



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de São José dos Campos  
Instituto de Ciência e Tecnologia

**ANA CAROLINA DE OLIVEIRA SOUZA**

**EFEITO DE DIFERENTES CARGAS ORGÂNICAS EM  
CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS**

2016

**ANA CAROLINA DE OLIVEIRA SOUZA**

**EFEITO DE DIFERENTES CARGAS ORGÂNICAS EM  
CIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Tese apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Especialidade Prótese dentária.

Orientador: Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientador: Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo

São José dos Campos

2016

Apresentação gráfica e normatização de acordo com:  
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para  
Normalização de Trabalhos Acadêmicos do ICT. Rev. São José dos  
Campos: ICT/UNESP; 2016.

Souza, Ana Carolina de Oliveira

Efeito de diferentes cargas orgânicas em cimentos resinosos  
experimentais / Ana Carolina de Oliveira Souza. - São José dos  
Campos : [s.n.], 2016.

102 f. : il.

Tese (Doutorado em Biopatologia Bucal) - Pós-Graduação em  
Odontologia Restauradora - Instituto de Ciência e Tecnologia de São  
José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2016.

Orientador: Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientador: Anderson de Oliveira Lobo.

1. Cimentos de resina. 2. Fibras. 3. Eletrofiação. 4. Nanofibras.  
5. Resistência à flexão. I. Borges, Alexandre Luiz Souto, orient. II.  
Lobo, Anderson de Oliveira, coorient. III. Instituto de Ciência e  
Tecnologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista.  
IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho'. V.  
UNESP - Univ Estadual Paulista. VI. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática,  
ICMC/USP com adaptações - STATi e STI do ICT/UNESP. Dados fornecidos pelo autor.

## AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer  
meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

São José dos Campos, 19 de fevereiro de 2016  
E-mail: carol.odonto@yahoo.com.br

Assinatura: \_\_\_\_\_

## **BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges** (Orientador)

Instituto de Ciência e Tecnologia  
UNESP - Univ Estadual Paulista  
Campus de São José dos Campos

**Prof. Adj. Tarcisio José de Arruda Paes Junior**

Instituto de Ciência e Tecnologia  
UNESP - Univ Estadual Paulista  
Campus de São José dos Campos

**Prof. Dra. Cristiane Campos Costa Quishida**

Instituto de Ciência e Tecnologia  
UNESP - Univ Estadual Paulista  
Campus de São José dos Campos

**Prof. Dra. Fernanda Roberta Marciano**

UNIVAP - Universidade do Vale do Paraíba  
Campus de São José dos Campos

**Prof. Dr. Eron Toshio Colauto Yamamoto**

UNINOVE - Universidade Nove de Julho  
Campus de São Paulo

São José dos Campos, 19 de fevereiro de 2016.

## DEDICATÓRIA

*À Deus,*

*Por renovar minhas forças nos momentos de dúvida e me guiar sempre por caminhos seguros. Obrigada por toda proteção, sabedoria e paz que encontrei quando busquei Tua Presença.*

*Aos meus pais, João e Mércia*

*Difícil encontrar as palavras para agradecer toda a dedicação e renúncia que vocês empregaram para minha educação. Nem sempre vocês entenderam os caminhos que eu seguia mas em nenhum momento questionaram, apoiando incondicionalmente os meus sonhos. Dedico este trabalho a vocês!*

*À minha tia Maria Auxiliadora*

*Pelo carinho e apoio a mim dedicado, desde a graduação. Obrigada por tudo!*

*Aos meus avós, Luíza e Pedro (in memoriam)*

*Por serem meus exemplos de amor e honestidade. Seus sábios conselhos foram valiosos em todos os momentos. À vocês todo o meu amor, admiração e eterna saudade.*

*Ao amado, Jean Alves*

*Obrigada por encher meus dias de felicidade e sonhar junto comigo! Obrigada por toda paciência, cuidado e por ser meu companheiro nos bons e maus momentos! Amo você!*

*Aos meus sogros, Célia e Toninho*

*Obrigada por se tornarem minha segunda família e por todo carinho.*

## **AGRADECIMENTOS ESPECIAIS**

Ao meu orientador, **Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges**, por me incentivar a voar mais alto e sempre me encorajar diante de novos desafios. Admiro imensamente sua inteligência e suas idéias! Sua dedicação como pesquisador e professor são exemplos a serem seguidos na minha vida pessoal e profissional. Obrigada por acreditar em mim e por toda ajuda para o início dessa nova linha de pesquisa!

Ao meu coorientador, **Prof. Dr. Anderson de Oliveira Lobo**, por toda dedicação para a execução deste trabalho. Obrigada por me ensinar a ter atenção nos pequenos detalhes, pelos sábios conhecimentos transmitidos e por ser sempre tão solícito! É uma grande satisfação ser orientada por você!

Ao **Prof. Tit. Marco Antonio Bottino**, pelo exemplo de dedicação à Odontologia e à Pesquisa. Obrigada pela confiança e pela oportunidade de fazer parte desta renomada equipe.

Aos Professores das disciplinas de Materiais Dentários e Prótese Total, **Prof. Tit. Estevão Tomomitsu Kimpara; Prof. Adj. Tarciso**

**José de Arruda Paes Junior; Prof. Adj. Rubens Nisie Tango; Prof. Dr. Guilherme Saavedra; à Profa. Dra. Paula Carolina Komorie, Prof. Tit. Sigmar de Mello Rode**, pela amizade e pelos grandes conhecimentos transmitidos!

Às queridas amigas **Luciana Bertini, Tatiana Giovanini, Natássia Bricks e Aline Garbim**, por traduzirem tão bem o significado da amizade. Deus foi muito bom quando me concedeu a oportunidade de conviver com pessoas tão especiais. Obrigada por todos os conselhos, pelas risadas e por estarem comigo, mesmo à distância! Amo vocês!

## **AGRADECIMENTOS**

À **Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"**, na pessoa do diretor Prof. Tit. Estevão Tomomitsu Kimpara, por possibilitar uma instituição de excelência para o desenvolvimento de nossas pesquisas.

Ao **Programa de Pós Graduação em Odontologia Restauradora**, coordenado pelo Prof. Adj. **Alexandre Luiz Souto Borges**, e à Especialidade de Prótese Dentária, coordenada pelo Prof. Alexandre Borges e Prof<sup>a</sup> **Renata Melo**, pela oportunidade concedida.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo - FAPESP**, pelo apoio financeiro concedido por meio de auxílio à pesquisa (Processo: 2014/00668-4)

Aos **professores do Programa de Pós Graduação em Odontologia Restauradora** pela contribuição em minha formação acadêmica e científica.

Aos funcionários **Fernando Fontes, Márcio, Juliane Damasceno e Lilian Vilela**, sem os quais seria impossível desempenhar qualquer

trabalho e pela maneira alegre com que sempre nos recebem. Agradecimento especial ao **Marcos Vestali (in memoriam)**, ser humano indescritível, batalhador e de coração enorme!

À **UNIVAP**, especificamente ao **Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento**, meu agradecimento pela estrutura fornecida para composição de importante parte de meu trabalho.

Aos colegas **Fernanda Santos, Geisa Salles e Dr. Bruno Manzoli** discentes da UNIVAP, meu agradecimento pelo auxílio constante e pela atenção frequente.

Ao doutorando **Tiago Moreira**, pela parceria extremamente importante para o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por esclarecer todas as dúvidas, apresentar idéias inovadoras e repassar seus valiosos conhecimentos em Engenharia.

À **Profa. Karen Yui**, por ser sempre solícita e pela ajuda na parte experimental deste trabalho.

Ao **Prof. Adj. Carlos Rocha Gomes Torres**, por ser meu iniciador na pesquisa através da minha primeira iniciação científica, pelas ótimas considerações realizadas neste trabalho e pela amizade de sempre.

À **Thaís Paradella e Lilian Anami**, pelas imagens obtidas em Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao **Prof. Ivan Balducci**, por toda paciência e por ser sempre solícito nas dúvidas estatísticas.

Ao **Prof. Adj. Tarcisio José de Arruda Paes Júnior**, pela amizade e por ser meu grande mestre desde a graduação. Obrigada por ser meu grande incentivador e pela confiança em mim depositada. Espero poder continuar o ensino em Prótese Total com a mesma competência e sabedoria que foi à mim transmitida.

Aos secretários da seção de Pós-Graduação, **Rosemary de Fátima Salgado Pereira, Bruno Shiguemitsu Marques Tanaka e Ivan Damasceno** pelas orientações e presteza.

Às amigas **Priscilla Cristoforides, Fernanda Campos, Júlia Lima, Caroline Cotes, Lilian Anami, Sabrina Feitosa, Laura Lepsqueur, Marília Rippe e Fernanda Papaiz**, por todos os momentos inesquecíveis e episódios engraçados que ficarão para sempre armazenados em minha memória.

Aos amigos que entraram comigo no Doutorado, **Sarina Maciel, Ronaldo Carvalho, Alecsandro Moura e Fernanda Papaiz**, por dividirem conhecimentos, tristezas e alegrias. Tudo foi muito mais

prazeroso por ter vocês por perto. Em especial a minha querida amiga **Sâmia Mota**, por ser minha confidente e me ajudar a superar todas as dificuldades. Sua amizade foi um dos melhores presentes da pós-graduação.

As queridas **Aline Lima, Karen Archangelo, Tabata do Prado Sato, Jéssica Dias Santos, Bruna Costa Giroto Anna Karina Figueiredo Costa e Cristiane Quishida** pelo convívio e parceria no grupo de estudo em bioengenharia aplicada à odontologia (GEBAO). Tenho certeza que virão muitos frutos desses trabalhos! Em especial as minhas orientadas de iniciação científica, **Caroline Lemes e Victoria**, por aceitarem o desafio da pesquisa e serem tão dedicadas. Fico muito orgulhosa com o crescimento de vocês e desejo muito sucesso nessa nova etapa!

Aos demais amigos de Pós-Graduação, **Anderson Almeida Castilho, Anelyse Arata, Flávia Trindade, Ronaldo Carvalho, Gabriela Freitas, Vinícius Anéas, Patrica Claudio, Larissa, Gabriela Nishioca, Rafael Alonso, Aline Barcellos, Aline Firmino, Hilton Hiquieri, Dominique Toyama, Nayara Barcheta, Evelyn Barbosa, Lígia, Arianne Coelho, Carolina da Silva Machado Martinelli, Natália Ramos, Julio Luz, Rafaela Canavezi, Rodrigo Diniz, Eliseo Chun, Flavia Zardo Trindade, Elen Guerra, Humberto Lago de Castro, Pedro Corazza, Marina Amaral, Mayra Cardoso, Rodrigo Furtado de Carvalho, Susana María Salazar Marocho, Vanessa**

**Cruz Macedo, Vivian Mayumi**, pelos momentos compartilhados. Foi um prazer conviver com vocês!

Aos queridos professores e amigos da Universidade Nove de Julho, **Eron Yamamoto, Rogério, Alessandro, Anna Karina, Artur, Renato, Orlando, Cristiane, Carol, Danilo, Cláudio, Reinaldo, Wallace, Thiago, Dino, João Franco, Patrícia, Fernando Igai, Marcus e Yose**. Obrigada pela maravilhosa equipe de prótese que me deram a oportunidade de pertencer, por confiarem em mim e me fazerem crescer. Não tenho palavras pra agradecer o quanto aprendi com a particularidade de cada um. Vocês são sensacionais!

Aos queridos **alunos da Uninove**, por me permitirem desenvolver a experiência docente e me receberem com tanto carinho. Espero ter conseguido transmitir o conhecimento e o amor pela Odontologia. Muito sucesso à vocês!

Aos meus amigos da **52ª turma** por todos os anos de convivência da graduação e momentos ainda hoje compartilhados. Cada um de vocês foi e é extremamente importante para minha vida e minha formação

E a todos que, neste período da minha vida, contribuíram de alguma forma com minha formação como pessoa e também na execução deste trabalho, minha sincera gratidão.

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que  
ensina”*

*Cora Carolina*

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	15
<b>ABSTRACT</b> .....	16
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	21
<b>2.1 Compósitos resinosos</b> .....	21
<b>2.2 Módulo de elasticidade</b> .....	23
<b>2.3 Poliamidas</b> .....	28
<b>2.4 Eletrofiação</b> .....	29
<b>2.5 Parâmetros que podem afetar o processo de eletrofiação</b> .....	33
<b>2.6 Nanotubos de carbono</b> .....	36
<b>3 PROPOSIÇÃO</b> .....	39
<b>3.1 Objetivo Geral</b> .....	39
<b>3.2 Objetivos Específicos</b> .....	39
<b>3.3 Hipóteses</b> .....	40
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	41
<b>4.1 Material</b> .....	41
<b>4.2 Métodos</b> .....	42
4.2.1 Preparo dos cimentos experimentais (matriz resinosa).....	42
4.2.2 Produção das nanofibras.....	42
4.2.2.1 Solução de nylon.....	42
4.2.2.2 Solução de nylon com carbono.....	43
4.2.2.3 Eletrofiação.....	44
4.2.3 Caracterização da fibra.....	46
4.2.3.1 Ângulo de contato.....	46
4.2.3.2 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47

4.2.3.3	Análise do diâmetro médio das fibras.....	47
4.2.3.4	Análise em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
4.2.4	Produção e incorporação das partículas de carga.....	48
4.2.5	Caracterização dos cimentos resinosos.....	49
4.2.5.1	Resistência à flexão três pontos e módulo elástico.....	49
4.2.5.2	Contração de polimerização.....	51
4.2.5.3	Análise de FT-IR (Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier).....	53
4.2.5.4	Espessura de cimentação.....	54
4.2.5.5	Análise das partículas e fractografia.....	55
<b>4.3</b>	<b>Análise Estatística.....</b>	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização da fibra.....</b>	<b>56</b>
5.1.1	Ângulo de contato.....	56
5.1.2	Análise das fibras por meio de MEV.....	57
5.1.3	Análise das fibras por meio de de MET.....	60
5.1.4	Análise do diâmetro das fibras.....	60
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos compósitos resinosos.....</b>	<b>61</b>
5.2.1	Resistência à flexão três pontos.....	61
5.2.2	Módulo de elasticidade.....	65
5.2.3	Contração de Polimerização.....	67
5.2.4	Grau de Conversão.....	71
5.2.5	Análise das partículas e fractografia.....	73
5.2.6	Espessura de cimentação.....	78
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO.....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>91</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>92</b>

Souza ACO. Efeito de diferentes cargas orgânicas em cimentos resinosos experimentais [tese]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2016.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de cimentos resinosos experimentais reforçados com fibras de nylon (N6) e de nylon com nanotubos de carbono de parede múltipla (N6+CNT). A hipótese testada foi de que a distribuição das fibras seria capaz de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, resultando em um efetivo reforço dos cimentos resinosos. As fibras foram produzidas pela técnica da eletrofiação para caracterização e para a imersão na matriz resinosa e posterior obtenção das partículas, utilizadas em quatro diferentes frações de massa (2,5; 5,0; 10,0 e 20,0%). Também foi preparado um grupo controle, sem adição de partículas e um grupo matriz, onde as partículas sem nanofibras foram utilizadas. Foram realizados os testes de resistência à flexão, módulo de elasticidade, contração de polimerização, grau de conversão e espessura do cimento. Também foi realizada a caracterização das fibras obtidas. Os resultados mostraram que todos os grupos apresentaram espessura de cimentação aceitáveis de acordo com a norma ISO 4049. As fibras de N6+CNT apresentaram distribuição bimodal, com fibras de maior diâmetro em relação as fibras de N6. As partículas de todos os grupos mostraram-se irregulares, aglomeradas e com grande variação de tamanho, entretanto as fibras de N6 +CNT mantiveram-se mais alinhadas, o que pode ter levado aos maiores valores de resistência, de maneira que as menores concentrações (2,5 e 5,0%) parecem ser mais favoráveis. O acréscimo de partículas sem nanofibras foi capaz de aumentar a resistência dos cimentos resinosos devido a um significativo aumento do grau de conversão. Com relação aos valores do módulo de elasticidade, todos os grupos apresentaram valor de módulo estatisticamente maior, quando comparados com o grupo controle, porém não apresentaram diferenças entre si em relação ao tipo e concentração de partícula. Podemos concluir que com a utilização de cargas orgânicas de nylon associadas a nanotubos de carbono foi possível obter a melhoria das propriedades mecânicas dos cimentos resinosos.

Palavras-chave: Cimentos de resina. Fibras. Eletrofiação. Contração de polimerização. Módulo de elasticidade. Nanofibras. Resistência à flexão.

Souza ACO. *Effect of different organic fillers in experimental resin cements [doctorate thesis]. Sao Jose dos Campos (SP): Institute of Science and Tecnology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2016.*

## **ABSTRACT**

*The aim of this study was to evaluate the behavior of experimental resin cement reinforced with nylon fibers (N6) and nylon with multiwalled carbon nanotubes (CNT + N6). The hypothesis was that the distribution of fibers would be able to improve the mechanical properties, reinforcement the resin cements. The fibers were produced by electrospinning technique for characterization and for immersion of fibers in the resin matrix and obtainment of the particles used in four different mass fractions (2.5, 5.0, 10.0 and 20.0%). It was also prepared a control group without addition of particles and the matrix group, where the particles without nanofibers were used in different concentrations to eliminate the effect of pre-polymerized matrix. Were tested the flexural strength, elastic modulus, shrinkage, degree of conversion and thickness of the cement. It also were characterized the fiber obtained. The results showed that all groups had acceptable cement thickness in accordance with ISO 4049 and that the selected parameters for the electrospinning, the fibers showed no beads. The fibers with N6 + CNT had a bimodal distribution, with the larger diameter fibers than the N6 fiber. The particles of all groups were irregular, agglomerated and with great size variation, however the fibers N6 + CNT remained more aligned, which might explain the higher values of flexural strength and the lower concentrations (2.5 and 5.0%) appear to be more favorable. The particles without fibers was able to increase the resistance of the resin cement due to a significant increase in the degree of conversion. All groups showed statistically higher elastic modulus value than the control group, but did not differ among themselves with respect to the type and particle concentration. It is possible to conclude that the use of organic fillers with nylon and carbon nanotubes improved mechanical properties of the resin cements.*

*Keywords: Resin cement. Fibers. Electrospinning. Shrinkage. Elastic modulus. Flexural strength.*

## 1 INTRODUÇÃO

A cimentação adesiva é uma etapa importante para o sucesso de restaurações dentárias utilizando cerâmicas vítreas. Além de promover retenção adesiva à estrutura de suporte, tem papel fundamental no reforço do material restaurador (Addison et al., 2007; Fleming et al., 2006; Pagniano et al., 2005). Dessa forma, cerâmicas feldspáticas, apesar de frágeis intrinsecamente, podem obter resistência adicional quando fixadas à estrutura dental utilizando cimentos resinosos e, assim, facetas laminadas de menos de 1 mm de espessura podem ser confeccionadas.

A escolha de um cimento resinoso é dependente da situação clínica combinada com as propriedades físicas, biológicas e de manipulação (Walker et al., 2003). Esse material deve promover adesão durável entre dente e restauração e também deve alcançar valores adequados de dureza, resistência à flexão e compressão, módulo de elasticidade e resistência à fratura. É necessário que apresente espessura de película e viscosidade aceitáveis para assegurar o assentamento completo, ser resistente à desintegração na cavidade oral, ser biocompatível e promover tempo de trabalho e de polimerização adequados (Li ZC, White, 1999).

Os cimentos resinosos são essencialmente resinas compostas fluidas de baixa viscosidade (Anusavice, 2005), cuja matriz resinosa é formada por bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA), onde são adicionadas cargas inorgânicas nas formas angulares, esféricas ou arredondadas, compostas de partículas de sílica ou vidro, com 10 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro e conteúdo em peso variando entre 36 a 77%, porém com uma proporção em volume significativamente menor, o que confere

baixa viscosidade, escoamento e fluidez necessária para a técnica de cimentação.

O alto peso molecular do Bis-GMA faz com que exista uma alta viscosidade do material. Para diminuir a viscosidade dos cimentos resinosos é comum a adição de diluentes, tais como os monômeros de metacrilato com baixo peso molecular, como o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA). O Bis-GMA limita a contração volumétrica e melhora a reatividade da resina, enquanto TEGDMA aumenta a conversão das ligações duplas (Reed et al., 1997).

Os cimentos resinosos precisam suportar por anos cargas mastigatórias e parafuncionais em um ambiente oral agressivo, quente e úmido. Eles devem manter sua integridade enquanto transferem as tensões provenientes das coroas ou próteses fixas para a estrutura dental. Essas tensões causam deformações, que pode variar de uma simples deformação elástica até a deformação plástica permanente e fratura (Li ZC, White, 1999).

Tem sido visto que cargas altas são impostas aos cimentos, principalmente nas áreas marginais (Kamposiora et al., 1994). As concentrações localizadas de estresse são provavelmente os locais iniciais de falhas no cimento. Fan et al. (1995) mostraram que a microfratura do cimento é o modo inicial de fratura, que posteriormente é seguido de deslocamento da restauração ou fratura dental.

Assim, o cimento continua sendo o elo mais fraco da estrutura formada pela associação peça protética-cimento-dente. Essa deficiência desperta o interesse pelo assunto e contribui para o aumento da variedade de agentes cimentantes. As propriedades físicas e químicas dos cimentos resinosos são influenciadas pelo tipo, conteúdo e distribuição das partículas de carga, pela sua composição monomérica e pela união monômero-carga (Kumbuloglu et al., 2004). Atualmente existe a preocupação em se adicionar o máximo possível de partículas

inorgânicas ao cimento resinoso na tentativa de melhorar suas propriedades sem, entretanto, aumentar demais a sua viscosidade.

O conteúdo de carga tem sido correlacionado com a profundidade de polimerização, módulo de elasticidade, dureza, compressão, resistência e rigidez (Kim et al., 2002). Addison et al. (2007), levantaram a hipótese de que o fortalecimento da cerâmica é dependente do módulo de elasticidade do cimento resinoso escolhido e verificaram através de teste de flexão, o aumento da resistência da cerâmica após a aplicação de materiais resinosos com módulos elásticos cada vez maiores. Assim, a porcentagem de carga tem sido considerada um fator importante para determinar as propriedades mecânicas dos compósitos (Fujishima, Ferracane, 1996).

Uma vez que as partículas de cargas inorgânicas são consideravelmente mais duras do que a matriz resinosa, as tensões são transmitidas através da carga para a matriz. Nas áreas em que as partículas de carga são anguladas ou irregulares, a concentração de tensão pode ser excessivamente elevada. Tal condição tende a gerar pequenas fissuras ao redor das partículas de carga, enfraquecendo as matrizes localmente (Tian et al., 2007).

O trabalho de Fong (2004) investigou os efeitos de reforço das nanofibras de *nylon* pela técnica da eletrofiação. Os resultados mostraram que as nanofibras de *nylon* são menos rígidas do que as cargas inorgânicas, e possuem uma forma cilíndrica mais regular e que a impregnação de 5% (fração de massa) de nanofibras de *nylon* em matriz resinosa de Bis-GMA/TEGDMA (50/50 peso) melhorou a resistência à flexão em 36%, o módulo de elasticidade em 26%, e a resistência à fratura em 42%.

As técnicas comumente utilizadas para a produção de nanofibras são automontagem (*self-assembly*), molde estrutural (*template synthesis*), rotofiação (*rotary jet spinning*), separação de fase (*phase separation*) e eletrofiação (*electrospinning*) (Huang et al., 2003). Dentre

estas técnicas, a eletrofiação mostra-se a escolha mais adequada para a produção de nanofibras, com interiores sólidos ou ocos, excepcionalmente longas em comprimento, uniformes no diâmetro, variando no intervalo de dezenas de nanômetros a vários micrometros (Wang Y et al., 2004).

Os diâmetros das fibras obtidas por métodos convencionais apresentam-se na faixa de 5 a 500  $\mu\text{m}$  (Lee KH et al., 2003b). A eletrofiação é uma técnica simples e versátil para gerar fibras ultrafinas, com diâmetros cem vezes menores do que os métodos convencionais (Liu GJ et al., 1999), a partir de uma grande variedade de materiais que inclui polímeros, compósitos e cerâmicas. A elevada relação de área por volume, a flexibilidade das estruturas e o bom desempenho mecânico (Huang et al., 2003), fazem desta técnica e das estruturas resultantes, atrativas para um amplo número de aplicações.

A condutividade elétrica da solução também influencia na morfologia das fibras produzidas (Costa et al., 2010). A adição de um sal, nanopartícula metálica ou nanotubo de carbono à solução, permite que o processo de eletrofiação produza nanofibras mais uniformes. Os nanotubos de carbono apresentam extraordinárias propriedades mecânicas com resistência à tração de 50-100 GPa e módulo de elasticidade de 1-2 TPa, podendo recuperar sua forma original sem fratura direta, sendo candidatos potenciais para o reforço de compósitos poliméricos (Berber et al., 2000).

Sabendo-se que o reforço de restaurações promovido pela cimentação adesiva tem relação direta com as propriedades mecânicas do cimento resinoso (Addison et al., 2007) e que a incorporação de nanofibras permite a possibilidade de melhores propriedades dos cimentos resinosos, este trabalho se propõe a avaliar o reforço de partículas orgânicas de nylon e nylon com nanotubos de carbono em cimentos resinosos experimentais.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

Baseado na importância do estudo dos materiais envolvidos na composição dos compósitos experimentais e dos parâmetros da eletrofição foi realizada a revisão de literatura, com os trabalhos mais relevantes sobre assunto.

### **2.1 Compósitos resinosos**

Desde a introdução do monômero de Bis-GMA por Bowen (1963), os compósitos resinosos vem sofrendo diversas mudanças em sua composição, sempre com o intuito de melhorar suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, aumentando a longevidade da restauração (Beun et al., 2007).

A composição desses materiais é basicamente uma matriz orgânica, partículas inorgânicas, agente de união (silano), sistema fotoiniciador, inibidores e pigmentos corantes. A incorporação da carga à matriz resinosa melhora as suas propriedades mecânicas, principalmente aumentando o módulo de elasticidade e a resistência. Tal incorporação confere aos materiais baixos coeficientes de expansão térmica, maior resistência à corrosão, resistência à fadiga, entre outras propriedades (Leprince et al., 2010; Curtis et al., 2008). Porém, isso só ocorre quando as cargas estiverem bem aderidas e para que essa adesão principal ocorra com eficácia, é necessário a utilização do agente de união ou silano.

O tamanho e quantidade das partículas influenciam diretamente na viscosidade, a facilidade de manuseio, o acabamento superficial e a redução do coeficiente de expansão térmica (Lee JH et al., 2006). Um aumento da fração de partículas também propicia menor contração de polimerização, uma vez que a contração de polimerização depende somente da porção orgânica do material (Beun et al., 2007).

As partículas de carga mais utilizadas em resinas compostas dentárias são quartzo, zircônia e sílica. O tamanho das partículas pode variar de 0,04 a 100  $\mu\text{m}$  (Braga et al., 2005).

De forma geral, estudos mostram que quanto maior o conteúdo inorgânico, maior a resistência à fratura (Kim et al., 2002; Miyasaka, 1996). Com relação ao tamanho das partículas, os poucos estudos com compósitos experimentais indicam haver uma relação inversa entre resistência à fratura e tamanho médio da partícula (Miyasaka, 1996; Suzuki et al., 1995; Tanimoto et al., 2006).

As nanopartículas foram incorporadas recentemente nas formulações de diversas resinas comerciais com a finalidade de modificar ou influenciar as propriedades do material. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da área superficial específica, pois com o aumento da área superficial aumenta-se a interação entre a matriz e as partículas (Beun et al., 2007; Lee JH et al., 2006).

Hosseinalipour et al. (2010) observaram que as forças que ocorrem durante os testes de flexão estão concentradas nas regiões das partículas. Portanto, partículas iniciam a formação de fissuras, e conseqüentemente, conduzem a ocorrência de fraturas na matriz resinosa. Como resultado, a resistência à fratura é afetada pelo tamanho e distribuição das partículas. Os autores também explicam que se a quantidade de partículas de carga é igual, a compactação das partículas de menor tamanho deve ser maior. Também ao aumentar a compactação das partículas, as forças atuantes serão distribuídas entre mais partículas,

e a possibilidade da propagação de fissuras e fratura dos compósitos pode ser diminuída.

Ironicamente, as cargas inorgânicas que são adicionadas com a finalidade de fortalecer os compósitos dentários são realmente responsáveis, pelo menos em parte, para o seu fracasso. Tensões são transmitidas sobre as partículas que se projetam a partir da superfície oclusal. Uma vez que as partículas inorgânicas são consideravelmente mais duras do que a matriz resinosa, as tensões são transmitidas através da partícula para a resina. Nas porções das partículas de carga onde elas se apresentam anguladas ou de forma irregular, a concentração de stress pode tornar-se excessivamente alta, o que tende a gerar pequenas fissuras ao redor, enfraquecendo a matriz localmente.

Tian et al. (2007), com o objetivo de estudar o reforço de nanofibras de nylon 6 contendo cristais de silicato fibrilar em compósitos de Bis-GMA/TEGDMA, verificaram que o pequeno diâmetro das nanofibras fornece uma grande proporção de área superficial por volume, o que pode aumentar a ligação de hidrogênio intermolecular entre as partículas de nanofibras de nylon 6 e a matriz resinosa. Além disso, nanofibras eletrofiadas são contínuas. Se uma micro-trinca é iniciada em uma matriz sob o contato e/ou outras pressões, as nanofibras permanecem intactas e suportam a carga aplicada. Portanto, a abertura da micro-trinca é impedida pelas nanofibras e a matriz é reforçada.

## **2.2 Módulo de elasticidade**

A propagação das fissuras na coroa de cerâmica é influenciada pelo suporte oferecido a partir das estruturas subjacentes, ou seja, pelo cimento e pela dentina. A natureza adesiva dos cimentos à base de resina tem o efeito de cobrir os pequenos defeitos e micro-

fissuras das restaurações cerâmicas, inibindo sua propagação. Deste modo, surgiu a evidência de que os agentes de cimentação adesiva à base de resina que se ligam à estrutura dental e à restauração cerâmica podem aumentar a resistência à fratura do complexo dente-restauração (Kern et al., 1991; Leevailoj et al., 1998).

As dimensões globais e as características físicas do agente de cimentação podem também desempenhar um papel importante na distribuição de tensões e propagação de fendas (May et al., 2012). No entanto, não existe uma orientação, nem consenso na literatura sobre os parâmetros ideais para um melhor desempenho de um dente restaurado com uma coroa cerâmica.

No que diz respeito ao módulo de elasticidade do cimento, a resistência à fratura de coroas cerâmicas é altamente influenciada pelo módulo de elasticidade do tipo de substrato (Scherrer, de Rijk, 1993). Módulo de elasticidade é um dos parâmetros fundamentais para a avaliação de características mecânicas dos materiais dentários. No entanto, estudos de análise de elemento finito, laboratoriais e de revisão de literatura relataram resultados inconsistentes sobre o desenvolvimento de tensões em coroas ao variar o módulo de elasticidade do cimento (Anusavice, Hojjatie, 1992; Liu B et al., 2011; Proos et al., 2003; Rekow et al., 2006). Além disso, na própria camada de cimento, tensões mais elevadas foram relatadas com o aumento do módulo de elasticidade do cimento (Kamposiora et al., 2000; Kamposiora et al., 1994; Proos et al., 2003). Referências relativas à influência do módulo de elasticidade do cimento no desenvolvimento de tensões em coroas foram organizados no Quadro 1.

Quadro 1 - Referências relacionadas com a influência do módulo de elasticidade do cimento sobre a distribuição de stress em coroas cerâmicas e na camada de cimento

Referência	Variáveis	Conclusão
Proos et al. (2003)	1,2 (cimento resinoso) e 13,4 GPa (fosfato)	Quanto maior o módulo de elasticidade do cimento, menor o pico de tensão na coroa cerâmica e, maior o pico de tensão no cimento. Esta tendência foi mais pronunciada para uma camada mais espessa de cimento.
Kamposiora et al. (1994)	5,1 (cimento de policarboxilato de zinco), 7,6 (ionômero de vidro), 12,5 (cimento resinoso), 22,0 MPa (fosfato de zinco)	O maior módulo de elasticidade do cimento gerou maior tensão no seu interior.
Liu et al. (2011)	4,0 (Panavia) e 8,3 GPa (Variolink II)	O cimento com maior módulo de elasticidade resultou em menor tensão na coroa cerâmica.
Addison et al. (2006)	4.9 (Flowline), 8.2 (Rely-X) e 16.8 GPa (Clearfil AP-X)	Foi mostrado um fortalecimento significativo da cerâmica com o aumento do módulo de elasticidade dos cimentos
Rekow et al. (2006)	8 (cimento resinoso) e 13,7 GPa (fosfato de zinco)	Maior módulo do cimento levou à diminuição da tensão máxima principal da coroa.
Thompson and Rekow (2004)	Revisão de literatura	O maior módulo de elasticidade da estrutura de suporte da coroa levou a maiores valores de resistência a fratura.

Mais recentemente, Shahrbafe et al. (2013) utilizaram o método de elementos finitos bidimensional para analisar coroas cerâmicas cimentadas com diferentes módulos de elasticidade. Cinco valores diferentes de módulos elásticos foram utilizados para o cimento resinoso (1,8 GPa (Super bond C&B - cimento resinoso químico), 4 GPa (Rely X Luting Plus - cimento resinoso modificado por ionômero de vidro), 8 GPa

(Rely X Unicem - cimento resinoso dual auto-adesivo), 18,3 GPa (Panavia F 2.0 - cimento resinoso dual com monômero fosfatado) e 40 GPa (hipotético). Verificaram que o módulo elástico do cimento afeta a distribuição de tensão no cimento e na estrutura dentinária, mas não afeta a tensão na coroa, na polpa, no ligamento periodontal e no osso esponjoso e cortical. Quando foi analisada a interface adesiva e o *design* do preparo plano, o aumento do módulo gerou maior tensão na camada de cimento, sugerindo que o cimento de menor módulo de elasticidade tem maior capacidade de dissipar as tensões, por causa da sua maior flexibilidade.

Quando os mesmos autores analisaram a dentina nesse mesmo tipo de preparo plano, um aumento na rigidez do cimento de 1,8 GPa para 18,3 GPa apresentou menor tensão dentro da camada de dentina; sendo o oposto do ocorrido na interface do cimento. Isto pode ser explicado pelo fato de que o cimento com módulo de elasticidade maior (18,3 GPa) poderia absorver algumas tensões, assim, menos *stress* poderia ser entregue para a dentina subjacente. No entanto, quando o módulo elástico do cimento aumentou para 40 GPa, este cimento pode ter se comportado de maneira muito rígida e assim, foi menos capaz de absorver as tensões oclusais (Shahrbaf et al., 2013). Já com o *design* do preparo anatômico, valores mais baixos de tensão foram observados nas camadas de cimento e na dentina com um cimento de módulo de elasticidade de 1,8 GPa e houve um aumento desses valores com o aumento da rigidez do cimento. Esta constatação sugere que um cimento com baixo módulo de elasticidade poderia dissipar o *stress* de forma mais eficiente, assim, um estado de tensão menor seria criado dentro da camada de cimento e transferido para a estrutura da dentina subjacente (Shahrbaf et al., 2013).

Os mesmos autores (Shahrbaf et al., 2014) realizaram um estudo semelhante de maneira experimental. Abordaram o efeito do tipo de preparo (anatômico ou plano) e módulo de elasticidade do cimento na

resistência à fratura do complexo coroa-dente, através do teste de resistência a fratura. Dois dos cimentos tinham valores de módulos elásticos 1,8 (Super-Bond C&B) e 18,3 GPa (Panavia F 2.0), que foram definidas como os valores mínimo e máximo encontrados em materiais comercialmente disponíveis. Um terceiro cimento com um valor intermediário de 8 GPa (Rely X Unicem) também foi selecionado. Os autores verificaram que o baixo módulo elástico pode levar a uma distribuição mais rápida de tensões para a dentina subjacente. O efeito do módulo elástico do cimento não é claro, mas parece estar relacionada com a configuração geométrica da superfície interna da coroa. Os dentes restaurados com coroas de um design plano apresentaram maior resistência à fratura e mostraram menor dependência do módulo do cimento resinoso. O preparo plano, juntamente com o maior módulo de cimento (Panavia F) revelaram a maior integridade estrutural do sistema restaurado.

No mesmo ano, Wimmer et al. (2014) verificaram que o aumento do módulo de elasticidade de 4,9 (RelyX Unicem Aplicap) para 20,1 GPa (Encapsulated Ketac Cem Maxicap) em uma camada de cimento de 50  $\mu\text{m}$  não teve influencia sobre a ocorrência de *stress* na infra-estrutura da coroa. No entanto, na própria camada de cimento, a tensão máxima principal aumentou em 32%. Quando foi realizada uma camada de cimento de 150  $\mu\text{m}$  e houve um aumento do módulo elástico, a distribuição de *stress* ocorreu de um modo semelhante ao descrito para a camada de 50  $\mu\text{m}$ ; no entanto, este aumento de tensão no cimento resinoso foi inferior em comparação à camada de cimento mais fina. As observações levaram à conclusão de que ao aplicar o cimento com um módulo de elasticidade superior, a interface do cimento acaba sendo o local preferencial de falha.

Segundo estes mesmos autores, uma espessura de cimento tão fina quanto possível e o uso de cimentos com baixo módulo de elasticidade podem aumentar a taxa de sobrevivência clínica de coras

cerâmicas; no entanto, na escolha de um cimento, mais do que o seu módulo de elasticidade deve ser considerado. Outras propriedades mecânicas, particularmente a resistência à tração do cimento, são de grande importância para resistir às forças mastigatórias.

Podemos verificar através da revisão de literatura que não há um consenso com relação à influência do módulo elástico dos cimentos resinosos e a maneira como estes influenciam na distribuição das forças das demais estruturas adjacentes.

### **2.3 Poliamidas**

As poliamidas são polímeros semicristalinos e pertencem a uma classe de polímeros atraente para aplicações em diversas áreas por causa de uma combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, elevada resistência à tensão e à flexão, excelente resistência química e à abrasão e fácil processamento. Além disso, devido ao seu caráter hidrofílico, propriedades como estabilidade dimensional, densidade, resistência mecânica e elétrica variam de acordo com a umidade (Murase et al., 2002). As poliamidas são solúveis somente em poucos solventes com altos parâmetros de solubilidade, pois estes são capazes de interagirem com os polímeros deste material.

A primeira poliamida sintética foi comercializada em 1935 pela empresa DuPont e batizada com o nome de *nylon*. Ela se apresentava sob a forma de fibras e foi utilizada para a fabricação de meias.

As poliamidas são usualmente identificadas por um sistema numérico, no qual um dígito apenas significa que o produto foi preparado a partir de somente um monômero, representando o número de átomos de carbono por unidade de repetição da cadeia principal (por

exemplo, poliamida 6). Quando dois monômeros são usados na fabricação do polímero, a representação é feita com dois números separados por vírgulas, cujo primeiro dígito se refere ao número de carbonos presentes na diamina e o segundo ao número de carbonos presentes no ácido dicarboxílico (por exemplo, poliamida 6,6).

Existem diferentes tipos de poliamidas, porém as mais representativas deste grupo são a poliamida 6 e a polimida 6,6 (Dasgupta et al., 1996). Estas apresentam estrutura linear e conformação das cadeias em zigue-zague com pontes de hidrogênio entre grupos funcionais (contém grupos polares COHN). As pontes de hidrogênio formadas são responsáveis pela alta resistência e pelos altos pontos de fusão (Wiebeck, 2005). São amplamente utilizadas na produção de carpetes e peças de vestuário. Apresentam também custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial de seus monômeros.

Entretanto, os sistemas poliméricos apresentam baixa resistência a tração e módulo de elasticidade quando comparados aos materiais cerâmicos e metálicos. Uma maneira de se aumentar essas propriedades é a utilização de materiais de reforço, tais como fibras, esferas ou partículas originando os materiais compósitos poliméricos (Jordan et al., 2005). Materiais compósitos são materiais projetados de modo a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais.

## **2.4 Eletrofiação**

A eletrofiação oferece um caminho promissor para a produção de biomateriais. As boas propriedades das fibras eletrofiadas, tais como propriedades mecânicas superiores e grande área superficial

em relação ao volume, as tornam possíveis candidatas para diversas aplicações como membranas multifuncionais, filtros, têxteis e aplicações biomédicas tais como plataformas para engenharia de tecidos (*scaffolds*), emplasto para queimaduras (*burn dressing*), enxertos vasculares e sistema de liberação controlada de fármacos (Liang et al., 2007; Venugopal, Ramakrishna, 2005).

Eletrofiação é um método simples e versátil para a geração de fibras ultrafinas a partir de uma grande variedade de materiais que incluem polímeros, compósitos e cerâmicas (Dzenis, 2004; Frenot, Chronakis, 2003; Reneker, Chun, 1996). Esta técnica envolve a utilização de um campo eletrostático de alta tensão para carregar a superfície de uma gota de solução de polímero e, portanto, induzir a ejeção de um jato de líquido (Figura 1).

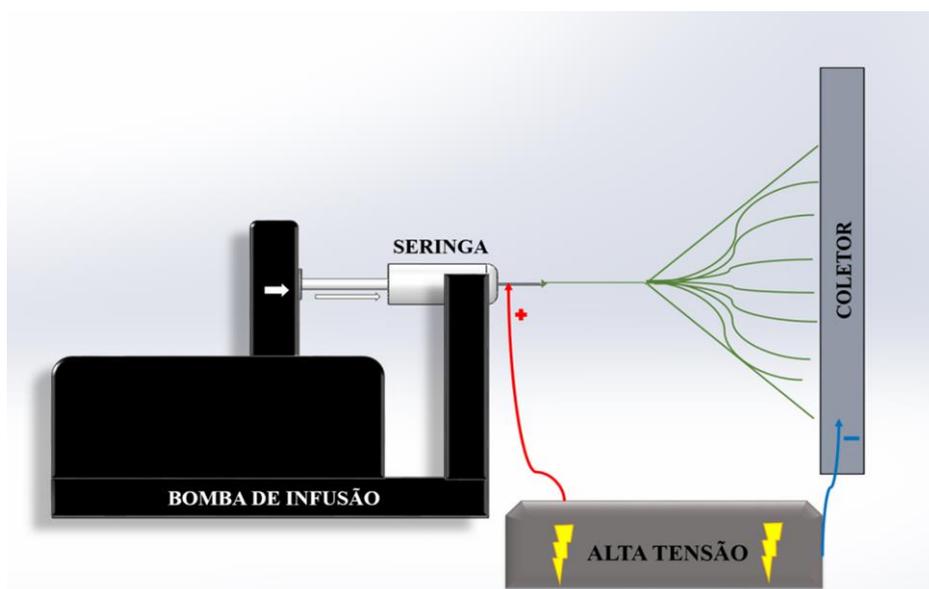


Figura 1 – Esquema do equipamento de eletrofiação.

Um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão é inserido na solução polimérica, contida em um tubo capilar (seringa). Com o aumento da tensão, a superfície hemisférica da gota se alonga

formando um cone, conhecido como “cone de Taylor” (Taylor, 1964). De acordo com os autores, quando um campo elétrico externo é aplicado na solução, as cargas positivas e negativas presentes na solução tendem a se mover em direções opostas, gerando um excesso ou acúmulo de cargas, que fazem com que a gota da solução na extremidade do jato se alongue e se transforme sob a ação de um campo elétrico em um cone (Reneker, Chun, 1996).

Quando as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, um jato da solução é ejetado da extremidade do cone. Durante sua trajetória, o solvente evapora e as fibras são depositadas em um coletor metálico aterrado (Larrondo, Manley, 1981). A propriedade elétrica da solução, tensão superficial e viscosidade irão determinar o grau de alongação da fibra resultante. Estudos indicam que um estiramento significativo ocorre nas soluções poliméricas no início da zona de transição entre o cone de Taylor, onde a tensão de estiramento ainda é pequena, e o segmento linear, onde o fluido já se encontra pré-estirado. Como resultado deste estiramento o diâmetro inicial do jato é reduzido a um diâmetro menor no início da região caracterizada pelo segmento linear (Costa et al., 2012).

O processo de formação das nanofibras passa então a ser governado pelo comportamento observado nesta nova região, conhecida como região de espalhamento (Costa et al., 2012). Esta instabilidade do jato faz com que as fibras sejam depositadas aleatoriamente sobre o coletor e formem um emaranhado ou manta fibrosa, como é conhecido (Li D, Xia, 2004) (Figura 2).

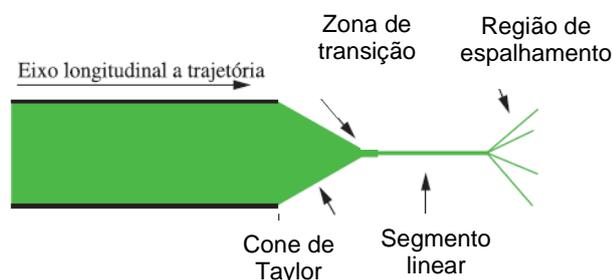


Figura 2 – Etapas do processo de eletrofição (Costa et al., 2012).

Para a eletrofição, o polímero deve estar na forma líquida. Apesar de polímeros fundidos poderem ser eletrofiados, é mais comum o uso de polímeros em solução (Lyons et al., 2004). É importante a escolha de um solvente ideal para cada tipo de polímero que será eletrofiado, garantindo que este seja totalmente solubilizado. Além disso, a solubilidade do polímero em um determinado solvente pode afetar a morfologia da fibra (Wannatong et al., 2004).

A solubilidade de polímeros é complexa devido às diferenças de tamanho entre o polímero e as moléculas do solvente. Existem duas fases quando o polímero se dissolve em um solvente. Primeiramente, as moléculas do solvente se difundem lentamente no polímero, resultando no entumescimento do mesmo. Se as forças intermoleculares polímero-polímero são elevadas como resultado de ligações cruzadas, cristalinidade ou ligações de hidrogênio, as interações polímero-solvente não serão fortes o suficiente para superar a força de interação polímero-polímero. Na segunda fase a solução só terá lugar se a força de interação polímero-polímero for superada pela força de interação solvente-polímero, dando lugar a solução verdadeira.

Nanofibras de polímero tem um diâmetro na ordem de até 200 nm e possuem características únicas, tais como: alta área de superfície por unidade de volume (por exemplo, nanofibras com aproximadamente 100 nm de diâmetro tem uma área superficial de aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g), associada com uma alta porosidade,

excelentes propriedades mecânicas estruturais, resistência axial alta combinada com extrema flexibilidade (as fibras são interligadas), boa relação custo-benefício, entre outros (Chronakis, 2005).

Além de criar nanofibras circulares, a eletrofiação pode produzir fibras finas com uma grande variedade de formas de secção transversal. Fibras ramificadas, fitas planas, fitas com outras formas, e fibras que são divididas longitudinalmente de modo a formar fibras maiores foram observadas no estudo de Koombhongse et al. (2001).

## **2.5 Parâmetros que podem afetar o processo de eletrofiação**

As seguintes variáveis de processamento podem afetar o processo de eletrofiação (Deitzel et al., 2001; Frenot, Chronakis, 2003): os parâmetros do sistema, tais como o peso molecular, e propriedades da solução de polímero (viscosidade, condutividade, constante dielétrica e a tensão superficial), os parâmetros do processo, tais como o potencial elétrico, o fluxo, a distância do jato e a placa coletora (distância de trabalho) e os parâmetros ambientais (a temperatura, a umidade e a velocidade do ar).

A solução polimérica deve ter uma concentração alta para gerar um emaranhado das cadeias poliméricas sem que a viscosidade do polímero impeça o movimento induzido pelo campo elétrico. A solução também deve ter uma tensão superficial baixa, uma densidade de carga elevada, e uma viscosidade alta o suficiente para evitar que o jato entre em colapso antes de o solvente ter evaporado (Deitzel et al., 2001; Frenot, Chronakis, 2003).

Alterações morfológicas podem ocorrer mediante a diminuição da distância entre a agulha da seringa e o anteparo. Aumentando a distância ou diminuindo o campo elétrico, ocorre uma

diminuição da densidade da gota, independentemente da concentração do polímero na solução. Campos elétricos também podem influenciar a morfologia, criando uma variedade de novas formas na superfície (Chronakis, 2005).

A taxa de alimentação irá determinar a quantidade de solução disponível para eletrofiação. Para uma dada tensão, há uma taxa de alimentação correspondente para que o cone de Taylor seja estável e contínuo. Quando há um aumento na taxa de alimentação ocorre um aumento correspondente no diâmetro da fibra, já que ocorreu um aumento no fluxo de solução que está saindo da ponta da agulha. Devido ao grande volume de solução, o jato necessita de um tempo maior para secar. Como resultado, o solvente presente nas fibras pode não ter tempo suficiente para evaporar e fazer com que as fibras se fundam, resultando no aumento do diâmetro da mesma (Wang et al., 2004).

Segundo a literatura, a formação do cone de Taylor durante a deposição de fibras é requisito básico para a formação de fibras contínuas e homogêneas; oscilações ou má formação do cone implica diretamente em mudanças estruturais nas fibras, como formação de *beads* (gotas) ou descontinuidade (Li D, Xia, 2004).

Doshi e Reneker (1995) e Lee KH et al. (2003a), mostraram que com a redução da tensão superficial do polímero, fibras livres de *beads* poderiam ser obtidas. Entov e Shmaryan (1997) relataram que a formação de *beads* ocorre como um resultado da instabilidade do jato de solução de polímero. Por outro lado, Reneker e Chun (1996) indicaram que a viscosidade da solução, a tensão superficial e densidade de carga induzida pela eletrofiação são os fatores principais na formação de *beads* durante a formação de fibras eletrofiadas. Concentrações mais baixas do polímero levam a formação de *beads*, enquanto concentrações mais elevadas conduzem à formação de fibras.

Embora uma solução polimérica tenha uma quantidade mínima de emaranhados na cadeia polimérica e, portanto, sendo a

viscosidade um requisito necessário para a eletrofiação, uma solução com viscosidade muito elevada tornará muito difícil bombear a solução através da ponta da agulha (Kameoka et al., 2003). Além disso, quando a viscosidade é muito alta, a solução pode secar na ponta da agulha antes do processo de eletrofiação ser iniciado (Zong et al., 2002).

Outro parâmetro que pode afetar a morfologia das fibras é a tensão superficial do líquido. A tensão superficial está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor, pois este fenômeno ocorre quando as forças elásticas superam a tensão superficial da gota (Costa et al., 2012). Logo, é um parâmetro importante para a estabilização do jato e deve estar presente no sistema.

Por outro lado, a tensão superficial é um fenômeno físico que tende a diminuir a área superficial de um líquido devido à interação entre moléculas das camadas internas e moléculas das camadas mais externas que formam a superfície, sendo estas conformadas de modo a apresentar a menor área superficial possível.

Diminuindo a tensão superficial da solução, é possível a formação de fibras sem a presença de *beads*. Existem duas maneiras de alterar a tensão superficial, a primeira é a concentração. Baixa concentração e conseqüentemente baixa viscosidade implica em maior presença de solvente, ou seja, a tensão superficial domina o processo. A segunda é modificar o solvente ou fazer misturas de solventes diferentes (Fong et al., 1999). A escolha apropriada do solvente pode facilitar a formação de fibras, diminuindo a tensão superficial e melhorando a secagem das fibras, que evitará outro problema comum que é a fusão de fibras devido a sua má secagem (Chuangchote et al., 2009).

Entretanto, a diminuição da tensão superficial não pode ser demasiadamente notória, pois pode levar, durante o processo de fiação, a tendências de rompimento do jato, o que implica em formação de defeitos ou *beads* (Costa et al., 2012).

## 2.6 Nanotubo de carbono

A técnica da eletrofiação também proporciona a capacidade da utilização de vários tipos de nanopartículas para serem encapsuladas numa matriz de nanofibras. Os nanotubos de carbono podem ser dispersos em soluções de polímero, que são, em seguida, eletrofiadas para formar compósitos em forma de nanofibras (Chronakis, 2005).

Um nanotubo de carbono é formado a partir de uma folha de grafite (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, com um átomo de espessura (Figura 3). Não se descobriu ainda um processo de crescimento onde seja possível controlar a estrutura do nanotubo. A maneira pela qual a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas. Estes nanotubos podem ter diâmetros de 2 a 100 nm e comprimentos que podem chegar a milímetros.

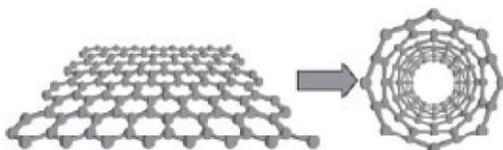


Figura 3 - Formação do nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafite (Fagan, Souza Filho, 2007).

A idéia de dispersar ou alinhar os nanotubos de carbono numa matriz de nanofibras para formar materiais compósitos parece ser muito promissor do ponto de vista mecânico e elétrico. A combinação de tamanho pequeno, alta resistência e rigidez, baixa densidade, alta condutividade, alta flexibilidade e extensibilidade, capacidade de resistir a distorções transversais e tortuosas, e capacidade de resistir à compressão sem fratura, faz dos nanotubos de carbono candidatos

excelentes para a produção de materiais nanocompósitos (Thostenson et al., 2005).

O reforço e o comportamento de ruptura de nanofibras de nanotubos de carbono-polímero foi estudada por Ye et al. (2004). Ambos os nanotubos de carbono de parede única e parede múltipla (cargas tão elevadas quanto 10 % em peso) foram utilizados para reforçar fibras compostas de poliacrilonitrila sintetizados por eletrofiação. Foi observada uma ruptura em duas fases das fibras compósitas sob tensão, incluindo fissuras da matriz de polímero e arrancamento de nanotubos de carbono. Eles sugerem que os nanotubos de carbono reforçam as fibras de polímero, impedindo a extensão das fissuras, reduzindo a concentração de tensão e dissipação de energia. Distribuição dos nanotubos na matriz e a adesão interfacial entre nanotubos e polímeros são dois fatores principais que determinam o efeito de reforço dos nanotubos de carbono em fibras de polímero.

Sen et al. (2004) estudaram nanotubos de carbono de parede única como reforço de membranas poliméricas utilizando a técnica de eletrofiação. As nanofibras com diâmetros em torno de 50-100 nm foram obtidas pela eletrofiação de partículas de carbono e poliestireno. Observações em microscopia eletrônica de transmissão revelaram a incorporação de pequenas feixes de carbono de nanotubo orientados paralelamente ao eixo de nanofibras. Também foram preparados nanotubos funcionalizados reforçando compósitos de poliuretano para demonstrar o efeito da funcionalização química de carbonos de nanotubo sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. A resistência à ruptura de membranas de carbonos de nanotubo funcionalizados foi aumentada em 104%, em comparação as nanofibras de poliuretano pura, enquanto foi conseguido um aumento de apenas 46% quando preparados com o carbono de nanotubo sem funcionalização.

Devemos destacar o fato de que a qualidade cristalina intrínseca e a linearidade dos nanotubos incorporados são fatores

importantes que influenciam a capacidade de reforço. Deve ser mencionado que, devido à oscilação não controlada do jato da eletrofiação (uma característica do processo), estruturas isotrópicas e orientadas randomicamente são muitas vezes geradas devido a uma falta de controle sobre as forças motrizes de orientação (Chronakis, 2005).

A funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dos mesmos na nanotecnologia. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com as moléculas orgânicas e biológicas, com outros grupos químicos.

Na funcionalização, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos de carbono, alterando de alguma forma as propriedades originais dos nanotubos, tornando-os interessantes e com novas propriedades.

### **3 PROPOSIÇÃO**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Melhorar o comportamento e propriedades de cimentos experimentais através da adição de fibras de poliamida 6 (N6) com e sem adição de nanotubos de carbono (CNT).

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- a) caracterizar as fibras obtidas pela eletrofiação através da análise do diâmetro das fibras, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão;
- b) caracterizar os cimentos resinosos por meio de análise fractográfica e espessura do filme;
- c) avaliar o efeito de diferentes concentrações de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas (resistência a flexão, módulo de elasticidade) e físico/químicas (contração de polimerização e grau de conversão) dos cimentos obtidos;
- d) avaliar o efeito do tipo de partícula em propriedades mecânicas (resistência a flexão, módulo de elasticidade) e físico/químicas (contração de polimerização e grau de conversão) dos cimentos obtidos.

### **3.2 Hipóteses**

H1- Não há influência do tipo de partícula sobre as propriedades dos cimentos resinosos quando comparados ao grupo controle

H2- Não há influência das diferentes concentrações sobre as propriedades dos cimentos resinosos quando comparados ao grupo controle

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

Os materiais que serviram de base para a manipulação dos cimentos resinosos, bem como suas respectivas marcas comerciais, fabricante, descrição básica e lote estão apresentados no Quadro 2 .

Quadro 2 - Nomes comerciais, fabricante, características e lote dos produtos utilizados nos experimentos

<b>Material</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Característica</b>	<b>Lote</b>
Bisphenol A glycerolate dimethacrylate	Sigma-Aldrich	monômero	MKBJ3076V
1,1,1,3,3,3- Hexafluoro-2-propanol	Sigma-Aldrich	solvente	WXBB6232V
4- Dimetilaminobenzoato de etila	Sigma-Aldrich	co-iniciador	MKBD1842V
Canforoquinona	Sigma-Aldrich	fotoiniciador	S12442V
Nylon 6	Sigma-Aldrich	polímero	MKBQ5398V

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Preparo dos cimentos experimentais (matriz resinosa)

Os compósitos foram manipulados com auxílio de balança analítica (Shimadzu - AY220, Kyoto, Japão) e agitador magnético (modelo 752A, Fisatom Equipamentos Científicos LTDA, São Paulo, SP, Brasil). Um composto base foi obtido a partir da mistura de monômeros 2,2 – bis [4-(2- hidróxi-3-metilacriloxipropoxi)fenil]- propano (Bis-GMA) (Sigma-Aldrich, Millwaukee, WI, EUA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) (Sigma-Aldrich, Millwaukee, WI, EUA) na proporção 1:1 em massa. Os monômeros foram adicionados sem purificação adicional. Ao composto base foi adicionado como sistema fotoiniciador 0,2% de canforoquinona (Sigma- Aldrich, Millwaukee, WI, EUA) e 0,8% dimetilaminobenzoato (4EDMAB, Sigma- Alderich Millwaukee, WI, EUA).

Os compósitos foram manipulados em sala com iluminação amarela, condicionados em vidros âmbar e mantidos sob refrigeração a 5 °C até 1 hora antes de se realizarem os ensaios.

### 4.2.2 Produção das nanofibras

#### 4.2.2.1 Solução de nylon

Foi preparada uma solução contendo 200 mg de poliamida 6 (N6) dissolvidos em 20 mL de 1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-propanol (HFP) perfazendo uma concentração de polímero de 10% de N6

(Borges et al., 2015) que foi misturada em agitador magnético por 24 horas.

#### 4.2.2.2 Solução de nylon com carbono

Para a produção dos nanotubos de carbono de parede múltipla foi preparada uma mistura de cânfora (85 wt.%) e ferroceno através de uma deposição química e térmica em um forno a vapor (Antunes et al., 2011) realizada no laboratório do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de São José dos Campos.

A mistura foi vaporizada a 220 °C numa pré-câmara e, em seguida, o vapor foi transportado por um fluxo de gás argônio à pressão atmosférica num tubo de quartzo acoplado a câmara do forno a 850 °C (Lobo et al., 2013). O tempo decorrido durante o processo de produção foi apenas alguns minutos.

Para a purificação, os nanotubos de carbono foram submetidos a um banho de ácido clorídrico por 5 horas à temperatura de 60 graus, e, em seguida, lavou-se extensivamente com água e foi realizada a secagem.

Para a funcionalização com grupos carboxílicos e carboxilatos, os CNT foram inseridos em uma câmara de plasma a frio (DC-pulsada) com agitação constante. O processo foi realizado durante 60 minutos. Os parâmetros para o processo de funcionalização foram: fluxo de 1 sccm; tensão aplicada de -400 V, pressão de trabalho 85 mTorr, com uma frequência de 20 kHz (Ramos et al., 2011).

Na mesma solução contendo 200 mg de poliamida 6 (N6) dissolvidos em 20 mL de 1,1,1,3,3,3 hexafluoro - 2 propanol (HFP) descrita anteriormente, os nanotubos de carbono, já funcionalizados

foram misturados em agitador magnético por 24 h, em uma concentração de 0,5%.

#### 4.2.2.3 Eletrofiação

Para a confecção das fibras experimentais, foi colocado 10 mL da solução correspondente em uma seringa plástica (BD Plastipak™, Becton Dickinson Ind. Cirúr. Ltda, Curitiba, PR, Brasil) com agulhas de ponta reta (Injex Indústrias Cirúrgicas Ltda, Ourinhos, SP, Brasil) com diâmetros do orifício de 0,3; 0,5 e 0,7 mm<sup>2</sup> e eletrofiado em aparato próprio, com fluxo constante de 0,5 mL/h. Este fluxo foi submetido a um campo magnético contínuo produzido por um gerador de tensão contínua (Fonte ajustável de 1 a 130 kV, modelo SL, Spellman High Voltage electronics Co, Hauppauge, NY, EUA) de 10, 15 e 18 kV (Figura 4). As fibras foram coletadas de duas formas sendo que na primeira, o coletor foi revestido com uma folha de papel alumínio e estava localizado à uma distância de 10 cm da ponta da seringa (Figura 5). Essa amostra foi utilizada para caracterização das nanofibras. Numa segunda fase, a própria matriz resinosa foi colocada como coletor, de modo que as nanofibras fossem diretamente incorporadas nesta matriz (Figura 6). Assim, um peso conhecido da matriz foi inserido numa placa de Petri para conter o líquido e colocada no percurso de deposição da fibra durante o processo de eletrofiação, até que houvesse um aumento em massa de 20%, o que corresponderia ao peso da fibra (Tian et al., 2007). Em seguida, as nanofibras e a matriz resinosa foram removidas da placa de Petri, levadas até uma placa de vidro onde foram polimerizadas por 40 s a cada 2 mm do material.



Figura 4 – Fonte de alta tensão ajustada em 18kV.

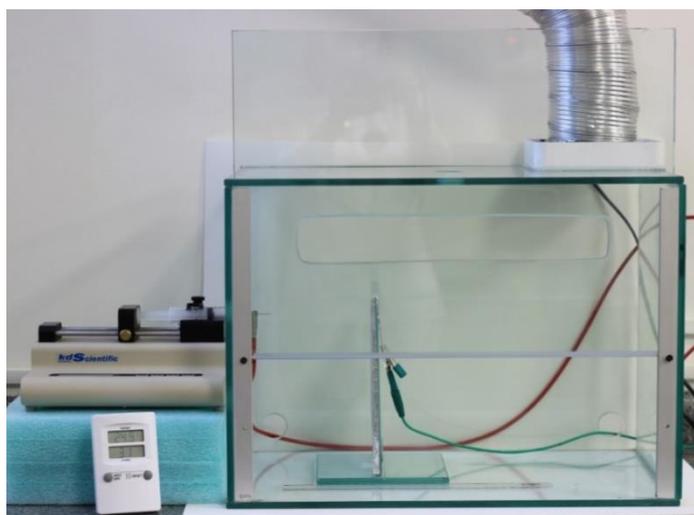


Figura 5 – Sistema de eletrofição para a coleta em folha de papel alumínio.

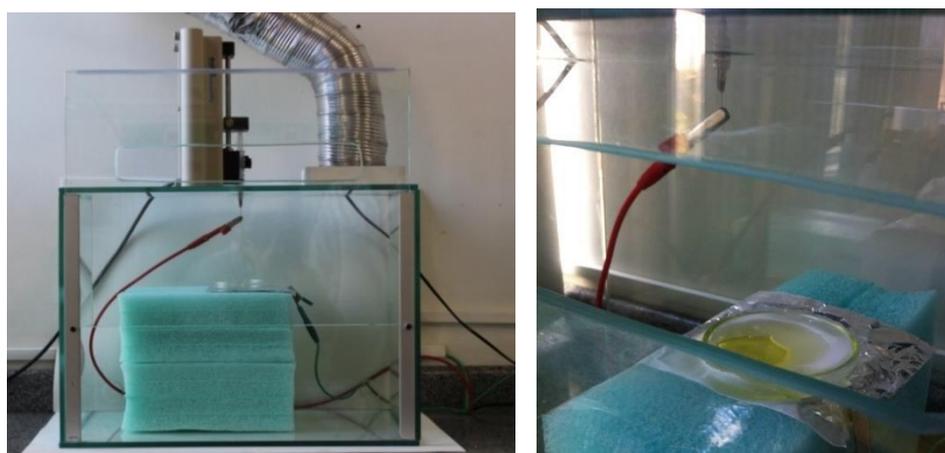


Figura 6 – Sistema de eletrofição para a coleta na matriz resinosa.

### 4.2.3 Caracterização da fibra

#### 4.2.3.1 Ângulo de contato

Quando um líquido entra em contato com um sólido no ar, um ângulo se forma entre a fase sólida e a tangente da interface líquido/ar, havendo um ponto de intersecção entre as três fases. Esse ângulo é chamado ângulo de contato. Os valores do ângulo de contato variam com o estado topográfico da superfície, tensão superficial do líquido, energia de superfície do substrato sólido e o nível de interação entre o líquido e o sólido. Então, as características de umedecimento do sistema líquido-sólido podem ser descritas pelo estudo do ângulo de contato (Oh et al., 2002).

Quanto ao ângulo de contato da superfície, entende-se que o comportamento da gota de água sobre a superfície de um material indica diferentes situações de molhabilidade: para ( $\theta = 0$ ) podemos dizer que a superfície apresenta alta molhabilidade ou que é uma superfície hidrófila, para ( $90^\circ < \theta < 0^\circ$ ) diz-se que a superfície é predominantemente hidrófila para ( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) a superfície é predominantemente hidrófoba e para ( $\theta = 180^\circ$ ) a superfície é totalmente hidrófoba.

O ângulo de contato das superfícies foi analisado por meio de um Goniômetro óptico (TL 1000 – Invoiced freight, Theta Lite, Attension, Lichfield, Staffordshire, RU), onde uma seringa de vidro do sistema (Gastight Syringes #1001 – 1mL, Hamilton, Reno, Nevada, EUA) deposita uma gota de água destilada sobre a superfície da amostra. O software OneAttension (Biolin Scientific, Lichfield, Staffordshire, RU) calcula os valores médios para cada amostra a partir das imagens obtidas.

Um fragmento de fibra de nylon com e sem carbono (10 mm x 5 mm) foi colocado sobre um suporte próprio do Goniômetro que

permite a movimentação no eixo vertical e horizontal, de modo a favorecer o perfeito enquadramento pela câmera e possibilitar o trabalho do software, na determinação precisa do ângulo de contato.

Assim, foi padronizado um tempo de 10 s para o congelamento da imagem da gota a partir do momento em que a mesma tomou contato com a superfície da fibra. Quatro gotas foram submetidas à medição, para cada fibra.

#### 4.2.3.2 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras obtidas a partir da eletrofiação, que proporcionaram aparente formação de nanofibras, tanto para as fibras de nylon quanto as de nylon com carbono foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Inspect S 50, FEI Company, Brno, Czech Republic) para a averiguação da qualidade da fibra gerada, presença ou ausência de defeitos. Também foram coletadas micrografias das partículas e a análise das amostras fraturadas para a melhor compreensão do comportamento do material.

Para isto, a superfície das amostras selecionadas foram fixadas num suporte e revestidas com uma fina camada de ouro (8 nm) sob baixa pressão atmosférica (SC7620 'Mini' Sputter Coater/Glow Discharge System, Emitech, East Sussex, RU). Após foram realizadas micrografias operando sob alto vácuo, 15-25 kV, e spot de 5,0.

#### 4.2.3.3. Análise do diâmetro médio das fibras

O diâmetro médio das fibras foi analisado por meio do software de análise de imagem, ImageJ (Versão 1.44o, National Public of Health) com as micrografias obtidas a partir do MEV. Para tanto, foram selecionadas duas amostras que apresentavam efetiva formação de fibras, uma do grupo N6 e uma do grupo N6+CNT, com os mesmos parâmetros de síntese.

A partir de uma micrografia de cada espécime realizou-se vinte mensurações de diâmetro em dez diferentes regiões, ou seja, duzentas análises de cada imagem. As médias das variáveis avaliadas foram apresentadas por meio de um histograma, onde é possível verificar a distribuição das fibras.

#### 4.2.3.4 Análise em Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para visualização da distribuição dos nanobos de carbono no interior da fibra, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Tecnai G2 F20 - alta resolução (HRSEM) com energia dispersiva de raios X acoplado (EDS) operado a 200 kV. As fibras de N6+CNT foram diretamente eletrofiadas nas grades para transmissão (300 mesh), durante 5 segundos de exposição durante a eletrofição.

#### 4.2.4 Produção e incorporação das partículas de carga

Para a produção das partículas, foi utilizado uma lima metálica bastarda (cod. 03381, K&F, Campinas, SP, Brasil), onde as fibras imersas em matriz resinosa e polimerizadas foram lixadas para a

obtenção do pó. Também foi obtido o pó da matriz polimerizada sem a adição de nanofibras.

Finalmente, o pó foi inserido na matriz resinosa previamente preparada com a utilização de um agitador magnético por 24 horas, para preparar compósitos experimentais contendo nanofibras com quatro frações em massa (2,5; 5,0; 10,0 e 20,0%). Um grupo controle, somente com a presença de matriz resinosa foi preparado.

Assim foram realizados 13 grupos experimentais, conforme mostra o delineamento experimental (Figura 7).

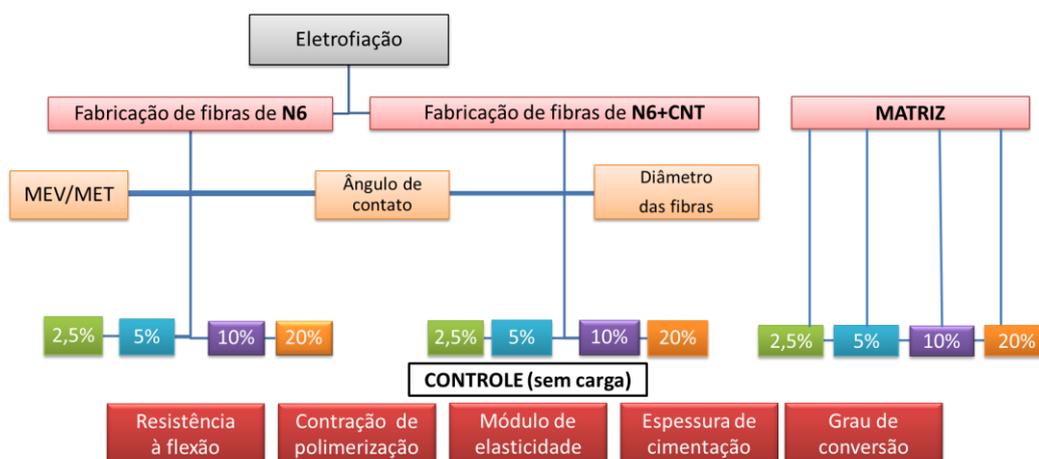


Figura 7- Delineamento experimental.

#### 4.2.5 Caracterização dos cimentos resinosos

##### 4.2.5.1 Resistência à flexão três pontos e módulo elástico.

A resistência à flexão dos compósitos foi avaliada por meio do teste de flexão de três pontos, de acordo com a especificação ISO 4049, exceto pelas dimensões do corpo de prova, que foram

reduzidas de maneira a facilitar o procedimento de fotoativação. Dez amostras retangulares (12 mm de comprimento x 2 mm de largura x 2 mm de espessura) foram confeccionadas para cada compósito utilizando matriz de silicone (Express XT, 3M ESPE, Minnessota, USA).

O cimento resinoso foi inserido na matriz e uma tira transparente de poliéster foi posicionada sobre a matriz seguida de fotoativação com  $1200 \text{ mW/cm}^2$  durante 40 segundos no topo e na base de cada amostra, utilizando o aparelho Poly Wireless (KAVO, Brasil Ind. Com. Ltda, Joinville, SC, Brasil). Em seguida, os corpos-de-prova foram removidos da matriz e armazenados em ambiente livre de luz por 24 horas.

Para ensaio de resistência à flexão modificado de três pontos (Condon, Ferracane, 1996), as barras foram posicionadas em um dispositivo contendo dois suportes metálicos distantes 9 mm entre si. Somente as extremidades da amostra foram apoiadas, para que a região central pudesse receber a carga. A carga foi aplicada por uma haste com ponta ativa de forma cilíndrica (2 mm de diâmetro) acoplada a máquina de ensaios universal (EMIC DL 1000), sendo submetida à compressão (velocidade de 1mm/min, célula de carga de 50kgf) até a falha catastrófica (Figura 8).

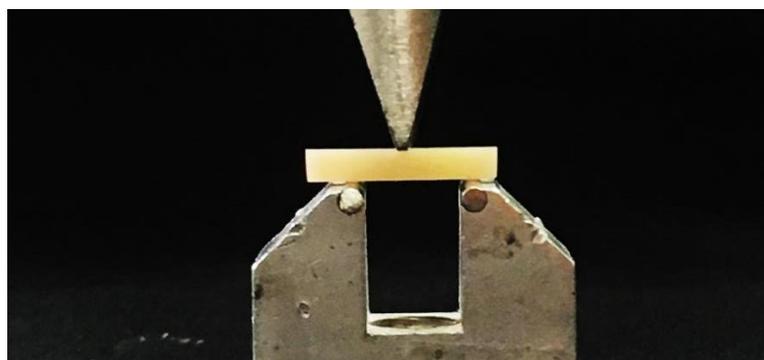


Figura 8 – Ensaio de resistência à flexão de 3 pontos modificado.

A resistência à flexão (RF) foi computada automaticamente por um computador acoplado para mapeamento de ensaio em Newton (N) e convertidos em Mega Pascal (MPa) utilizando a fórmula de especificação ISO 4049, descrita a seguir:

$$RF=3PfL/2WH^2$$

Onde: Pf= a carga máxima (N) necessária para fratura do espécime; L= distância entre os suportes (9 mm), W= largura do corpo-de-prova (2 mm), e H= espessura do corpo de prova (2 mm).

O cálculo do módulo de elasticidade (E) foi realizado a partir das curvas de deflexão das cargas registradas (Arcis et al., 2002), seguindo a fórmula:

$$E= l^3 \times F / 4h^3bf$$

Onde: l = distância entre os suportes, F = carga, h = altura dos corpos de prova (2 mm), b = largura dos corpos de prova, f = deflexão da barra.

#### 4.2.5.2 Contração de polimerização

O ACUVOL™ (Bisco Dental, Schaumburg, IL, USA) é um aparelho que utiliza a técnica de comparação volumétrica por imagem, onde as imagens são geradas, captadas, armazenadas e analisadas simultaneamente ao ensaio idealizado. Este instrumento possui uma sensibilidade de 0,1% de alteração volumétrica em corpos de prova bem pequenos, de aproximadamente 15 µL.

Para medir a contração usando este aparelho, uma porção de cimento resinoso foi colocado em um pedestal na frente do dispositivo de carga acoplada à câmera leitora da máquina. O espécime descansou por 5 minutos para eliminar a influência do relaxamento, dado pela incidência da gravidade e foi realizada a primeira leitura do volume do material. Após o primeiro registro o material foi fotoativado por 40 s utilizando uma unidade de fotoativação (Poly Wireless, 1100 mW/cm<sup>2</sup>, KAVO, Brasil Ind. Com. Ltda, Joinville, SC, Brasil). A ponta do fotoativador foi posicionada a 1 mm da parte superior da resina composta. Antes do teste, a irradiação da luz foi medida usando um medidor de energia (Radiômetro LED, Kordortech, São Carlos, SP, Brasil). Durante toda a confecção das amostras, o nível de irradiância foi medido para garantir que os níveis de energia entregue a todos os corpos de prova fossem semelhantes.

A contração volumétrica foi anotada 5 minutos após ativação da luz (Tiba et al., 2005), a fim de deixar a temperatura da amostra equilibrada à temperatura ambiente, assim tivemos uma segunda leitura e efetuando-se a subtração da primeira leitura do volume pela segunda, foi obtido o valor da contração volumétrica do compósito (Figura 9).

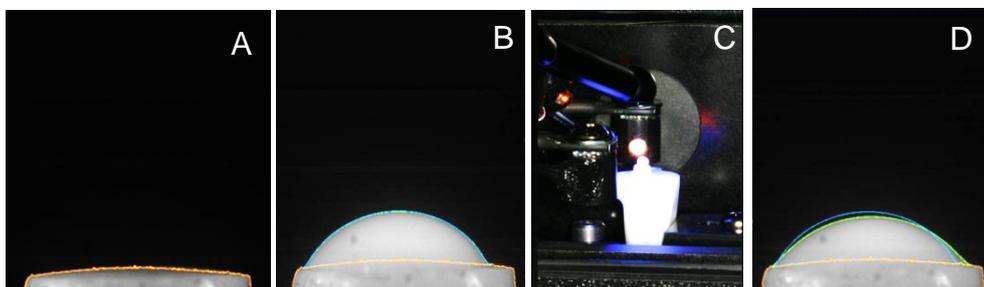


Figura 9 – Sequência do ensaio de contração volumétrica. A) Leitura do pedestal; B) Inserção do compósito resinoso e baseline; C) Fotoativação; D) Contração da amostra após 5 min de fotoativação.

Cinco exemplares de cada cimento resinoso foram confeccionados para serem testados e analisados estatisticamente.

#### 4.2.5.3 Análise de FT-IR (Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier)

Para a melhor compreensão da influência das partículas no grau de conversão (GC), foi realizado a análise de espectroscopia vibracional no infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (Frontier, Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Para cada grupo, foi realizado a leitura de 3 amostras dos cimentos resinosos sem polimerização e 3 amostras dos cimentos polimerizados após 24 horas. Para as amostras não polimerizadas, foi colocado uma quantidade de 0,02 mL sobre o cristal. Já os polimerizados foram confeccionados em formato de disco (1 mm de espessura x 3 mm de diâmetro), polimerizados por 40 segundos e armazenados em ambiente livre de luz por 24 horas. Logo em seguida, os espectros de infravermelho foram obtidos por FT-IR na faixa entre 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  usando a técnica de UATR (*universal attenuated total reflection*). A porcentagem de ligações alifáticas não reativas (% C=C) foi determinada a partir da razão das áreas de absorbância das ligações alifáticas C=C (área do pico 1638  $\text{cm}^{-1}$ ) e as referentes ao anel aromático (área do pico 1608  $\text{cm}^{-1}$ ) das amostras antes e após 24 horas de polimerização. O GC foi determinado subtraindo a % de C = C de 100%, de acordo com a equação:

$$GC = 100 \left( 1 - \frac{A^P_{1638} / A^P_{1608}}{A^{NP}_{1638} / A^{NP}_{1608}} \right)$$

Onde  $A^P$  = área do pico polimerizado e  $A^{NP}$  = área do pico não polimerizado.

#### 4.2.5.4 Espessura de cimentação

Para a análise da espessura de cimentação foram utilizadas duas placas de vidro planas retangulares de 5 mm de espessura, com área de superfície de contato de 200 mm<sup>2</sup>. A espessura combinada das placas de vidro, juntamente com duas tiras de poliéster foi medida (leitura A) com um micrômetro digital (MDC-Lite; Mitutoyo, Suzano, Brasil), com precisão de 0,001 mm. Em seguida, 0,02 mL do cimento resinoso foram colocados centralmente entre as placas, e uma carga constante de 150 N foi cuidadosamente aplicada verticalmente no centro da placa de vidro durante 180 segundos, através de uma máquina universal de ensaios (EMIC). Após este período, a fotopolimerização foi realizada durante 40 segundos para estabilizar a amostra. Logo em seguida, a espessura combinada das duas placas de vidro, das tiras de poliéster e a película do agente de cimentação foi medida (leitura B). A espessura do cimento foi calculada através da diferença entre a leitura A e a leitura B. Três espécimes foram testados para cada agente de cimentação.

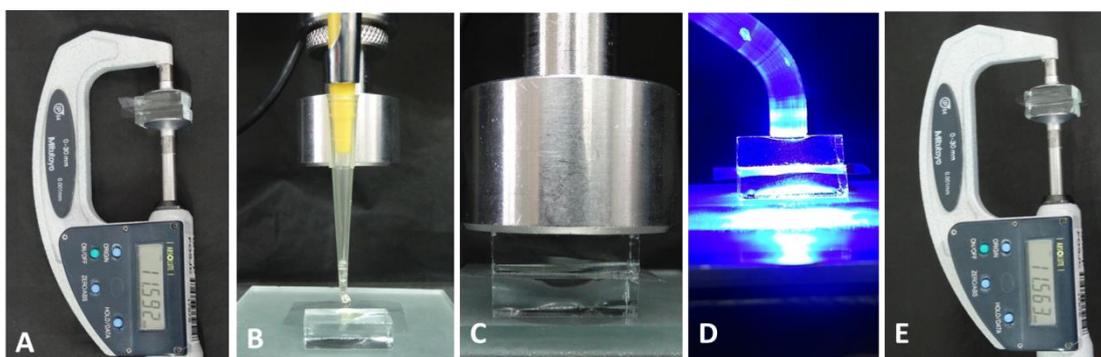


Figura 10 – Teste de espessura do cimento. A) Mensuração leitura A (placa de vidro e tira matriz); B) Cimento sendo colocado sobre a placa; C) Aplicação de carga de 150N; D) Fotopolimerização, E) Mensuração leitura B (placa de vidro, tira matriz e cimento).

#### 4.2.5.5 Análise das partículas e fractografia

As partículas utilizadas para a fabricação dos cimentos e os fragmentos derivados do teste de resistência à flexão foram analisados utilizando MEV (Inspect S 50, FEI Company, Brno, Czech Republic) sob alto vácuo entre 5 e 20 kV. As superfícies da fratura foram estudadas a fim de localizar a origem da fratura e seus eventos e as imagens das partículas tiveram a finalidade da caracterização da morfologia para melhor compreensão do comportamento dos cimentos.

### 4.3 Análise Estatística

Para as variáveis em análise, obteve-se dados que foram submetidos à análise estatística por meio de programas computacionais: MINITAB (Minitab, version 17.2.1, 2015) e PRISM (GraphPad Inc., version 6.0, 2013) e Origin (Microcal origin®, 6.0, USA).

A estatística descritiva consistiu no cálculo de médias e desvio padrão. A estatística inferencial consistiu nos testes (1) Dunnett foi aplicado para comparação entre cada concentração de tratamento e o respectivo controle; (2) análise de variância (ANOVA) dois fatores, efeito fixo; (3) teste de comparação múltipla de Tukey (5%) e de Bonferroni (5%). O estudo do efeito interação foi conduzido por meio do gráfico de médias e desvio padrão. O nível de significância escolhido foi o valor convencional de 5%.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização da fibra

#### 5.1.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato da água destilada, para se testar a qualidade hidrofílica e a molhabilidade das mantas, não foi passível de ser mensurável por causa do completo espalhamento da gota nas fibras (Figura 11).

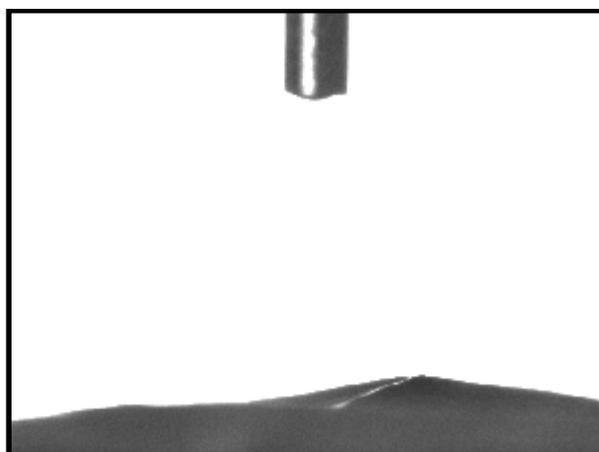


Figura 11 – Foto representativa do comportamento da gota de água destilada sobre a manta de fibra.

### 5.1.2 Análise das fibras por meio de MEV

Foi realizada a análise em MEV de diferentes parâmetros de eletrofiação, com variações de tensão e do diâmetro da agulha. Primeiramente, foram utilizadas tensões mais baixas, com 10 kV e 15 kV, entretanto notamos a presença de inúmeros *beads* nas imagens. Com relação ao diâmetro da agulha, notamos que diâmetros menores estavam associados a maior número de defeitos. Assim, realizamos experimentos sucessivos até a escolha do melhor parâmetro que foi o de 18 kV com a agulha de 0,7 mm, como podemos observar na figura 12.

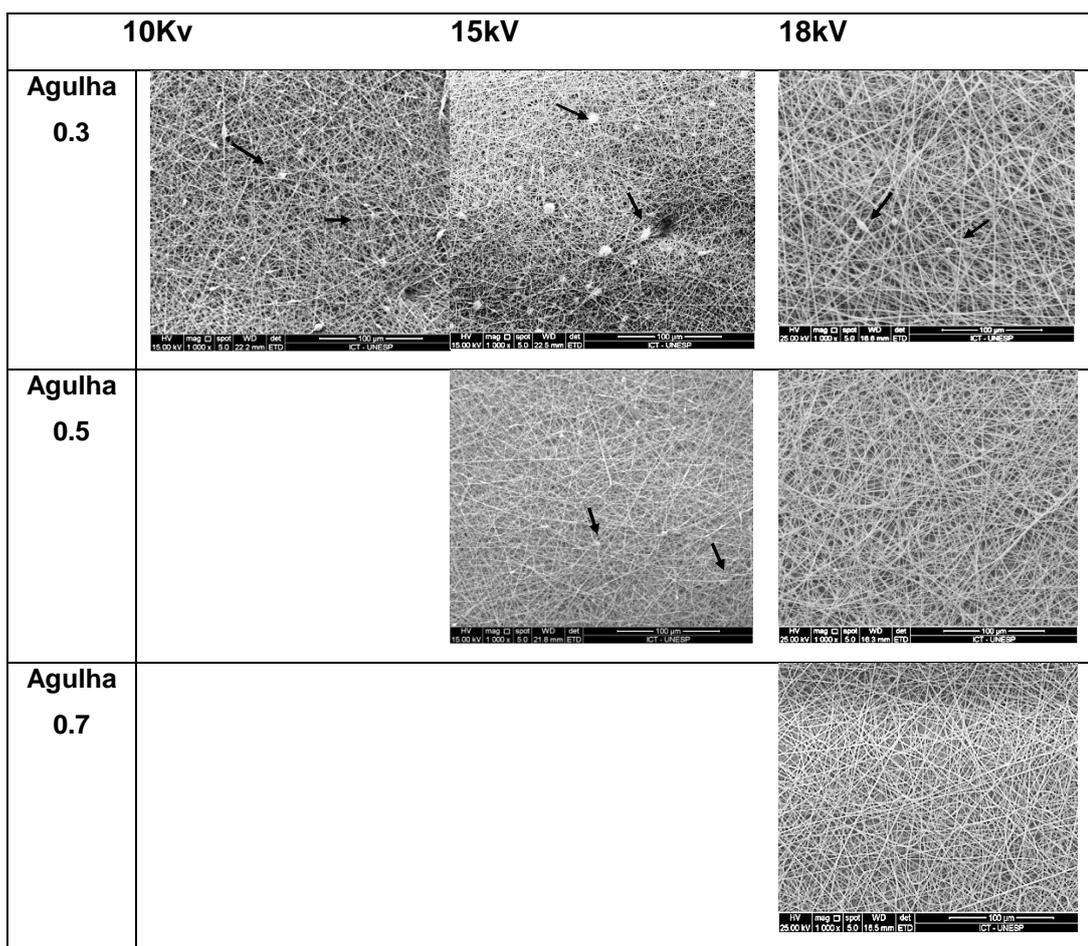


Figura 12 – Micrografia dos diferentes parâmetros de eletrofiação. Setas indicam formação de defeitos ou *beads* (1000x).

Podemos observar que para agulha de 0,3 mm houve a formação de *beads* em todas as tensões utilizadas. Já com a agulha de 0,5 mm e para a agulha de 0,7 mm com a tensão de 18 kV, as fibras apresentaram-se sem defeitos, entretanto foi selecionada a agulha de 0,7 mm para uma obtenção mais rápida das fibras.

Nas figuras 13 e 14, podemos visualizar as fibras de N6 e N6+CNT, em maior aumento, no parâmetro escolhido para nosso trabalho.

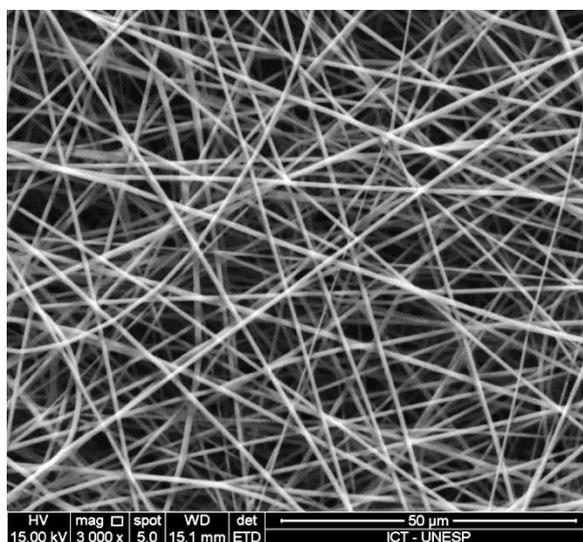


Figura 13 – Micrografia da fibras de nylon (3000X).

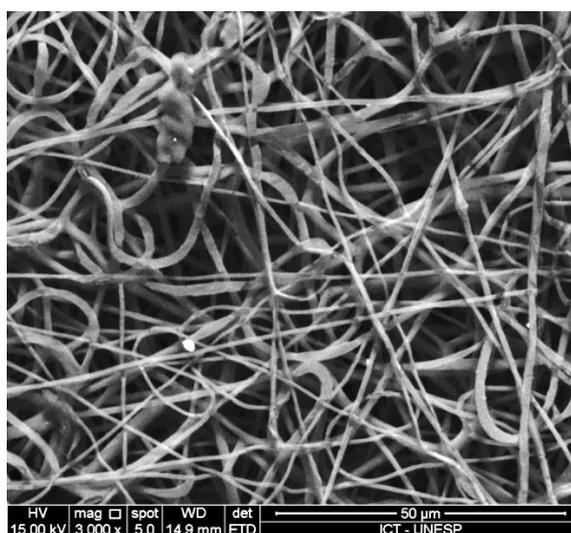


Figura 14 – Micrografia das fibras de nylon com nanotubos de carbono (3000X).

É possível visualizar que nestes parâmetros, as fibras não apresentaram defeitos e que as fibras de N6+CNT apresentaram-se mais porosas, emaranhadas e achatadas em comparação as fibras de N6.

### 5.1.3 Análise das fibras por meio da MET

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 15), é possível visualizar a presença dos nanotubos de carbono aglomerados na parte interna e ainda aderidos na periferia da fibra. Podemos observar que as fibras apresentavam menor diâmetro nas regiões sem nanotubos.

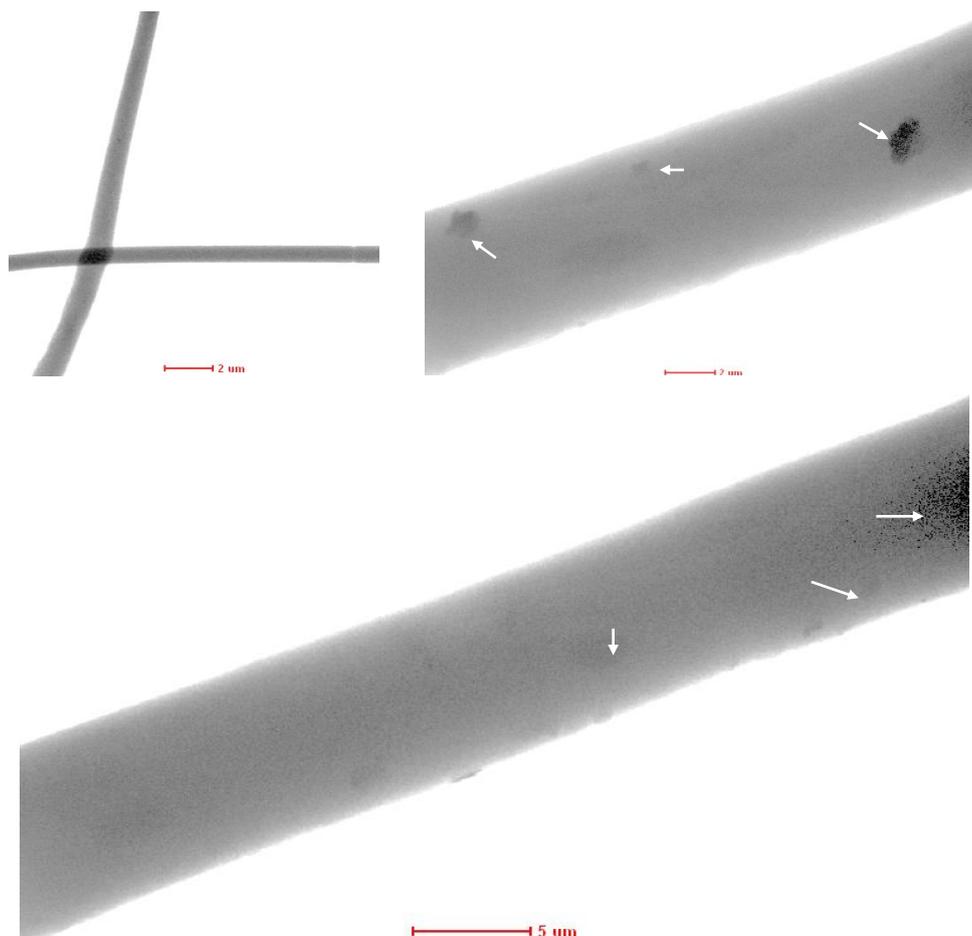


Figura 15 – Imagem em microscopia eletrônica de transmissão da fibra de N6+CNT. Setas indicam a presença de nanotubos de carbono.

#### 5.1.4 Análise do diâmetro das fibras

As médias de diâmetro de fibras variaram de 898,3 (N6) a 1211,7 nm (N6+CNT), como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Médias do diâmetro das fibras

	<b>N6</b>	<b>N6+CNT</b>
<b>N</b>	200	200
<b>Média (nm)</b>	898,3	1311,7
<b>Dp</b>	272,8	466,4
<b>IC (95%)</b>	860,3 a 936,3	1246,7 a 1376,7

Nas Figuras 16 e 17, podemos observar o histograma dos grupos N6 e N6+CNT, mostrando a distribuição da frequência das fibras nas diferentes medidas. As fibras de N6 apresentaram distribuição gaussiana, com maior concentração das fibras entre 700 e 900 nm.

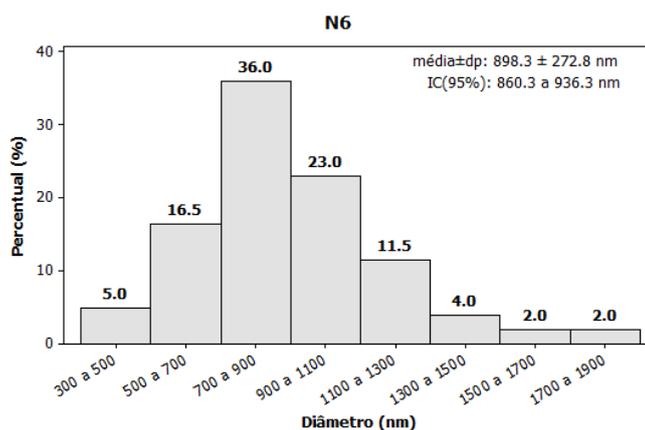


Figura 16 – Distribuição da frequência das fibras do grupo N6.

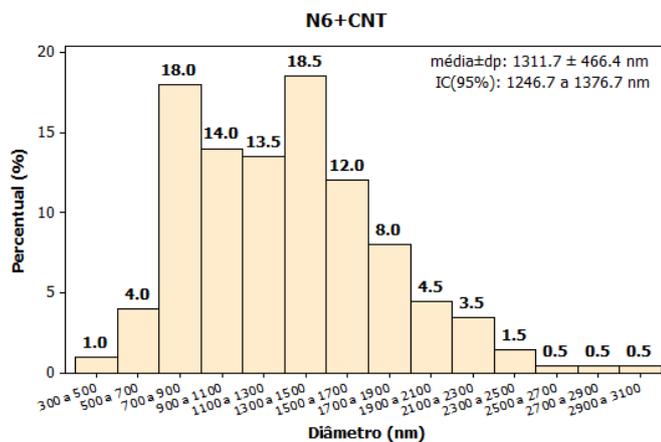


Figura 17 – Distribuição da frequência das fibras do grupo N6 +CNT.

Já as fibras de N6+CNT tiveram uma distribuição bimodal, apresentando dois picos distintos (entre 700 e 900 nm e entre 1300 a 1500 nm).

## 5.2 Caracterização dos compósitos resinosos

### 5.2.1 Resistência à flexão três pontos

a) Avaliação dos grupos experimentais em relação ao controle.

A avaliação dos grupos experimentais em relação ao grupo controle foi realizada em três etapas: controle versus matriz, controle versus N6 e controle versus N6+CNT (Figura 18).

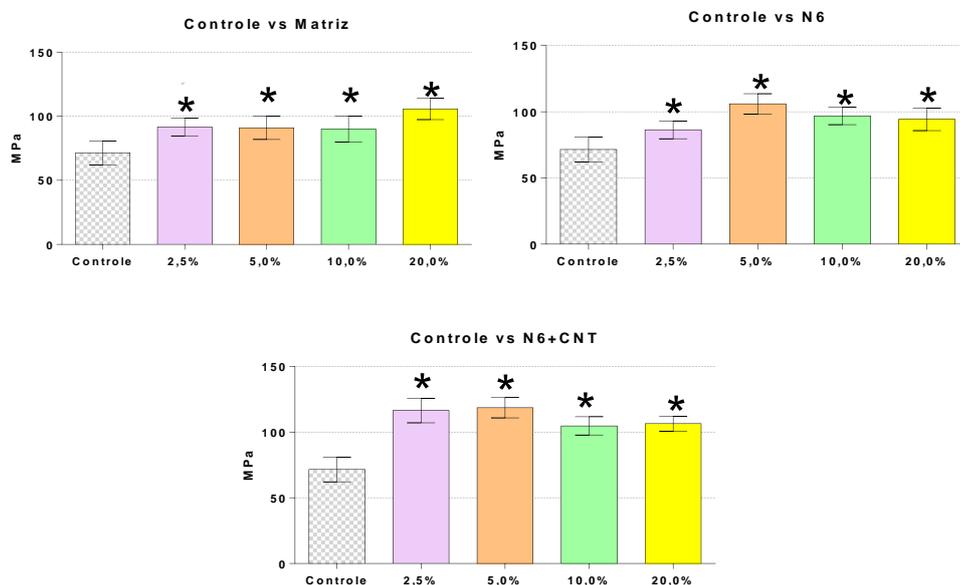


Figura 18 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da resistência à flexão dos grupos experimentais com matriz, em relação ao grupo controle, grupo N6 e grupo N6+CNT. Grupos com \* diferem do grupo controle (teste de Dunnet, 5%).

Pode-se observar através da análise de Dunnet que todos os grupos experimentais, independente do tipo de partícula, tiveram maiores valores de resistência à flexão em relação ao grupo controle.

b) Avaliação do tipo e da concentração de partícula em compósitos resinosos em relação ao teste de resistência à flexão.

Os dados obtidos neste experimento foram analisados por meio da Análise de Variância dois fatores, mostrado na tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Análise de variância para o fator tipo de partícula (TP) e concentração de partícula (C)

Efeito	GI	SQ	QM	F	P
C	3	1216	405,4	6,47	0,0004
TP	2	7051	3526	56,35	0,0001
C*TP	6	3865	644,2	10,30	0,0001
Erro	108	6757	62,57		

Pode-se verificar que o efeito concentração de partícula (C) e tipo de partícula (TP), bem como a interação entre os fatores foram estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ). Para estudar esse efeito, foi realizado o teste de comparação múltipla, mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Média ( $\pm$  desvio padrão) dos valores de resistência a flexão (MPa) segundo as condições experimentais. Resultado do teste de comparação múltipla

(%)	Matriz	N6	N6+CNT
2,5	91,7 $\pm$ 6,83 Aa	86,4 $\pm$ 6,76 Aa	116,4 $\pm$ 9,32 Ba
5,0	91,0 $\pm$ 9,11 Aa	106,0 $\pm$ 7,60 Bb	118,5 $\pm$ 7,72 Ca
10,0	90,1 $\pm$ 10,24 Aa	96,9 $\pm$ 6,60 ABbc	104,7 $\pm$ 6,92 Bb
20,0	105,8 $\pm$ 8,36 Bb	94,3 $\pm$ 8,40 Aac	106,4 $\pm$ 5,66 Bb

Na linha, médias seguidas de letras maiúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Bonferroni, 5%). Na coluna, médias seguidas de letras minúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey, 5%).

Quando as médias foram comparadas entre si pelo teste de Bonferroni, observamos as letras maiúsculas na horizontal, em relação ao tipo de partícula, e podemos notar que na concentração de 2,5 e 5,0% as partículas com adição de N6+CNT apresentaram maior valor de resistência a flexão em relação aos demais grupos. Em maiores concentrações, houve um declínio dos valores de resistência para os grupos com as fibras, de maneira que essa queda foi mais acentuada para o grupo N6, que na concentração de 20% mostrou-se com valores

estatisticamente menores do que o grupo matriz e N6+CNT (Figura 19 A).

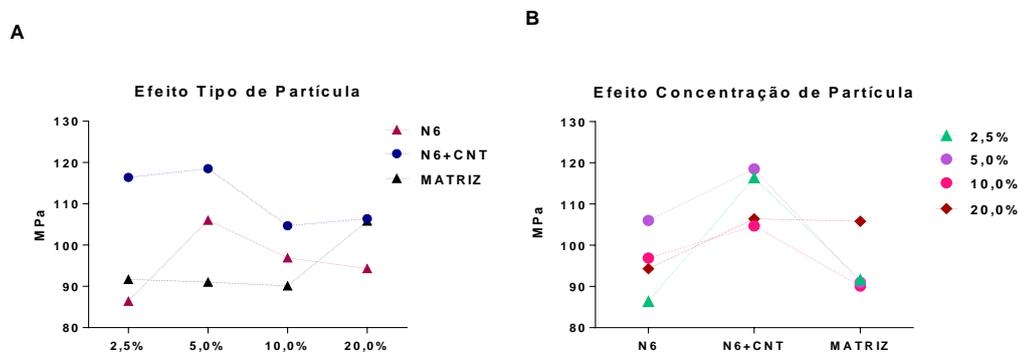


Figura 19 – Gráfico de linhas das médias da resistência à flexão para os grupos experimentais, considerando-se o fator tipo de partícula (A) e concentração de partícula (B).

Já quanto utilizamos o teste de Tukey, com as letras minúsculas na vertical, em relação a concentração de partícula, verificamos que para o grupo N6+CNT, as concentrações de 2,5 e 5,0% causaram uma melhora nos valores de resistência à flexão. Já para o grupo N6, os maiores valores ficaram em torno de 5% ( $106,0 \pm 7,6$  MPa). Para o grupo somente com matriz, a concentração de 20% proporcionou os maiores valores de resistência a flexão ( $105,8 \pm 8,36$  MPa) (Figura 19 B e 20).

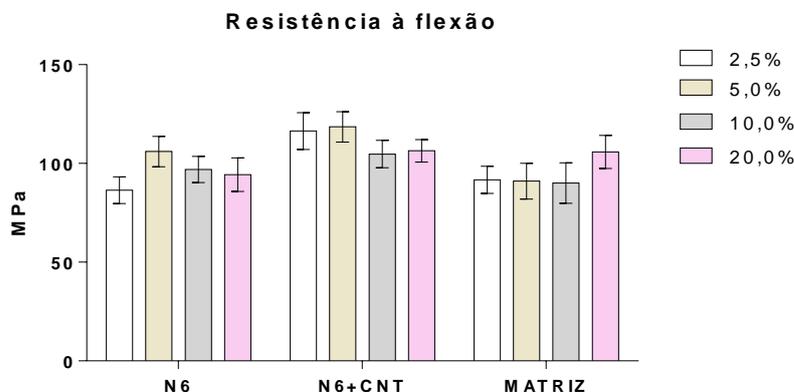


Figura 20 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da resistência à flexão dos grupos experimentais com carga.

## 5.2.2 Módulo de elasticidade

a) Avaliação dos grupos experimentais em relação ao controle.

A avaliação dos grupos experimentais em relação ao grupo controle, também foi realizada em três etapas: controle versus matriz, controle versus N6 e controle versus N6+CNT (Figura 21).

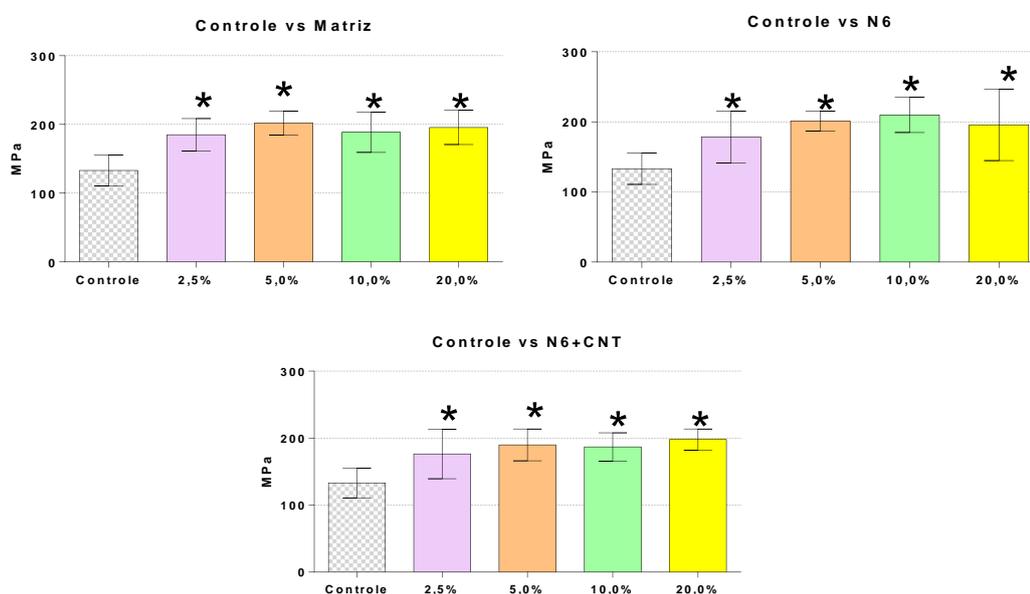


Figura 21 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão do módulo de elasticidade dos grupos experimentais com matriz, em relação ao grupo controle, grupo N6 e grupo N6+CNT. Grupos com \* diferem do grupo controle (teste de Dunnett, 5%).

Podemos observar através da análise de Dunnett que todas as concentrações dos grupos matriz, N6 e N6+CNT tiveram maiores valores de módulo de elasticidade em relação ao grupo controle.

b) Avaliação do tipo e da concentração de partícula em compósitos resinosos em relação ao módulo de elasticidade.

Os dados obtidos neste experimento foram analisados por meio do teste de Variância dois fatores, mostrado na tabela 4.

Tabela 4 – Análise de variância do módulo de elasticidade para o fator tipo de partícula (TP) e concentração de partícula (C)

Efeito	GI	SQ	QM	F	P
C	3	6219	2073	2,557	0,0590
TP	2	1504	751,9	0,9275	0,3987
C*TP	6	3181	530,2	0,6540	0,6868
Erro	72	67356	935,5		

Verificou-se que nenhum dos fatores apresentou diferença estatisticamente significativa, sendo confirmado pelo teste de comparação múltipla (Tabela 5).

Tabela 5 – Média ( $\pm$  desvio padrão) dos valores de módulo de elasticidade (MPa) segundo as condições experimentais. Resultado do teste de comparação múltipla

(%)	Matriz		N6		N6+CNT	
2,5	185,0 $\pm$ 23,58	Aa	178,4 $\pm$ 36,80	Aa	176,3 $\pm$ 36,90	Aa
5,0	202,1 $\pm$ 17,22	Aa	201,0 $\pm$ 13,98	Aa	189,9 $\pm$ 23,82	Aa
10,0	188,5 $\pm$ 29,14	Aa	209,9 $\pm$ 25,16	Aa	186,8 $\pm$ 20,98	Aa
20,0	195,6 $\pm$ 24,87	Aa	195,9 $\pm$ 51,02	Aa	197,8 $\pm$ 15,85	Aa

Na linha, médias seguidas de letras maiúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Bonferroni, 5%). Na coluna, médias seguidas de letras minúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey, 5%).

Quando as médias foram comparadas entre si pelo teste de Bonferroni e pelo teste de Tukey, podemos confirmar que independente do tipo e da concentração de partícula, não houve diferença

estatisticamente significativo nos valores do módulo de elasticidade (Figura 22 e 23).

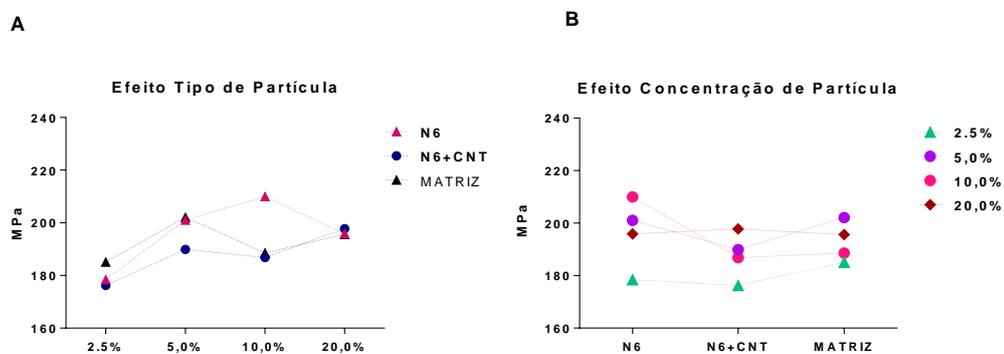


Figura 22 – Gráfico de linhas das médias do módulo de elasticidade para os grupos experimentais, considerando-se o fator tipo de partícula (A) e concentração de partícula (B).

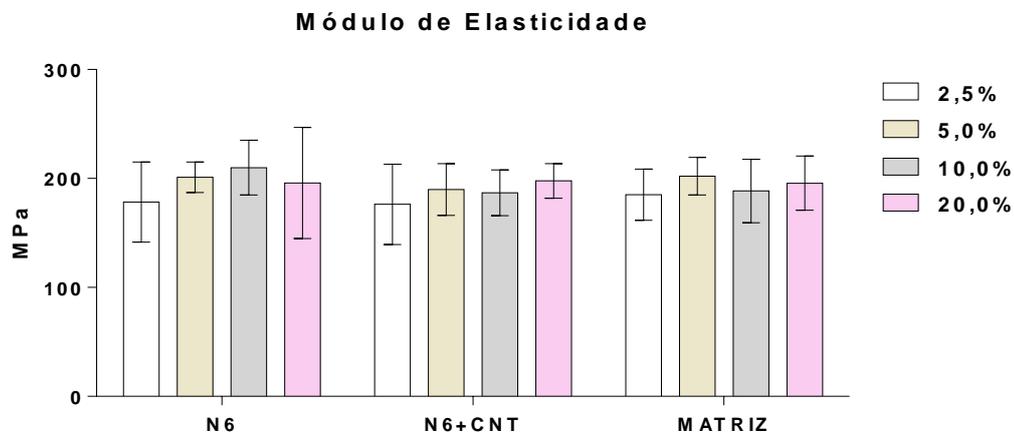


Figura 23 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão do módulo de elasticidade dos grupos experimentais com carga.

### 5.2.3 Contração de Polimerização

a) Avaliação dos grupos experimentais em relação ao controle.

A avaliação dos grupos experimentais em relação ao grupo controle, também foi realizada em três etapas: controle versus matriz, controle versus N6 e controle versus N6+CNT (Figura 24).

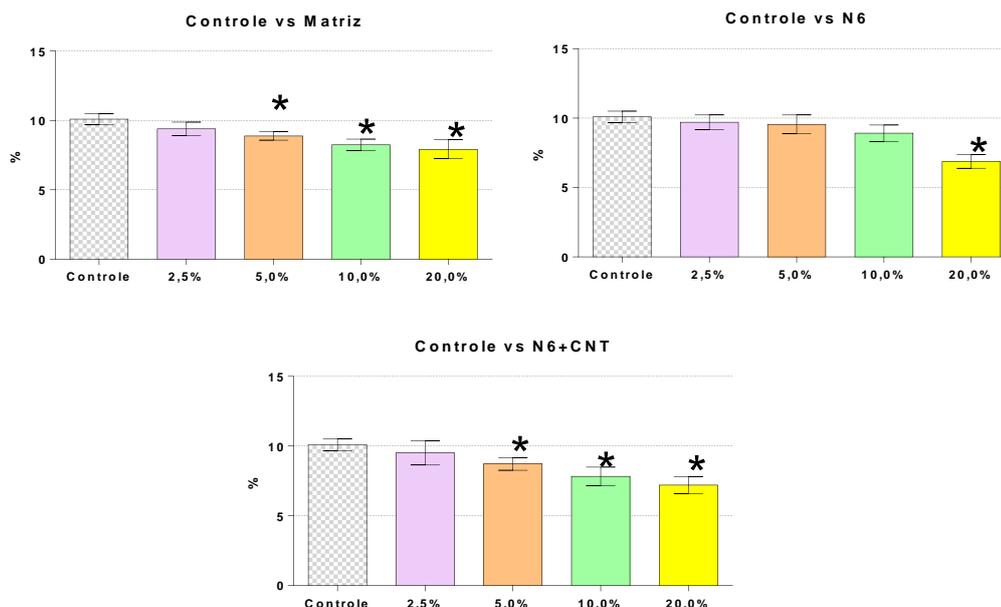


Figura 24 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da contração de polimerização dos grupos experimentais com matriz, em relação ao grupo controle, grupo N6 e N6+CNT. Grupos com \* diferem do grupo controle (teste de Dunnet, 5%).

Podemos observar através da análise de Dunnet que para o grupo N6, somente a concentração de 20% levou a menores valores de contração de polimerização, em relação ao grupo controle. Já para o grupos N6+CNT e matriz, todos os grupos com exceção da concentração de 2,5%, levaram a valores de contração estatisticamente menores em relação ao grupo controle.

b) Avaliação do tipo e da concentração de partícula em compósitos resinosos em relação ao módulo de elasticidade.

Os dados obtidos neste experimento foram analisados por meio do teste de Variância dois fatores, mostrado na tabela 6 a seguir.

Tabela 6 – Análise de variância da contração de polimerização para o fator tipo de partícula (TP) e concentração de partícula (C)

Efeito	GI	SQ	QM	F	P
C	3	41,3	13,8	41,0	0,0001
TP	2	2,07	1,04	3,09	0,0548
C*TP	6	5,99	0,998	2,97	0,0151
Erro	48	16,1	0,336		

Pode-se observar que o efeito concentração de partícula (C) e sua interação com o fator tipo de partícula (TP) foram estatisticamente significantes. Para estudar esse efeito, foi realizado o teste de comparação múltipla, mostrado na tabela 7.

Tabela 7 – Média ( $\pm$  desvio padrão) dos valores de contração de polimerização (%) segundo as condições experimentais. Resultado do teste de comparação múltipla

(%)	Matriz		N6		N6+CNT	
2,5	9,39 $\pm$ 0,48	Aa	9,70 $\pm$ 0,52	Aa	9,51 $\pm$ 0,86	Aa
5,0	8,88 $\pm$ 0,30	Aab	9,55 $\pm$ 0,67	Aa	8,72 $\pm$ 0,45	Aab
10,0	8,24 $\pm$ 0,41	Ab	8,92 $\pm$ 0,58	Aa	7,83 $\pm$ 0,65	Abc
20,0	7,92 $\pm$ 0,68	Ab	6,88 $\pm$ 0,48	Ab	7,20 $\pm$ 0,59	Ac

Na linha, médias seguidas de letras maiúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Bonferroni, 5%). Na coluna, médias seguidas de letras minúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey, 5%).

Quando as médias foram comparadas entre si pelo teste de Bonferroni, observamos as letras maiúsculas na horizontal e pode-se verificar que os grupos se comportaram de maneira semelhante, com

relação ao tipo de partícula (Figura 25A). Já quanto utilizamos o teste de Tukey, com as letras minúsculas na vertical, em relação a concentração de partícula, verificamos que para os grupos matriz e N6+CNT, os menores valores de contração foram observados com a concentração de 10 e 20% e para o grupo N6, apenas houve diferença estatisticamente significativa com a utilização da concentração de 20% (Figura 25B e 26).

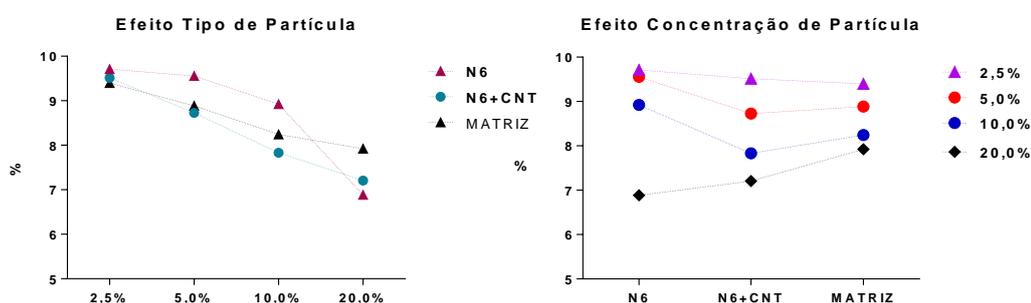


Figura 25 – Gráfico de linhas das médias da contração de polimerização para os grupos experimentais, considerando-se o fator tipo de partícula (A) e concentração de partícula (B).

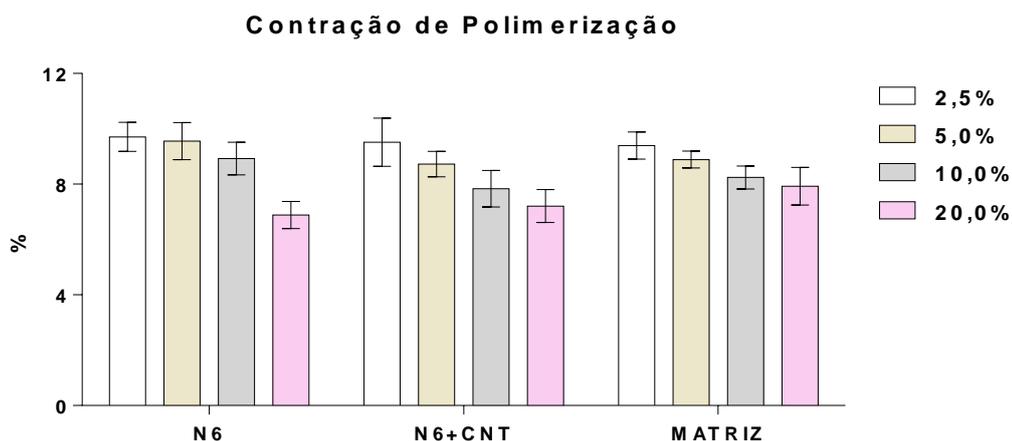


Figura 26 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da contração de polimerização dos grupos experimentais com carga.

#### 5.2.4 Grau de Conversão

Como podemos observar na figura 27, a banda  $1642\text{ cm}^{-1}$  corresponde a amida, presente no nylon (Porubska et al., 2012), sobrepondo a banda de  $1638\text{ cm}^{-1}$  (Giorgi et al., 2015), que corresponde às duplas ligações de carbono, presentes na matriz resinosa, o que não possibilitou o cálculo do grau de conversão dos grupos com partículas de nylon e nylon com carbono de maneira confiável.

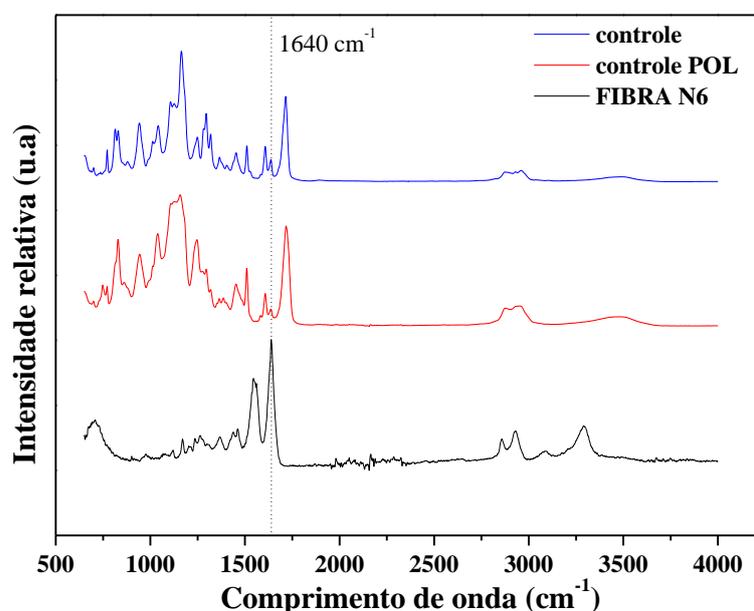


Figura 27 - Espectros dos grupos controle (não polimerizado), controle POL (polimerizado) e da fibra de N6, mostrando a sobreposição das bandas.

Assim, foram analisados através do teste de ANOVA (Tabela 8) somente o grupo controle e os grupos matriz (2,5; 5,0, 10,0 e 20,0%), uma vez que nestes não havia sobreposição das bandas, para a compreensão de como a concentração de partículas influenciaria no grau de conversão.

Tabela 8 – Análise de variância do grau de conversão

Efeito	GI	SQ	QM	F	P
Concentração	4	376,2	94,06	8,90	0,0025
Erro	10	105,6	10,56		

Através da tabela 8 pode-se verificar que a concentração de partícula foi estatisticamente significativa ( $p = 0,0025$ ). Para estudar esse efeito, foi realizado o teste de comparação múltipla, mostrado na tabela 9.

Tabela 9 – Média ( $\pm$  desvio padrão) dos valores de grau de conversão (%) segundo as condições experimentais. Resultado do teste de comparação múltipla

Grupo	Grau de conversão (%)	
Controle (0%)	53,07 $\pm$ 4,69	A
Matriz 2,5%	58,44 $\pm$ 1,89	A
Matriz 5,0%	58,34 $\pm$ 3,33	A
Matriz 10,0%	57,10 $\pm$ 3,27	A
Matriz 20,0%	68,27 $\pm$ 2,30	B

Na coluna, médias seguidas de letras maiúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey, 5%).

Podemos observar que a adição de partículas de carga levou a um maior grau de conversão, sendo que com 20%, este aumento foi estatisticamente significativo (Figura 28).

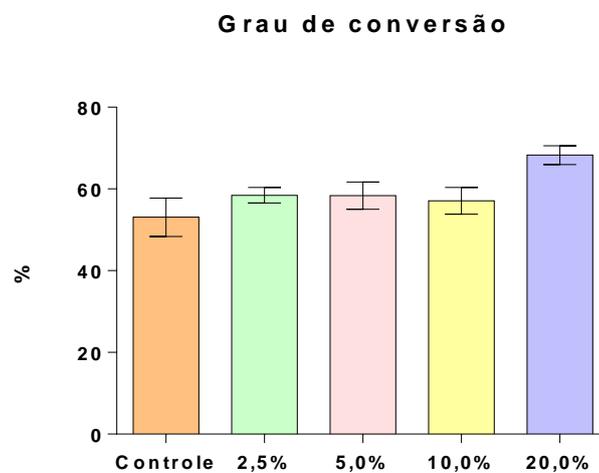


Figura 28 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão do grau de conversão dos grupos experimentais.

### 5.2.5 Análise das partículas e fractografia

As imagens das partículas em microscopia eletrônica de varredura mostraram-se irregulares, aglomeradas e com grande variação de tamanho (Figura 29).

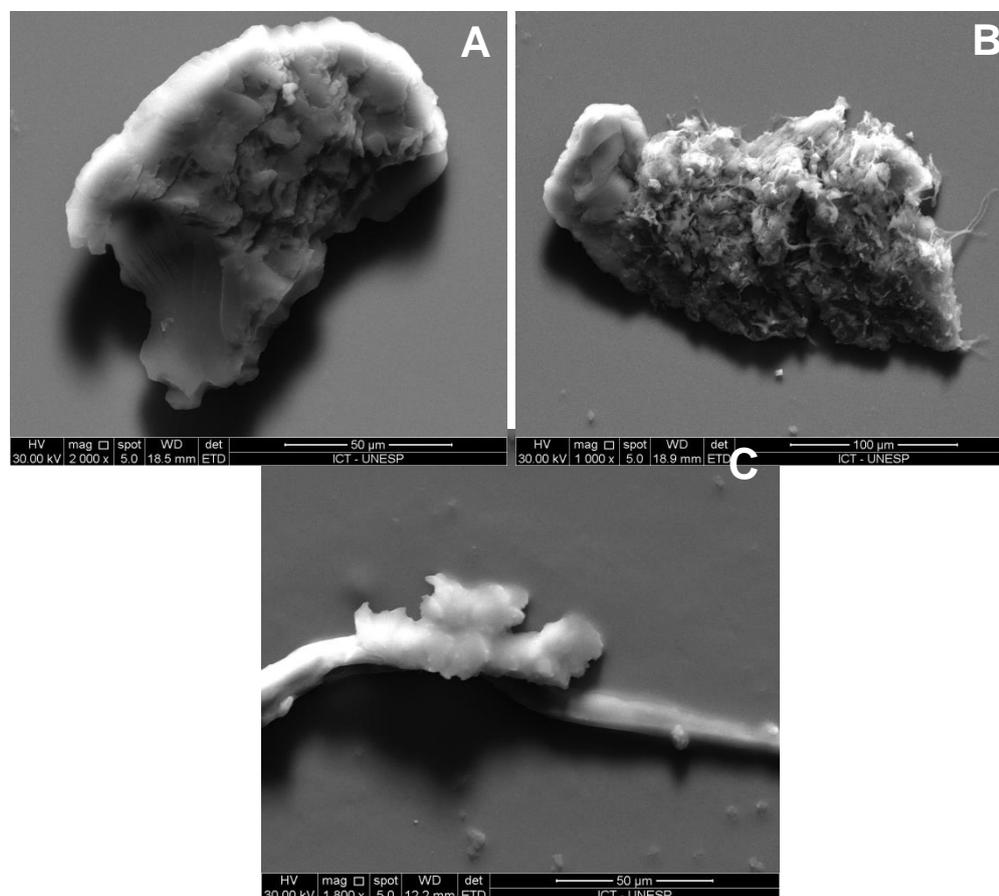


Figura 29 – Imagem em microscopia eletrônica de varredura das partículas em maiores aumentos. A) Matriz (2000 X); B) N6 (1000 X); C) N6+CNT (1800 X).

A partícula de matriz apresenta as bordas mais lisas (Figura 29A) quando comparadas as partículas de N6 (Figura 29B) e N6+CNT (Figura 29C) onde é possível ver, em graus diferentes, a presença das fibras. As fibras de N6 apresentaram-se enoveladas enquanto as fibras de N6+CNT apresentaram uma tendência ao alinhamento. Em menor aumento é possível observar a grande variação de tamanho e formato das partículas (Figura 30).

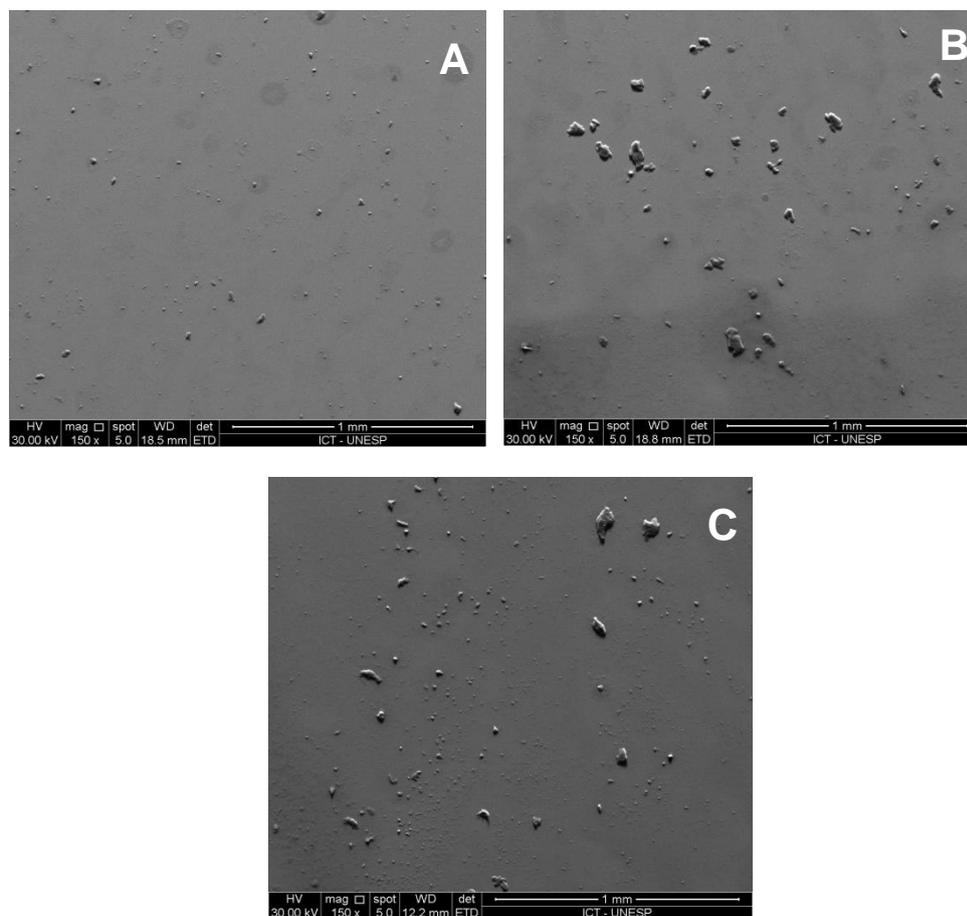


Figura 30 – Imagem em microscopia eletrônica de varredura das partículas em menor aumento. A) Matriz; B) N6; C) N6+CNT.

Pode-se observar a presença de aglomerados em todos os grupos e o formato irregular dessas partículas. Também foi realizada a análise fractográfica ilustrativa dos grupos, conforme mostra a figura 31.

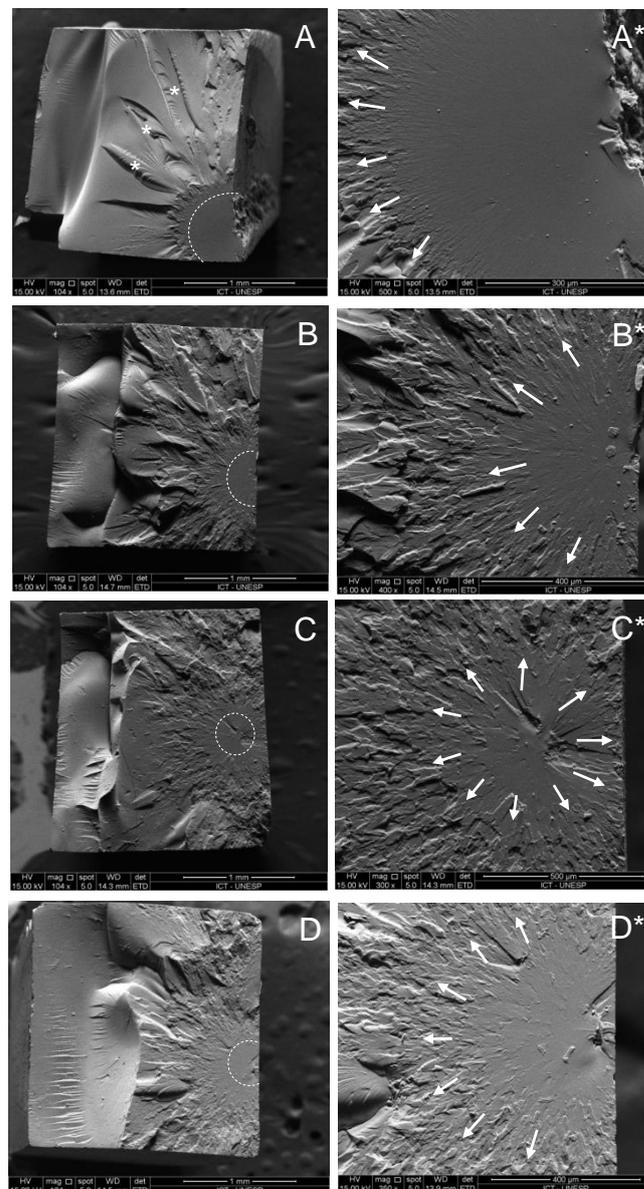


Figura 31 – Microscopia eletrônica de varredura das barras fraturadas. As áreas de espelho foram demarcadas com linhas pontilhadas. *Twist hackles* são indicadas com \*. A provável origem da fratura encontra-se na conversão das setas. A e A\*) Controle; B e B\*) Matriz 20%, C e C\*) N6 20%; D e D\*) N6+CNT 20%.

A fractografia demonstrou que a origem da fratura foi localizada na região de tração, oposta a aplicação da carga. Em todas as amostras é possível observar com clareza a presença de uma curva de compressão na direção oposta a provável origem da fratura. A área de

espelho é facilmente detectada em todas as micrografias. A fratura da amostra controle (Figura 31A) mostrou uma maior área de espelho e a presença de *twist hackles*, logo após a região de *mist*. Já as amostras com partículas apresentaram um raio de espelho reduzido. Nessas imagens representativas, a amostra N6 (Figura 31C e 31C\*) apresentou a provável origem da fratura na sub superfície do material, enquanto os grupos matriz (Figura 31B) e N6+ CNT (Figura 31D), provavelmente fraturaram a partir de defeitos na superfície.

Na figura 32, realizamos uma imagem com maior aumento de uma amostra do grupo N6, onde a fibra por possuir menor espessura formou um enovelado, que pode ter se comportado como um defeito, de modo que a origem da fratura não foi no local de aplicação da força, mas no interior da amostra.

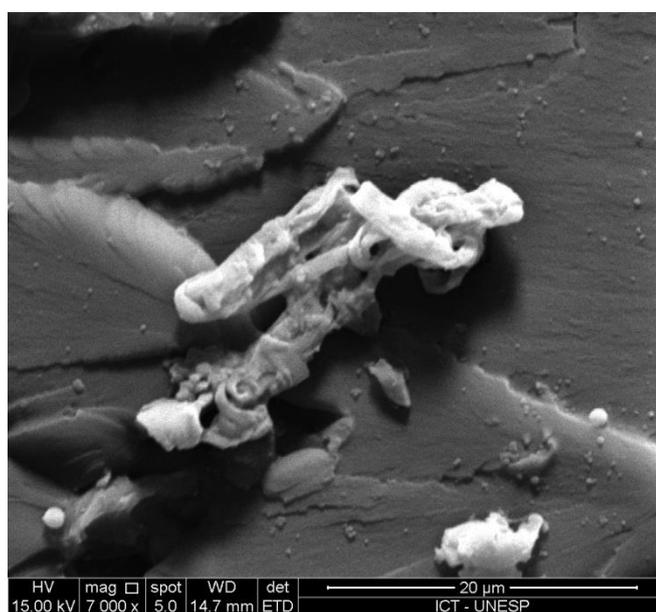


Figura 32 – Presença de enovelado formado a partir das fibras do Grupo N6.

## 5.2.6 Espessura de cimentação

a) Avaliação dos grupos experimentais em relação ao controle.

A avaliação dos grupos experimentais em relação ao grupo controle, também foi realizada em três etapas: controle versus matriz, controle versus N6 e controle versus N6+CNT (Figura 33).

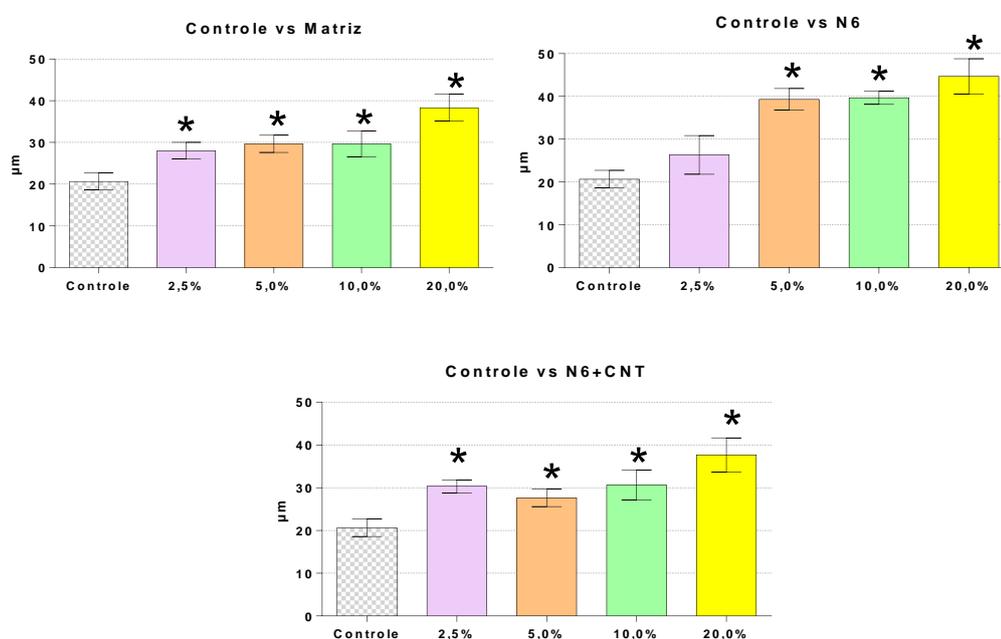


Figura 33 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da espessura de cimentação dos grupos experimentais com matriz, em relação ao grupo controle, grupo N6 e grupo N6+CNT. Grupos com \* diferem do grupo controle (teste de Dunnet, 5%).

Podemos observar através da análise de Dunnet que para o grupo N6, somente a concentração de 2,5% não diferiu do grupo controle. Para os demais grupos, todas as concentrações levaram a maiores espessuras de cimentação em relação ao grupo controle.

b) Avaliação do tipo e da concentração de partícula em compósitos resinosos em relação a espessura de cimentação.

Os dados obtidos neste experimento, foram analisados por meio do teste de Variância dois fatores, mostrado na tabela 10 a seguir.

Tabela 10 – Análise de variância da espessura de cimentação para o fator tipo de partícula (TP) e concentração de partícula (C)

Efeito	GI	SQ	QM	F	P
C	3	659	220	23	0,0001
TP	2	264	132	13,9	0,0001
C*TP	6	212	35,4	3,72	0,0094
Erro	24	229	9,53		

Pode-se observar que o efeito concentração e tipo de partícula (C), bem como a interação entre eles, foram estatisticamente significantes. Para estudar esse efeito, foi realizado o teste de comparação múltipla, mostrado na tabela 11.

Tabela 11 – Média ( $\pm$  desvio padrão) dos valores de espessura de cimentação ( $\mu\text{m}$ ) segundo as condições experimentais. Resultado do teste de comparação múltipla

(%)	Matriz		N6		N6+CNT	
2,5	28,00 $\pm$ 2,00	Aa	26,33 $\pm$ 4,50	Aa	30,33 $\pm$ 1,52	Aa
5,0	29,66 $\pm$ 2,08	Aa	39,33 $\pm$ 2,51	Bb	30,00 $\pm$ 3,00	Aa
10,0	29,66 $\pm$ 3,05	Aa	39,66 $\pm$ 1,52	Bb	30,66 $\pm$ 3,51	Aa
20,0	38,33 $\pm$ 3,21	Ab	44,66 $\pm$ 4,16	Ab	37,66 $\pm$ 4,04	Ab

Na linha, médias seguidas de letras maiúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Bonferroni, 5%). Na coluna, médias seguidas de letras minúsculas diferentes, apresentam diferença estatisticamente significativa (teste de Tukey, 5%).

Podemos observar com relação ao tipo de partícula que somente na concentração de 5,0%, e 10,0%, o grupo N6 apresentou maior espessura de cimento em relação aos demais grupos. Para as demais concentrações, os diferentes tipos de partículas se comportaram de maneira semelhante (Figura 34A).

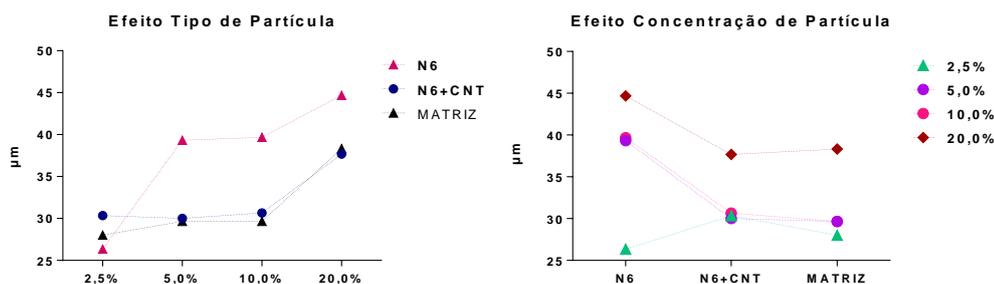


Figura 34 – Gráfico de linhas das médias da espessura de cimentação para os grupos experimentais, considerando-se o fator tipo de partícula (A) e concentração de partícula (B).

Com relação à concentração (Figura 34B), podemos observar que a maior concentração (20,0%), levou aos maiores valores de espessura de cimento, independente do tipo de partícula, sendo que para o grupo N6, a adição de 5,0% de partículas já causou um aumento estatisticamente significativo da película de cimentação. Já para os grupos matriz e N6+CNT, foi necessário um acréscimo de 20,0% de partículas para que este aumento da espessura de cimentação fosse significativo (Figura 35).

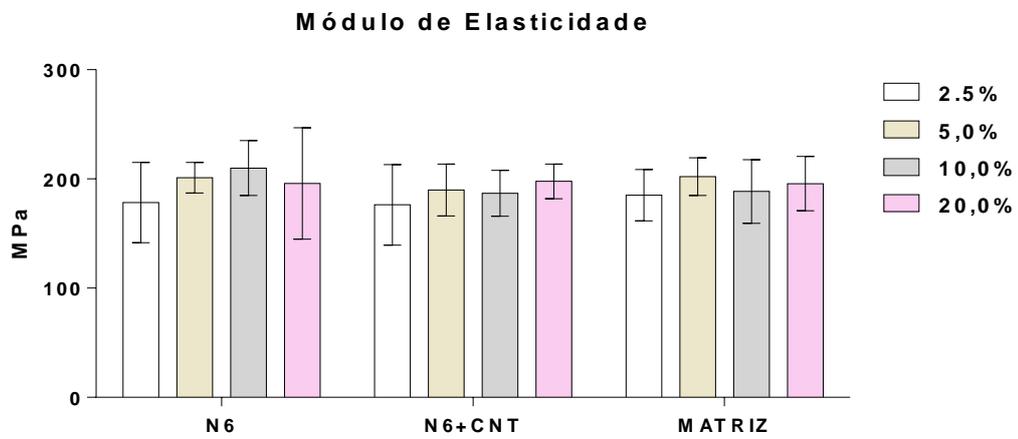


Figura 35 – Gráfico de colunas das médias e desvios-padrão da espessura de cimentação dos grupos experimentais.

## 6 DISCUSSÃO

Atualmente, os compósitos resinosos são, sem dúvida, o material restaurador mais popular disponível para os clínicos, embora não possam suportar totalmente a carga mecânica agressiva ao longo do tempo e podem falhar, principalmente devido a falta de certas características físicas e mecânicas (Borges et al., 2015). Considerando-se que as estruturas fibrosas, assim como os nanotubos e as fibras de nylon, podem apresentar uma flexibilidade significativa, sua incorporação em cimentos resinosos pode ser um método de reforço interessante. Deste modo, a primeira parte do presente estudo centrou-se sobre a síntese e caracterização de fibras de nylon e nylon com carbono. O nylon 6 foi selecionado como o polímero, uma vez que tem sido utilizado com sucesso para preparar nanofibras através da eletrofiação (Gururajan et al., 2011; Liu Y et al., 2007; Pant et al., 2011; Stephens et al., 2004; Tian et al., 2007) em uma ampla variedade de aplicações, incluindo reforço de compósitos.

Sabendo-se que as características morfológicas das fibras eletrofiadas podem mudar de acordo com os parâmetros de processamento (concentração da solução, diâmetro da agulha, distância, umidade, temperatura, fluxo e a tensão elétrica aplicada), foi realizado um processo de otimização para a obtenção de fibras de polímeros livres de defeitos. No estudo prévio de Borges et al. (2015) foi verificado que para a solução de nylon 6, a concentração de 10% do polímero levou a formação de fibras livres de defeitos, provavelmente devido ao maior emaranhamento da solução (Gururajan et al., 2011) e por isso, essa concentração foi adotada. A figura 12 mostra a morfologia representativa das nanofibras de nylon 6. De acordo com as imagens obtidas, a

utilização da agulha de menor diâmetro e tensões mais baixas levaram a formação de quantidade significativa de defeitos, o que para a resistência mecânica é desfavorável, quando comparados com a tensão de 18 kV nos diâmetros de 0,5 e 0,7 mm. Estes resultados diferem do trabalho de Borges et al. (2015), onde a tensão não causou alteração na morfologia das fibras, entretanto neste trabalho o parâmetro campo elétrico era menor devido a maior distância de trabalho (18 cm) e o fluxo era maior (1mL/h), o que demonstra a influência destes no produto obtido pela eletrofiação.

Embora as fibras apresentassem uma morfologia uniforme, ocorreu a variação do diâmetro em várias centenas de nanômetros, como pode ser observado na figura 16 e 17, sendo que as fibras com nanotubo apresentaram maior diâmetro ( $1311,7 \pm 466,4$  nm - CV 36%) em comparação as fibras de N6 ( $898,3 \pm 272,8$  nm - CV 30%). Demir et al. (2002) observaram que com o aumento do campo elétrico houve um aumento no diâmetro das nanofibras, que está associado a uma maior vazão da solução. Isto justifica os maiores diâmetros das fibras encontradas para ambos os grupos no nosso estudo, sendo esse aumento evidenciado para os grupos com carbono (Tabela 1).

As fibras alinhadas podem apresentar melhores propriedades mecânicas, tração e flexão, do que as fibras aleatoriamente distribuídas (Bazbouz, Stylios, 2010; Borges et al., 2015; Liu YD, Kumar, 2014), entretanto, não utilizamos fibras alinhadas devido ao fato de não utilizarmos a fibra em forma de tira, como foi realizado em estudos anteriores (Borges et al., 2015; Fong, 2004). Isto foi realizado na tentativa de uma aplicação clínica mais real, onde seriam necessários tamanhos menores de fibras para a formação de cimentos resinosos. Assim, estas fibras foram incorporadas à matriz resinosa e depois lixadas para a obtenção de partículas, ou seja, a orientação das fibras não seria significativa, uma vez que o processo de obtenção da partícula já causaria o seu desalinhamento.

A resistência à flexão de um compósito é determinada pelos defeitos intrínsecos de uma amostra, como poros e partículas aglomeradas (Hosseinalipour et al., 2010). A iniciação da fratura é fortemente influenciada pelas características microestruturais dos materiais que podem levar a concentrações de tensões e a formação de microtrincas (Loughran et al., 2005). Tem sido visto que as forças de compressão que ocorrem durante os testes de flexão são concentradas nas regiões das partículas inorgânicas (Hosseinalipour et al., 2010) e, portanto, estas iniciam a formação de fissuras e, conseqüentemente, levam a ocorrência de fratura na matriz (Tanimoto et al., 2004). Como resultado, a fratura e as propriedades mecânicas são influenciadas pelo tamanho e compactação das partículas de carga (Hosseinalipour et al., 2010). Na análise fractográfica observou-se que o espelho da fratura da amostra controle (sem carga) (Figura 31A) foi maior que o espelho dos grupos com a presença de partículas. Na análise estatística, os testes de Dunnet apontaram que todos os grupos com partículas apresentaram maiores valores de resistência à flexão em comparação ao controle (Figura 18). De fato, de acordo com Quinn (2007), o tamanho do espelho é inversamente proporcional a resistência à fratura do material, o que justifica a presença do maior espelho para o grupo controle e a obtenção dos menores valores de resistência à flexão. Nessas imagens representativas, a amostra N6 (Figura 31C) apresentou a provável origem da fratura na sub superfície do material, enquanto as amostras do grupo matriz (Figura 31B) e N6 + CNT (Figura 31D), provavelmente fraturaram a partir de defeitos na superfície.

Analisando os diferentes tipos de partículas, podemos observar que no grupo N6 (Figura 29B), as fibras formaram enovelados, provavelmente devido a menor espessura da fibra, sendo que esse grupo também apresentou os menores valores de resistência à flexão. Tem sido observado que a presença de aglomerados diminui a resistência mecânica dos compósitos (Domingo et al., 2001; Tian et al., 2007). Estas

estruturas, em grandes quantidades, podem agir como defeitos, como podemos observar na fractografia, onde o provável início de falha se deu na sub superfície, ou seja, no interior do material. Já as fibras de N6+CNT apresentaram um distribuição bimodal (Figura 17), apresentando fibras finas e outras mais espessas. Nas micrografias coletadas pelo MEV (Figura 29C), é possível observar que estas fibras tiveram maior sinergia com a matriz, provavelmente devido a maior espessura, estas conseguiram manter-se de maneira mais alinhada, o que justifica os maiores valores encontrados nas concentrações de 2,5 e 5% e queda mais suave nos valores de resistência com o aumento da concentração de partícula.

Com relação as concentrações de partícula, o único grupo que aumentou a resistência com o aumento da concentração foi o grupo matriz. Isto pode ser justificado pelos dados obtidos pelo FT-IR, onde observamos que o acréscimo de 20% das partículas, aumentou estatisticamente o grau de conversão (Tabela 9). Tem sido observado na literatura que um maior grau de conversão confere ao material restaurador melhores propriedades mecânicas (Asmussen, Peutzfeldt, 2001; Peutzfeldt, Asmussen, 2005). Provavelmente isto se deu ao fato da partícula pré-polimerizada ter sido exposta a luz pela segunda vez, o que aumentou o percentual de conversão. Entretanto, um alto grau de conversão leva a formação de tensões de contração que são geradas internamente no material e que não foram avaliadas nesse estudo. Embora uma maior mobilidade do monômero tem sido atribuída aos compósitos com pequenas quantidades de partículas (Halvorson et al., 2003), esta não foi suficiente para aumentar o grau de conversão dos cimentos com pequenas concentrações de carga (2,5; 5,0 e 10,0%) , provavelmente devido ao grande tamanho e baixa área de superfície das partículas utilizadas neste estudo (Atai, Watts, 2006)

Mesmo não sendo possível o cálculo do grau de conversão para os grupos N6 e N6+CNT, devido a sobreposição das

bandas de amida ( $1642\text{ cm}^{-1}$ ) e carbono ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ), podemos considerar que devido a presença de matriz em 80% da composição das partículas, o aumento do grau de conversão também tenha ocorrido para estes grupos com a concentração de 20,0% de carga. Entretanto para os grupos com fibras, não houve uma associação entre aumento de concentração e resistência à flexão, sendo que no grupo N6, a maior concentração levou a uma diminuição ainda mais acentuada dos valores de resistência devido a menor espessura da fibra e formação de aglomerados.

O principal ponto sobre os aglomerados é a união entre as diferentes estruturas. Sob tensão, a união entre as partículas e as partículas com a matriz polimérica é crítica (Moraes et al., 2011), e uma boa ligação poderia deter a propagação da fissura na matriz em torno das partículas (Lin et al., 2000). Como os espaços interpartículas são muito pequenos no interior dos aglomerados, desde que fortes forças de união estejam presentes entre as partículas maiores e menores com a matriz resinosa, estas áreas podem ter um efeito protetor na estrutura. Fracas forças de união, por outro lado, podem levar os aglomerados a atuarem como pontos de concentração de tensões dentro do agente de cimentação, prejudicando as suas propriedades mecânicas.

A metodologia deste estudo foi baseada no trabalho de Tian et al. (2007) que utilizou fibras de nylon 6 contendo cristais de silicato embebidos na matriz resinosa até que houvesse um aumento de 5 vezes da espessura inicial. Devido a dificuldade da visualização desse aumento de espessura, pesamos a matriz e eletrofiámos até que houvesse um aumento de 20% em massa. Este processo converteu as nanofibras em uma estrutura altamente interpenetrada pela matriz resinosa, entretanto, podem ter ocorrido falhas e bolhas entre a matriz e a fibra.

Os trabalhos de Fong (2004) e Sun et al. (2010) sugerem que as fibras poderiam ser tratadas quimicamente, numa tentativa de melhorar a interação fibra/resina. Este tratamento, talvez, poderia influenciar positivamente sobre o reforço de compósitos. Também tem

vido visto que partículas de resina pré-polimerizada apresentam pobre adesão à matriz polimérica, o que aumenta o descolamento das mesmas (Ilie, Hickel, 2009; McCool et al., 2001). Neste trabalho, no entanto, as partículas não receberam qualquer pré-tratamento químico, uma vez que estaríamos unindo duas estruturas orgânicas. Estudos futuros devem ser ainda realizados para a melhor compreensão e melhora da qualidade de união entre partícula-matriz.

No que diz respeito à adição dos nanotubos para as fibras de nylon 6, as micrografias coletadas por microscopia eletrônica de transmissão revelaram a sua incorporação bem sucedida (Figura 15). No entanto, um efeito de reforço significativo só foi observado com as concentrações de 2,5 e 5,0%, estatisticamente superiores aos demais grupos. Estudos recentes tem mostrado que os nanotubos têm o potencial de melhorar a cristalização da fibra (Naebe et al., 2008) e a distribuição de tensões (Liu YD, Kumar, 2014), aumentando assim a sua resistência. Quando foram utilizadas maiores concentrações (10,0 e 20,0%), os resultados foram menos favoráveis, com uma ligeira queda nos valores de resistência. A incorporação de nanotubos em fibras pode ser problemática, devido à sua tendência comum para a aglomeração (Jain et al., 2010; Liu Y et al., 2007; Zhang FM et al., 2008), e também porque a sua adição pode exceder o limiar e resultar em estruturas frágeis (Bazbouz, Stylios, 2010; Zhang C et al., 2011). Diante disso, pode ser sugerido que a adição de mais de 5% de partículas de N6+CNT atingiu o limiar de resistência e que as partículas de N6+CNT nas concentrações de 2,5 e 5% podem ser utilizados de forma positiva para reforçar cimentos resinosos.

A imagem das partículas levou a obtenção de partículas de formato irregular, anguladas, com partículas de tamanhos pequenos e com tamanhos maiores que chegavam a 100  $\mu\text{m}$ . A diminuição do espaço entre as partículas é a chave para a melhoria da resistência mecânica, pois age como uma proteção à matriz (Lim et al., 2002). A vantagem dos

materiais híbridos se deve ao fato das partículas menores preencherem as áreas entre partículas maiores, permitindo a acomodação de um maior número de partículas, sem interferir drasticamente com as propriedades de manuseamento do compósito. Entretanto com essa metodologia de obtenção de partículas não foi possível a obtenção de partículas de formatos regulares. Tem sido visto que a dispersão das partículas de forma esférica tem vantagens em relação as partículas irregulares, uma vez que possuem apenas um ponto de contato, a tendência para a formação de aglomerados seria menor (Habekost et al., 2012) e também devido a lisura superficial proporcionada por sua geometria (Suzuki et al., 1995). A pequena área de superfície disponível para a atração partícula/partícula faria com que menos energia fosse necessária para quebrar estas interações. Estudos futuros devem ser conduzidos na tentativa de modificar o formato das partículas obtidas e permitir uma melhor distribuição destas na matriz resinosa.

A espessura da película também aumentou à medida que a incorporação de partículas foi aumentada, conforme podemos visualizar na tabela 11. Um aumento exponencial da viscosidade está associada com um aumento da quantidade de partículas (Habekost et al., 2012; Lee JH et al., 2006). Como a quantidade de partículas é aumentada, além da interação resina/partícula, há um aumento na interação partícula/partícula, diminuindo a capacidade de escoamento do agente de cimentação. Esta pode ter uma influência crítica sobre a espessura resultante da camada do agente de cimentação em situações clínicas (Habekost et al., 2012). É importante destacar, no entanto, que todos os filmes do agente de cimentação estavam abaixo do limite de 50  $\mu\text{m}$  (Tabela 11) para cimentos odontológicos, como recomenda a norma ISO 4049 (2009).

Com relação à contração de polimerização, os menores valores observados em todos os grupos foram observados na maior concentração de partículas (20,0%), não havendo diferença no comportamento dos cimentos em relação ao tipo de partícula. Isto está de

acordo com vários estudos que observaram a correlação positiva entre conteúdo de partículas de carga e redução da contração de polimerização (Gonçalves et al., 2011; Han et al., 2012; Razak, Harrison, 1997) pois como as partículas já haviam sido pré-polimerizadas, a contração se deu apenas em função dos monômeros não reagidos e também devido a redução do volume da matriz presente no material (Baroudi et al., 2007). Para os grupos matriz e N6+CNT, uma adição de 5% já levou a uma queda na contração detectável pela metodologia empregada, enquanto que para o grupo N6, foi necessário um acréscimo de 20%. Uma possível explicação seria devido a maior flexibilidade das fibras de nylon (Tian et al., 2007), principalmente quando não associadas à nanotubos de carbono.

Devemos também ressaltar que materiais comerciais apresentam, em média, 80 a 85% em peso de partículas inorgânicas e a contração volumétrica de materiais comerciais situa-se na faixa entre 2 e 3% (Braga et al., 2005; Braga, Ferracane, 2004). Assim, o efeito redutor da contração pela incorporação pelas partículas orgânicas pode certamente ser aumentado caso sistemas monoméricos mais modernos e maiores quantidades de carga sejam utilizadas.

Na literatura é possível observar uma correlação positiva entre módulo de elasticidade e conteúdo de carga inorgânico (Gonçalves et al., 2010; Xu et al., 2000), pois a ligação da matriz à partícula e o encurtamento das cadeias poliméricas fazem com que a deformação elástica da matriz orgânica seja reduzida, aumentando o módulo de elasticidade. Em nosso estudo, as diferentes concentrações de partícula, apesar de serem estatisticamente maiores do que as do grupo controle, não foram suficientes para apresentarem diferença estatística entre si. Provavelmente, para detectar diferenças no módulo de elasticidade, sejam necessárias concentrações mais altas do que as utilizadas.

Diante das limitações desse trabalho, pode-se considerar que a avaliação do comportamento mecânico de fibras individuais

incorporadas com quantidades diferentes de nanotubos podem contribuir para o entendimento de como as fibras de N6+CNT reforçam compósitos resinosos, bem como a análise da presença de nanotubos isoladamente, sem estarem associados ao nylon. Futuras pesquisas devem ser realizadas com o intuito de investigar a adesão de nanotubos as fibras de nylon e a interação dessas partículas com a matriz resinosa, aumentando a possibilidade de reforço desses agentes.

## 7 CONCLUSÃO

Dentro das limitações deste estudo, podemos concluir que:

- A tensão de 18kV com as agulhas de 0,5 e 0,7mm foram capazes de produzir fibras homogêneas, sem a presença de defeitos;
- As fibras de nylon e nylon com carbono são hidrófilas, o que não permitiu a mensuração do ângulo de contato;
- A contração de polimerização foi sendo reduzida com o acréscimo de partículas, entretanto para o grupo N6, foi necessária uma quantidade maior de partículas para a visualização dessa redução;
- Os diferentes tipos e concentrações de partícula não causaram diferença estatisticamente significativa no módulo de elasticidade;
- Os nanotubos de carbono parecem reforçar efetivamente compósitos a base de Bis-GMA e TEGDMA desde que utilizados em menores concentrações (2,5 e 5,0%);
- As fibras de N6, por possuírem menor diâmetro, formavam enovelados que, em grandes quantidades, podem ter agido como defeitos, o que diminuiu os valores de resistência;
- O acréscimo de partículas pré-polimerizadas no grupo matriz aumentaram a resistência dos compósitos devido a um significativo aumento do grau de conversão;
- Todos os grupos apresentaram espessura de cimentação aceitáveis de acordo com a norma ISO 4049.

## 8 REFERÊNCIAS\*

Addison O, Marquis PM, Fleming GJ. Resin elasticity and the strengthening of all-ceramic restorations. *J Dent Res*. 2007 Jun;86(6):519-23.

Antunes EF, de Resende VG, Mengui UA, Cunha JBM, Corat EJ, Massi M. Analyses of residual iron in carbon nanotubes produced by camphor/ferrocene pyrolysis and purified by high temperature annealing. *Applied Surface Science*. 2011 Jul 1;257(18):8038-43.

Anusavice KJ. *Phillips materiais dentários*. Rio de Janeiro: Elsevier; 2005.

Anusavice KJ, Hojjatie B. Tensile stress in glass-ceramic crowns: effect of flaws and cement voids. *Int J Prosthodont*. 1992 Jul-Aug;5(4):351-8.

Arcis RW, Lopez-Macipe A, Toledano M, Osorio E, Rodriguez-Clemente R, Murtra J, et al. Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater*. 2002 Jan;18(1):49-57.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci*. 2001 Aug;109(4):282-5.

Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater*. 2006 Aug;22(8):785-91.

Baroudi K, Saleh AM, Silikas N, Watts DC. Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent*. 2007 Aug;35(8):651-5.

Bazbouz MB, Stylios GK. The tensile properties of electrospun nylon 6 single nanofibers. *J Polymer Sci Part B-Polymer Physics*. 2010 Aug 1;48(15):1719-31.

Berber S, Kwon YK, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*. 2000 May 15;84(20):4613-6.

Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater.* 2007 Jan;23(1):51-9.

Borges AL, Munchow EA, de Oliveira Souza AC, Yoshida T, Vallittu PK, Bottino MC. Effect of random/aligned nylon-6/MWCNT fibers on dental resin composite reinforcement. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2015 Aug;48:134-44. doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.03.019.

Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc.* 1963 Jan;66:57-64.

Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dent Mater.* 2005 Oct;21(10):962-70.

Braga RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2004 Jun 4;15(3):176-84.

Chuangchote S, Sagawa T, Yoshikawa S. Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO<sub>2</sub> Nanofibers. *J Appl Polym Sci.* 2009 Dec 5;114(5):2777-91.

Condon JR, Ferracane JL. Evaluation of composite wear with a new multi-mode oral wear simulator. *Dent Mater.* 1996 Jul;12(4):218-26.

Costa RGF, Oliveira JE, Paula F, Picciani PHS, Medeiros ES, Ribeiro C, et al. Eletrofição de polímeros em solução. parte I: fundamentação teórica. *Polímeros.* 2012;22(2):12-20.

Costa RGF, Ribeiro C, Mattoso LHC. Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning. *J Nanosci Nanotechnol.* 2010 Aug;10(8):5144-52.

Chronakis IS. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review. *J Mater Process Tech.* 2005 Aug 30;167(2-3):283-93. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.06.053

Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent.* 2008 Mar;36(3):186-93. doi: 10.1016/j.jdent.2007.11.015.

Dasgupta S, Hammond WB, Goddard WA. Crystal structures and properties of nylon polymers from theory. *J Am Chem Soc.* 1996 Dec 11;118(49):12291-301.

Deitzel JM, Kleinmeyer J, Harris D, Tan NCB. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*. 2001 Jan;42(1):261-72. doi:10.1016/S0032-3861(00)00250-0

Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, Erman B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*. 2002 May;43(11):3303-9. doi:10.1016/S0032-3861(02)00136-2

Domingo C, Arcis RW, Lopez-Macipe A, Osorio R, Rodriguez-Clemente R, Murtra J, et al. Dental composites reinforced with hydroxyapatite: Mechanical behavior and absorption/elution characteristics. *J Biomed Mater Res*. 2001 Aug;56(2):297-305.

Doshi J, Reneker DH. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J Electrosta*. 1995 Aug;35(2-3):151-60.

Dzenis Y. Material science. Spinning continuous fibers for nanotechnology. *Science*. 2004 Jun 25;304(5679):1917-9.

Entov VM, Shmaryan LE. Numerical modeling of the capillary breakup of jets of polymeric liquids. *Fluid Dyn*. 1997;32(5):696-703.

Fagan SB, Souza Filho AG. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quím Nova*. 2007;30 (7):1675-703.

Fan P, Nicholls JI, Kois JC. Load fatigue of five restoration modalities in structurally compromised premolars. *Int J Prosthodont*. 1995 May-Jun;8(3):213-20.

Fleming GJ, Maguire FR, Bhamra G, Burke FM, Marquis PM. The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces. *J Dent Res*. 2006 Mar;85(3):272-6.

Fong H. Electrospun nylon 6 nanofiber reinforced BIS-GMA/TEGDMA dental restorative composite resins. *Polymer*. 2004 Mar 29;45(7):2427-32. doi:10.1016/j.polymer.2004.01.067.

Fong H, Chun I, Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 1999 Jul;40(16):4585-92. doi:10.1016/S0032-3861(99)00068-3.

Frenot A, Chronakis IS. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr Opin Colloid In Sci*. 2003 Mar;8(1):64-75.

Fujishima A, Ferracane JL. Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites. *Dent Mater.* 1996 Jan;12(1):38-43.

Giorgi MC, Pistor V, Mauler RS, Lima DA, Marchi GM, Aguiar FH. Influence of light-activation protocol on methacrylate resin-composite evaluated by dynamic mechanical analysis and degree of conversion. *Lasers Med Sci.* 2015 May;30(4):1219-23. doi: 10.1007/s10103-014-1572-x.

Gonçalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dent Mater.* 2011 Jun;27(6):520-6. doi: 10.1016/j.dental.2011.01.007.

Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent Mater.* 2010 Jul;26(7):704-9. doi: 10.1016/j.dental.2010.03.015.

Gururajan G, Sullivan SP, Beebe TP, Chase DB, Rabolt JF. Continuous electrospinning of polymer nanofibers of Nylon-6 using an atomic force microscope tip. *Nanoscale.* 2011 Aug;3(8):3300-8. doi: 10.1039/c1nr10033e.

Habekost LV, Camacho GB, Lima GS, Ogliari FA, Cubas GB, Moraes RR. Nanoparticle loading level and properties of experimental hybrid resin luting agents. *J Prosthodont.* 2012 Oct;21(7):540-5. doi: 10.1111/j.1532-849X.2012.00867.x.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater.* 2003 Jun;19(4):327-33.

Han B, Dong Y, Gao X, Wang X, Tian F. Effect of filler content on the microtensile bond strength of composite resin and dentin in Class I cavities. *Quintessence Int.* 2012 Feb;43(2):e16-22.

Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AN. Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. *J Prosthodont.* 2010 Feb;19(2):112-7. doi: 10.1111/j.1532-849X.2009.00530.x.

Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology.* 2003 Nov;63(15):2223-53. doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.

Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. *Clin Oral Investig*. 2009 Dec;13(4):427-38. doi: 10.1007/s00784-009-0258-4.

Jain R, Minus ML, Chae HG, Kumar S. Processing, Structure, and Properties of PAN/MWNT Composite Fibers. *Macromol Mater*. 2010 Aug 11;295(8):742-9. 10.1002/mame.201000083.

Jordan J, Jacob KI, Tannenbaum R, Sharaf MA, Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites - a review. *Mater Sci A-Struct*. 2005 Feb 25;393(1-2):1-11. doi:10.1016/j.msea.2004.09.044.

Kameoka J, Orth R, Yang YN, Czaplewski D, Mathers R, Coates GW, et al. A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres. *Nanotechnology*. 2003 Oct;14(10):1124-9.

Kamposiora P, Papavasiliou G, Bayne SC, Felton DA. Predictions of cement microfracture under crowns using 3D-FEA. *J Prosthodont*. 2000 Dec;9(4):201-9.

Kamposiora P, Papavasiliou G, Bayne SC, Felton DA. Finite element analysis estimates of cement microfracture under complete veneer crowns. *J Prosthet Dent*. 1994 May;71(5):435-41.

Kern M, Knode H, Strubb JR. The all-porcelain, resin-bonded bridge. *Quintessence Int*. 1991 Apr;22(4):257-62.

Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. *J Prosthet Dent*. 2002 Jun;87(6):642-9.

Koombhongse S, Liu WX, Reneker DH. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. *J Polym Sci Pol Phys*. 2001 Nov 1;39(21):2598-606. 10.1002/polb.10015.

Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Vallittu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004 May-Jun;17(3):357-63.

Larrondo L, Manley RSJ. Electrostatic fiber spinning from polymer melts .1. experimental-observations on fiber formation and properties. *J Polym Sci Pol Phys*. 1981 Jun;19(6):909-20.

Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater.* 2006 Jun;22(6):515-26.

Lee KH, Kim HY, Bang HJ, Jung YH, Lee SG. The change of bead morphology formed on electrospun polystyrene fibers. *Polymer.* 2003a Jun;44(14):4029-34.

Lee KH, Kim HY, Khil MS, Ra YM, Lee DR. Characterization of nanostructured poly(epsilon-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer.* 2003b Feb;44(4):1287-94.

Leevailoj C, Platt JA, Cochran MA, Moore BK. In vitro study of fracture incidence and compressive fracture load of all-ceramic crowns cemented with resin-modified glass ionomer and other luting agents. *J Prosthet Dent.* 1998 Dec;80(6):699-707.

Leprince J, Palin WM, Mullier T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Investigating filler morphology and mechanical properties of new low-shrinkage resin composite types. *J Oral Rehabil.* 2010 May 1;37(5):364-76. doi: 10.1111/j.1365-2842.2010.02066.x.

Li D, Xia YN. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Adv Mater.* 2004 Jul 19;16(14):1151-70.

Li ZC, White SN. Mechanical properties of dental luting cements. *J Prosthet Dent.* 1999 May;81(5):597-609.

Liang D, Hsiao BS, Chu B. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Adv Drug Deliver Rev.* 2007 Dec 10;59(14):1392-412.

Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater.* 2002 Jan;18(1):1-11.

Lin CT, Lee SY, Keh ES, Dong DR, Huang HM, Shih YH. Influence of silanization and filler fraction on aged dental composites. *J Oral Rehabil.* 2000 Nov;27(11):919-26.

Liu B, Lu C, Wu Y, Zhang X, Arola D, Zhang D. The effects of adhesive type and thickness on stress distribution in molars restored with all-ceramic crowns. *J Prosthodont.* 2011 Jan;20(1):35-44. doi: 10.1111/j.1532-849X.2010.00650.x.

Liu GJ, Ding JF, Qiao LJ, Guo A, Dymov BP, Gleeson JT, et al. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers - Preparation, characterization, and liquid crystalline properties. *Chem- Eur J*. 1999 Sep;5(9):2740-9.

Liu Y, Cui L, Guan F, Gao Y, Hedin NE, Zhu L, et al. Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon 6 nanofibers. *Macromolecules*. 2007;40(17):6283-90.

Liu YD, Kumar S. Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014 May 14;6(9):6069-87.

Lobo AO, Zanin H, Siqueira IAWB, Leite NCS, Marciano FR, Corat EJ. Effect of ultrasound irradiation on the production of nHAp/MWCNT nanocomposites. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2013 Oct 1;33(7):4305-12.

Loughran GM, Versluis A, Douglas WH. Evaluation of sub-critical fatigue crack propagation in a restorative composite. *Dent Mater*. 2005 Mar;21(3):252-61.

Lyons J, Li C, Ko F. Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. *Polymer*. 2004 Oct 13;45(22):7597-603.

May LG, Kelly JR, Bottino MA, Hill T. Effects of cement thickness and bonding on the failure loads of CAD/CAM ceramic crowns: multi-physics FEA modeling and monotonic testing. *Dent Mater*. 2012 Aug;28(8):e99-109.

McCool JI, Boberick KG, Baran GR. Lifetime predictions for resin-based composites using cyclic and dynamic fatigue. *J Biomed Mater Res*. 2001 May 1;58(3):247-53.

Miyasaka T. Effect of shape and size of silanated fillers on mechanical properties of experimental photo cure composite resins. *Dent Mater J*. 1996 Dec;15(2):98-110.

Moraes RR, Garcia JW, Barros MD, Lewis SH, Pfeifer CS, Liu J, et al. Control of polymerization shrinkage and stress in nanogel-modified monomer and composite materials. *Dent Mater*. 2011 Jun;27(6):509-19.

Murase S, Inoue A, Miyashita Y, Kimura N, Nishio Y. Structural characteristics and moisture sorption behavior of nylon-6/clay hybrid films. *J Poly Sci Pol Phys*. 2002 Mar 15;40(6):479-87.

Naebe M, Lin T, Staiger MP, Dai L, Wang X. Electrospun single-walled carbon nanotube/polyvinyl alcohol composite nanofibers: structure-property relationships. *Nanotechnology*. 2008 Jul 30;19(30):305702. doi: 10.1088/0957-4484/19/30/305702.

Oh WS, Shen C, Alegre B, Anusavice KJ. Wetting characteristic of ceramic to water and adhesive resin. *J Prosthet Dent*. 2002 Dec;88(6):616-21.

Pagniano RP, Seghi RR, Rosenstiel SF, Wang R, Katsube N. The effect of a layer of resin luting agent on the biaxial flexure strength of two all-ceramic systems. *J Prosthet Dent*. 2005 May;93(5):459-66.

Pant HR, Nam KT, Oh HJ, Panthi G, Kim HD, Kim BI, et al. Effect of polymer molecular weight on the fiber morphology of electrospun mats. *J Colloid Interf Sci*. 2011 Dec 1;364(1):107-11.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res*. 2005 Jul;84(7):659-62.

Porubska M, Szollos O, Konova A, Janigova I, Jaskova M, Jomova K, et al. FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams. *Polym Degrad Stabil*. 2012 Apr;97(4):523-31.

Proos KA, Swain MV, Ironside J, Steven GP. Influence of cement on a restored crown of a first premolar using finite element analysis. *Int J Prosthodont*. 2003 Jan-Feb;16(1):82-90.

Quinn GD. *Fractography of ceramics of ceramics and glasses*. Washington: NIST; 2007.

Ramos SC, Lobo AO, de Vasconcelos G, Antunes EF, Trava-Airoldi VJ, Corat EJ. Influence of polar groups on the wetting properties of vertically aligned multiwalled carbon nanotube surfaces. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2011 Dec;130(4-6):1061-9.

Razak AA, Harrison A. The effect of filler content and processing variables on dimensional accuracy of experimental composite inlay material. *J Prosthet Dent*. 1997 Apr;77(4):353-8.

Reed BB, Choi K, Dickens SH, Stansbury JW. Effect of resin composition on kinetics of dimethacrylate photopolymerization [abstract]. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr*. 1997 Sep 7;37(2):214.

Rekow ED, Harsono M, Janal M, Thompson VP, Zhang G. Factorial analysis of variables influencing stress in all-ceramic crowns. *Dent Mater.* 2006 Feb;22(2):125-32.

Reneker DH, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology.* 1996 Sep;7(3):216-23.

Scherrer SS, de Rijk WG. The fracture resistance of all-ceramic crowns on supporting structures with different elastic moduli. *Int J Prosthodont.* 1993 Sep-Oct;6(5):462-7.

Sen R, Zhao B, Perea D, Itkis ME, Hu H, Love J, et al. Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning. *Nano Lett.* 2004 Mar;4(3):459-64.

Shahrbaf S, van Noort R, Mirzakouchaki B, Ghassemieh E, Martin N. Fracture strength of machined ceramic crowns as a function of tooth preparation design and the elastic modulus of the cement. *Dent Mater.* 2014 Feb;30(2):234-41.

Shahrbaf S, vanNoort R, Mirzakouchaki B, Ghassemieh E, Martin N. Effect of the crown design and interface lute parameters on the stress-state of a machined crown-tooth system: a finite element analysis. *Dent Mater.* 2013 Aug;29(8):123-31.

Stephens JS, Chase DB, Rabolt JF. Effect of the electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12. *Macromolecules.* 2004 Feb 10;37(3):877-81.

Sun W, Cai Q, Li P, Deng XL, Wei Y, Xu MM, et al. Post-draw PAN-PMMA nanofiber reinforced and toughened Bis-GMA dental restorative composite. *Dent Mater.* 2010 Sep;26(9):873-80.

Suzuki S, Leinfelder KF, Kawai K, Tsuchitani Y. Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. *Am J Dent.* 1995 Aug;8(4):173-8.

Tanimoto Y, Kitagawa T, Aida M, Nishiyama N. Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes. *Acta Biomater.* 2006 Nov;2(6):633-9.

Tanimoto Y, Nishiwaki T, Nemoto K, Ben G. Effect of filler content on bending properties of dental composites: numerical simulation with the use of the finite-element method. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2004 Oct 15;71(1):188-95.

Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field. In: Proceedings of the Royal Society of London: a mathematical, physical and engineering sciences. Londres: The Royal Society; 1964. v. 280. p. 383-97.

Thompson VP, Rekow DE. Dental ceramics and the molar crown testing ground. *J Appl Oral Sci.* 2004;12(spe):26-36.

Thostenson ET, Li CY, Chou TW. Nanocomposites in context. *Compos Sci Technol.* 2005 Mar;65(3-4):491-516.

Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Xu R, Hedin NE, et al. Bis-GMA/TEGDMA Dental Composites Reinforced with Electrospun Nylon 6 Nanocomposite Nanofibers Containing Highly Aligned Fibrillar Silicate Single Crystals. *Polymer (Guildf).* 2007 Apr 24;48(9):2720-8. doi:10.1016/j.polymer.2007.03.032.

Tiba A, Charlton DG, Vandewalle KS, Ragain JC Jr. Comparison of two video-imaging instruments for measuring volumetric shrinkage of dental resin composites. *J Dent.* 2005 Oct;33(9):757-63.

Venugopal J, Ramakrishna S. Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology. *App Biochem and Biotechnol.* 2005 Jun;125(3):147-57.

Walker MP, Spencer P, David Eick J. Mechanical property characterization of resin cement after aqueous aging with and without cyclic loading. *Dent Mater.* 2003 Nov;19(7):645-52.

Wang M, Jin HJ, Kaplan DL, Rutledge GC. Mechanical properties of electrospun silk fibers. *Macromolecules.* 2004 Sep 7;37(18):6856-64.

Wang Y, Furlan R, Ramos I, Santiago-Aviles JJ. Synthesis and characterization of micro/nanoscale Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> fibers by electrospinning. *App Phys a-Mater.* 2004 Apr;78(7):1043-7.

Wannatong L, Sirivat A, Supaphol P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym Int.* 2004 Nov;53(11):1851-9.

Wiebeck HJ. Plásticos de engenharia: tecnologias e aplicações. São Paulo: Artliber Editor; 2005.

Wimmer T, Erdelt KJ, Raith S, Schneider JM, Stawarczyk B, Beuer F. Effects of differing thickness and mechanical properties of cement on the

stress levels and distributions in a three-unit zirconia fixed prosthesis by FEA. *J Prosthodont*. 2014 Jul;23(5):358-66. doi: 10.1111/jopr.12125.

Xu HH, Smith DT, Schumacher GE, Eichmiller FC, Antonucci JM. Indentation modulus and hardness of whisker-reinforced heat-cured dental resin composites. *Dent Mater*. 2000 Jul;16(4):248-54.

Ye HH, Lam H, Titchenal N, Gogotsi Y, Ko F. Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes-polymer nanofibers. *App Phys Lett*. 2004 Sep 6;85(10):1775-7.

Zhang C, Tjiu WW, Liu TX, Lui WY, Phang IY, Zhang WD. Dramatically Enhanced Mechanical Performance of Nylon-6 Magnetic Composites with Nanostructured Hybrid One-Dimensional Carbon Nanotube-Two-Dimensional Clay Nanoplatelet Heterostructures. *J Phys Chem B*. 2011 Apr 7;115(13):3392-9.

Zhang FM, Xia Y, Xu L, Gu N. Surface modification and microstructure of single-walled carbon nanotubes for dental resin-based composites. *J Biomed Mater Res App Biomater*. 2008 Jul;86(1):90-7.

Zong XH, Kim K, Fang DF, Ran SF, Hsiao BS, Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. 2002 Jul;43(16):4403-12.