0 w%	8.3 (1.9)Aa	9.8 (1.9)Aa	9.3 (1.7)Aa	9.1 (1.9)A
3.4 w%	15.6 (7.4)Ba	15.1 (6.)Ba	12.1 (4.3)ABa	14.3 (5.9)BC
5.4 w%	19.1 (4.3)Ba	16.8 (5)Bab	13.7 (2.8)Bb	16.5 (4)B
7.9 w%	14.9 (6.1)Ba	13.1 (4.9)ABa	11.0 (3.9)ABa	13 (5)C
Média do fator solução de resina	14.5 (4.9)a	13.7 (4.5)a	11.5 (3.2)b	

* Mesmas letras maiúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma colunas; Mesmas letras minúsculas indicam que não houve diferença significativa entre os grupos na mesma linha (Tukey's post test, $p < 0.05$).

As curvas resistência flexural/deslocamento mostram um comportamento frágil para os espécimes controle (somente resina) e um comportamento dúctil quando as nanofibras são adicionadas (figura 18).

Figura 18: Curvas de resistência flexural / deslocamento representativas para os espécimes de resina pura (A) e os espécimes de compósitos experimentais reforçados por nanofibras (B). Observar que o comportamento de ambos materiais é semelhante na porção relativa ao regime elástico. No entanto, os materiais compósitos são capazes de resistir a um maior deslocamento antes da fratura, que resulta nos maiores valores de trabalho de fratura observados.

5.4. Análise fractográfica

A análise fractográfica dos espécimes mostraram diferenças entre os espécimes controle (somente resina) e os espécimes reforçados por nanofibras.

Os espécimes controle mostraram um padrão de fratura frágil, típico de materiais friáveis em testes de flexão de 3 pontos. Fraturas planares com sinais fractográficos evidentes tais como área de “mirror” e “mist”, “hackles” e cantilever de

compressão são facilmente identificáveis até mesmo em microscópio óptico (figura 19).

Figura 19: Imagem de MEV de um espécime de resina pura fraturado durante teste de flexão. Uma superfície de fratura lisa com poucos planos de fratura é observada. Sinais fractográficos típicos de materiais frágeis são observados como área de espelho (“mirror”) (asterisco preto), área de “mist” (apontador preto), “hackles” (apontador branco) e cantilever de compressão (“compression curl”) (asterisco branco).

Os compósitos reforçados por nanofibras mostraram uma superfície de fratura mais rugosa. Sinais fractográficos claros não estavam presentes ou reconhecíveis. Imagens de MEV revelaram que as nanofibras não sofreram alterações pelo processamento ou interações com a matriz resinosa. Fraturas translaminares ocorreram, ou seja, a fratura progrediu através das camadas de nanofibras. Devido à orientação randômica das nanofibras, foi possível observar a ruptura de fibras orientadas paralelamente ao sentido das tensões geradas no teste e o descolamento de fibras orientadas no sentido perpendicular (figura 20).

Figura 20: Imagem de MEV de um espécime de compósito experimental reforçado com nanofibras fraturado durante teste de flexão. A) Uma superfície de fratura rugosa e com múltiplos planos de fratura é observada; B) Aumento da região destacada em (A) mostra uma camada de resina (asterisco preto) entre duas camadas de nanofibras incorporadas à matriz resinosa (asterisco branco). A superfície rugosa provocada pela presença das nanofibras é claramente discernível da superfície mais lisa de fratura da porção de resina; C) A presença das nanofibras desvia o plano de fratura (linha pontilhada); D) Maior aumento evidencia a ruptura (apontador) e descolamento (seta) das nanofibras incorporadas à matriz resinosa.

Discussão

6. DISCUSSÃO

Baseado nos resultados encontrados no presente estudo, ambas hipóteses nulas foram rejeitadas. Com relação a resistência e módulo flexural, ambos fatores avaliados tiveram efeitos significantes (tabela 3). Como esperado, o aumento da concentração de BisGMA aumentou a viscosidade das soluções de monômeros experimentais (CHARTON *et al.*, 2007; GONCALVES *et al.*, 2009) (tabela 1). Maiores concentrações de BisGMA também levaram ao aumento da resistência flexural e do módulo flexural. Tal efeito pode ser explicado pela contribuição da maior quantidade de moléculas de BisGMA na formação de cadeias poliméricas mais rígidas (SIDERIDOU, TSERKI e PAPANASTASIOU, 2003). De maneira geral, o aumento na razão em massa de nanofibras/resina não provocou efeitos relevantes nos valores de resistência e módulo flexural. Apenas os grupos com maiores concentrações de nanofibras combinado à resina de maior quantidade de BisGMA (70/30) mostraram uma pequena diminuição (aproximadamente 5%) dos valores de resistência e módulo flexural.

Com relação ao trabalho de fratura, as diferentes soluções de monômeros e as diferentes concentrações de nanofibras tiveram um efeito significativo. Curiosamente, para as diferentes soluções de resina na ausência de nanofibras os resultados foram similares. No entanto, a presença das nanofibras resultou em um aumento significativo dos valores de trabalho de fratura (figura 17C). Tal efeito foi mais pronunciado para as soluções de resina com menor concentração de BisGMA. Uma possível explicação para este fenômeno pode estar relacionado com o aumento da flexibilidade do polímero promovida pela maior concentração de TEGDMA e evidenciado pelos menores valores de módulo flexural para tais soluções. A maior flexibilidade da matrix resinosa pode ter promovido uma maior acomodação dos estresses gerados durante o teste de resistência flexural e, desta maneira, foi ressaltada a capacidade de aumento da ductibilidade promovida pelas nanofibras. As curvas de tensão/deslocamento (figura 15) evidenciam o aumento da ductibilidade sem o comprometimento da resistência e do módulo flexural quando as nanofibras foram incorporadas às resinas.

Os dados disponíveis na literatura sobre compósitos resinosos reforçados por nanofibras são limitados. Apenas um estudo avaliou o efeito da incorporação de

nanofibras de PAN nas propriedades flexurais de resinas a base de BisGMA/TEGDMA(LIN *et al.*, 2008). Os achados do presente estudo não confirmam os dados divulgados por estes autores. Neste estudo foi avaliado o efeito da incorporação de nanofibras de PAN somente a uma solução de resina de 50/50% em massa de BisGMA/TEGDMA nas propriedades flexurais. Foi reportada a diminuição de todas as propriedades flexural (resistência, módulo flexural e trabalho a fratura). Um dos fatores que podem estar relacionados a esta diferença foi a preparação dos espécimes. No estudo de Lin *et al* (2008) as barras para o teste de resistência flexural foram produzidas individualmente em moldes de 25 x 2 x 2mm por meio do empilhamento de tiras de nanofibras de 25 x 2mm, aplicação da solução de resina e aplicação de vácuo por 24h anteriormente à fotopolimerização. Houve a tentativa de reprodução deste método em ensaios pilotos relacionados ao presente estudo. No entanto não houve êxito na produção dos espécimes desta maneira já que não foi atingida uma distribuição uniforme das fibras incorporadas à resina. Deste modo, a opção foi pela fabricação de blocos de 25 x 15 x 2mm para garantir uma distribuição uniforme das nanofibras ao longo dos espécimes. As barras utilizadas no ensaio de resistência flexural foram produzidas a partir dos blocos por meio de corte em máquina de corte de precisão. Ademais, vácuo foi aplicado em dois tempos distintos no presente estudo para garantir a eliminação de inclusões de ar.

Os parâmetros de processamento são essenciais para minimizar a presença de defeitos críticos que podem comprometer a performance de compósitos reforçados por fibras (GU *et al.*, 2010). A avaliação por microscopia dos espécimes testados no presente estudo não revelou a presença de defeitos ou inclusões significativas nos espécimes, o que demonstra que o processamento dos materiais foi satisfatório. A análise de fratura revelou padrões de fratura muito distintos entre os grupos de resina sem nanofibras e os grupos que continham nanofibras. Os espécimes de resina sem nanofibras mostraram uma superfície de fratura relativamente lisa, sem maiores desvios da superfícies do plano de fratura (figura 19). Por outro lado, a presença das nanofibras levou ao desenvolvimento de superfícies de fratura rugosas e padrões de fratura complexos, ou seja, com múltiplos planos de fratura (figura 20). A fratura ocorreu concomitantemente ao destacamento das nanofibras, evidenciados pelo descolamento durante o rompimento destas. Tais imagens sugerem que as nanofibras foram alongadas

durante os testes até a ruptura e/ou descolamento da matriz resinosa. Tal mecanismo de fratura pressupõe o desenvolvimento de resistência friccional ou por travamento que resultou em maior consumo de energia para ocorrer a propagação da fratura (QUINN, 2007). Isto explicaria os maiores valores de trabalho a fratura encontrados para os grupos reforçados por nanofibras. Apesar das limitações inerentes aos valores de trabalho a fratura como indicador do aumento da tenacidade dos materiais, como as diferenças inerentes a cada espécime (distribuição de áreas concentradoras de estresse) e a alta variabilidade dos resultados (RITCHIE *et al.*, 2008), o aumento nos valores encontrados no presente estudo são resultados promissores no contexto de aumento da tenacidade dos materiais compósitos restauradores que podem contribuir para a melhoria da performance dos materiais nos desafios em fadiga, por exemplo.

A importância do diâmetro das nanofibras no aumento de suas propriedades mecânicas já foi demonstrado. O aumento simultâneo da resistência e da tenacidade de nanofibras de PAN é alcançado com a diminuição do diâmetro a dimensões menores que 200nm (PAPKOV *et al.*, 2013). As medições e a frequência de distribuição dos diâmetros por meio de MEV demonstraram as nanofibras de PAN produzidas no presente estudo exibiram um diâmetro médio de 181 ± 22 nm com a maioria dos valores abaixo de 190nm. Este fato pode explicar também os menores valores de propriedades flexurais obtidos por Lin *et al.* (2008) já que nanofibras com diâmetros entre 200-400nm foram empregados, fato que pode ter contribuído para o surgimento dos efeitos indesejáveis.

Ademais, cuidado foi tomado no presente estudo para determinar se as mantas de nanofibras produzidas apresentavam um comportamento isotrópico. De fato, os resultados dos testes de resistência à tração das nanofibras (tabela 2) demonstraram que as propriedades mecânicas de tração foram significativamente maiores no eixo perpendicular ao eixo de rotação do coletor metálico (grupo PER). Por esta razão a manta de nanofibras foi cortada seguindo-se esta direção para a produção dos compósitos experimentais de modo a prover as propriedades mais favoráveis ao longo eixo dos espécimes do teste de resistência flexural. De fato, os valores de alongamento na fratura mostraram quase o dobro do valor para os espécimes de tração do grupo PER e este fato pode ter contribuído para o aumento de ductibilidade observado para os espécimes. É importante compreender que os valores de resistência à tração descritos neste estudo refletem as propriedades das

mantas de nanofibras e não podem ser interpretados como as propriedades das nanofibras individuais. Na realidade, o espécime testado pode ser considerado como um feixe de nanofibras e suas propriedades mecânicas estão relacionadas à ambas propriedades mecânicas das fibras individuais e a estrutura morfológica e alinhamento do emaranhado de nanofibras (LAI *et al.*, 2011). Os resultados do teste de resistência à tração da manta de nanofibras foi uma ferramenta útil no processo de tomada de decisão para o delineamento dos compósitos experimentais produzidos no presente estudo e o seu uso em futuras investigações é recomendado.

Clinicamente, seguindo uma abordagem hierárquica da construção e possível utilização de novos materiais em tratamentos, não é possível indicar-se os materiais experimentais para o uso clínico. Uma das limitações é a insuficiente resistência flexural e o baixo módulo de elasticidade. Estudos elementares poderiam focar na relação entre as nanofibras e a matriz resinosa com a incorporação, por exemplo, de agentes silanos para promover maior adesão entre as fases (BOYD *et al.*, 2012). Deste modo, poder-se-ia usufruir do efeito das fibras no aumento da resistência e possível aumento do módulo de elasticidade, que tornariam o material adequado para aplicação clínica.

O presente estudo demonstrou a tendência do aumento da tenacidade de materiais compósitos pela incorporação de nanofibras de PAN aos materiais. Tais resultados abrem caminho para futuras investigações sobre o material de modo a se obter maiores evidências para suportar tais achados, como por exemplo, a realização de testes de tenacidade à fratura. Futuras investigações podem ter como foco o alinhamento das nanofibras em uma direção preferencial e/ou a incorporação de nanopartículas (e.g. nanotubos de carbono, nanocristais de celulose) nas nanofibras de modo a promover um aumento das propriedades mecânicas das fibras. Ademais, existe um vasto campo de investigação futuro com foco no potencial bioativo dos materiais à base de nanofibras, já que a incorporação de compostos com potencial regenerativo e/ou antimicrobianos nas nanofibras produzidas por eletrofiação é viável. Tais investigações incorporariam não somente vantagens em termos de propriedades mecânicas, mas também uma nova relação de sinergismo/reparação dos materiais com os tecidos biológicos tratados pela odontologia restauradora.

Conclusões

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo demonstraram que a incorporação de nanofibras de PAN em diferentes soluções de resinas a base de metacrilatos resultou em um desejável aumento dos valores de trabalho de fratura dos materiais experimentais sem o comprometimento das outras propriedades mecânicas e que este efeito é dependente da composição das soluções de monômeros e da proporção entre a quantidade de nanofibras e matriz resinosa. Este é um resultado promissor que garante futuras investigações sobre o potencial uso das nanofibras no reforço de materiais compósitos para aplicação odontológica.

Referências

REFERÊNCIAS

A. BHATNAGAR, M. S. Processing of Cellulose Nanofiber-reinforced Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites** v. 24, 2005.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. **Dent Mater**, v. 14, n. 1, p. 51-6, Jan 1998.

BEHR, M. et al. Flexural properties of fiber reinforced composite using a vacuum/pressure or a manual adaptation manufacturing process. **J Dent**, v. 28, n. 7, p. 509-14, Sep 2000.

BORGES, A. L. et al. Effect of random/aligned nylon-6/MWCNT fibers on dental resin composite reinforcement. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 48, p. 134-44, Aug 2015.

BOYD, S. A. et al. Cellulose Nanofibre Mesh for Use in Dental Materials. **Coatings**, v. 2, n. 3, p. 120-137, 2012.

CALISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 7th. Ltc, 2008.

CHARTON, C. et al. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Dent Mater**, v. 23, n. 11, p. 1447-59, Nov 2007.

CHEN, M. H. Update on dental nanocomposites. **J Dent Res**, v. 89, n. 6, p. 549-60, Jun 2010.

CHENG, L. et al. NaF-loaded core-shell PAN-PMMA nanofibers as reinforcements for Bis-GMA/TEGDMA restorative resins. **Materials Science and Engineering C**, v. 34, p. 7, 2014.

DEMARCO, F. F. et al. Longevity of posterior composite restorations: not only a matter of materials. **Dent Mater**, v. 28, n. 1, p. 87-101, Jan 2012.

ENGFORS, I.; ORTORP, A.; JEMT, T. Fixed implant-supported prostheses in elderly patients: a 5-year retrospective study of 133 edentulous patients older than 79 years. **Clin Implant Dent Relat Res**, v. 6, n. 4, p. 190-8, 2004.

FASBINDER, D. J. Materials for chairside CAD/CAM restorations. **Compend Contin Educ Dent**, v. 31, n. 9, p. 702-4, 706, 708-9, Nov-Dec 2010.

FERRACANE, J. L. Resin composite--state of the art. **Dent Mater**, v. 27, n. 1, p. 29-38, Jan 2011.

. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? **Dent Mater**, v. 29, n. 1, p. 51-8, Jan 2013.

FLOYD, C. J.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dent Mater**, v. 22, n. 12, p. 1143-9, Dec 2006.

FONG, H. Electrospun nylon 6 nanofiber reinforced BIS-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins. **Polymer**, v. 45, n. 7, p. 2427-2432, 2004.

FREILICH, M. A. et al. Clinical evaluation of fiber-reinforced fixed bridges. **J Am Dent Assoc**, v. 133, n. 11, p. 1524-34; quiz 1540-1, Nov 2002.

GALLUCCI, G. O. et al. Five-year results of fixed implant-supported rehabilitations with distal cantilevers for the edentulous mandible. **Clin Oral Implants Res**, v. 20, n. 6, p. 601-7, Jun 2009.

GONCALVES, F. et al. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. **Eur J Oral Sci**, v. 117, n. 4, p. 442-6, Aug 2009.

-
- GU, Y. et al. Void formation model and measuring method of void formation condition during hot pressing process. **Polymer Composites**, v. 31, n. 9, p. 1562-1571, 2010.
- GULATI, M. et al. Computerized implant-dentistry: Advances toward automation. **J Indian Soc Periodontol**, v. 19, n. 1, p. 5-10, Jan-Feb 2015.
- HARFENIST, S. A. Direct Drawing of Suspended Filamentary Micro- and Nanostructures from Liquid Polymers. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 6, 2004.
- JEMT, T. et al. A 5-year prospective multicenter follow-up report on overdentures supported by osseointegrated implants. **Int J Oral Maxillofac Implants**, v. 11, n. 3, p. 291-8, May-Jun 1996.
- JEMT, T.; LINDEN, B. Fixed implant-supported prostheses with welded titanium frameworks. **Int J Periodontics Restorative Dent**, v. 12, n. 3, p. 177-84, 1992.
- JIAQI ZHU, W. C., MINGLI YUE, YING HOU, JIECAI HAN, MING YANG. Strong and Stiff Aramid Nanofiber/ Carbon Nanotube Nanocomposites. **ACS NANO**, v. 9, n. 3, p. 3, 2015.
- KELLY, J. R. Dental ceramics: current thinking and trends. **Dent Clin North Am**, v. 48, n. 2, p. viii, 513-30, Apr 2004.
- KHAN, A. S. et al. An update on glass fiber dental restorative composites: a systematic review. **Mater Sci Eng C Mater Biol Appl**, v. 47, p. 26-39, Feb 2015.
- KIM, M. J. et al. Flexural properties of three kinds of experimental fiber-reinforced composite posts. **Dent Mater J**, v. 30, n. 1, p. 38-44, 2011.
- KO, F. et al. Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns. **Advanced Materials**, v. 15, n. 14, p. 1161-1165, 2003.

LAI, C. et al. Investigation of post-spinning stretching process on morphological, structural, and mechanical properties of electrospun polyacrylonitrile copolymer nanofibers. **Polymer**, v. 52, n. 2, p. 519-528, 2011.

LEUNG, V.; KO, F. Biomedical applications of nanofibers. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 3, p. 350-365, 2011.

LIN, S. et al. Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano-interface formation. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 15-16, p. 3322-3329, 2008.

LINDQUIST, L. W.; CARLSSON, G. E.; JEMT, T. A prospective 15-year follow-up study of mandibular fixed prostheses supported by osseointegrated implants. Clinical results and marginal bone loss. **Clin Oral Implants Res**, v. 7, n. 4, p. 329-36, Dec 1996.

LOHBAUER, U. et al. Fractographic analysis of a dental zirconia framework: a case study on design issues. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 3, n. 8, p. 623-9, Nov 2010.

LU-QI LIU, M. E., INGO BURGERT, DIMITRIOS TASIS, MAURIZIO PRATO One-step electrospun nanofiber-based composite ropes. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 90, 2007.

MARISSEN, R. Design with Ultra Strong Polyethylene Fibers. **Materials Sciences and Applications**, v. 2, n. 2, 2011.

MARUO, Y. et al. Flexural properties of polyethylene, glass and carbon fiber-reinforced resin composites for prosthetic frameworks. **Acta Odontol Scand**, v. 73, n. 8, p. 581-7, Nov 2015.

NASIR M. UDDIN, F. K., JIE XIONG, BAKHTIER FAROUK, FRANCO CAPALDI. Process, Structure, and Properties of Electrospun Carbon Nanotube-Reinforced Nanocomposite Yarns. **Research Letters in Materials Science**, 2009.

OGLIARI, F. A. et al. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. **Dent Mater**, v. 24, n. 2, p. 165-71, Feb 2008.

ORTORP, A.; LINDEN, B.; JEMT, T. Clinical experiences with laser-welded titanium frameworks supported by implants in the edentulous mandible: a 5-year follow-up study. **Int J Prosthodont**, v. 12, n. 1, p. 65-72, Jan-Feb 1999.

PAPKOV, D. et al. Simultaneously strong and tough ultrafine continuous nanofibers. **ACS Nano**, v. 7, n. 4, p. 3324-31, Apr 23 2013.

PJETURSSON, B. E. et al. A systematic review of the survival and complication rates of implant-supported fixed dental prostheses (FDPs) after a mean observation period of at least 5 years. **Clin Oral Implants Res**, v. 23 Suppl 6, p. 22-38, Oct 2012.

QUINN, G. D. Guide to practice for fractography of ceramics and glasses. **NIST Special Publication SP 960-16, May; 2007**, 2007.

RAHAMAN, M. S. A.; ISMAIL, A. F.; MUSTAFA, F. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 11, n. 8, 2007.

RITCHIE, R. O. et al. Measurement of the toughness of bone: a tutorial with special reference to small animal studies. **Bone**, v. 43, n. 5, p. 798-812, Nov 2008.

ROCHA, R.; PINHEIRO, A. L.; VILLAYERDE, A. B. Flexural strength of pure Ti, Ni-Cr and Co-Cr alloys submitted to Nd:YAG laser or TIG welding. **Braz Dent J**, v. 17, n. 1, p. 20-3, 2006.

SAILER, I. et al. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. **Clin Oral Implants Res**, v. 18 Suppl 3, p. 86-96, Jun 2007.

SAMADZADEH, A. et al. Fracture strengths of provisional restorations reinforced with plasma-treated woven polyethylene fiber. **J Prosthet Dent**, v. 78, n. 5, p. 447-50, Nov 1997.

SFONDRINI, M. F. et al. Flexural strengths of conventional and nanofilled fiber-reinforced composites: a three-point bending test. **Dent Traumatol**, v. 30, n. 1, p. 32-5, Feb 2014.

SHAKYA, N.; ROUX, J. A.; JESWANI, A. L. Effect of resin viscosity in fiber reinforcement compaction in resin injection pultrusion process. **Applied Composite Materials**, v. 20, n. 6, p. 1173-1193, 2013.

SHARAFEDDIN, F.; ALAVI, A.; TALEI, Z. Flexural strength of glass and polyethylene fiber combined with three different composites. **J Dent (Shiraz)**, v. 14, n. 1, p. 13-9, Mar 2013.

SHINSUKE IFUKU, A. N. N., HIROYUKI SAIMOTO. **Chitin Nanofibers with a Uniform Width of 10 to 20 nm and Their Transparent Nanocomposite Films**. Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications. LIN, T.: InTech 2011.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 24, n. 4, p. 655-65, Feb 2003.

STANDARDIZATION, I. O. F. **ISO 10477 Dentistry -- Polymer-based crown and bridge materials** 2004.

SUN, W. et al. Post-draw PAN-PMMA nanofiber reinforced and toughened Bis-GMA dental restorative composite. **Dental Materials**, v. 26, n. 9, p. 873-880, 2010.

TANOUE, N. et al. Properties of indirect composites reinforced with monomer-impregnated glass fiber. **Odontology**, v. 100, n. 2, p. 192-8, Jul 2012.

TIAN, M. et al. Bis-GMA/TEGDMA Dental Composites Reinforced with Electrospun Nylon 6 Nanocomposite Nanofibers Containing Highly Aligned Fibrillar Silicate Single Crystals. **Polymer (Guildf)**, v. 48, n. 9, p. 2720-2728, Apr 24 2007.

TURP, V. et al. Evaluation of hardness and fracture toughness, coupled with microstructural analysis, of zirconia ceramics stored in environments with different pH values. **Dent Mater J**, v. 31, n. 6, p. 891-902, 2012.

UDDIN, N. M. et al. Process, Structure, and Properties of Electrospun Carbon Nanotube-Reinforced Nanocomposite Yarns. **Research Letters in Materials Science**, v. 2009, p. 5, 2009.

VALLITTU, P. K. High-aspect ratio fillers: Fiber-reinforced composites and their anisotropic properties. **Dent Mater**, Jul 31 2014.

VAN HEUMEN, C. C.; KREULEN, C. M.; CREUGERS, N. H. Clinical studies of fiber-reinforced resin-bonded fixed partial dentures: a systematic review. **Eur J Oral Sci**, v. 117, n. 1, p. 1-6, Feb 2009.

WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-assembly at all scales. **Science**, v. 295, n. 5564, p. 2418-21, Mar 29 2002.

ZHANG, H.; DARVELL, B. W. Mechanical properties of hydroxyapatite whisker-reinforced bis-GMA-based resin composites. **Dent Mater**, v. 28, n. 8, p. 824-30, Aug 2012.