



COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DENTAIS REFORÇADOS POR
FIBRAS DE POLIETILENO TRATADAS POR PLASMA E/OU SILANO

Silvana Marques Miranda Spyrides

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Setembro de 2015

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DENTAIS REFORÇADOS
POR FIBRAS DE POLIETILENO TRATADAS POR PLASMA E/OU SILANO

Silvana Marques Miranda Spyrides

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof. Enrique Mariano Castrodeza, D.Sc.

Prof^a. Larissa Maria Assad Cavalcante, D.Sc.

Prof^a. Lucianne Cople Maia de Faria, D.Sc.

Prof^a. Katia Regina Hostilio Cervantes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2015

Spyrides, Silvana Marques Miranda

Comportamento mecânico de compósitos dentais reforçados por fibras de polietileno tratadas por plasma e/ou silano / Silvana Marques Miranda Spyrides. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XX, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2015.

Referências Bibliográficas: p.111-123

1. Compósitos dentais reforçados por fibras de polietileno
2. Fibras de polietilenos tratadas por plasma
3. Resistência à flexão. I. Bastian, Fernando Luiz *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo **George** pelo amor dedicado, compreensão, apoio constante em todas as etapas deste trabalho e por me fazer sorrir nos momentos mais difíceis.

Aos meus filhos **Georges** e **Andreia** por abrirem mão de muitas horas de convivência em prol de meu aprimoramento e aperfeiçoamento. Obrigada pelo amor, carinho e compreensão na minha ausência. Georges sua ajuda em várias etapas da elaboração do trabalho foi muito valiosa.

Que Deus os abençoe!

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Aos meus orientadores: Professor **Fernando Luiz Bastian** e Professora **Renata Antoun Simão** que muito admiro e respeito, pelo apoio, orientação e dedicação para a plena realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por ter me conduzido sempre, me iluminando, dando força, saúde e amor principalmente nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, **Albino** (*in memoriam*) e **Maria**, pelo amor incondicional e por seus exemplos morais, espirituais e de luta em busca de um ideal.

Aos meus sogros **Miguel** (*in memoriam*) e **Chryssoula** (*in memoriam*), pelo estímulo dado a cada etapa de minha pós-graduação.

À Professora **Elisabeth Ermel da Costa Monteiro**, por estar sempre disposta a ajudar na interpretação dos dados da caracterização química.

À professora **Mônica Maria Ferreira Magnanini**, pela gentileza, orientação e ajuda na análise estatística deste trabalho.

À Professora **Lucianne Cople Maia de Faria**, por ter permitido a realização dos ensaios mecânicos em seu laboratório.

À Doutora **Joyce Rodrigues de Araújo** pela ajuda nas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

À Doutora **Maíra do Prado** pela ajuda preciosa na elaboração de dois artigos.

Aos funcionários dos laboratórios **Marcos, Jackson, Marcia, Ana Paula, Manoel** pelo apoio e colaboração nas diversas etapas realizadas.

Ao **Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)** por ceder o Microscópio eletrônico de Varredura para aquisição de parte das imagens das amostras.

Aos alunos de graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais **Mauro, João e Eric** por muito me ajudar no manuseio da máquina de aplicação do plasma.

À empresa **Heraeus Kulzer** que forneceu parte dos materiais necessários ao desenvolvimento da pesquisa.

A toda a equipe da Prótese Removível da Faculdade de Odontologia da UFRJ **Regina, Marcela, Aline, Mônica, Osmar, Jeter e Pascoal**, pela amizade, incentivo, ajuda e compreensão nas muitas ausências durante todo o curso de doutorado.

À Professora **Maria José Santos de Alencar**, pela amizade e apoio durante este curso de Pós-graduação.

À **Marcia Maria Emanoele e Renilda Carvalho da Fé**, pela amizade e ajuda em todas as etapas que constituíram este trabalho, em especial, no preparo das amostras dos ensaios mecânicos.

Muito Obrigado!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS DENTAIS REFORÇADOS POR FIBRAS DE POLIETILENO TRATADAS POR PLASMA E/OU SILANO

Silvana Marques Miranda Spyrides

Setembro/2015

Orientadores: Fernando Luiz Bastian

Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este estudo avaliou o efeito do tratamento com plasma de oxigênio ou de argônio em fibras de polietileno, com ou sem subsequente silanização, nas propriedades mecânicas de um compósito reforçado com fibras. Um compósito indireto (*Signum*) foi reforçado com fibra de polietileno (*Connect* ou *Construct* ou *InFibra*). As amostras foram submetidas a testes de flexão a três pontos para obter a resistência à flexão e a deflexão. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância e teste de comparação múltipla com correção de Bonferroni. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) foram utilizadas para avaliar as modificações na superfície das fibras. Imagens de MEV e de AFM mostraram que os plasmas de argônio e oxigênio produzem rugosidades na superfície da fibra. Espectros de XPS mostraram que os tratamentos com plasma de oxigênio ou de argônio com ou sem silano produzem modificações químicas na fibra de polietileno com incorporação de grupos contendo oxigênio. Os valores mais elevados de resistência à flexão e de deflexão foram obtidos nos grupos reforçados com *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 3 minutos e 1 minuto, respectivamente. O aumento da rugosidade superficial e a incorporação de grupos oxigenados na superfície da fibra são os fatores mais importantes para o aumento significativo da resistência à flexão e da deflexão dos compósitos reforçados por fibras de polietileno tratadas com plasma de oxigênio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MECHANICAL BEHAVIOUR OF DENTAL COMPOSITE REINFORCED BY
POLYETHYLENE FIBER TREATED WITH PLASMA AND/OR SILANO

Silvana Marques Miranda Spyrides

September/2015

Advisors: Fernando Luiz Bastian

Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study evaluated the effect of oxygen or argon plasma treatment on polyethylene fibers, with or without subsequent silanization, on the mechanical properties of fiber-reinforced composite. One indirect composite (*Signum*) was reinforced with polyethylene fiber (*Connect* or *Construct* or *InFibra*). The samples were subjected to three-point bending tests to obtain their flexural strength and deflection. The results were statistically analyzed with ANOVA and the Bonferroni correction for multiple comparison tests. Scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to evaluate modifications in the fiber surface. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) images showed that argon and oxygen plasma produce roughness on the fiber surface. XPS spectra showed that oxygen or argon plasma with or without silane modify the polyethylene fiber surface introducing oxygen containing groups. The highest flexural strength and deflections values were obtained in the groups reinforced with *InFibra* treated with oxygen plasma for 3 minutes and 1 minute, respectively. The increase in roughness as well as the incorporation of oxygenated functional groups may be the key factor for the significant increase in the flexural strength and deflection of composites reinforced with polyethylene fibers treated with oxygen plasma.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1 Compósitos Odontológicos	5
2.2 Compósitos Indiretos ou de Laboratório	8
2.3 Fibras	12
2.4 Modificação de Superfície Por Plasma	16
2.5 Compósitos Indiretos Reforçados por Fibras	26
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais empregados	46
3.2 Metodologia	48
3.2.1 Tratamento Superficial da Fibra de Polietileno – <i>InFibra</i>	48
3.2.1.1 Técnica de aplicação do plasma	50
3.2.2 Caracterização microestrutural das fibras	51
3.2.2.1 Caracterização microestrutural no MEV	51
3.2.2.2 Caracterização microestrutural no AFM	52
3.2.3 Caracterização química das fibras por XPS	53
3.2.4 Preparo dos corpos de prova para os ensaios de flexão	54
3.2.5 Ensaio de Flexão	59
3.2.6 Análise estatística	61

4 - RESULTADOS e DISCUSSÃO	62
4.1 Caracterização Microestrutural das Fibras	62
4.1.1 Caracterização Microestrutural das Fibras no MEV	62
4.1.2 Caracterização Microestrutural das Fibras no AFM	65
4.2 Caracterização Química das Fibras por XPS	69
4.3 Ensaio de Flexão	73
4.3.1 Análise estatística	84
4.3.1.1 Resistência à flexão	87
4.3.1.1.1 Grupo com fibras afastadas da base	87
4.3.1.1.2 Grupo com fibras na base	89
4.3.1.2 Deflexão	92
4.3.1.2.1 Grupo com fibras afastadas da base	92
4.3.1.2.2 Grupo com fibras na base	94
5 – CONCLUSÕES	109
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Desenvolvimento cronológico do estado da arte das formulações dos compósitos dentários baseado nas partículas de preenchimento.	7
FIGURA 2 - Materiais utilizados: Fibra <i>Connect</i> , <i>Construct</i> , <i>InFibra</i> , <i>Connect Resin</i> Compósito Indireto <i>Signum</i> e silano	47
FIGURA 3 - Reator de plasma, a) equipamento e b) câmara tubular com plasma de argônio.	48
FIGURA 4 - Dispositivo para prender a fibra no interior da câmara, a) sem fibra e b) com a amostra de fibra.	50
FIGURA 5 – Câmara tubular com amostras de fibras para aplicação de plasma	56
FIGURA 6 –. a) matriz bipartida para produção do material para ensaios de flexão, b) matriz bipartida entre duas placas de vidro.	57
FIGURA 7- a) fotoativador <i>Radii</i> e da <i>SDI</i> e b) fotoativação manual do corpo de prova.	58
FIGURA 8 – a) corpos de prova na cesta para fotoativação e b) unidade <i>UniXS</i> de fotoativação da <i>Heraeus Kulzer</i> .	59
FIGURA 9 - Desenho esquemático do ensaio de resistência à flexão com aplicação de carga a três pontos mostrando as dimensões dos corpos-de-prova (em milímetros) e a posição da fibra com afastamento médio de 0,29 mm da base e com a fibra localizada na base.	60
FIGURA 10 – Imagens da superfície das fibras obtidas no MEV. Aumento: 100X, (a) <i>Connect</i> , (b) <i>Construct</i> e (c) <i>InFibra</i> .	62
FIGURA 11 – Imagens da superfície das fibras obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) <i>Connect</i> , (b) <i>Construct</i> e (c) <i>InFibra</i> sem aplicação de plasma.	63

- FIGURA 12 – Imagens da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de argônio obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) 1 minuto, (b) 3 minutos e (c) 5 minutos. 64
- FIGURA 13 – Imagens da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) 1 minuto e (b) 3 minutos. 65
- FIGURA 14 – Imagem da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 5 minutos. Aumento: 20.000X, (a) aspecto geral e (b) área apresentando fissura. 65
- FIGURA 15 – Imagens da superfície das fibras obtidas no AFM: (a) *Connect*, (b) *Construct*. 67
- FIGURA 16 – Imagens da superfície das fibras *InFibra* obtidas no AFM: (a) sem tratamento com plasma, (b) tratada com plasma de oxigênio por 3 min., (c) tratada com plasma de argônio por 3 min. 68
- FIGURA 17 – Imagens da superfície das fibras *InFibra* após a silanização obtidas no AFM: (a) sem tratamento com plasma, (b) tratada com plasma de oxigênio por 3 min., (c) tratada com plasma de argônio por 3 min. 68
- FIGURA 18 – Espectros de XPS de alta resolução na região C 1s da superfície das fibras (a) *Connect*, (b) *Construct*, (c) *InFibra* não tratada, e *InFibra* tratada com: (d) silano; (e) oxigênio; (f) oxigênio/silano; (g) argônio e (h) argônio/silano. Energia de ligação em eV (eletrovolts) e intensidade em CPS (contagens por segundo). 70
- FIGURA 19 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão dos materiais com fibras afastadas da base: *Signum*, *Signum/InFibra*, *Signum/Connect*, *Signum/Construct*, *Signum/InFibra/O 1 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min.*, *Signum/InFibra/Ar 1 min.* e *Signum/InFibra/Ar 3 min.* 74

- FIGURA 20 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão dos materiais com fibras na base: *Signum/Connect*, *Signum/Construct*, *Signum/InFibra* e *Signum/InFibra/silano*. 75
- FIGURA 21 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão dos materiais com fibras na base: *Signum/InFibra/O 1 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min./silano*, *Signum/InFibra/Ar 1 min.*, *Signum/InFibra/Ar 3 min.* e *Signum/InFibra/Ar. 3 min./silano*. 76
- FIGURA 22 - Corpo de prova *Signum/InFibra/Oxigênio 1 min.* com fibras afastadas da base durante ensaio de flexão. 77
- FIGURA 23 - Corpo de prova do material *Signum* durante ensaio de flexão. 78
- FIGURA 24 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Connect* e (b) *Signum/InFibra/Ar 3 min.*, com fibras afastadas da base, durante os ensaios de flexão mostrando trincas abaixo da fibra. 78
- FIGURA 25 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Connect* e (b) *Signum/Construct*, com fibras afastadas da base, durante os ensaios de flexão mostrando trincas abaixo da fibra, acima da fibra no centro e junto a um suporte e delaminação. 79
- FIGURA 26 - Corpo de prova do material (a) *Signum/Infibra* e (b) *Signum/InFibra/Ar 1 min.* com fibras afastadas da base, ao término do ensaio de flexão mostrando fratura na região de suporte e delaminação. 79
- FIGURA 27 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Infibra/O 1 min.* e (b) *Signum/Infibra*, com fibras afastadas da base, ao término do ensaio de flexão mostrando que não houve delaminação *Signum/fibra*. 79
- FIGURA 28 - Corpo de prova do material *Signum/Connect*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando formação e crescimento de uma única trinca acima da fibra seguido de delaminação. 80

- FIGURA 29- Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Construct*, (b) *Signum/InFibra/Ar 3 min./silano* e (c) *Signum/InFibra*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando formação de duas ou mais trincas acima da fibra e delaminação. 80
- FIGURA 30 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/InFibra/O 1 min.*, (b) *Signum/InFibra/Ar 1 min.* e (c) *Signum/InFibra/silano*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando fratura acima da fibra, junto aos suportes, e delaminação. 81
- FIGURA 31 - Corpos de prova do material *Signum* após os ensaios de flexão. 81
- FIGURA 32 - Corpos de prova dos materiais com fibras afastadas da base após os ensaios de flexão: (a) *Signum/Connect*, (b) *Signum/Construct*, (c) *Signum/InFibra* , (d) *Signum/InFibra Ar 1 min.*, (e) *Signum/InFibra Ar 3 min.*, (f) *Signum/InFibra O 1 min.* e (g) *Signum/InFibra O 3min.* 82
- FIGURA 33 - Corpos de prova dos materiais com fibras na base após os ensaios de flexão: (a) *Signum/Connect*, (b) *Signum/Construct*, (c) *Signum/InFibra* , (d) *Signum/InFibra/silano*, (e) *Signum/InFibra Ar 1 min.*, (f) *Signum/InFibra Ar 3 min.*, (g) *Signum/InFibra Ar 3 min./silano*, (h) *Signum/InFibra O 1 min.*, (i) *Signum/InFibra 3min.* e (j) *Signum/InFibra 3min./silano.* 83
- FIGURA 34 - Gráfico de barras com média e desvio padrão dos 18 grupos amostrais (a) resistência à flexão e (b) deflexão. 85
- FIGURA 35 - Gráfico “normal plot” dos grupos amostrais de resistência à flexão: (a) sem fibras e fibras afastadas da base e (b) sem fibras e fibras na base. 86
- FIGURA 36 - Gráfico “normal plot” dos grupos amostrais de deflexão: (a) sem fibras e fibras afastadas da base e (b) sem fibras e fibras na base. 86
- FIGURA 37 - Gráfico de box de resistência à flexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos (2 a 8).com reforço de fibras afastadas da base 87

FIGURA 38 - Corpos de prova com fibras afastadas da base durante ensaios de flexão mostrando trincas formadas na base, próximas ao centro da amostra.	88
FIGURA 39 - Gráfico de box de resistência à flexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos (9 a 18) com reforço de fibras na base.	90
FIGURA 40 - Gráfico de box de deflexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos (2 a 8) reforçados com fibras afastadas da base.	93
FIGURA 41 - Gráfico de box de deflexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos (9 a 18) reforçados com fibras na base.	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Resultados da rugosidade superficial das fibras obtidas por AFM: fibras, tratamentos e raiz quadrada média em nanômetros SQ – RMS (nm).	66
TABELA 2 – Resultados da análise de XPS: concentração atômica e deconvolução do envelope relativo ao fotoelétron do carbono 1s das fibras <i>Connect</i> , <i>Construct</i> e da fibra <i>InFibra</i> antes e após os tratamentos de superfície.	69
TABELA 3 – Resultados da resistência à flexão (σ), em (MPa), do material sem reforço de fibras (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras afastadas da base (2 a 8): média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo.	87
TABELA 4 – Resultados da resistência à flexão (σ), em (MPa), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras na base (9 a 18): média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo.	90
TABELA 5 – Resultados da deflexão (D), em (mm), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras afastadas da base (2 a 8): média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo.	93
TABELA 6 – Resultados da deflexão (D), em (mm), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras na base (9 a 18): média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo.	95

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Materiais utilizados no preparo dos corpos de prova para ensaios de flexão.	46
Quadro 2 – Equipamentos e marcas comerciais dos componentes do reator de plasma.	49
Quadro 3 – Distribuição das amostras para caracterização micro estrutural no MEV.	52
Quadro 4 – Distribuição das amostras para caracterização micro estrutural no AFM e para caracterização química no XPS.	53
Quadro 5 – Distribuição dos grupos de corpos de prova para os ensaios de flexão.	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	= 10^{-10} m
AFM	= microscopia de força atômica
Al ₂ O ₃	= óxido de alumínio
ANOVA	= Método de análise de variância
Ar	= argônio
b	= largura do corpo-de-prova
Bis-GMA	= bisfenol A-glicidilmetacrilato
C	= grau centígrado
C	= carbono
CO ₂	= dióxido de carbono
cm	= 10^{-2} m
D	= deflexão
d	= deslocamento final menos o inicial
d.p.	= desvio padrão
DX511	= uretano dimetacrilato modificado - monômero com alta massa molar
FTIR	= espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GPa	= 10^9 Pascal
h	= horas
h	= altura do corpo-de-prova
H	= hidrogênio
H ₂ O	= fórmula química da água
HSP	= parâmetros de solubilidade de Hansen

KGy	= 10^3 Gray
Kgf	= Quilograma força
l	= distância entre os suportes (vão)
mBar	= milésimo de Bar
MEV	= microscópio eletrônico de varredura e caracterização
min.	= minuto
mm	= 10^{-3} m
mm/min	= milímetro por minuto
MPa	= 10^6 Pascal
N	= Newton
N	= nitrogênio
nm	= 10^{-9} m
O	= oxigênio
P	= carga máxima no ponto de fratura.
Pa	= Pascal
PMMA	= polimetacrilato de metila
RF	= radiofrequência
TCD-DI-HEA	= monômero de uretano com alta massa molar
TEGDMA	= tetraetilenoglicol dimetacrilato
UDMA	= uretano dimetacrilato - monômeros diluentes de dimetacrilato
UHMWPE	= polietileno de elevado peso molecular
XPS	= espectroscopia de fotoelétron de raios-X
W	= Watt (unidade de potencia)

σ = resistência à flexão

μm = 10^{-6} m

1 INTRODUÇÃO

O sorriso é um dos elementos mais importantes na capacidade de interação entre as pessoas. A personalidade das pessoas, que se expressa no seu habitual modo de ser pode ser influenciada pela aparência harmoniosa de seus dentes. Em odontologia, um sorriso harmonioso se traduz em estética.

A estética do sorriso se baseia em dentes claros com proporções agradáveis, em harmonia com lábios e gengiva e ausência de material restaurador metálico. Neste contexto, os compósitos odontológicos vêm sendo amplamente utilizados na clínica e têm sido o objetivo de grande parte das pesquisas atuais.

O advento dos compósitos como materiais restauradores em odontologia ocorreu na década de 60. Inicialmente, este material foi utilizado em aplicações diretas em dentes anteriores. A demanda por estética por parte dos pacientes levou à utilização desses materiais também em dentes posteriores.

O uso dos compósitos diretos em dentes posteriores apresentou limitações como: micro-infiltração, sensibilidade pós-operatória, contração de polimerização e baixa resistência ao desgaste. A contração de polimerização dos compósitos de uso direto levava a dificuldades na obtenção de contornos e pontos de contato nos dentes posteriores. Tais fatores levaram ao desenvolvimento da primeira geração dos compósitos de uso indireto ou de laboratório na década de oitenta (TOUATI, 1996; LEINFELDER, 1997).

Os compósitos indiretos sofreram evoluções e, em meados da década de noventa, foi introduzida no mercado uma segunda geração de compósitos de laboratório que resultou da combinação da tecnologia das cerâmicas com os avanços no campo dos polímeros. Esses materiais foram denominados como cerômeros, polímeros de vidro, polívidros ou porcelanas de vidro polimérico (policeram). Além da evolução na composição, apresentaram a possibilidade de polimerização adicional por calor e pressão, sendo indicados para coroas parciais e totais.

Estes materiais, com propriedades mecânicas significativamente melhoradas aumentaram e aperfeiçoaram a gama de alternativas estéticas disponíveis para restaurações, tanto em dentes anteriores quanto posteriores. Entretanto, nenhum compósito de uso indireto apresentou propriedades mecânicas adequadas para serem usados em tratamento protético em que há ausência dentária (SHANNON, 1997).

O reforço dos compósitos indiretos com fibras proporcionou sua utilização como uma alternativa às próteses parciais fixas convencionais para pequenos espaços edêntulos. Atualmente, são utilizados também em coroas totais e parciais, esplinte periodontal, núcleos intra-radiculares e em aplicações ortodônticas.

Inúmeros tipos de fibras estão sendo estudados na odontologia, sendo que as mais pesquisadas são as fibras de vidro, as de polietileno, as de aramida, e as de carbono (RAMOS *et al.*, 1996; VALLITTU e NARVA, 1997). As fibras de aramida, amareladas e as de carbono, pretas, estão sendo abandonadas na odontologia devido à dificuldade estética causada pela cor.

As fibras de vidro e de polietileno são transparentes, mantendo a cor da resina que as recobre; conseqüentemente, tem sido as mais utilizadas para reforço dos compósitos indiretos.

Uma boa adesão entre a fibra e o material de impregnação assegura uma interface livre de lacunas. As propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados por fibras dependem em grande parte das propriedades e estrutura da interface matriz/fibra. A diferença entre as propriedades elásticas da matriz e das fibras influencia na transferência de carga através da interface (ELLAKWA *et al.*, 2002a).

Segundo VALLITTU (1997), as fibras de polietileno de ultra-alta massa molar para uso odontológico são apolares e não se unem adequadamente à matriz polimérica de polimetacrilato de metila (PMMA). Conseqüentemente, as propriedades em flexão dos compósitos feitos com estas fibras são inferiores às obtidas nos compósitos com fibras de vidro.

Estudo prévio que comparou as propriedades mecânicas do compósito indireto *ArtGlass* reforçado com fibras de vidro *GlasSpan* e polietileno *Connect* demonstrou que a resistência à flexão e o módulo de elasticidade dos compósitos não apresentam diferenças estatísticas e que a tenacidade à fratura do compósito reforçado com fibra de polietileno é muito superior a do reforçado com fibras de vidro. No mesmo estudo, os autores observaram que o comportamento elástico e o tipo de fratura, sem delaminação, do cerômero reforçado por fibras de vidro indica que este conjunto atingiu o máximo de resistência possível. Por outro lado, o comportamento elastoplástico e o tipo de fratura, por delaminação do cerômero reforçado com fibras de polietileno indica que este material poderia ser aperfeiçoado através de estudos da interface fibra/cerômero (SPYRIDES e BASTIAN, 2004).

Alguns processos são usados para melhorar a adesão das fibras tais como: a silanização das fibras de vidro e o tratamento com plasma gasoso das fibras de polietileno (RAMOS *et al.*, 1996; RUDO e KARBHARI, 1999).

A inclusão de grupos funcionais na superfície do polietileno após a silanização foi demonstrada por (DESHMUKH e SHETTY, 2007; KUSANO *et al.*, 2011). A inclusão de grupos funcionais na superfície da fibra pode promover a adesão a diferentes matrizes.

O tratamento de materiais poliméricos com plasma gasoso é uma maneira eficaz para modificar a capacidade de ligação e de molhabilidade da superfície através da introdução de grupos polares ou do aumento da rugosidade da superfície sem afetar as propriedades do corpo do polímero (MOON e JANG, 1998; QIU *et al.*, 2002; LEE *et al.*, 2009; MODIC *et al.*, 2012; TOSUN *et al.*, 2012).

A energia de superfície, que determina a molhabilidade e está ligada à reatividade química, pode ser aumentada com muita rapidez e eficácia nos polímeros tratados por plasma que induza oxidação, nitretação, hidrólise ou aminação. Por outro lado, o plasma que induza fluoração deprime a energia de superfície, produzindo uma superfície inerte e não-molhável (KAPLAN e HANSEN, 1997).

Diversos trabalhos na área de engenharia têm demonstrado que o tratamento superficial da fibra de polietileno com plasma de diferentes gases tem promovido um aumento significativo na resistência adesiva em diferentes resinas, como: polimetacrilato de metila (PMMA), dimetacrilato de uretano (RM-3) e a uma composição acrílico/epóxi (Bis-GMA). (LADIZESKY e WARD, 1989; LADIZESKY, 1990; LI *et al.*, 1992; HILD e SCHWARTZ, 1992; CHOE e JANG, 1994; PLAWKY *et al.*, 1996; MOON e JANG, 1998; REN, 2008).

A ausência de trabalhos na literatura odontológica à respeito da utilização do silano para tratamento da superfície de fibras de polietileno, bem como a escassez de trabalhos na literatura odontológica à respeito da utilização do tratamento de superfícies com plasma nos motivou a utilização desses tratamentos em fibras de polietileno com o objetivo de melhorar a sua adesão aos compósitos dentários e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras.

Tendo em vista a ampla utilização dos compósitos reforçados por fibras na odontologia restauradora moderna, o potencial da tecnologia de plasma e as perspectivas de sua aplicação na odontologia como tratamento superficial das fibras de polietileno usadas como reforço de compósitos indiretos, este trabalho se propôs a

realizar um estudo comparativo *in vitro* de um compósito indireto reforçado com fibras de polietileno previamente submetidas a tratamentos superficiais com plasmas com ou sem aplicação de silano objetivando confirmar se:

- a) A inclusão e a variação do posicionamento da fibra de polietileno aumenta a resistência à flexão e a deflexão do compósito indireto;
- b) O tipo de tratamento da fibra por: plasma de oxigênio, plasma de argônio, silano, plasma de oxigênio mais silano ou plasma de argônio mais silano aumenta a resistência à flexão e a deflexão do compósito indireto.
- c) A variação no tempo de exposição das fibras aos plasmas de oxigênio e argônio aumenta a resistência à flexão e a deflexão do compósito indireto.
- d) O Tratamento da fibra por: plasma de oxigênio, plasma de argônio, silano, plasma de oxigênio mais silano ou plasma de argônio mais silano produz modificações morfológicas e químicas na superfície das fibras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compósitos Odontológicos

O advento dos compósitos como materiais restauradores em odontologia ocorreu no início dos anos 60 através de pesquisas de Bowen com resinas epóxicas reforçadas com carga. Este trabalho culminou no desenvolvimento da molécula do bisfenol A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA), uma combinação das vantagens das resinas epóxicas e acrilatos e de um sistema restaurador que consistia de dois componentes: a matriz de resina, que era um produto da reação de bisfenol A e metacrilato de glicidil (Bis-GMA) e um preenchimento ou carga, que consistia de um vidro de boro-silicato no formato de pequenas esferas e hastes (BOWEN, 1962; LEINFELDER, 1988; CHAIN, 2001).

Os compósitos foram inicialmente usados para pequenas aplicações diretas em dentes anteriores. A demanda por estética por parte dos pacientes levou à utilização dos compósitos diretos também em dentes posteriores (LEINFELDER, 1981; BOTTINO *et al.*, 2001).

Com o passar dos anos, os compósitos foram e vem sofrendo constantes modificações a fim de aperfeiçoar suas propriedades físicas e mecânicas. Atualmente eles são usados em uma variedade de aplicações dentárias incluindo, restaurações dentárias diretas, forro cavitário, selante de fósulas e fissuras, núcleos de preenchimento, restaurações dentárias indiretas inlays, onlays e coroas unitárias, restaurações provisórias, cimentos para próteses e dispositivos ortodônticos, cimentos endodônticos e para cimentação de núcleos intraradiculares (FERRACANE, 2011).

Os compósitos dentários podem apresentar diferenças, no que diz respeito a suas formulações, para serem adaptados às necessidades específicas como materiais restauradores, selantes, cimentos, materiais provisórios, etc. Entretanto, são semelhantes na composição, já que todos são compostos por uma matriz polimérica, normalmente um dimetacrilato; reforços de cargas, normalmente feitas de vidro radiopaco; um agente de união, silano, para promover a união da carga à matriz e produtos químicos que promovem ou modulam a reação de polimerização (FERRACANE, 2011).

Os diferentes constituintes nas formulações dos compósitos dentários incluem:

1 - matriz resinosa – A matriz resinosa predominantemente usada nos compósitos dentários comercializados é o Bis-GMA (bisfenol A glicidil metacrilato). A alta massa molar do monômero Bis-GMA faz com que a resina seja altamente viscosa, principalmente à temperatura ambiente. A utilização de um diluente é essencial para incluir uma grande quantidade de carga e produzir uma consistência de pasta que possa ser empregada clinicamente. Os diluentes podem ser monômeros de metacrilato, mas geralmente empregam-se monômeros de dimetacrilato como o TEGDMA (tetraetilenoglicol dimetacrilato), UDMA (uretano dimetacrilato) ou outros monômeros. Alguns desses monômeros ou versões modificadas deles são usados como bases monoméricas em muitos compósitos comerciais. (PEUTZFELDT, 1997; FERRACANE, 2011).

Outros monômeros, com alta massa molar, vêm sendo desenvolvidos para compósitos com expectativa de redução na contração de polimerização. Entre eles se destacam DX511 (uretano dimetacrilato modificado) da *Dupont* encontrado no compósito Kalore da *GC* e o TCD-DI-HEA (monômero de uretano) encontrado no compósito *Vénus Diamond* da *Kulzer* (FERRACANE, 2011).

Novas matrizes vêm sendo usadas, como o sistema silorane baseado em epóxi usado no compósito Filtek Silorane LS (3M ESPE). Este sistema promove uma menor contração de polimerização quando comparadas com resinas de dimetacrilato (WEINMANN *et al.*, 2005)

2 – iniciadores de polimerização – são agentes químicos que quando ativados ou excitados dão início ao processo de polimerização. A maioria dos compósitos é ativada por luz como um iniciador de polimerização único ou em uma formulação que contem polimerização dual associando um componente químico de polimerização. Nas resinas fotopolimerizáveis são usadas as canforoquinonas ou outras diquetonas que, quando excitadas por uma luz visível de comprimento de onda que varia entre 420 e 450 nm, iniciam o processo (ANUSAVICE, 1998; FERRACANE, 2011).

3 – partículas de carga – as mais utilizadas são as partículas de quartzo ou vidro, obtidas com diferentes tamanhos através de um processo de moagem. São também utilizadas partículas de sílica com, aproximadamente, 0,04 μm (micropartículas), obtidas através

de processos pirolíticos (queima) e de precipitação (sílica coloidal). A tendência atual é a diminuição do tamanho das partículas maiores, em torno de 0,5 μm , fazendo com que a distribuição seja a mais estreita possível (Figura 1).

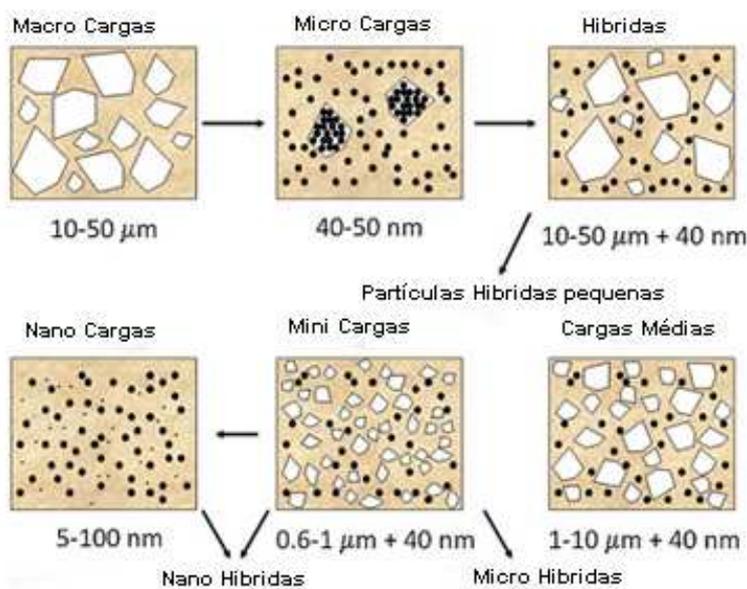


FIGURA 1 - Desenvolvimento cronológico do estado da arte das formulações dos compósitos dentários baseado nas partículas de preenchimento (FERRACANE, 2011).

Os compósitos são distinguidos pelas características de suas partículas de reforço, em particular ao seu tamanho. Compósitos dentais convencionais tem em média partículas de carga que variam de 1 μm a 50 μm . Estes materiais, chamados *macrofill* (macro preenchimento), são muito resistentes mas, difíceis de polir e impossíveis de manter a superfície lisa.

Os compósitos *microfills* (micro preenchimento) apresentavam partículas de carga esféricas de sílica amorfa, com tamanho médio de aproximadamente 40nm. Estes compósitos, na verdade não eram microparticulados e sim nanoparticulados. Dessa forma, os compósitos originalmente chamados *microfills* seriam mais apropriadamente chamados de *nanofills*, entretanto, não o foram devido à falta de reconhecimento do conceito nano nesta época. O nível de preenchimento destes compósitos era muito baixo e, portanto, apresentavam baixas propriedades.

A evolução dos compósitos levou a introdução de um novo material híbrido de pequenas partículas, chamado *midfill* (preenchimento médio), que é uma mistura de partículas menores dos compósitos convencionais com tamanho em torno de 1 a 10 μm e nanopartículas em torno de 40 nm.

Atualmente estão disponíveis no mercado os compósitos *minifill* que é um material micro-híbrido de partículas com tamanho médio de 0,4 a 1,0 µm e partículas nanométrica com tamanho em torno de 40 nm. Estes materiais apresentam boa resistência e facilidade de polimento, e são considerados universais, já que podem ser usados tanto em dentes anteriores quanto posteriores (BAYNE *et al.*, 1994; FERRACANE, 2011).

A mais recente inovação nesta área são os compósitos *nanofill*, que contem somente nanopartículas. (FERRACANE, 2011).

Muitos fabricantes têm modificado a formulação dos micro-híbridos de maneira a incluir mais nanopartículas e preenchimentos pré-polimerizados e estão chamando estes compósitos de nano-híbridos. Em geral, é difícil distinguir os compósitos nano-híbridos micro-híbridos, pois apresentam propriedades como resistência à flexão e módulo de elasticidade muito similares (FERRACANE, 2011).

4 – agente de cobertura – é o material responsável pela união entre as partículas de carga e a matriz resinosa. Este agente é essencial à melhoria das propriedades físicas e mecânicas, pois estabelece uma transferência de tensões da matriz, que se deforma mais facilmente, para as partículas, que são mais rígidas e praticamente indeformáveis. A transferência de carga é realizada através do uso de agentes de união os quais se unem quimicamente aos preenchimentos inorgânicos e à matriz resinosa (KRAUSE *et al.*, 1989). Estes agentes são conhecidos como silanos; eles previnem a penetração de água na interface resina/carga promovendo estabilidade hidrolítica. (ANUSAVICE, 1998; CHAIN *et al.*, 2001).

2.2 Compósitos Indiretos ou de Laboratório

O uso dos compósitos diretos em dentes posteriores apresentou limitações como: micro-infiltração, sensibilidade pós-operatória e contração de polimerização (RADA, 1993). Essa contração de polimerização dos compósitos levava a dificuldades na obtenção de contornos e pontos de contato nos dentes posteriores (BOTTINO *et al.*, 2001). Outras limitações das resinas diretas em dentes posteriores foram falhas devido à fratura marginal e no corpo do material e/ou baixa resistência ao desgaste (KÖHLER *et al.*, 2000; CHAIN *et al.*, 2001).

Alguns estudos clínicos e laboratoriais demonstraram que as propriedades físicas dos compósitos fotopolimerizáveis diretos são melhoradas se esse material for submetido a uma polimerização secundária através de calor (com ou sem pressão), ou a uma fotopolimerização intensa, ou ainda a associação de mais de um desses fatores. Em decorrência desta constatação, e juntamente com as vantagens de uma restauração cimentada adesivamente, surgiram as técnicas restauradoras indiretas com compósitos submetidos a uma pós-polimerização (CHAIN *et al.*, 2001).

Os compósitos indiretos para restaurações *inlays* foram introduzidos em 1980 (MORMAN, 1982), e classificados como compósitos de primeira geração por TOUATI (1996). Apresentavam uma porcentagem de resina por volume maior que 50% e as micropartículas de carga muito pequenas (0,04 μ m), numa porcentagem por peso em torno de 50% (TOUATI, 1996).

A utilização desses compósitos indiretos apresentou uma série de desvantagens, tais como: resistência inadequada do material para suportar as cargas oclusais pesadas; fratura das bordas marginais, das cúspides e em áreas de istmo; desgaste oclusal e instabilidade de cor (TOUATI, 1996; KUGEL, 2001).

Apesar dessas desvantagens, esta técnica sobrepujou a contração de polimerização e o desgaste excessivo que eram as duas principais desvantagens das restaurações diretas (KOCZARSKY, 1998).

Devido às desvantagens dos compósitos de primeira geração, uma nova geração de materiais classificada por TOUATI (1996) como segunda geração de compósitos de laboratório ou cerômero foi introduzida em meados dos anos 90 com melhora significativa em suas propriedades mecânicas.

Estes compósitos de segunda geração foram denominados, segundo (O'KEEFE e TRAJTENBERG, 1999), como polímeros de vidro, cerômeros, polívidros ou porcelanas de vidro polimérico (*policeram*).

Os cerômeros são indicados para incrustações *inlays*, *onlays*, coroas unitárias, face estética de coroas metaloplásticas, pontes fixas com armação metálica e próteses fixas reforçadas com fibras (KREJCI *et al.*, 1998; BOTTINO *et al.*, 2001; KUGEL, 2001) São indicados ainda para coroas sobre implantes devido ao fato desses materiais absorverem melhor as forças mastigatórias, gerando menor impacto ao osso periimplantar quando comparados com as cerâmicas (SILVA e CARVALHO, 1998). É o material ideal para pacientes com alergias ou sensibilidade aos metais de uso odontológico (PENCHAS, 1997).

A matriz orgânica dos cerômeros na maioria das vezes é baseada na molécula bifuncional Bis-GMA, porém outras matrizes orgânicas poliméricas são usadas em algumas marcas comerciais (GOMES e GOMES, 2001; FERRACANE, 2011).

Ao contrário dos compósitos indiretos de primeira geração que contém matriz de resina e micro partículas de preenchimento, os cerômeros são preenchidos com um material híbrido contendo cerâmicas de diferentes tamanhos sub-micrométricos, que variam de 0,04 a 1 μm . Estas partículas cerâmicas finas são introduzidas na matriz orgânica produzindo uma estrutura inorgânica tridimensional homogênea (KOCZARSKY, 1998; GOMES e GOMES, 2001). Esta característica é muito importante porque segundo (MANHART *et al.* 2000) o conteúdo de partículas, o tamanho e a distribuição determinam alta influência nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. A fração volumétrica de preenchimento e o nível de carga de preenchimento dos compósitos estão relacionados com a resistência mecânica, o módulo de elasticidade e com a fratura dúctil do material.

O aumento na quantidade de partículas inorgânicas, que segundo BOTTINO *et al.* (2001) variam de 58 a 86% em peso dependendo da marca comercial, melhora as propriedades mecânicas do material. A redução no volume da matriz orgânica reduz a contração de polimerização e o desgaste intra-oral do material (GOMES e GOMES, 2001).

Estes compósitos de segunda geração apresentam resistência à flexão em torno de 120 MPa a 160 MPa, módulo de elasticidade de 8.500 MPa a 12.000 MPa. Apresentam como características: fácil fabricação, aumento na resistência à flexão, melhora na resiliência, adesão ao substrato dental, formas de preparos variados, redução do risco de fratura durante a prova e a cimentação, melhora no acabamento após a cimentação e requer apenas um jateamento interno como tratamento superficial antes da cimentação (TOUATI, 1996; O`KEEFE e TRAJTENBERG, 1999; GOMES e GOMES, 2001).

Estes materiais apresentam ainda como vantagens: união química com os cimentos resinosos e facilidade de execução de eventuais reparos após a cimentação (O`KEEFE e TRAJTENBERG, 1999).

Os compósitos de segunda geração ou cerômeros são polimerizados por diversos sistemas tais como: fotoativação, fotoativação com polimerização adicional por calor, fotoativação com polimerização adicional por calor e luz e fotoativação com polimerização adicional por calor e pressão (GARONE NETTO e BURGER, 1998;

GOMES e GOMES, 2001). Dentre os fotoativados de segunda geração, são citados *ArtGlass* (Heraeus Kulzer) *Signum* (Heraeus Kulzer), *Solidex* (Shofu Inc.), *Resilab* (Wilcos), *Adoro* (Ivoclar Vivadent), *Admira* (Voco) e *Sinfony* (3M/ESPE). *Sinfony* (Espe) e *Targis* (Ivoclar Vivadent) inserem-se dentre os materiais fotoativados, com polimerização adicional por luz e calor. Os sistemas termoativados, nos quais há polimerização por calor sob pressão parecem apresentar menos porosidades e mais resistência mecânica e à abrasão e incluem os materiais *Conquest* (Jeneric Pentron), *BelleGlass* HP (KerLab) (GARONE NETTO e BURGER, 1998; BORGES *et al.* (2012).

Conforme KNOBLOCH *et al.* (1999) o grau de conversão de metacrilatos tem estreita correlação com as propriedades mecânicas dos materiais. Em pesquisa laboratorial, os autores observaram que os materiais que possuem polimerização adicional por pressão e calor, *Belleglass* e *Concept*, apresentam maior grau de conversão e menor desgaste abrasivo quando comparados ao *ArtGlass* e *Targis*.

CESAR *et al.* (2001) avaliou a influência do matiz e o efeito da armazenagem em água na resistência à flexão de quatro compósitos indiretos (*ArtGlass*, Heraeus Kulzer; *BelleGlass*, KerLab; *Targis* (Vivadent) e *Sculpture*, Jeneric Pentron) e um direto (*Z100*, 3M). Os autores concluíram que, em geral, os compósitos indiretos não mostraram propriedades mecânicas superiores ao compósito de uso direto; diferenças nas propriedades em virtude do matiz somente foram evidenciadas para o *Sculpture*; o armazenamento prolongado em água promoveu efeito deletério em todos os materiais testados, entretanto, a armazenagem não afetou a resistência à flexão da maioria dos compósitos indiretos ou o módulo de elasticidade dos materiais.

Segundo KAWANO *et al.* (2001) estudos prévios demonstraram um pequeno decréscimo no módulo de elasticidade, nas resistências à flexão e à tração de compósitos após armazenamento em água. Os autores se propuseram, então, a investigar e comparar a influência da termociclagem nas propriedades de três compósitos de uso indireto e dois de uso direto. A termociclagem afetou negativamente todos os materiais em relação a resistência à flexão e ao módulo de elasticidade. Sem termociclagem, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade variaram em função dos materiais, sendo que os maiores valores foram obtidos pelos materiais de uso indireto.

SCHERRER *et al.* (2003) compararam a resistência à flexão de três compósitos de uso indiretos *ArtGlass* (Heraeus Kulzer), *Columbus* (Cendres & Metaux) e *Targis* (Ivoclar Vivadent). Os resultados mostraram que o material *Columbus* apresentou maior

média de resistência à flexão (145,2 MPa) significativamente superior ao ArtGlass e Targis respectivamente (95,9MPa e 110,3 MPa), que se equivaleram estatisticamente.

LIN e DRUMOND (2010) compararam a tenacidade à fratura sob carga cíclica de três compósitos de uso direto *Micronew* (microfill), *Renew* (híbrido), *Filtek Supreme Plus* (nanofill) e um compósito de uso indireto *BelleGlass*. O compósito de uso indireto *BelleGlass* apresentou as maiores médias de tenacidade sob carga cíclica. Segundo os autores, as duas fase de polimerização do material *BelleGlass* provavelmente resultou em um aumento no grau de conversão dos monômeros. O aumento nas propriedades mecânicas do *BelleGlass* foi atribuído a uma tenacificação do material, a um aumento da adesão matriz/carga e a um alívio das tensões internas do material geradas durante a polimerização inicial pela pós polimerização.

2.3 Fibras

Vários tipos de fibras são usados como reforço de compósitos em engenharia, dentre elas: as de vidro, boro, carbono, as orgânicas (polietileno e aramida), cerâmicas e metálicas. Cada uma delas com propriedades e aplicações específicas (CHAWLA, 1987, GIBSON. 1994).

Os compósitos poliméricos avançados reforçados com fibras de carbono, vidro e aramida começaram a ser fabricados a partir dos anos sessenta. A partir do final dos anos oitenta a fibra de polietileno de ultra-alta resistência começou a ser utilizada (LI *et al.*, 1992).

As primeiras tentativas de uso de fibra em odontologia ocorreram por volta de 1960, quando SMITH (1962) reforçou prótese total à base de polimetacrilato de metila com fibras de vidro e SCHREIBER (1974) reforçou o mesmo material com fibras de carbono.

Os materiais reforçados por fibras apresentam boas propriedades mecânicas e sua relação resistência/peso é superior à de muitas ligas metálicas. Apresentam ainda propriedades não corrosivas, translucência, radiolucência, boas propriedades adesivas e fácil reparo fazendo desses materiais vantajosos em comparação aos metais.

Devido ao fato de poderem ser utilizados na clínica e no laboratório os compósitos reforçados por fibras apresentam várias aplicações na odontologia (FREILICH *et al.*, 2000). Dentre elas, algumas indiretas executadas em laboratórios de prótese como reforço de coroas, próteses fixas anteriores e posteriores e prótese total; e outras diretas executadas no consultório tais como: esplintes periodontais e próteses adesivas diretas (GOLDBER e FREILICH, 1998; FREILICH *et al.*, 2000; HONDA *et al.*, 2001).

Diversos tipos de fibras foram utilizados e testados em odontologia. As fibras de vidro (composta basicamente por sílica), as de polietileno e aramida (também chamadas de orgânicas), as de carbono (RAMOS *et al.*, 1996; VALLITTU e NARVA, 1997), e as híbridas (uma mistura de fibras diferentes para uso específico), tais como as fibras híbridas de vidro e aramida (VALLITTU e NARVA, 1997).

As fibras de aramida são amareladas e as de carbono são pretas, e estão sendo abandonadas na odontologia devido à dificuldade estética causada pela cor (GOLDBERG e FREILICH, 1998; BELVEDERE, 1998).

Entre todas estas fibras, as de vidro e de polietileno são as mais usadas porque são transparentes; portanto, mantém a cor da resina que as recobrem (HONDA *et al.*, 2001).

As fibras encontradas comercialmente, para uso odontológico podem apresentar arquitetura unidirecional, trançada e em tecido ou malha (FREILICH *et al.*, 1998a; RUDO e KARBHARI, 1999).

As fibras unidirecionais apresentam fibras paralelas que correm juntas na mesma direção. Estas fibras possuem alta resistência em flexão, o que é desejável para próteses parciais fixas (GOLDBERG e FREILICH, 1998).

As fibras trançadas apresentam um arranjo de fibras interlaçadas, como uma trança de cabelo (GOLDBERG e FREILICH, 1998). A fibra trançada *Connect* apresenta módulo de elasticidade em flexão (8,3 GPa), limite de elasticidade em flexão (50 MPa) e limite de resistência em flexão (222 MPa).

O modelo de fibra em tecido apresenta um arranjo com fibras que correm perpendicularmente. Segundo o GOLDBERG e FREILICH (1998) este tipo de confecção previne o esfiapamento.

Todas as fibras necessitam serem molhadas ou impregnadas com uma resina apropriada (GOLDBER e FREILICH, 1998; STRASSLER, *et al.*, 1999; HONDA *et al.*, 2001).

Existem dois sistemas para a incorporação de resina às fibras:

1- Sistema pré-impregnado - apresenta como vantagens: boas propriedades mecânicas, impregnação homogênea por resina, fácil manuseio e menor tempo consumido na confecção da prótese; e, como desvantagem, a resina para a impregnação não pode ser selecionada.

2- Sistema que requer impregnação pelo dentista ou técnico - apresenta como vantagem o fato do operador poder selecionar a resina e como desvantagens: difícil impregnação completa das fibras de tecido, baixa resistência à flexão, possível contaminação das fibras de polietileno durante o manuseio e maior tempo consumido na confecção da prótese.

As fibras pré-impregnadas em processo industrial ficam, normalmente, impregnadas uniformemente pela matriz (FREILICH *et al.*, 1998a). Estas fibras suportam de duas a três vezes mais cargas e apresentam módulo de flexão em torno de dez vezes maior que das fibras de vidro ou de polietileno impregnadas manualmente pelo dentista ou pelo técnico de laboratório (GOLDBERG *et al.*, 1998).

As dificuldades iniciais para o uso das fibras na odontologia foram incorporação de uma quantidade relativamente pequena de fibras e, principalmente, falha na adesão das fibras à matriz, porque as fibras usadas inicialmente não sofriam nenhum tratamento superficial, o que as levava ao enfraquecimento do material resultante (KILFOIL *et al.*, 1983; GOLDBERG e FREILICH, 1998 ; FREILICH *et al.*, 2000).

Alguns processos foram desenvolvidos para melhorar a adesão das fibras tais como: a silanização das fibras de vidro e o tratamento com plasma gasoso das fibras de polietileno (RAMOS *et al.*, 1996; RUDO e KARBHARI, 1999). A adesão adequada das fibras com a matriz polimérica é uma das variáveis mais importantes para melhorar a resistência dos compósitos reforçados por fibra. Idealmente, a adesão química entre o polímero e as fibras deve ser de natureza covalente (ELLAKWA *et al.*, 2002a).

A superfície irregular das fibras, assim como embricamento mecânico, também participa da adesão (BELVEDERE, 1998; RAMOS *et al.*, 1996).

O tratamento da fibra de vidro com o agente de cobertura silano, melhora a adesão entre os polímeros e as fibras. Segundo relatos de VALLITTU *et al.* (1994), as fibras de vidro silanizadas e pré-impregnadas com o polímero melhoram consideravelmente a resistência dos polímeros dentais. A função de qualquer agente de cobertura silano é baseada em dois tipos de ligações químicas. Uma delas é uma ponte

de siloxano formada por reação de condensação dos grupos silanos à superfície de sílica da fibra de vidro. Simultaneamente a esta reação de condensação, as moléculas silanol formam ligações de hidrogênio (ELLAKWA *et al.*, 2002a).

A fibra de polietileno de alta massa molar apresenta como características: alto módulo de elasticidade em tração, alta resistência à tração e tenacidade à fratura ao longo do eixo da fibra, baixa densidade, quimicamente inerte, baixa absorção e boa biocompatibilidade. Por outro lado, apresenta características negativas como baixas propriedades em compressão, baixa energia de superfície (baixa molhabilidade) e adesão interfacial inadequada entre as fibras e várias matrizes resinosas (LADIZESKY e WARD, 1995).

A fibra de polietileno possui resistência específica, tenacidade a fratura e resistência química maiores que as fibras de carbono, vidro e aramida (LI *et al.*, 1992). Entretanto, a superfície desta fibra é quimicamente inerte e não polar o que leva a uma baixa adesão a diversos materiais usados como matriz. A boa adesão entre a fibra e a matriz é fundamental para distribuição da tensão no compósito promovendo resistência e tenacidade (MILLER e SCHWARTZ, 1997).

Várias modificações superficiais foram propostas com o intuito de melhorar a adesão da fibra de polietileno a matrizes de compósitos. As tentativas de modificações químicas superficiais como oxidação com ácido crômico e sulfonização com ácido sulfúrico levaram a degradação da resistência da fibra (LI *et al.*, 1992).

A demanda crescente por melhora no desempenho dos produtos levou a utilização da tecnologia de tratamento com plasma gás frio para o tratamento de fibras de polietileno com o objetivo de aumentar as propriedades de resistência ao cisalhamento interlaminar (KOLLURI *et al.*, 1998).

O tratamento superficial da fibra de polietileno, com plasma gasoso, é limitado somente a algumas camadas moleculares e soma menos que 200 Å de penetração e ativação, mas é significativo na reatividade do compósito com a fibra de suporte (MILLER e BARRICK, 1993).

GAO e ZENG (1993) demonstraram que o tratamento superficial com plasma gasoso é insensível ao envelhecimento, ou seja, nos primeiros dois ou três dias após o tratamento há um leve decréscimo na energia de superfície a qual alcança um valor patamar, não se modificando mais.

2.4 Modificação de Superfície Por Plasma

Existem cinco estados da matéria: sólido, líquido, gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein (MARQUES e OLIVEIRA, 2002). O plasma é também conhecido como o quarto estado da matéria e pode ser definido como um gás parcialmente ionizado, com densidade aproximadamente igual de partículas negativas e positivas, que apresentam múltiplas interações; além disso, é macroscopicamente neutro (LISTON *et al.*, 1993). As espécies presentes no plasma frio são: elétrons, íons, metaestáveis, fótons e ligações moleculares.

O plasma é um estado que se pode achar na natureza ou ser criado artificialmente. Os plasmas produzidos artificialmente podem ser de diferentes naturezas. Dependendo das condições de pressão usadas, o plasma pode ser obtido a baixa pressão (descargas luminescentes) ou a pressão atmosférica (coroa química). Os dois tipos de plasma constituem importantes métodos de modificação da superfície. Essas técnicas ocasionam o bombardeamento por partículas altamente energéticas, lançando fótons na região UV e produzindo reações químicas na superfície dos materiais tratados, o que pode resultar em limpeza, reticulação e modificação química da superfície. Esses efeitos ocorrem, muitas vezes, de forma conjunta, e dependem das variáveis de operação do plasma (D'AGOSTINO, 1993).

As características físicas e químicas do plasma resultante, quando são introduzidos os gases na câmara, dependem dos parâmetros de trabalho do reator. Os parâmetros que podem ser controlados com o equipamento são: geometria do reator, tipo de excitação, frequência, potência, fluxo de gás, pressão, tipo de gás e tempo de exposição. A geometria do reator e o tipo de excitação são fixos para o equipamento escolhido; já frequência, potência, fluxo, tempo de exposição, tipo de gás e pressão podem variar, conforme os objetivos da pesquisa a ser realizada. O elétron tem um papel fundamental no processo de geração e sustentação do plasma. A frequência RF influencia na energia dos elétrons no plasma. Quanto maior a frequência, maior a energia dos elétrons no plasma. A potência de trabalho exerce influência na concentração dos elétrons. Um aumento na potência produz um aumento na concentração de elétrons (D'AGOSTINO, 1993).

A energia média dos elétrons no plasma depende diretamente da pressão. À medida que aumenta a pressão, há uma diminuição da energia dos elétrons. Isso pode ser explicado pelo fato de que, conforme se eleva a pressão, aumenta a frequência das

colisões inelásticas das moléculas do gás e dos elétrons, nas quais os elétrons transferem energia para o gás. A pressão no plasma e o fluxo de gás estão diretamente relacionados: quanto maior o fluxo de gás, maior pressão na câmara para uma mesma velocidade de bombeamento (GARCIA *et al.*, 2009).

Em um sistema de plasma gás frio os elétrons exibem uma ampla gama de energias, com um nível médio de energia de 5 elétron-volts. Embora energéticos, os elétrons incorporam apenas uma pequena fração da massa térmica dos íons e átomos neutros no plasma. Como resultado, o plasma permanece relativamente frio, em torno de 23°C (KAPLAN, 1997; WERTHEIMER *et al.*, 1999). Trabalhar com temperaturas relativamente baixas é essencial para o tratamento de polímeros, pois esses se degradam quando expostos a altas temperaturas.

Esta tecnologia permite realizar modificações de diversas naturezas nas propriedades de superfície dos materiais sem afetar a composição, a estrutura e as propriedades do corpo do material, com custo relativamente baixo e pode ser controlada com precisão. As modificações superficiais incluem: limpeza de superfície, ablação, ligações cruzadas e ativação ou modificação química superficial. Esses efeitos podem coexistir em um complexo sinergismo e dependem de diversos parâmetros controlados pelo operador. Dependendo dos parâmetros de trabalho escolhidos é possível potencializar uma modificação em particular. (LINSTON *et al.*, 1993; KOLLURI *et al.*, 1988).

A técnica do plasma de baixa pressão e temperatura vem sendo proposta para modificar as propriedades superficiais de materiais poliméricos aumentando sua reatividade química e compatibilidade com outros materiais, melhorando a capacidade de molhamento (STROBEL *et al.*, 1994; RAMOS *et al.*, 1996; RUDO e KARBHARI, 1999, SHENTON *et al.*, 2001a; KAPLAN, 2003; AWAJA *et al.*, 2009)). Devido ao baixo alcance de penetração, atingindo apenas alguns nanômetros da superfície, esta técnica modifica apenas a camada superficial sem alterar o volume do material (CARRINO *et al.*, 2002) e vem sendo o método preferido de tratamento de fibras para aumentar as propriedades de cisalhamento interlaminar em compósitos (KOLLURI *et al.*, 1988).

Ao inserir um material polimérico em um ambiente de plasma muitos fenômenos podem ocorrer durante a interação plasma/superfície do material. Tais interações podem promover quebra de ligações na superfície, ocasionadas pelo choque entre as espécies reativas de elementos como oxigênio, argônio e nitrogênio; formar grupos funcionais

como as carbonilas, hidroxilas, e grupos aminas que possibilitam a interação entre materiais, através das ligações de hidrogênio melhorando a absorção; além de promover uma rugosidade superficial (VOHRER *et al.*, 1998; FERRERO, 2003).

O efeito do plasma no material é determinado pela química da reação entre a superfície do substrato e as espécies reativas presentes no plasma. Os gases ou mistura de gases usados para tratamento de polímeros com plasma frio incluem ar, nitrogênio, argônio, oxigênio, óxido nitroso, hélio, tetrafluormetano, vapor de água, dióxido de carbono, metano e amônia. Cada gás produz uma composição única de plasma que resulta em diferentes propriedades superficiais nos polímeros. Em polímeros, a energia de superfície que é análoga a molhamento e reatividade química pode ser aumentada rápida e efetivamente através de plasma que induza oxidação, nitratação, hidrolização ou aminação. Por outro lado, o plasma que induz fluoração deprime a energia de superfície, produzindo uma superfície inerte e não molháveis (KAPLAN e HANSEN, 1997).

Para cada composição de gás, três processos simultâneos alteram a camada molecular externa do polímero: ablação, reticulação e ativação. Cada efeito depende da natureza química do plasma gás e do polímero (KAPLAN, 1997).

1. A ablação é literalmente “ebulição” da camada molecular externa da superfície do polímero pelo bombardeamento de partículas energéticas do plasma. Partículas carregadas (radicais livres, elétrons e íons) e fótons ultravioletas quebram as ligações covalentes da cadeia principal do polímero, resultando em cadeias poliméricas fragmentadas de massa molar muito menor. Os oligômeros e monômeros voláteis derivados da ablação são arrastados com a bomba de vácuo para uma saída de escape. A ablação pode ser muito eficaz na limpeza de lâminas metálicas ou tecidos, filmes de polímeros convencionais, remoção de contaminantes (tais como óleos), ou na remoção de camadas fracas de borda.

2. Reticulação é a formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas adjacentes, de preferência em um ambiente como gás inerte como o argônio ou hélio. O gás inerte é ionizado e as ligações covalentes da superfície do polímero são quebradas até uma profundidade de 10-40 Å. Como não existem limpadores de radicais livres em um gás inerte, três fatores podem ocorrer no plasma inerte: A molécula dissociada pode simplesmente voltar ao seu estado anterior por recombinação, pode reagir com um radical livre adjacente dentro da cadeia polimérica formando uma ligação dupla ou

tripla, ou pode formar uma ligação com um radical livre nas proximidades de uma cadeia adjacentes. Ligações cruzadas podem fortalecer determinados polímeros, retardar a migração de aditivos (floração), e/ou modificar as características de permeabilidade.

3. A ativação ocorre quando diferentes átomos ou grupamentos químicos do plasma são adicionados às moléculas da superfície do polímero tratado. Tal como acontece com a ablação, o bombardeio da superfície por partículas energéticas quebra a cadeia polimérica ou extrai grupos pendentes ou átomos, como o hidrogênio, formando radicais livres. Da mesma forma, os fótons de alta energia UV emitidos pelos elétrons livres excitados do plasma têm energia suficiente para quebrar ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio na cadeia polimérica, também criando radicais livres na superfície do polímero. Espécies ativas no plasma frio reagem com estes sítios para obter estabilidade termodinâmica, resultando em uma mudança química na superfície do polímero.

A seleção do gás e os parâmetros de processo permitem que a superfície do polímero seja talhada para promover ou impedir o molhamento e a aderência.

Diversos trabalhos demonstraram que as superfícies de filmes ou de placas de polietileno podem ser modificadas química e morfológicamente através de tratamento com plasma de oxigênio, argônio, nitrogênio, ou de silano e serão descritos em seguida.

CHOI *et al.* (1997) estudaram o efeito da aplicação de plasma de oxigênio em placas de polietileno de alta densidade com o objetivo de melhorar a adesão à resina epoxy. A superfície foi analisada por espectroscopia de raio-X (XPS) sem tratamento e após a aplicação de plasma de oxigênio. Os resultados mostraram que houve incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície do polietileno e que a adesão aumentou à medida que aumentou a concentração de grupos polares na superfície.

LEHOCKÝ *et al.* (2003) Avaliaram o tratamento superficial de placas de polietileno com plasma de oxigênio durante 1, 2, 5, 10 e 20 minutos com o objetivo de melhorar a fixação de biopolímeros (colágeno e hialuronato) sobre esta superfície. Os resultados da espectroscopia de raio-X (XPS) mostraram que após a aplicação do plasma houve grande incorporação de grupos funcionais oxigenados na superfície do polietileno. Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostraram

que o tratamento com plasma promoveu mudanças na morfologia com aumento na rugosidade superficial.

SVORCÍK *et al.* (2006a) analisaram placas de polietileno de alta densidade sem tratamento e tratadas com plasma de argônio durante 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 240 segundos com o objetivo de observar os efeitos na morfologia superficial, na estrutura química e na molhabilidade. Observaram, através do microscópio de força atômica (AFM), que o polietileno sem tratamento apresenta aparentemente um arranjo característico lamellar das cadeias poliméricas e que o tratamento com plasma de argônio produz rugosidades na superfície. Através da espectroscopia de Raio-X (XPS) observaram que o polietileno sem tratamento apresenta somente ligações do tipo $-CH_2-$ e que após o tratamento com plasma de argônio houve incorporação de grupos oxigenados do tipo C-O, C=O e O-C-O.

SVORCÍK *et al.* (2006b) analisaram superfícies de placas de polietileno de alta e de baixa densidade sem tratamento e tratadas com plasma de argônio por 400 segundos. Com o intuito de observar modificações nas propriedades superficiais do polietileno os autores fizeram diversos estudos entre os quais microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM). Observaram que após o tratamento com plasma de argônio a morfologia das superfícies difere completamente. O polietileno de baixa densidade apresentou uma superfície muito mais lisa quando comparada ao polietileno de alta densidade. O tratamento com plasma promoveu um aumento de três vezes na rugosidade superficial do polietileno de alta densidade.

A inclusão de grupos funcionais na superfície de filmes de polietileno após plasma de silano foi demonstrada por (DESHMUKH e SHETTY, 2007). Segundo os autores, a inclusão de grupos funcionais contendo silano criou uma superfície hidrofílica e molhável capaz de promover a adesão a diferentes matrizes.

LEE *et al.* (2009) investigaram o efeito dos tratamentos com os plasmas de oxigênio, nitrogênio e argônio por cinco minutos nas mudanças físicas e químicas da superfície de placas de polietileno e no comportamento de cisalhamento e de tenacidade de juntas de polietileno e aço. Os resultados mostraram que a resistência ao cisalhamento e a tenacidade à fratura das juntas polietileno/aço foram maiores quando o polietileno foi tratado com oxigênio seguido pelo nitrogênio e argônio quando comparados com o grupo sem tratamento. Este resultado foi atribuído ao aumento da rugosidade e da área superficial e à formação de grupos funcionais carbonila na superfície do polietileno através do tratamento com plasma. Foi possível observar no

MEV que a superfície de placas de polietileno sem tratamento era lisa e a tratada com plasma apresentava rugosidades decrescentes na seguinte ordem oxigênio > nitrogênio > argônio. A análise da superfície das placas de polietileno no AFM também mostrou que o tratamento com plasma promoveu aumento na rugosidade superficial.

MODIC *et al.* (2012) aplicaram plasma de oxigênio em placas de polietileno, PET semicristalino, para aplicações biomédicas. Observaram, por microscopia de força atômica (AFM), que a superfície sem tratamento é lisa com rugosidade superficial de 1 nanometro e que o tratamento promove uma rugosidade superficial em torno de 5,4 nanometros, com formação de estruturas semelhantes a pequenos grãos, que foram atribuídos ao bombardeamento por íon e ataque, preferencialmente, da parte amorfa do polímero do PET. As mudanças na morfologia foram atribuídas à erosão química provocada por átomos e erosão física por íons. Após o tratamento com plasma a parte amorfa foi atacada mais rapidamente que a parte cristalina e aparece como vales. O tratamento proporcionou aumento da cristalinidade superficial devido à preferência do ataque químico à parte amorfa. A espectroscopia de raio-X mostrou que o tratamento com plasma foi capaz de quebrar as ligações C-C e C-H da superfície do polietileno e promover a incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio C-O e O=C-O.

Diferentes níveis de melhora na adesão das fibras de polietileno às resinas acrílicas e epóxi foram obtidos com a utilização de plasma de oxigênio, amônia, argônio, nitrogênio, hélio e gás carbônico como pode ser observado nos trabalhos descritos em seguida.

NARDIN e WARD (1987) examinaram a influência do tratamento de superfície com plasma gás de oxigênio na adesão de fibras de polietileno à resina epóxi. Os autores concluíram que a adesão é resultante de três fatores: molhabilidade, extensão da estrutura rugosa superficial (incluindo, profundidade e razão de aspecto das fossas) e número de ligações químicas por unidade de área entre fibra/resina. Estes três fatores foram amplamente aumentados e uma ótima resistência adesiva foi obtida quando suas respectivas contribuições atingiram valores máximos.

KOLLURI *et al.* (1988) compararam resistência ao cisalhamento, à flexão e o módulo de elasticidade em flexão de resina epóxi reforçada com fibra de polietileno Spectra com e sem tratamento com plasma de oxigênio com tetrafluor-metano. Observaram que a fibra tratada com plasma promoveu aumento em todas as propriedades avaliadas.

Em um estudo realizado em 1989 LADIZESKY e WARD examinaram o efeito de diferentes tratamentos de plasma em fibras de polietileno na adesão à resina epóxi. Observaram que o tratamento com plasma de oxigênio resultou em máxima adesão e que outros gases como argônio e hélio aumentaram a adesão em até 4 vezes. Argônio e hélio produziram uma topografia de superfície inferior. A rugosidade de superfície foi relacionada, claramente, com o mecanismo de falha durante ensaios de tração *pull out*, bem como com o aumento da adesão.

WAGNER e COHN (1989) compararam a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão de resina acrílica (PMMA) reforçada com fibra de polietileno *Spectra* com e sem tratamento com plasma de oxigênio. Observaram que o tratamento com plasma de oxigênio promoveu uma perda na resistência à flexão e manteve o mesmo valor de módulo de elasticidade.

LADIZESKY (1990) avaliou a adesão de fibras de polietileno, com e sem tratamento com plasma de oxigênio, a três tipos de resina acrílica: polimetacrilato de metila (PMMA), dimetacrilato de uretano (RM-3) e a uma composição acrílico/epóxi (Bis-GMA). Os níveis de adesão foram aumentados drasticamente nas fibras tratadas com plasma de oxigênio.

O tratamento superficial da fibra de polietileno com diferentes tipos de plasma gás resultaram em aumento de duas a quatro vezes na resistência ao cisalhamento interlaminar e na resistência à flexão de compósitos de epóxi reforçados com fibras de polietileno (HOLMES e SCHAWARTZ, 1990).

TISSINGTON *et al.* (1991) compararam resistência ao cisalhamento, à flexão, à tração e módulo de elasticidade em flexão e tração de resina epóxi reforçada com fibra de polietileno *Spectra* com e sem tratamento com plasma de oxigênio. Observaram que a fibra tratada com plasma de oxigênio promoveu aumento em todas as propriedades avaliadas com exceção do módulo de elasticidade em flexão.

LI *et al.* (1992) estudaram o efeito do tratamento de plasma de amônia nas propriedades mecânicas e adesivas de fibras de polietileno de ultra alto massa molar à resina epóxi. Foram variadas as condições de tempo e potencia de tratamento. A resistência interfacial fibra/matriz foi testada por teste de tração *pull-out*. Foi obtido um aumento de quatro vezes na resistência interfacial cisalhante dos compósitos de fibras tratadas por um minuto com 30 W de potência.

HILD e SCHWARTZ (1992), HILD e SCHWARTZ (1993) compararam a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão de resina acrílica (PMMA)

reforçada com fibra de polietileno *Spectra* sem tratamento com plasma e tratada com os plasmas de (Ar, CO₂ e N). Observaram que o tratamento com os diferentes plasmas promoveu aumento nestas propriedades.

WOODS e WARD (1993) Compararam a resistência ao cisalhamento de resina epóxi reforçada com fibra de polietileno *Spectra* com e sem tratamento com plasma de oxigênio. Observaram que a fibra tratada com plasma de oxigênio promoveu um aumento de 3 vezes na resistência ao cisalhamento interlaminar. Observaram também que havia uma mudança na aparência da superfície da fibra após tratamento com plasma de oxigênio. Após longos tratamentos as fissuras eram alargadas dando uma aparência de estrutura celular. Os autores afirmaram que este efeito é o resultado de um aumento da temperatura na fibra suficiente para permitir uma gravação da superfície com, consequente, perda de orientação molecular.

CHOE e JANG (1994) estudaram o efeito do tratamento de plasma de oxigênio e plasma de oxigênio/silano na superfície da fibra de polietileno e na resistência de compósitos de resina epóxy reforçada por estas fibras. As superfícies das fibras foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e a resistência dos compósitos por ensaios mecânicos com aplicação de carga a três pontos. Os autores verificaram que as fibras que foram tratadas com plasma e silano apresentaram um aumento na formação de hidroxila na superfície. Os compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma e silano apresentaram valores maiores de resistência quando comparados com os compósitos reforçados com fibras tratadas somente com plasma o que foi atribuído ao aumento na molhabilidade e adesão química.

PLAWKY *et al.* (1996) fizeram tratamento superficial da fibra de polietileno com plasma frio de oxigênio, com variação no fluxo de gás e na pressão. Os autores observaram que o processo promoveu um estado controlado de oxidação da superfície da fibra, que o oxigênio foi incorporado na superfície na forma de grupos funcionais e que o alto conteúdo de oxigênio na superfície aumentou a adesão fibra/matriz.

O estudo de MOON e JANG (1998) investigou influência do tratamento com plasma de oxigênio e de nitrogênio em fibras de polietileno na adesão interfacial de compósitos de vinilester reforçado com estas fibras. O tratamento foi realizado por 1, 3, 5 e 7 minutos com 100 W de potência. A formação de grupos funcionais na superfície da fibra foi verificada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e as mudanças morfológicas da superfície da fibra foram verificadas através de imagens obtidas no MEV. A adesão interfacial do compósito vinilester reforçado com fibras sem

e com os diferentes tratamentos foi avaliada por ensaios com aplicação de carga em três pontos. As imagens do MEV mostraram que tanto o plasma de oxigênio quanto o plasma de nitrogênio produziram micro erosões na superfície da fibra e que à medida que aumentou o tempo de exposição aos respectivos plasmas as erosões se tornam maiores. Entretanto, a forma das micro erosões obtidas foram diferentes. O tratamento da fibra com plasma de nitrogênio provou ser eficaz na formação do micro erosões e ineficaz na formação de grupos químicos funcionais. O tratamento com plasma de oxigênio promoveu a formação de grupos funcionais químicos e micro erosões, simultaneamente, na superfície da fibra. Os grupos funcionais formados aumentaram a energia de superfície da fibra e conseqüentemente o molhamento da fibra pela matriz. Este aumento na molhabilidade aumentou a adesão interfacial. Os valores de resistência ao cisalhamento interfacial dos compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma de oxigênio e nitrogênio foram muito próximos porém maiores nas amostras tratadas com plasma de oxigênio. Com 5 minutos de tratamento com plasma de oxigênio a resistência atingiu o seu valor máximo e com 7 minutos houve um decréscimo que os autores atribuíram a uma possível deteriorização nas propriedades da fibra devido ao longo tratamento.

INTRATER *et al.* (2006) analisaram as interações do plasma de oxigênio e radiação UV gerada em vácuo sobre a superfície de fibras de polietileno (UHMWPE). As mudanças na morfologia da superfície foram caracterizadas por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com recobrimento de ouro. Exposições simultâneas a plasma e vácuo causaram erosões na superfície caracterizadas pela formação de domínios ordenados e uma reconstrução morfológica de estrutura em linha. As diferentes técnicas geraram diferentes imagens da mesma superfície dependendo do mecanismo de contraste da imagem. Nas imagens obtidas no MEV, de amostras recobertas com ouro, parece que o carregamento foi o principal fator para modificar a superfícies da fibra de polietileno quando exposta ao plasma de oxigênio. A morfologia obtida era caracterizada por cristas com paredes inclinadas e com arestas vivas, efeito atribuído ao carregamento elétrico. O AFM foi o melhor método encontrado para obtenção de imagens e revelou que após a exposição ao plasma de oxigênio a superfície da fibra de polietileno foi reestruturada com a formação de uma estrutura em linhas. Imagens com alta resolução mostraram que essa estrutura em linha apresentava, internamente, uma estrutura fina de nanofibrilas semelhante a hastes, perpendiculares à direção da linha.

REN *et al.* (2008) investigaram a relação entre o efeito da composição do plasma gás e o envelhecimento em fibras de polietileno. Neste estudo os autores usaram gás hélio puro e gás hélio com 1% ou 2% de oxigênio. As superfícies das fibras foram analisadas em microscópio de força atômica e foi observado que os plasmas promoveram aumento na rugosidade superficial quando comparado com a fibra sem tratamento sendo que a maior rugosidade foi obtida com plasma de hélio puro. As fibras tratadas com plasma obtiveram menores ângulos de contato e maiores resistências interfaciais do que as fibras sem tratamento. O acréscimo de 1% de oxigênio no hélio promoveu aumento da efetividade do plasma na modificação da superfície da fibra e diminuiu o envelhecimento após o tratamento. O acréscimo de 2% de oxigênio promoveu uma aceleração no envelhecimento. O teste de resistência de único filamento não apresentou diferenças significativas entre os grupos com e sem tratamento.

A transferência de carga suave e uniforme através da interface matrix/fibra polimérica promove ótimas condições de suporte de carga em compósitos. Entretanto, as fibras de polietileno, usualmente, apresentam superfície lisa com baixa energia de superfície. O tratamento superficial das fibras de polietileno com plasma é um método efetivo em adicionar grupos funcionais polares e asperizar a superfície promovendo um aumento na adesão fibra/matriz. Após o tratamento com plasma ocorre uma grande mudança na morfologia da superfície acompanhada pela inclusão de uma grande soma de oxigênio. Esta mudança envolve quebra de cadeia e eliminação local de cristalinidade permitindo melhora na adesão através de um mecanismo de entrelaçamento de cadeias poliméricas. Este entrelaçamento de cadeias é aumentado quando ocorre um nivelamento dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) ou energia coesiva das fibras e da matriz. Baseados nesta afirmativa KUSANO *et al.* (2011) fizeram um estudo para avaliar o efeito do tratamento com plasma de hélio na superfície de fibras de polietileno. A superfície das fibras, com e sem tratamento, foram caracterizadas e analisadas através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de identificar a composição química da superfície da fibra, espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS) com o objetivo de obter informações da composição atômica e estrutura química da superfície e, parâmetros de solubilidade de Hansen (HSP) ou energia coesiva. Os resultados mostraram que a área superficial aumentou drasticamente após o tratamento e que as propriedades de adesão podem ser aumentadas. A espectroscopia no infravermelho e a espectroscopia de Raios-X mostraram que após o tratamento foram introduzidos vários

grupos funcionais polares contendo oxigênio na superfície das fibras e que, portanto as propriedades adesivas podem ser melhoradas. A introdução de oxigênio através do tratamento com plasma foi atribuída à contaminação e vazamento de O₂ e H₂O do ambiente já que o gás utilizado para o tratamento foi hélio.

TOSUN *et al.* (2012) estudaram a influência do tratamento de fibras de polietileno com plasma de argônio e oxigênio na resistência de um cimento (CEMI 42.5R) composto de calcário em pó, água e um superplastificante à base de policarboxilato. As fibras com 10 a 12 mm de comprimento foram dispersas aleatoriamente na matriz. A molhabilidade foi estudada em superfícies de placas polietileno, com e sem tratamento, através de medidas do ângulo de contato com água destilada. Alterações físicas na superfície das fibras foram observadas no MEV. O desempenho em flexão das amostras foi estudado com aplicação de carga em três pontos e a resistência à flexão foi calculada no primeiro pico de carga. Os resultados do MEV mostraram que a fibra sem tratamento apresenta a superfície lisa e que nas fibras tratadas à medida que aumenta a potencia do plasma e o tempo de exposição aumenta a formação de erosões na superfície. O plasma de argônio foi mais efetivo em promover modificações superficiais na fibra de polietileno do que o plasma de oxigênio. Os plasmas de argônio e oxigênio promovem diminuição no ângulo de contato sendo que o plasma de oxigênio foi mais efetivo. Concluíram que tratamentos apropriados das fibras de polietileno por plasmas melhoram significativamente o comportamento mecânico dos compósitos reforçados.

2.5 Compósitos Indiretos Reforçados por Fibras

Os compósitos reforçados por fibras apresentam boa resistência à flexão e outras características físicas desejáveis como material para próteses fixas. As próteses fixas feitas por esta técnica compreendem duas fases: uma infraestrutura de compósito reforçado por fibras que promovem resistência e rigidez e uma cobertura de compósito particulado que confere resistência ao desgaste e aparência estética. A infraestrutura de reforço de fibras de vidro é translúcida e não requer opacificação o que leva a uma fina camada de cobertura de compósito particulado e excelente estética. Esta infraestrutura polimerizada por luz retém uma camada de oxigênio inibido em sua superfície externa

que leva a uma adesão química com o compósito de cobertura eliminando desse modo a necessidade de retenção mecânica (FREILICH et al, 1998a; FREILICH et al, 1998b).

A utilização de fibras para reforço dos compósitos apresentou uma ótima coordenação bioquímica e, portanto, foi possível unir a estrutura em fibra e o material estético sem a presença de interfaces, dando ao trabalho grande estabilidade e resistência (ARAÚJO, 1999).

Esta técnica é indicada para próteses fixas de três elementos, permite usualmente tratamentos menos invasivos, mais estéticos e resolve problemas dentários de forma rápida e fácil (TOUATI, 1997; WINTERS, 1999). Os preparos dos dentes pilares para próteses parciais nos casos com ausência de um elemento dentário e com pilares sadios ou com pequenas cavidades são do tipo em caixa (KREJCI, 1998). Este fato é considerado uma vantagem da prótese parcial fixa reforçada por fibras em comparação com a prótese parcial fixa convencional porque a remoção de estrutura sadia pode ser reduzida a um mínimo (BEHR *et al.*, 1999). A cimentação dessas próteses é realizada com cimento adesivo (TOUATI, 1997).

De acordo com BAE *et al.* (2001) dentre as vantagens das restaurações com reforço de fibras inclui-se a simplicidade dos procedimentos laboratoriais, tendo em vista que este tipo de prótese não requer enceramento, inclusão e fundição. Portanto, levam menos tempo para a confecção e tem menor custo. Acresce-se, ainda, dentre as vantagens, seu bom resultado estético e a indicação para pacientes alérgicos a metais.

Estas próteses oferecem vantagens econômicas; são biocompatíveis e apresentam um resultado final altamente estético (TOUATI, 1997; BOTTINO *et al.*, 2001). Além disso, apresentam resistência à fratura e ao desgaste, semelhantes às das restaurações com suporte metálico (SHANNON, 1997).

Inicialmente os cerômeros foram reforçados com fibras de policarbonato termoplástico ou fibra de vidro S2. Estas formulações nunca apresentaram grandes falhas estruturais, mas era de difícil manipulação, aparência opaca e não aderiam bem ao esmalte ou ao material resinoso (ALTIERE *et al.*, 1994; FREILICH *et al.*, 1998b).

As formulações usadas apartir de mil novecentos e noventa nove incluem o uso de cerômeros processados à luz, calor e pressão a vácuo, aliados às fibras de vidro silanizadas e fibras de polietileno tratadas com plasma. Estas fibras podem ser impregnadas com matriz resinosa manualmente pelo dentista ou pelo técnico e, ainda,

elas podem ser pré-impregnadas, ou seja, impregnadas com material resinoso durante o processo de fabricação (FREILICH *et al.*, 2000).

As fibras agem como reforço, aumentando a resistência à flexão, à fratura e à tensão trativa da matriz de polímero, somente não aumentando a resistência à compressão. As falhas, dos cerômeros reforçados por fibras, são normalmente atribuídas à adesão ou a coesão na interface fibra/matriz (STIPHO, 1998; BELVEDERE, 1998).

As propriedades mecânicas dos cerômeros reforçados com fibras são influenciadas por vários fatores que afetam sua resistência. Segundo BEHR (2000) estes fatores são: a orientação e quantidade de fibras, a impregnação das fibras pela matriz polimérica, a adesão das fibras à matriz polimérica e as propriedades das fibras versus as propriedades da matriz polimérica. Outro fator que afeta as propriedades é a posição do reforço de fibra (ELLAKWA *et al.*, 2001a).

As propriedades das fibras de reforço diferem de acordo com o tipo e a arquitetura. Para compósitos reforçados por fibras unidirecionais nos quais as fibras correm paralelas em uma única direção as propriedades são elevadas na direção paralela às fibras porém são baixas na direção perpendicular às fibras. O módulo de elasticidade e a resistência, na direção das fibras, são proporcionais à fração volumétrica e às propriedades individuais da fibra e da matriz. Esta relação é conhecida como a regra das misturas. As propriedades mecânicas das fibras são geralmente maiores que as da matriz. Devido a isso, a rigidez e a resistência dos compósitos reforçados por fibras são grandemente dependentes das propriedades e da fração volumétrica de fibras (FREILICH *et al.*, 2000).

Devido às diferenças nas propriedades de flexão e módulo entre a fibra e o compósito, o sistema adesivo é um elo crítico. Portanto, se a adesão é fraca pode ocorrer delaminação quando uma carga é aplicada (GIORDANO, 2000).

Quanto mais fibras, melhores são as propriedades resultantes. Porém, o excesso pode levar a um molhamento insuficiente pela resina, gerando uma menor resistência e características de manuseio pobres. Para que se consiga uma resistência ótima é necessário: um volume de fibras alto, molhamento total pela resina e distribuição uniforme (GOLDBER e FREILICH, 1998).

A necessidade do completo molhamento das fibras por resina limita, geralmente, o volume de fibras a menos que 50%. Os compósitos reforçados por fibras de vidro unidirecionais pré-impregnadas geralmente incorporam aproximadamente 45% de fibras e apresentam módulo de elasticidade em flexão na faixa de 28 a 34 GPa e resistência à

flexão entre 600 e 1000 MPa. Estes valores são por volta de dez vezes maiores que os dos compósitos sem reforço de fibras, o que representa o principal benefício mecânico do uso do reforço por fibras na odontologia (FREILICH *et al.*, 2000).

Nos compósitos reforçados por fibras, a alta resistência das fibras aumenta sua resistência à carga, agindo como dissipador de forças, barreira ou defletor de ruptura, podendo fazer com que a trinca atravesse o corpo da resina, mantendo as fibras intactas. Quando este material é submetido à tensão longitudinal limite, ocorrerá uma rachadura, seguida de deslizamento entre fibras e matriz, falha adesiva, podendo evoluir ao longo da fibra, sempre no ponto mais fraco, não sendo necessariamente no ponto da fratura. A trinca, espalhando-se ao longo da fibra, divide-se e na sua propagação interceptará outras fibras, multiplicando o número de micro-trincas. A cada formação de trinca, grande quantidade de energia é consumida. Posteriormente, ocorrerá falha da fibra com deformação ou ruptura em consequência do aumento da rachadura. A formação da primeira trinca é seguida por outras paralelas entre si e perpendiculares à carga e à direção das fibras (unidirecionais). No caso de fibras trançadas suas intersecções impedem a coalescência de rachaduras através da matriz, minimizando também a possibilidade de deslizamento entre os dois materiais, resultando em grande fricção entre as fibras e a resina (RUDO e KARBHARI, 1999).

Diversos autores estudaram, *in vitro* e/ou *in vivo*, os cerômeros sem reforço de fibras e os efeitos dos reforços de fibra nos mesmos. As observações e os resultados obtidos de alguns desses trabalhos serão descritos a seguir.

LOOSE *et al.* (1998) avaliaram e compararam laboratorialmente, a carga máxima de ruptura e a adaptação marginal de próteses parciais fixas de três elementos, confeccionadas com cerômero reforçado por fibras de vidro *Targis/Vectris Pontic* (Ivoclar Vivadent), *Targis/Vectris Frame* (Ivoclar Vivadent), e confeccionadas em cerâmica sem metal *In-Ceram* (Vita). As próteses foram então cimentadas, submetidas a ciclagem térmica e mecânica simulando cinco anos de atividade clínica. Em seguida, foram submetidas a ensaios mecânicos com aplicação de carga no centro do pântico. O maior valor de carga foi alcançado por *Targis/Vectris* utilizando reforço de fibra *Vectris Single* (1,470 N), seguido pelo *Targis/Vectris* sem este reforço (1,305 N). Ambos não diferiram estatisticamente e foram superiores ao sistema *In-Ceram* (334 N). Estes resultados encorajaram a aplicação clínica do sistema *Targis/Vectris*.

GÖHRING *et al.* (1999) descreveram os resultados de um estudo clínico longitudinal de 20 próteses parciais fixas adesivas reforçadas com fibras de vidro

(*Targis/Vectris*), confeccionadas por uma técnica modificada na qual não houve multicamadas na superfície oclusal. Os autores verificaram que após um ano de uso não houve fratura do pântico ou das coroas parciais nem das margens das coroas parciais. Também não observaram a separação da fibra do cerômero. Segundo os autores, a separação entre camadas, que ocorre nos trabalhos feitos com multicamadas, pode ser atribuída ao aprisionamento de ar entre elas. Este aprisionamento de ar inibe a polimerização e enfraquece a estrutura do material.

BEHR *et al.* (1999) realizaram um trabalho *in vitro* sobre resistência à fratura de próteses parciais fixas adesivas reforçadas com fibras de vidro pré-impregnadas do sistema *Targis/Vectris*, para um espaço protético de 10 mm. As próteses com preparos em forma de caixa suportaram em média 696 N de carga e as próteses com preparos em forma de cuba 722 N, não houve diferença estatística significativa entre os grupos. Os autores observaram que a fratura sempre ocorreu na interface *Targis/Vectris* com apenas uma exceção.

BEHR *et al.* (2000) compararam as propriedades mecânicas em flexão e a porcentagem volumétrica de fibras de subestruturas utilizadas em dois sistemas de compósitos reforçados: *Vectris Pontic* (Ivoclar Vivadent) com adaptação por pressão a vácuo e *FibreKor* (Jeneric Pentron), com adaptação manual da fibra. As propriedades em flexão foram verificadas por teste de dobramento a três pontos e a porcentagem volumétrica de fibras pelo processo de incineração. Verificaram que o conteúdo médio de fibras do compósito com adaptação a vácuo (28,1%) foi maior que o com adaptação manual (12,8%) e que a resistência à flexão diminuiu significativamente com o aumento de tempo de estocagem em água, independentemente da fibra ou do tipo de confecção. Apesar disso, a resistência à flexão média quando as fibras eram comparadas com o mesmo tempo de estocagem ou com termociclagem não apresentaram diferenças estatísticas significativas: com 24 horas de estocagem *Vectris* (618 MPa) e *Fibrekor* (585 MPa), com termociclagem *Vectris* (579 MPa) e *Fibrekor* (535 MPa) e com 30 dias de estocagem *Vectris* (545 MPa) e *Fibrekor* (499 MPa). Concluíram que o processo de confecção com vácuo e pressão, em contraste com o processo por adaptação manual, resultou em uma porcentagem volumétrica de fibras maior para o primeiro, mas que não levou necessariamente a uma resistência à flexão significativamente maior. Portanto, não somente o conteúdo de fibras, mas também a composição da matriz, bem como a união entre fibra e matriz, determinaram as propriedades dos compósitos reforçados.

BAE *et al.* (2001) avaliaram, laboratorialmente, o efeito de diferentes tipos de fibra nas propriedades mecânicas em flexão de compósitos e a porcentagem volumétrica de fibras de compósitos reforçados por fibras de polietileno e fibras de vidro com adaptação à vácuo e pressão e com adaptação manual. As propriedades mecânicas em flexão foram verificadas por teste de dobramento a três pontos e a porcentagem volumétrica de fibras pelo processo de incineração para as fibras de vidro e por pesagem antes e após a confecção dos corpos de prova para as fibras de polietileno. Para o desenvolvimento da pesquisa foram selecionadas três fibras de vidro (*GlasSpan*, *GlasSpan*; *FibreKor*, Jeneric Pentron e *Vectris Frame*, Ivoclar Vivadent, respectivamente com fibras entrelaçadas, unidirecionais e bidirecionais); uma fibra de polietileno (*Ribbond*, Ribbond) e uma de aramida (*Fibreflex*, BioComp). As fibras *GlasSpan*, *Ribbond* e *Fibreflex* não eram pré-impregnadas e foram impregnadas segundo recomendações de seus fabricantes, e, após foram recobertas pelo compósito *Aelitefil* (Bisco). As fibras *FibreKor* e *Vectris Frame* pré-impregnadas foram recobertas, respectivamente, por *Sculpture Body* (Jeneric Pentron) e *Targis Dentin* (Ivoclar Vivadent). Foram, também, confeccionados amostras controles de compósitos sem reforço. Os resultados confirmaram resistência à flexão máxima significativamente maior nas amostras com reforço de fibras, independentemente, da fibra utilizada. Os valores médios de resistência à fratura e porcentagem volumétrica obtidos nos grupos reforçados foram, respectivamente, *Ribbond/Aelitefil* (233 MPa e 8,6%), *GlasSpan/Aelitefil* (308 MPa e 3,9%), *Fibreflex/Aelitefil* (386 MPa e 2,9%), *Fibrekor/Sculpture Body* (296 MPa e 4,1%) e *Vectris Frame/Targis Dentin* (203 MPa e 6,3%). Concluíram que das três fibras recobertas com *Aelitefil*, a fibra *Fibreflex* foi mais eficaz, seguida pela *GlasSpan* e pela *Ribbond*, sendo que esta última apresentou valores inferiores e com diferenças estatísticas significativas e que as porcentagens volumétricas de fibras *Ribbond* e *Vectris Frame* foram maiores que das demais fibras. Os autores verificaram que o maior conteúdo de fibras e a pré-impregnação das fibras não aumentou a resistência à flexão.

Em pesquisa laboratorial BEHR *et al.* (2001) compararam a resistência à fratura de coroas de molares reforçadas por três sistemas restauradores constituídos de compósitos reforçados por fibras, sendo dois com fibras de vidro *Fibrekor/Sulpture* (Jeneric Pentron), *Vectris/Targis* (Ivoclar Vivadent) e um com fibra de polietileno *Connect/Belleglass* (KerrLab). Verificaram que apesar da resistência à fratura ser maior nas coroas reforçadas por fibras de vidro, não havia diferença estatística significativa

com as reforçadas por fibras de polietileno. Nos três sistemas a carga necessária para a fratura foi maior que a carga mastigatória máxima esperada na região de molares, que é de 500 N. Os autores puderam observar, ainda, que a linha de fratura ocorreu entre a fibra e o compósito e na intimidade do próprio material restaurador, levando a concluir que a força de adesão entre a fibra e o material restaurador ou a resistência interna do mesmo é mais relevante que a própria estrutura da fibra. O menor valor médio de resistência obtido pelo conjunto *Connect/Belleglass* deveu-se, provavelmente, ao fato da fibra de polietileno fixar-se na matriz resinosa exclusivamente por ação mecânica, sem que haja adesão química. Acrescentaram, ainda, que a fibra *Connect* forma um ângulo de 45° com a carga oclusal, reduzindo a capacidade mecânica de resistência à fratura em cerca de 25%.

ELLAKWA *et al.* (2001a), estudaram o efeito da posição das fibras de polietileno UHMW-PE (*Connect*, Kerr) na resistência à flexão de um compósito particulado (*Herculite*, Kerr). Os valores médios obtidos para o compósito reforçado com fibra junto à borda foram: 276,5 MPa para estocagem a seco e 305,5 MPa para estocagem em água. Próximo à borda, os valores médios obtidos foram: 176,1 MPa para estocagem a seco e 246,2 MPa para estocagem em água. Os resultados mostraram que a colocação da fibra de polietileno na base do corpo de prova (lado de tração) e ligeiramente afastada da base proporcionou um aumento significativo na resistência à flexão. Os autores concluíram que a colocação da fibra ligeiramente afastada da base, mas ainda no lado de tração, resultou em melhoria das propriedades, mas favoreceu a formação precoce de trincas, o que deve promover conseqüências clínicas consideráveis.

A influência da composição dos compósitos particulados na resistência à flexão das restaurações reforçadas por fibras de polietileno (*Connect*, Kerr) foi estudada por ELLAKWA *et al.* (2001b). Neste trabalho os autores utilizaram os compósitos particulados *ArtGlass*, Heraeus Kulzer; *Belleglass HP*, Kerr; *Herculite XRV*, Kerr; *Solidex*, Shofu (série A) e dois compósitos experimentais (série B e C). A fibra foi posicionada na base da matriz (lado de tração). Verificaram que o reforço de fibra aumenta as propriedades mecânicas em flexão de todos os compósitos. Não houve diferenças significativas na resistência à flexão dos compósitos reforçados por fibras (série A) após estocagem de 24 horas ou seis meses. Entretanto, houve diferenças significativas no módulo de elasticidade em flexão.

MOURA JUNIOR *et al.* (2002) compararam a resistência à flexão de dois sistemas de compósitos reforçados com fibras de vidro. O valor médio de resistência à

flexão encontrado para o sistema *Targis/Vectris* (Ivoclar Vivadent) foi de 185,29 MPa e para o sistema *Sculpture/Fibrekor* (Jeneric Pentron) foi de 113,16 MPa. Apesar do valor médio encontrado para o sistema *Targis/Vectris* ser significativamente maior, houve uma grande variabilidade nos seus resultados individuais o que segundo os autores inspira dúvidas em seu desempenho clínico.

A adesão adequada das fibras na matriz polimérica é uma das variáveis mais importantes para melhorar a resistência dos compósitos reforçados por fibra. Uma boa adesão entre a fibra e o recobrimento de compósito assegura uma interface fibra/matriz livre de lacunas. As propriedades mecânicas e físicas dos compósitos reforçados por fibras dependem em grande parte das propriedades e estrutura da interface matriz/fibra. A diferença entre as propriedades elásticas da matriz e das fibras influencia na transferência de carga através da interface. Portanto, as propriedades da interface são essenciais para o entendimento dos fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos reforçados por fibras (ELLAKWA, 2002b). Com essa premissa, os autores realizaram um estudo para avaliar a influência de três tipos de fibras, polietileno (*Connect*, Kerr), aramida (*Fibreflex*, Biocomp) e vidro (*Sticktech*, Stick Tech) e de dois agentes de impregnação, *ArtGlass liquid* (Heraeus Kulzer) e *Kolor Plus* (Kerr) nas propriedades mecânicas em flexão de um compósito particulado *ArtGlass* (Heraeus Kulzer). Parte das amostras foi armazenada por 24 horas e parte por seis meses. Os resultados demonstraram um aumento significativo (124% com fibra de polietileno e 364% com fibra de vidro) na média de resistência à flexão dos grupos com reforço em relação ao grupo sem reforço quando armazenados por 24 horas. As amostras reforçadas com fibras de vidro, impreganada com *ArtGlass liquid* e armazenadas por 24 horas apresentaram valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade significativamente superiores aos demais 383,6 MPa e 9,4 GPa, respectivamente. Após seis meses de armazenamento em água, um declínio significativo (28%) ocorreu na média de resistência à flexão das amostras reforçadas com fibras de vidro. O agente de impregnação *Kolor Plus* foi mais efetivo quando usado com fibras de polietileno e de aramida. O agente de união *ArtGlass Liquid* foi mais efetivo com fibra de vidro. A escolha do tipo de fibra e do agente de impregnação demonstrou influência positiva na resistência à flexão do compósito particulado.

O objetivo da pesquisa de LASSILA *et al.* (2002) foi verificar a influência da forma de estocagem (em ambiente seco por 48 horas ou em água por trinta dias) nas propriedades mecânicas em flexão de compósitos de fibras de vidro unidirecionais

(*Stick*, Stick Tech) impregnados por agentes resinosos com diferentes propriedades de sorção de água (*Sinfony Activator*, 3M; *Triad Gel*, Dentisply e *3M Scotchbond Multipurpose Adhesive*, 3M). Os autores variaram ainda, a porcentagem volumétrica de fibras (12%, 23%, 36% e 45%). A resistência à flexão das mostras com 45% de fibras variou entre 759 MPa e 916 MPa em ambiente seco e 20 MPa e 607 MPa quando armazenado em água. A análise estatística revelou que a fração volumétrica de fibras e a sorção de água pela matriz polimérica tiveram efeito significativo nas propriedades em flexão. O decréscimo nas propriedades mecânicas após imersão em água foi considerado como causado, principalmente, pelo efeito plastificante da água e este decréscimo depende da sorção de água. Os autores concluíram que o uso de polímeros com baixa sorção de água pode melhorar as propriedades de flexão dos compósitos reforçados por fibras.

Conforme CHONG e CHAI (2003) as fibras de vidro são materiais amorfos (não cristalinos), isotrópicos (propriedades iguais em todas as direções). Por outro lado, os compósitos particulados indiretos reforçados por fibras são materiais anisotrópicos, uma vez que a resistência é dependente da orientação das fibras. As fibras de vidro, por si só, possuem alta resistência à tração, mas a resistência das próteses contendo fibras é determinada por fatores como o volume de fibras, capacidade da matriz resinosa de suportar esforços e interface matriz fibra. Neste trabalho os autores avaliaram a resistência à flexão de compósitos reforçados com fibras de vidro (*Fibrekor/Sculpture*, Jeneric Pentron; e *Vectris Frame/Targis*, Ivoclar Vivadent) e somente as fibras de vidro unidirecional (*Fibrekor*, Jeneric Pentron) e bidirecional (*Vectris Frame*, Ivoclar Vivadent) sem cobertura de compósito. As fibras sem cobertura de compósito *Fibrekor* e *Vectris* apresentaram resistência à flexão, respectivamente 1,202 MPa e 412 MPa muito maior que com cobertura de compósito *Fibrekor/Sculpture* (165 MPa) e *Vectris/Targis* 84 MPa. A fibra unidirecional *Fibrekor*, sem e com *Sculpture*, teve média de resistência à flexão significativamente maior que a fibra bidirecional *Vectris Frame* com e sem *Targis*. As amostras de *Fibrekor* tiveram falha predominantemente adesiva com fratura de fibras. As amostras de *Vectris* apresentaram fratura de fibras, delaminação e microfratura da matrix.

Estudos têm demonstrado que a colocação da fibra de polietileno no lado de tração aumenta a resistência à flexão de compósitos quando comparados com compósitos sem reforço. Com o objetivo de verificar a influência da variação do posicionamento do reforço da fibra de polietileno (*Connect*, Kerr) na resistência à

flexão do compósito (*ArtGlass*, Heraeus Kulzer) ELLAKWA *et al.* (2003) desenvolveram um estudo no qual colocaram a fibra de polietileno no lado de tração em cinco distâncias diferentes da base (posição zero, na base; 0,5mm; 1,0mm; 1,5mm e 2,5mm). Os resultados mostraram que a colocação de fibra na posição zero aumentou significativamente a resistência à flexão, mas que, ao se mover a fibra desta superfície, esta propriedade foi reduzida significativamente.

Visando investigar a variação no posicionamento das fibras, LASSILA e VALLITTU (2004) utilizaram um compósito indireto (*Sinfony*, ESPE), reforçado com fibra de vidro (*Stick*, Stick Tech), impregnada manualmente com (*Synfony Activator*, ESPE) posicionadas na base dos copos de prova (lado de tração), no meio do corpo de prova, na porção superior do corpo de prova (lado de compressão) e verticalmente. As amostras foram polimerizadas com duas diferentes unidades de ativação. Os resultados mostraram que em relação à resistência à flexão a melhor localização da fibra de reforço foi na base do corpo de prova (557,7 MPa) quando polimerizados na unidade *LicuLite*, seguindo-se na posição vertical, no meio e no lado de compressão. Quanto ao módulo de elasticidade, o melhor resultado foi alcançado com a fibra posicionada verticalmente, sem diferença estatística entre as posições horizontais.

Segundo DYER *et al.* (2004) a descrição da falha de fratura é pouco relatada nos trabalhos de compósitos reforçados por fibras. Uma amostra pode falhar catastróficamente, enquanto outra pode simplesmente dobrar-se gradualmente sob carga crescente. Os autores fizeram um estudo com o objetivo de determinar o efeito da diversidade de posições, orientações, geometrias e número de fibras de vidro e polietileno sobre a carga de ruptura inicial e final de compósitos particulados reforçados por fibras. Para a realização do trabalho foram confeccionadas amostras de compósito particulado *BelleGlass HP* (Kerr) reforçado com fibras de polietileno *Connect* (Kerr) e amostras de compósito particulado *Targis* (Ivoclar Vivadent) reforçado com fibras de vidro *Vectris Frame* (Ivoclar Vivadent) ou *Vectris Pontic* (Ivoclar Vivadent). Os resultados mostraram que a carga inicial de fratura variou de 22,6 a 172,1 N. O menor resultado foi encontrado para o compósito reforçado com fibra de polietileno quando utilizado somente uma camada de reforço disposta numa orientação diagonal dentro da amostra. O maior valor de carga foi obtido para o compósito reforçado com fibra de vidro unidirecional quando foram dispostas duas camadas de fibras uma no lado de tensão e outro no lado de compressão. Algumas posições e orientações do reforço de fibras de polietileno e de vidro promoveram uma diminuição nos valores de carga

quando comparados com o compósito sem reforço. Os autores concluíram que a posição e a orientação influenciam a carga inicial e final de fratura bem como a deflexão. O reforço mais efetivo é o localizado no lado de tensão.

GÖHRING *et al.* (2005) compararam o efeito do reforço de fibras de vidro (*Vectris Pontic*, Ivoclar Vivadent) em seis diferentes compósitos de uso indireto (*Belleglasss HP*, Kerr; *Sculpture*, Pentron; *Targis*, Ivoclar Vivadent; *Sinfony*, 3M ESPE; *Adoro LC e Adoro HP*, Ivoclar Vivadent). Variaram o posicionamento da fibra, o tempo de estocagem em água (24h e 14 dias) e termociclagem (3000 ciclos - 5°C e 50°C). Após estocagem e termociclagem as amostras foram submetidas a ensaios mecânicos de flexão. Os resultados mostraram um decréscimo na resistência à flexão após a estocagem em água e termociclagem em todos os materiais testados. Nenhum dos materiais testados exibiu vantagens significativas quando comparados com o grupo controle. A resistência à flexão é maior quando a fibra está localizada no lado de tensão. Houve menor deteriorização, devido à estocagem e termociclagem, nos compósitos reforçados com fibras de vidro quando comparados com os compósitos sem reforço de fibras.

A falha mecânica tem sido definida como o estudo do início e do acúmulo de falha até a ruptura final. Com o objetivo de avaliar se a o aumento na fração volumétrica de fibras da infraestrutura influencia o modo de falha mecânica de compósitos reforçados por fibras de vidro DYER *et al.* (2005a) desenvolveram um estudo *in vitro*. Para este propósito foram confeccionadas próteses fixas com dois molares pilares e um molar pântico com diâmetro de 11 mm reforçadas por dois diferentes sistemas de fibras de vidro *Targis Vectris* (Ivoclar Vivadent) e *EverStick* (Stick Tech) com diferentes frações volumétricas (0, 18, 43 e 66%). Para criar a infraestrutura o sistema *Targis Vectris* foi pré-impregnado com dimetacrilato e o sistema *EverStick* foi pré-impregnado por uma matrix bifásica contendo dimetacrilato e polimetilmetacrilato. Após a polimerização das infraestruturas e antes da aplicação do compósito de cobertura, as barras do sistema *EverStick* foram recobertas por um solvente monomérico, isto foi feito para aumentar a fase de polimetacrilato de metila na superfície da matrix e facilitar o aumento de penetração do compósito particulado na infra-estrutura. Em tecnologia de interface em compósitos, este mecanismo é comumente chamado de interdifusão. Antes da aplicação do compósito de cobertura as infraestruturas de *Targis Vectris* foram jateadas com óxido de alumínio (Al₂O₃) e silanizadas. As próteses, já prontas, foram cimentadas com hidróxido de cálcio e submetidas à carga (no centro do pântico) até a

fratura. A falha inicial, a falha final e o modo de falha foram registrados. As amostras sem reforço de fibras (*Targis vectris* ou *EverStick*) falharam instantaneamente, catastróficamente, com carga em torno de 600 N. As amostras reforçadas com fibras sofreram alongação. O menor valor médio de carga para falha inicial (530 N) foi obtido com as amostras reforçadas por *Targis Vectris* (18%) e o maior valor (1208 N) para as amostras de *EverStick* (66%). As amostras com *Targis Vectris* 18% diminuíram o valor médio de carga de falha inicial e as amostras com 43 % não promoveram nenhum aumento no valor médio de carga inicial de fratura. Os autores concluíram que o jateamento e silanização das infraestruturas *Targis Vectris* predispõem a falha precoce. As amostras reforçadas com fibras *EverStick* apresentaram um aumento progressivo na carga inicial de fratura à medida que foi aumentando a fração volumétrica de fibras. Os autores atribuíram este fato a forte interface obtida pela interdifusão. Os valores médios de carga final de fratura das amostras de *Targis Vectris* e *EverStick* foram aumentado progressivamente e tiveram correlação com o aumento da fração volumétrica fibras. Os maiores valores de carga inicial e final de fratura foram obtidos pelas amostras com maior fração volumétrica de fibras.

A resina fotopolimerizável utilizada para impregnação das fibras é baseada em monômero dimetacrilato somente ou em uma combinação de monômero dimetacrilato e um polímero linear que forma uma rede polimérica semi-interpenetrantes. As resinas baseadas em metacrilato absorvem água por difusão. A água absorvida pode atuar como plastificante e, além disso, provocar uma redução na resistência do material. Do ponto de vista clínico, a composição química da matriz de resina é de grande importância para o comportamento de sorção de água dos compósitos reforçados por fibras que pode afetar, em longo prazo, a estabilidade mecânica das restaurações, assim como as propriedades adesivas na cavidade oral. LASSILA *et al.* (2005) desenvolveram um estudo com o objetivo de investigar a sorção de água, as propriedades em flexão e adesivas do sistema BR-100 que contem fibras de vidro unidirecionais pré-impreganadas com matrix resinosa UDMA, e compará-los ao sistema *EverStick* (C & B) que contem fibras de vidro unidirecionais pré-impreganadas com matrix resinosa de BisGMA e PMMA, as quais formam uma estrutura semi-IPN. As amostras foram submetidas a duas diferentes condições de polimerização. Os resultados mostraram que o sistema *EverStick* (C & B) com estrutura polimérica semi-IPN teve uma absorção de água de 1,86% em peso (polimerizado em unidade manual) e 1,94% em peso (polimerizada em forno), significativamente maior que o sistema BR-100 onde a

absorção foi de 1,07% e 1,17 %, em peso, respectivamente. A resistência à flexão do *EverStick C & B*, depois de 30 dias de armazenamento em água, de 559 MPa (polimerizado em unidade manual) e 796 MPa (polimerizada em forno) foi um pouco maior que a do sistema BR-100 547 MPa e 689 MPa, respectivamente mas, a diferença não foi estatisticamente significativa.

DYER *et al.* (2005b) fizeram um estudo para comparar o efeito da secção transversal no módulo de elasticidade e tenacidade à fratura de compósitos indiretos (*BelleGlas HP* e *Targis*) reforçados com fibras de vidro (*Vectris frame* e *Vectris pôntico*) e polietileno (*Connect*) em diversas posições, orientações, número de fibras e geometrias. Os autores utilizaram um grupo controle sem incorporação de fibras. Baseados nos resultados os autores concluíram que o módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com fibras aumenta quando a secção transversal incorpora uma ou mais fibras de vidro localizadas no lado de compressão da amostra. A incorporação de fibras de polietileno não aumentou significativamente o módulo de elasticidade das amostras e em uma das disposições houve uma redução significativa no módulo de elasticidade quando comparado com o material sem reforço de fibras. A tenacidade à fratura foi aumentada efetivamente quando o desenho da secção transversal continha uma ou mais fibras localizadas no lado de tensão das amostras e com o aumento da quantidade de reforço fibras. A fibra de polietileno aumentou a tenacidade à fratura em vários grupos dependendo da posição.

A irradiação com elétrons é um método para modificar as propriedades mecânicas dos polímeros. Este método pode aumentar a dureza dos polímeros bem como ligações entre cadeias poliméricas o que resulta em alta resistência adesiva. O mecanismo envolve a quebra de ligações C-H na cadeia polimérica para formar um átomo de hidrogênio acompanhado pela abstração de um segundo átomo de hidrogênio para formar hidrogênio molecular. Logo após os dois radicais poliméricos adjacentes se combinam e formam uma ligação cruzada. O efeito é que a massa molar do polímero aumenta constantemente com a irradiação. Com esta premissa, BEHR *et al.* (2006) desenvolveram um estudo para avaliar se a irradiação com elétrons poderia beneficiar os compósitos reforçados por fibras. Os autores usaram dois sistemas de compósitos reforçados por fibras (*Targis/Vectris*, Ivoclar Vivadent; *EverStick/Sinfony*, StickTech). Foram confeccionadas inicialmente barras de fibras (25x4x4mm). Logo após, no meio das barras, foi aplicado o compósito particulado formando um molar. Parte das amostras foi irradiada com elétrons (100 KGy por 2 segundos) após todo o processo de

polimerização sugerido pelos fabricantes. Parte das amostras sofreu ciclagem térmica e mecânica. Todas as amostras foram submetidas à carga de fratura com aplicação da carga sobre o molar. As amostras *Stick/Sinfony* que foram irradiadas e não sofreram termociclagem alcançaram valores médios de carga 520 N e com termociclagem 396 N e as amostras não irradiadas e com termociclagem alcançaram valores médios 362 N. As amostras *Targis/Vectris* que foram irradiadas e não sofreram termociclagem alcançaram valores médios de carga 575 N e com termociclagem 556 N e as amostras não irradiadas e com termociclagem alcançaram valores médios 383 N. Os autores concluíram que diferentes sistemas de compósitos reforçados por fibras poderiam se beneficiar da irradiação com elétrons.

KARBHARI e STRASSLER (2007) compararam as diferenças no mecanismo do dano sob carregamento em flexão de um compósito fluido (*Vitioso FloRestore*, Demat) sem e com reforço de fibras de vidro E-glass prepreg (*Splint-it*, Jeneric/Petron Inc.) e de polietileno (*Connect*, Kerr) e (*Ribbon*, WA). Os resultados mostraram que os compósitos sem reforço e os reforçados com fibras de vidro sofreram fratura frágil. Por outro lado, os compósitos reforçados com fibras de polietileno *Connect* e *Ribbon* sofreram deformação significativa sem ruptura, respectivamente (119% e 126%). As amostras com fibras *Connect* suportaram maiores valores de carga em flexão e apresentaram um aumento de 433% de absorção de energia quando comparadas com as amostras sem reforço de fibras. Segundo os autores, a seleção apropriada da arquitetura da fibra deve ser feita não só a partir da perspectiva de altos valores de resistência, mas sobretudo pela tolerância ao dano e absorção de energia.

KARBHARI e WANG (2007) compararam as características mecânicas de um compósito fluido (*Vitioso FloRestore*, Demat) reforçado por dois diferentes tipos de fibras trançadas de polietileno, uma densa e outra fina, ambas da empresa *Ribbon Inc.*. O trabalho teve como objetivo elucidar diferenças nas respostas e ao dano sobre carregamento em flexão. Os resultados mostraram que o uso de fita trançada como reforço em compósito dentário melhora significativamente o desempenho em flexão. O aumento percentual promovido foi de 179% com o uso da fita fina e 183% com a fita densa. O reforço também promoveu uma grande ductilidade não catastrófica e com pouca diferença no desempenho entre as duas arquiteturas. A natureza intrínseca da arquitetura da fibra auxilia na detenção de trincas proporcionando assim um elevado nível de resistência à fadiga. Uma comparação entre as duas arquiteturas mostra que quase não há nenhuma diferença no desempenho com base na mudança do número de

fios da trança e que a trança fina oferece desempenho comparável ao da densa convencionalmente utilizada. Além disso, os materiais reforçados apresentam aumento significativo na deformação e nos níveis de absorção de energia resultando na capacidade de tenacifica-los significativamente.

KOLBECK *et al.* (2007) fizeram um estudo comparativo para determinar o efeito da irradiação de elétrons na resistência à fratura e alongamento de barras de três diferentes fibras (*Construct*, Kerr; *Everstick*, Sticktech; *FibreKor*, Jeneric Pentron). As barras foram divididas em grupos sem irradiação e irradiadas com elétrons em doses de 15, 30 e 100 KGy. Os resultados mostraram que a carga de fratura aumentou significativamente em todos os materiais irradiados. O alongamento diminuiu para as fibras *Construct* e *Everstick* e aumentou para *FibreKor*. No mesmo estudo, os autores fizeram um ensaio de cisalhamento com o objetivo de testar se a irradiação das fibras promoveria um aumento na resistência adesiva de um compósito particulado (*Sinfony*, 3M Espe). Neste ensaio antes do acréscimo do compósito particulado as amostras foram tratadas com quatro diferentes tipos de material (*Clearfil SE bond*, Kuraray; *SR-Link*, Ivoclar Vivadent; *MetalPrimer II*, GC; *Rocatec*, 3M Espe) e irradiadas com elétrons em doses de 15, 30 e 100 KGy. Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas na resistência ao cisalhamento entre os materiais usados como tratamento quando não irradiados. A irradiação levou a um aumento significativo na resistência ao cisalhamento nas amostras de *FibreKor* quando tratadas com *Clearfil SE bond*, *SR-Link*, e *MetalPrimer II* e irradiadas.

A carga aplicada aos dentes e aos materiais restauradores é, geralmente, do tipo baixa e repetitiva ao invés de um impacto simples. A carga intra-oral recebida por uma restauração dentária durante a mastigação é repetida mais que 3×10^5 vezes por ano. Baseado nessa afirmação GAROUSHI *et al.* (2007) fizeram um estudo para determinar a capacidade de suporte de carga estática e o limite de fadiga compressiva de compósitos indiretos com três diferentes tipos de sub-estruturas de reforço de fibras. Os resultados mostraram que os compósitos particulados e os compósitos reforçados por fibras aleatórias, bidirecionais e unidirecionais quando submetidos à carga compressiva cíclica apresentaram capacidade de suporte de carga percentualmente diminuída quando comparado ao com os valores encontrados nos ensaios de aplicação de carga estática. Os maiores valores de resistência à compressão foram obtidos por amostras de fibras bidirecionais seguidas por amostras de fibras aleatórias, amostras de compósito particulado reforçado com fibras bidirecionais, amostras de compósito particulado

reforçado com fibras aleatórias, amostras somente de compósito particulado, amostras de compósitos particulados reforçados com fibras unidirecionais e amostras só de fibras unidirecionais. Curiosamente, esta seqüência decrescente de valores se repetiu tanto nos ensaios com aplicação de carga estática quanto nos ensaios com aplicação de carga cíclica.

VAN HEUMEN *et al.* (2008) fizeram uma revisão de literatura comparativa de trabalhos em que foram testados, *in vitro*, a resistência à flexão de compósitos particulados sem reforço e reforçados com fibras de vidro e de polietileno. Os autores concluíram que a fibra promove um aumento na resistência dos compósitos particulados, o módulo de elasticidade dos compósitos particulados nem sempre aumenta com o acréscimo de fibra de polietileno mesmo quando colocadas no lado de tensão durante os ensaios, a arquitetura das fibras em trança ou unidirecional pareceu ser mais importante que o tipo de fibra para a resistência à flexão e módulo de elasticidade.

KEULEMANS *et al.* (2009) avaliaram, *in vitro*, a influência do reforço de fibras de vidro (*Everstick C&B*, *Sticktech Ltd*) na resistência à fratura e fadiga de um compósito particulado (*Filtek Z100*, *3M ESPE*). Os ensaios foram realizados com aplicação de carga em cantilever. Os resultados mostraram que o reforço de fibras teve efeito significativo na resistência à fratura, na resistência à fadiga e ao trabalho de fratura. Os autores concluíram que a resistência à fadiga do compósito particulado é inferior à sua resistência à fratura e que o compósito de fibras é mais resistente à fadiga que o compósito particulado e o compósito particulado reforçado por fibras.

GASPAR JUNIOR *et al.* (2009) compararam, *in vitro*, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade de um compósito particulado (*Filtel*, *3M ESPE*) reforçado com uma ou duas camadas de fibras de vidro (*Interlig*, *Angelus*) ou de polietileno (*Connect*, *KerrLab*) com e sem termociclagem. Os compósitos reforçados por duas camadas de fibra de polietileno, com ou sem termociclagem, apresentaram valores significativamente maiores de resistência à flexão quando comparados com os demais grupos. Entretanto, apresentaram valores de módulo de elasticidade significativamente menores que os demais grupos. O reforço com uma ou duas camadas de fibras de vidro não promoveu nenhuma variação estatística significativa na resistência à flexão. Entretanto, o módulo de elasticidade das amostras com uma camada de reforço de fibra de vidro foi estatisticamente inferior aos demais grupos reforçados com fibras de vidro.

ERONAT *et al.* (2009) compararam o efeito do reforço de fibras de vidro (*EvertickNet*, *stickTech Ltd*) na resistência à flexão de dois compósitos de uso direto um

microfill (*Clearfil ST*, Kuraray) e outro híbrido (*Clearfil APX*, Kuraray). Os resultados mostraram que o reforço de fibra promove um aumento significativo na resistência à flexão dos dois compósitos e que o compósito híbrido quando reforçado por fibras apresenta resistência à flexão significativamente maior que o compósito microfill reforçado.

Falhas de próteses parciais fixas feitas de compósitos reforçados por fibras foram relatadas em muitos estudos clínicos e *in vitro*. Os tipos de falha incluem descolamento na interface com o dente, delaminação entre o material de revestimento e a subestrutura de reforço de fibras e fratura do pântico. O desenho da subestrutura, ou seja, a posição e orientação das fibras, pode afetar a resistência da prótese. Com esta premissa SHI e FOK (2009) fizeram um estudo para encontrar a melhor disposição da subestrutura de fibras de vidro em próteses fixas de três elementos. Os resultados obtidos sugeriram que as fibras devem ser colocadas na parte inferior do pântico, formando uma subestrutura em forma de U, que se estenda para os conectores que ligam os dentes aos pânticos. Análises do desenho com subestrutura em U, em elemento finito, indicam que houve redução do stress, tanto no compósito de revestimento quanto na interface entre o compósito e a subestrutura de fibras. Concluíram que o desenho em U pode, potencialmente, melhorar a resistência à fratura de próteses parciais fixas de três elementos reduzindo algumas das tensões no início da falha e que o modelo convencional, com as fibras dispostas de uma caixa oclusal a outra, não é um desenho eficiente.

RASHIDAN *et al.* (2010) Compararam o efeito da posição e da curvatura de fibras de vidro pré-impregnadas na resistência à flexão de um compósito fluido reforçado. O compósito reforçado com fibras no lado de compressão apresentou os menores valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura. Os maiores valores de resistência à flexão e tenacidade foram obtidos no grupo com fibras curvadas. Entretanto, a resistência à flexão deste grupo não apresentou diferenças estatísticas significativas quando comparada com a do grupo com as fibras posicionadas no lado de tensão. Por outro lado, a tenacidade à fratura do grupo com fibras curvadas foi significativamente superior a todos os demais grupos.

O trabalho de CHEN *et al.* (2011) visou validar, *in vitro*, a melhoria da resistência à fratura de próteses fixas de três elementos reforçadas por fibras de vidro com subestrutura em U como sugerido por SHI e FOK (2009). Todas as amostras de prótese fixas de três elementos, retidas por preparos do tipo *inlay*, foram feitas com

infraestrutura de fibras de vidro (FibreKor) e com compósito de revestimento (GC Gradia). Para o desenho convencional foi usado um feixe linear de fibras ligando uma caixa proximal à outra, enquanto que para o desenho com subestrutura em U foi usada uma viga curva seguindo o contorno inferior do pântico. Todas as amostras foram carregadas a 400 N numa máquina de ensaios mecânicos universal (MTS 810) com uma velocidade de carga de 0,2 mm/min. Durante o carregamento foram registrados a carga e o deslocamento. Um sistema de dois canais de emissão acústica foi utilizado para monitorizar o desenvolvimento de fissuras durante o carregamento. Os resultados mostraram diferenças significativas nas curvas de carga-deslocamento dos dois grupos. No desenho convencional houve numerosos descarregamentos correspondentes a danos nas amostras. No desenho com subestrutura em U as curvas de carga/deslocamento foram muito mais suaves. Fissuras foram observadas, claramente, somente na superfície do grupo convencional. A direção das fissuras era perpendicular às tensões aplicadas. Os resultados da medição acústica também mostraram que o desenho em U teve, em média, menos eventos que o projeto convencional. Os autores concluíram que um menor número de eventos de emissão acústica e suaves curvas de carga/deslocamento promoveram um aumento na resistência à fratura nas próteses com subestrutura em U.

SCHLICHTING *et al.* (2011) utilizando os conceitos de concreto protendido de engenharia fizeram um estudo, *in vitro*, comparando as propriedades mecânicas em flexão de compósitos indireto (*Adoro*, Ivoclar) e direto (*Quixfil U*, Dentsply) reforçados com fibras de vidro com e sem pré-tencionamento e sem reforço de fibras. Neste trabalho os autores utilizaram duas camadas de fibras por amostra com 1 mm de afastamento entre elas. Nas amostras com pré-tencionamento, as fibras sofreram uma tensão prévia de 496 N correspondente a 73,5% da resistência das mesmas. Com esta carga as fibras apresentaram 1,2 mm de alongamento a cada 100 mm (1,2%). Os resultados mostraram que o pré-tencionamento das fibras aumenta significativamente a resistência à flexão e a deflexão até a falha inicial dos dois compósitos direto e indireto com e sem reforço de fibras. O módulo de elasticidade do compósito indireto foi significativamente aumentado com o acréscimo de fibra com e sem pré-tencionamento, o mesmo não ocorreu com o compósito direto. O pré-tencionamento das fibras não aumentou significativamente o módulo de elasticidade dos compósitos direto e indireto reforçados com fibras.

SHARAFEDDIN *et al.* (2013) compararam o efeito do reforço com fibra de vidro ou de polietileno em três diferentes compósitos. As fibras foram posicionadas na

base das amostras. Os resultados dos ensaios de flexão a três pontos mostraram que para um mesmo tipo de compósito a resistência à flexão foi significativamente maior nas amostras reforçadas com fibra de vidro. Nas amostras reforçadas com fibras de vidro houve diferenças estatísticas entre os grupos, sendo que maior e menor valor médio de resistência à flexão foi encontrado, respectivamente, para o compósito Z 250 (3M ESPE), 500 MPa e para o compósito Nulite F (BDT), 234 MPa. Nas amostras reforçadas com fibra de polietileno não houve diferenças estatísticas entre os grupos e o valor médio de resistência à flexão foi em torno de 200 MPa. Concluíram que a escolha da fibra e do tipo de compósito mostrou ter uma influência significativa na resistência à flexão dos compósitos reforçados com fibras.

KHAN *et al.* (2015) fizeram uma revisão sistemática de literatura dos compósitos reforçados por fibras de vidro. A busca foi realizada somente em citações indexadas, com resultados clínicos e de ensaios in-vitro, no período de 1964 a 2014 na MEDLINE, capítulos de livros, anais de conferências e simpósios, teses de doutorado. A pesquisa foi limitada a revistas odontológicas, de biomateriais e de materiais. A estrutura química das resinas bem como a natureza das fibras de vidro usadas como reforço dos compósitos foram analisadas em relação a sua influência nas propriedades mecânicas, físicas e térmicas, biocompatibilidade, sensibilidade da técnica, o modo e a taxa de falha das restaurações em aplicação clínica. Como resultado da investigação, os autores concluíram que as resistências mecânica, física e o módulo de elasticidade dos compósitos reforçados com fibra podem ser marcadamente superiores às dos compósitos à base de resina existentes e dos materiais metálicos. A maioria dos dados descritos na revisão foi de pesquisas realizadas em laboratório, enquanto que relativamente poucos estudos clínicos foram realizados. Os poucos trabalhos clínicos publicados sugerem, pelo menos em curto prazo, o sucesso razoável para restaurações à base de fibra de vidro, incluindo pinos endodônticos, prótese parcial fixa e restaurações posteriores. Por estas razões, os compósitos reforçados com fibra de vidro têm emergido como uma importante classe de materiais estruturais e já estão sendo muito utilizados, sendo considerados como substitutos para materiais tradicionais em aplicações dentárias. Segundo os autores, na área dos compósitos reforçados por fibras, com o desenvolvimento e o progresso desses compósitos reforçados as perspectivas futuras são encorajadoras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo fundamentou-se na avaliação da possibilidade de melhora nas propriedades mecânicas de um compósito de uso indireto sem reforço de fibras e reforçado com fibras de polietileno com e sem tratamento com plasma e/ou silano através de ensaios de flexão a três pontos em 108 amostras. A comparação foi realizada através dos valores médios de resistência à flexão e deflexão de cada grupo

O efeito do plasma na microestrutura da superfície da fibra foi analisado no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e no microscópio de força atômica (AFM). A modificação química da superfície da fibra produzida pelo plasma e/ou silano foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons por raios-X (XPS).

3.1 Materiais empregados

Para o desenvolvimento desse estudo foram utilizados os materiais cujo tipo, composição e fabricante estão especificados no Quadro 1.

Quadro 1 – Materiais utilizados no preparo dos corpos de prova para ensaios de flexão.

Material/ Fabricante	Tipo	Composição
<i>Signum Ceramis*</i> Heraeus Kulzer Alemanha	Compósito de uso indireto	27% em peso de ester do ácido metacrílico funcional, 73% em peso de dióxido de silício, e cargas inorgânicas silanizadas com tamanho médio de 1 μm , fotoiniciadores, estabilizadores, pigmentos inorgânicos, não contém cádmio.
<i>Connect*</i> Kerr Corporation USA	Fita de fibras trançadas de polietileno com 2 mm de largura	Polietileno de ultra-alta massa molar com tratamento a frio por plasma gasoso
<i>Construct*</i> Kerr Corporation USA	Fita de fibras trançadas de polietileno com 2 mm de largura	Polietileno de ultra-alta massa molar com tratamento a frio por plasma gasoso e pré-silanizada
<i>InFibra*</i> Bioloren Itália	Fita de fibras trançadas de polietileno com 2 mm de largura	Polietileno de ultra-alta massa molar sem tratamento a frio por plasma gasoso
<i>Connect Resin*</i> Kerr Corporation USA	Resina fluída	Monômero de éster metacrílico não polimerizado, fotoiniciador, preenchimentos inorgânicos e aditivos estabilizantes.
<i>Silano*</i> Angelus Brasil	Silano Pré-ativado	Silano e etanol $\text{X-R-Si(OR)}_3\text{N}$ X – grupo funcional – forma ligações cruzadas com a resina R - grupo metileno OR – grupo hidrolisável – forma ligações covalentes com radicais hidroxilas das porcelanas, dos compósitos dentais e dos pinos de fibra de vidro. Si – silício N – 0-3

*Marcas comerciais

Para a confecção dos corpos de prova para os ensaios de resistência à flexão o material *Signum dentine* foi usado como matriz ou cobertura e as fibras de polietileno *Connect*, *Construct* e *InFibra* como o componente estrutural de reforço de compósitos laminados. A resina fluida *Connect Resin* foi usada para impregnar todas as fibras promovendo sua união com o material de cobertura *Signum*. O Silano foi aplicado em parte das amostras reforçadas com fibra *InFibra* previamente à impregnação com a resina fluida *Connect Resin*. Estes materiais podem ser observados na Figura 2.

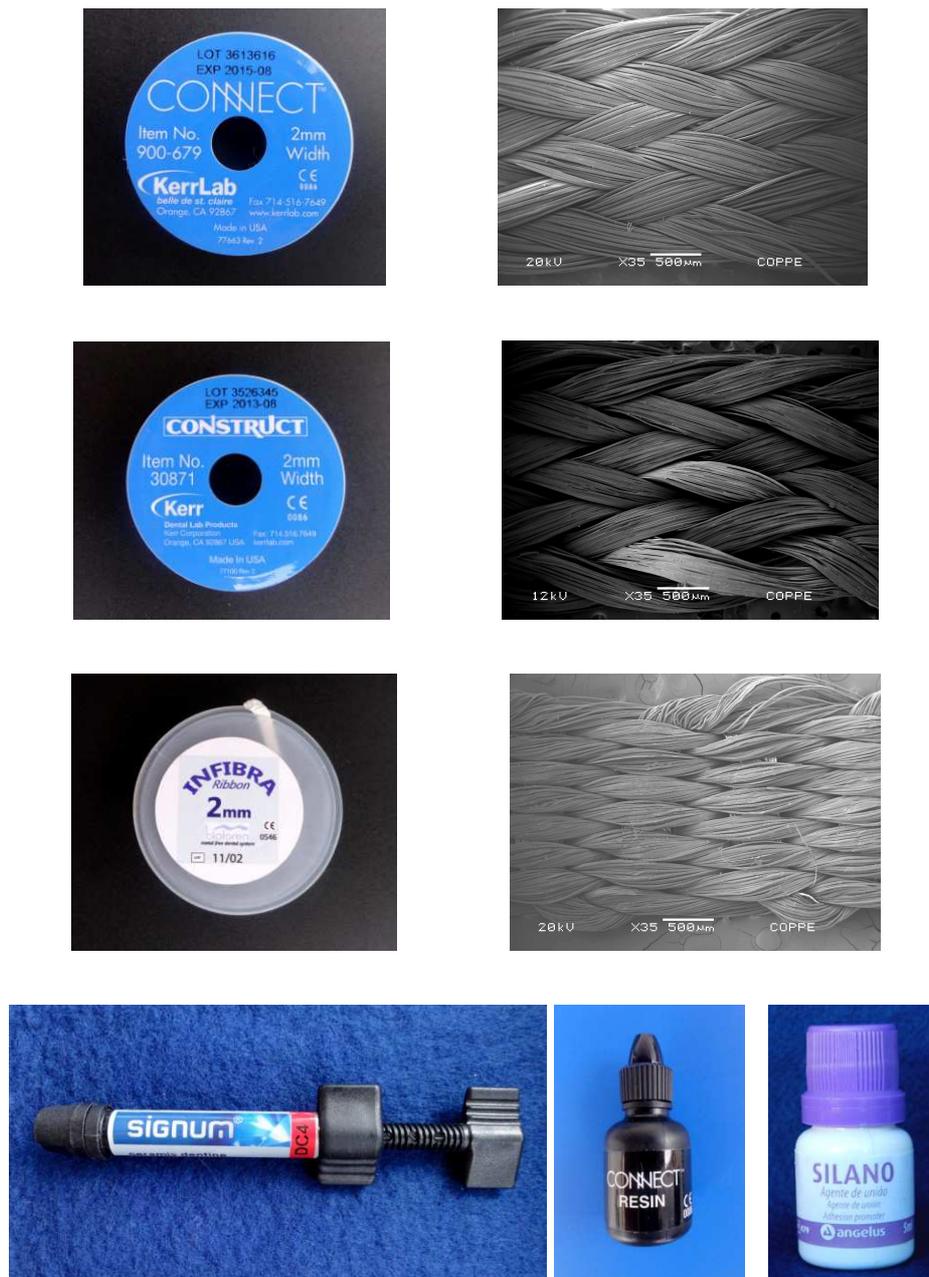


FIGURA 2 - Materiais utilizados: Fibras *Connect*, *Construct*, *InFibra*, *Connect Resin* Compósito Indireto *Signum* e silano.

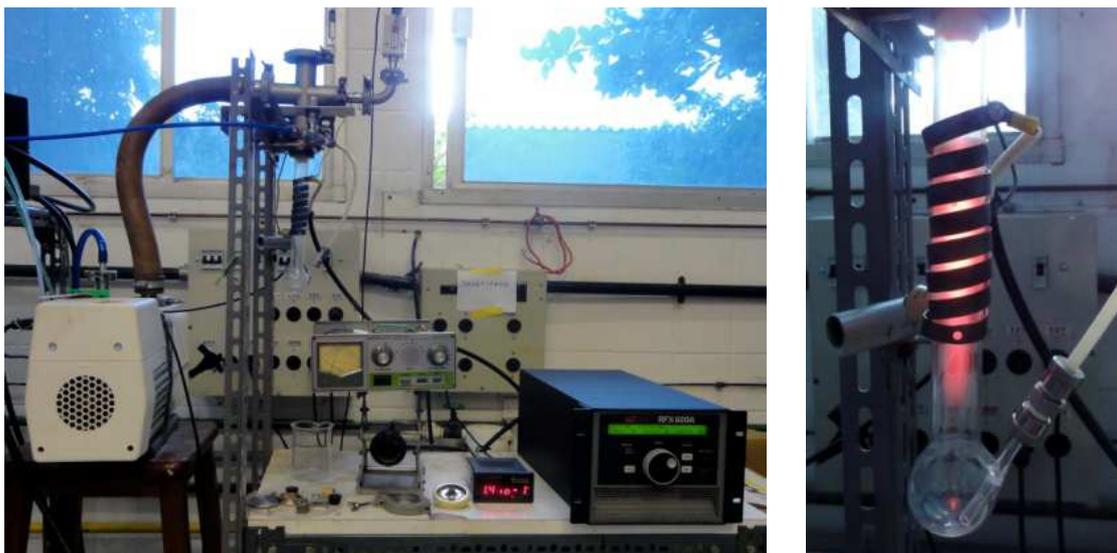
3.2 Metodologia

Previamente a confecção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos, amostras da fibra *InFibra* foram submetidas a tratamento com plasma de oxigênio e de argônio com o objetivo de se observar o efeito do plasma e/ou silano no relevo da superfície da fibra através do MEV (microscópio eletrônico de varredura) e do AFM (microscópio de força atômica).

A possível modificação química na superfície da fibra produzida pelo plasma e/ou silano também foi analisada previamente através do XPS (espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X).

3.2.1 Tratamento Superficial da Fibra de Polietileno - *InFibra*

A fibra de polietileno *InFibra* foi tratada em um reator de plasma composto por uma câmara tubular de vidro envolto numa bobina, onde se destacam dois circuitos principais: o circuito elétrico, composto pela bobina ao redor da câmara, pelo casador de impedância e pelo gerador de RF; e o circuito do vácuo, composto pela bomba mecânica de vácuo, pelo medidor de vácuo e pela fonte de gás especificados no Quadro 2 e que podem ser visualizados na Figura 3.



(a)

(b)

FIGURA 3 - Reator de plasma, a) equipamento e b) câmara tubular (plasma de argônio).

Quadro 2 – Equipamentos e marcas comerciais dos componentes do reator de plasma.

Gerador de RF	Advanced Energy RFX600A [®]
Casador de Impedância	Daiwa CNW418 500W PEP Antenna Tuner [®]
Bomba Mecânica de Vácuo	Alcatel Adixen Pascal 2015 SD [®]
Vacuostato	Sensum Sensfil DW 144 [®]
Fonte de Gás	Argônio 99,99%, da AGA
	Oxigênio 99,99% da AGA

Para o tratamento superficial com plasma três parâmetros podem sofrer variação: tipo de gás, tempo de exposição e potência.

A superfície de uma amostra submetida ao tratamento com plasma varia de acordo com os parâmetros utilizados.

Neste trabalho foram utilizados os gases argônio e oxigênio, a potência utilizada em todas as amostras foi de 30 W na carga, a pressão de 1.2×10^{-1} mBar (12 Pa) e os tempos de exposição 1, 3 e 5 minutos.

O gás oxigênio foi selecionado para o tratamento por plasma das fibras de polietileno porque a literatura demonstra que o plasma deste gás promove a introdução de grupos oxigenados na superfície de polietileno. O gás argônio foi selecionado para tratamento das fibras baseado no trabalho de TOSUN *et al.* (2012) que observaram que o plasma deste gás promove uma maior introdução de grupos oxigenados na superfície da fibra de polietileno quando comparado com o plasma de oxigenio.

A seleção dos tempos de exposição aos respectivos plasmas de oxigênio e argônio foi baseada no trabalho de MOON e JANG (1998).

A potência de 30 W utilizada neste trabalho foi baseada no trabalho de DAMASCENO (2012).

A pressão de 1.2×10^{-1} mBar (12 Pa) foi selecionada por ser a pressão ideal para a abertura de plasma no equipamento.

3.2.1.1 Técnica de aplicação do plasma

A técnica de aplicação do plasma, descrita a seguir, foi utilizada em todas as amostras da fibra *InFibra* que sofreram tratamento com plasma. Tanto para a caracterização microestural e química quanto para a confecção das amostras dos ensaios mecânicos.

Cada amostra de fibra *InFibra* foi fixada entre duas lâminas de vidro de um dispositivo criado para prender a fibra (Figura 4) e posicionada no interior da câmara tubular (Figura 3b). O material utilizado para a confecção deste dispositivo foi o vidro para que não houvesse nenhum tipo de interação com o tratamento a plasma.

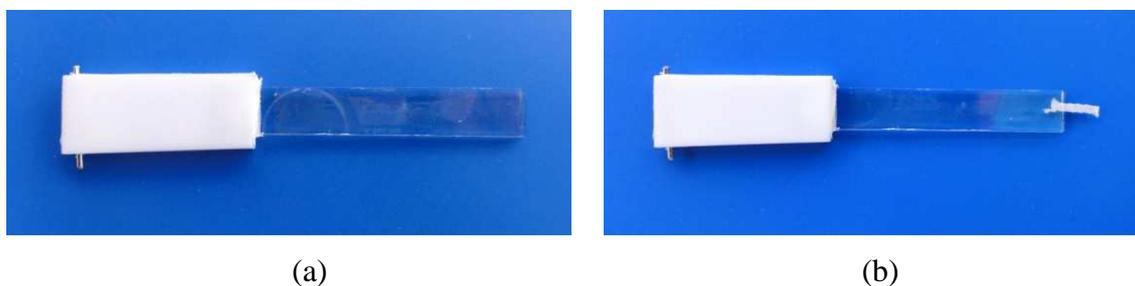


FIGURA 4 - Dispositivo para prender a fibra no interior da câmara, a) sem fibra e b) com a amostra de fibra.

A fim de chegar às condições favoráveis à abertura do plasma na câmara, inicialmente foi feito o controle do circuito de vácuo. Para isso, foram ligados a bomba e o medidor de vácuo para que a pressão na câmara de plasma pudesse ser diminuída até 1.0×10^{-1} mBar (10 Pa). Em seguida, o cilindro com o gás desejado foi aberto até que a pressão no interior da câmara estabilizasse em aproximadamente 1.2×10^{-1} mBar (12 Pa).

Mantida esta pressão na câmara, passou-se então a controlar o circuito elétrico do sistema ligando o casador de impedância e o gerador de RF.

Para que houvesse a abertura do plasma era necessário elevar a potência no gerador ao redor de 50 W. A potência aplicada não equivale necessariamente à potência na carga pois, geralmente, uma parte da potência é perdida (a potência refletida).

A partir da abertura do plasma com potência de 50 W, rapidamente era ajustada a potência nominal desejada de 30 W na carga, mantendo a potência refletida em torno de 10 W. Para isso, era necessário ajustar a impedância de entrada e saída do sistema.

Somente a partir desse controle foi feita a contagem do intervalo de tempo para cada tratamento (1, 3 ou 5 minutos).

3.2.2 Caracterização microestrutural das fibras

A caracterização microestrutural das fibras foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL JSM/6460LV - Japão) e em microscópio de força atômica (AFM) (WITEC Alpha 300 - Alemanha).

3.2.2.1 Caracterização microestrutural no MEV

A caracterização microestrutural no MEV foi utilizada com o objetivo de comparar as microestruturas das fibras sem tratamento e das tratadas com plasma através das imagens obtidas. A análise das fibras que foram tratadas com plasma teve também como objetivo selecionar os melhores tempos de exposição aos respectivos gases.

O critério utilizado para a seleção dos melhores tempos de exposição para o tratamento das fibras foi a obtenção de uma boa estrutura rugosa superficial sem a presença de danos visíveis na estrutura da fibra.

Os tempos de exposição selecionados foram utilizados para tratamento das fibras usadas para a confecção dos corpos de prova dos ensaios de flexão.

A caracterização microestrutural no MEV foi realizada em nove amostras com 1cm de extensão (Quadro 3). Três amostras de fibras como recebidas do fabricante: uma de *Connect*, uma de *Construct*, uma de *InFibra* e seis amostras de *InFibra* que foram submetidas a tratamento com plasma de argônio e com plasma de oxigênio durante 1, 3 e 5 minutos, com a técnica descrita no item 3.2.1.1.

Quadro 3 – Distribuição das amostras para caracterização micro estrutural no MEV.

Fibra	Tratamento	Número de amostras
<i>Connect</i>	Plasma (fabricante)	1
<i>Construct</i>	Plasma + silano (fabricante)	1
<i>InFibra</i>	Sem plasma (fabricante)	1
<i>InFibra</i>	Plasma oxigênio 1 minuto	1
<i>InFibra</i>	Plasma oxigênio 3 minutos	1
<i>InFibra</i>	Plasma oxigênio 5 minutos	1
<i>InFibra</i>	Plasma argônio 1 minuto	1
<i>InFibra</i>	Plasma argônio 3 minutos	1
<i>InFibra</i>	Plasma argônio 5 minutos	1
TOTAL		9

Todas as amostras foram recobertas com ouro para melhor obtenção de imagens já que o polietileno é um material não condutor.

As amostras de *InFibra* com os diversos tratamentos a plasma foram recobertas com ouro imediatamente após os respectivos tratamentos. Após a metalização, todas as amostras foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) onde foram obtidas imagens com diversos aumentos.

3.2.2.2 Caracterização microestrutural no AFM

A caracterização microestrutural no AFM foi utilizada com o objetivo de comparar as microestruturas, através das imagens obtidas, e calcular a rugosidade superficial média das fibras *Connect*, *Construct* e *InFibra* sem tratamento e *InFibra* tratada com silano, plasma de oxigênio, plasma de oxigênio/silano, plasma de argônio e plasma de argônio/silano.

A caracterização microestrutural no microscópio de força atômica (AFM) foi realizada em um microscópio Witec modelo Alpha 300 (Ülm – Alemanha) em oito amostras com 1cm de extensão (Quadro 4). Três amostras de fibras como recebidas do fabricante: uma de *Connect*, uma de *Construct*, uma de *InFibra* e cinco amostras de *InFibra* que foram submetidas aos seguintes tratamento: somente silano, plasma de

oxigênio por 3 minutos, plasma de oxigênio por 3 minutos mais silano, plasma de argônio por 3 minutos e plasma de argônio por 3 minutos mais silano

Nas amostras de *InFibra* tratadas com plasma, o plasma foi aplicado com a técnica descrita no item 3.2.1.1.

Nas amostras de *InFibra* tratadas com silano, o silano foi aplicado com pincel em uma fina camada nos dois lados da fita de fibra. Após aguardar 1 minuto, as amostras foram secas com jatos de ar frio por 30 segundos, de cada lado da fita, para que houvesse a evaporação do etanol.

As imagens foram obtidas no modo dinâmico usando cantilevers NCSTR™ da Nanoword Inc. com constante de $7,4 \text{ Nm}^{-1}$.

A rugosidade média (SQ-RMS) foi avaliada utilizando o programa WITec Projeto 2.02 após subtração da imagem de fundo.

Quadro 4 – Distribuição das amostras para caracterização microestrutural no AFM e para caracterização química no XPS.

Fibra	Tratamento	Número de amostras - AFM	Número de amostras - XPS
<i>Connect</i>	Plasma (fabricante)	1	1
<i>Construct</i>	Plasma + silano (fabricante)	1	1
<i>InFibra</i>	Sem tratamento (fabricante)	1	1
<i>InFibra</i>	Silano	1	1
<i>InFibra</i>	Plasma oxigênio 3 min.	1	1
<i>InFibra</i>	Plasma oxigênio 3 min. + silano	1	1
<i>InFibra</i>	Plasma argônio 3 min.	1	1
<i>InFibra</i>	Plasma argônio 3 min. + silano	1	1
TOTAL		8	8

3.2.3 Caracterização química das fibras por XPS

A caracterização química por XPS foi utilizada com o objetivo de se obter a concentração atômica dos elementos químicos e os tipos de ligações presentes na superfície das fibras *Connect*, *Construct* e *InFibra* sem tratamento e *InFibra* tratada

com silano, plasma de oxigênio, plasma de oxigênio/silano, plasma de argônio e plasma de argônio/silano.

A caracterização química da superfície das fibras de polietileno por espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios-X (XPS) foi realizada numa estação de ultra-alto vácuo (Esca Plus P System, Omicron Nanotechnology, Taunusstein, Germany), com a pressão na câmara de medição de 10^{-10} mbar, utilizando uma fonte de raios-X Al ($K\alpha=1486.7$ eV), com potência de emissão de 12,5 mA e com voltagem de 16 kV.

A análise química no XPS foi realizada em oito amostras com 1cm de extensão (Quadro 4). Os tratamentos utilizados foram os mesmos já descritos para a análise no AFM no item 3.2.2.2. Todos os espectros de XPS foram obtidos um dia após os respectivos tratamentos.

Primeiramente foram realizados espectros de varredura com energia de passagem de 80 eV (elétron-volt) com a finalidade de identificar os picos dos elementos químicos presentes nas amostras.

Foram observados e identificados picos na região do carbono 1s, oxigênio 1s e Si 2p.

Para uma melhor visualização dos picos na região do carbono 1s, definido como (284,6 eV), foram obtidos espectros de alta resolução com 20 eV de passagem de energia e com passos de energia de 0,05 eV.

A análise dos picos foi realizada com o software CasaXPS (análise computadorizada de superfície para espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios-X), usando uma soma ponderada dos componentes de curva Gaussiana/Lorentziana após a subtração do fundo Shirley.

3.2.4 Preparo dos corpos de prova para os ensaios de flexão

Para a realização dos ensaios de flexão foram produzidos 108 corpos de prova nas dimensões 25 mm × 2 mm × 2 mm, com base nos normativos da ISO 4049:2000(E), distribuídos em 18 grupos, com seis amostras em cada.

Um grupo controle de compósito *Signum* sem reforço de fibras, sete grupos de compósito *Signum* reforçado com fibras dispostas com um afastamento médio de

(0,29 mm) da base e 10 grupos de compósito *Signum* reforçado com fibras dispostas na base do corpo de prova (QUADRO 5).

Baseado na análise prévia das superfícies das fibras no MEV, foram selecionados os tempos de 1 e 3 minutos de aplicação dos plasmas de oxigênio e argônio para a confecção das amostras para os ensaios de flexão

A distribuição dos grupos de corpos de prova pode ser observada no quadro 5.

Quadro 5 – Distribuição dos grupos de corpos de prova para os ensaios de flexão.

Material	Localização da fibra	Número de amostras
1 – <i>Signum</i>	-	6
2 - <i>Signum/Connect</i>	Afastada	6
3 - <i>Signum/Construct</i>	Afastada	6
4- <i>Signum/InFibra</i> Sem tratamento	Afastada	6
5 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma oxigênio 1 min.	Afastada	6
6 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma oxigênio 3 min.	Afastada	6
7 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma argônio 1 min.	Afastada	6
8 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma argônio 3 min.	Afastada	6
9 - <i>Signum/Connect</i>	Na base	6
10 - <i>Signum /Construct</i>	Na base	6
11 - <i>Signum/InFibra</i> Sem tratamento	Na base	6
12 - <i>Signum/InFibra</i> Sem tratamento + silano	Na base	6
13 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma oxigênio 1 min.	Na base	6
14 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma oxigênio 3 min.	Na base	6
15 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma oxigênio 3 min. + silano	Na base	6
16 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma argônio 1 min.	Na base	6
17 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma argônio 3 min.	Na base	6
18 - <i>Signum/InFibra</i> Plasma argônio 3 min. + silano	Na base	6
TOTAL		108

Os três tipos diferentes de tratamentos realizados na fibra de polietileno *InFibra* antes da confecção dos corpos de prova estão descritos abaixo:

1 - *InFibra* sem tratamento de plasma e com aplicação do silano – Inicialmente foram cortadas 6 amostras da fita de fibras com 2,5 cm de extensão. Cada amostra foi pincelada com uma camada fina de silano. Após aguardar 1 minuto, elas foram secas com jatos de ar frio por 30 segundos, de cada lado da fita, para que houvesse a evaporação do etanol.

2 - *InFibra* tratada com plasma de oxigênio ou argônio – Amostras da fita de fibras com 2,5 cm de extensão foram expostas a plasma de argônio ou oxigênio durante 1 ou 3 minutos com potência de 30 W na carga e pressão do gás de 1.2×10^{-1} mBar (12 Pa). O plasma foi aplicado em duas tiras de cada vez (Figura 5).

3 - *InFibra* com tratamento de plasma de oxigênio ou de argônio e posterior aplicação do silano - tiras da fita de fibras com 2,5 cm de extensão foram submetidas ao processo de aplicação de plasma descrito no item 2. Imediatamente após a aplicação dos respectivos plasmas as amostras passaram pelo processo de aplicação de silano descrito no item 1.

Os corpos de prova dos ensaios de flexão confeccionados com as fibras que sofreram os tratamentos descritos acima foram preparados imediatamente após os respectivos tratamentos.



FIGURA 5 – Câmara tubular com duas amostras de fibras para aplicação de plasma.

Para o preparo dos corpos de prova de compósito com e sem reforço de fibras foi utilizada uma matriz bipartida e vazada, em aço inox, nas dimensões 25 mm X 2 mm X 2 mm (Figura 6a).

Inicialmente a matriz foi apoiada sobre uma placa de vidro coberta com uma folha de poliéster. Em seguida, foi preenchida com as diversas combinações de material e em diversas etapas descritas abaixo. Após o preenchimento foi recoberta com outra folha de poliéster e levemente pressionada com outra placa de vidro para extravazamento do excesso de material e padronização das dimensões. A pressão foi mantida durante a fotoativação manual, também descrita abaixo. (Figura 6b).

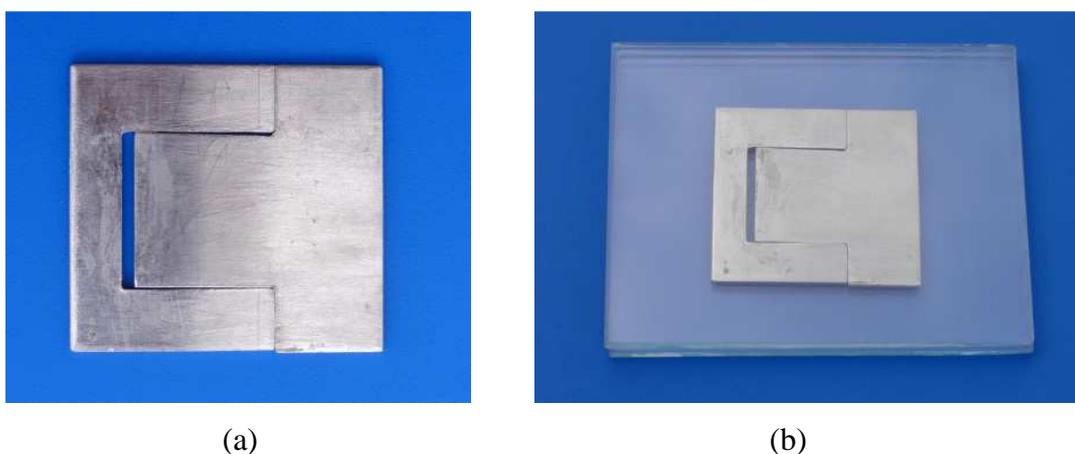


FIGURA 6 – a) matriz bipartida para produção do material para ensaios de flexão, b) matriz bipartida entre duas placas de vidro.

A disposição do material foi feita como descrito a seguir:

- Nos corpos de prova de *Signum* sem reforço de fibras a matriz foi preenchida em um único incremento.
- Nos corpos de prova com reforço de fibras afastadas da base, primeiramente foi colocada uma fina camada de *Signum*, seguida por uma camada de fibras com 2,5 cm de extensão impregnada com *Connect Resin* e, em seguida, o molde foi preenchido com *Signum*. Para que houvesse uniformização da espessura da camada de *Signum* da base foi utilizada sempre a mesma quantidade de material ($\pm 0,0440$ g) distribuído uniformemente na base. Após os ensaios mecânicos a espessura desta camada foi medida em algumas amostras com auxílio da lupa estereoscópica. Em seguida, foi calculada a espessura média cujo valor foi de aproximadamente 0,29 mm.

- Nos corpos de prova com reforço de fibras na base, primeiramente foi colocada uma camada de fibras com 2,5 cm de extensão impregnada com *Connect Resin* e, em seguida, o molde foi preenchido com *Signum*.

Todas as fibras utilizadas foram impregnadas com resina fluida *Connect Resin*, 30 minutos antes da confecção do corpo de prova. Durante estes 30 minutos as fibras impregnadas foram mantidas em um recipiente escuro para que não houvesse exposição à luz. As fibras *InFibra* foram impregnadas após os três diferentes tipos de tratamentos descritos a cima.

A fotoativação de todos os corpos de prova com ou sem reforço de fibras foi realizada primeiramente com fotoativador manual a led de alta potencia *Radii E* da *SDI*, em dez etapas de 20 segundos, cinco no topo e cinco na base. Tanto no topo quanto na base, a primeira fotoativação foi realizada no centro e as demais com alternância nos lados direito e esquerdo, até chegar à extremidade do corpo de prova (Figura 7). O fotoativador *Radii E* trabalha numa faixa de comprimentos de onda entre 440 e 480 nm.



FIGURA 7 – a) fotoativador *Radii E* da *SDI* e b) fotoativação manual do corpo de prova.

Após a fotoativação manual foram removidas as placas de vidro e as folhas de poliéster e o corpo de prova foi removido da matriz. Após a remoção dos seis corpos de prova de cada grupo, o grupo foi levado à unidade *UniXS* da *Heraeus Kulzer* para fotoativação por 180 segundos (Figura 8).

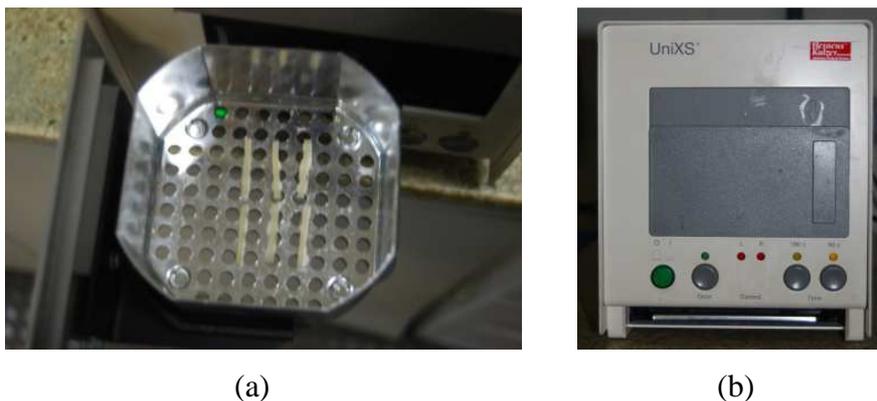


FIGURA 8 – a) corpos de prova na cesta para fotoativação e b) unidade *UniXS* de fotoativação da *Heraeus Kulzer*.

Após a fotoativação na unidade *UniXS* os corpos de prova foram submetidos a um lixamento manual com lixa de papel (granulação 600 da 3M Co.) sobre uma superfície plana com o objetivo de remover as rebarbas de material e aplainá-lo de maneira que a secção transversal de cada barra não variasse acima de 0,01 mm em toda a sua extensão. Durante este procedimento, a secção transversal de cada barra foi medida nas extremidades e centro com auxílio de um micrômetro.

Imediatamente após o lixamento manual, os corpos de prova de cada grupo foram estocados em água destilada a 37°C por 24 horas e submetidos aos ensaios de flexão a três pontos.

Para a confecção de cada grupo amostral eram necessárias diversas fases sequenciais, descritas acima, que eram executadas obrigatoriamente em um único dia. Imediatamente após o término do preparo de cada grupo amostral, o grupo era armazenado por 24h e em seguida submetido a ensaios mecânicos.

3.2.5 Ensaio de Flexão

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos universal EMIC DL 2.000 com aplicação de carga em três pontos, fundo de escala de 50 kgf, velocidade do travessão 0,5 mm/min, distância entre os suportes (vão) de 20 mm.

Os corpos-de-prova foram posicionados na máquina de ensaios mecânicos de forma que as fibras ficassem localizadas na região de esforços trativos (Figura 9).

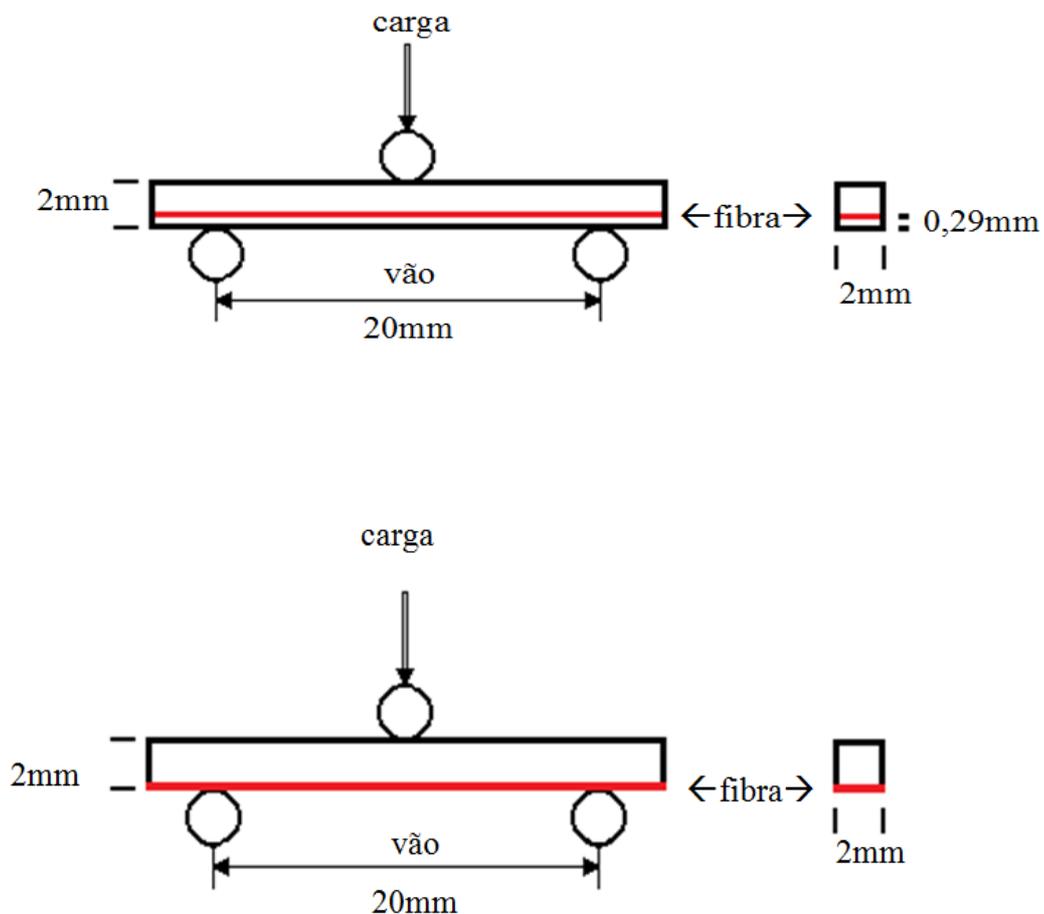


FIGURA 9 - Desenho esquemático do ensaio de flexão com aplicação de carga a três pontos mostrando as dimensões dos corpos-de-prova (em milímetros) e a posição da fibra com afastamento médio de 0,29 mm da base e com a fibra localizada na base.

Os ensaios forneceram os valores de carga máxima de fratura, em Newton, e de deslocamento máximo, em milímetros.

O programa de computação Tesc, versão 1.10, da EMIC foi utilizado para a aquisição de dados pela máquina de ensaios mecânicos e para registrar as curvas de carga/deslocamento para cada amostra ensaiada.

Para o cálculo da resistência à flexão e da deflexão foi considerado como falha o primeiro valor de queda de carga (descarregamento) maior que 1% (*pop-in*), com base nos normativos da BS 7478 parte 1 de 1991, para cargas críticas em materiais que apresentam *pop-ins*.

Através do valor de carga de fratura obtido, a distância entre os suportes e a área de cada corpo de prova, foi possível calcular a tensão de fratura em flexão (resistência à flexão) para cada corpo de prova, através da equação (1):

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2}$$

Equação 1

Onde:

σ = Resistência à flexão (MPa);

l = Distância entre os suportes (mm);

b = Largura do corpo-de-prova (mm);

h = Altura do corpo-de-prova (mm);

P = Carga máxima no ponto de fratura (N).

Através dos valores de deslocamento inicial e final e distância entre os suportes (vão) foi possível calcular a deflexão para cada corpo-de-prova através da equação (2):

$$D = \frac{d}{l}$$

Equação 2

Onde:

D = Deflexão (mm);

d = Deslocamento final menos o inicial (mm);

l = Distância entre os suportes (mm).

3.2.6 Análise estatística

Após os cálculos de resistência à flexão e de deflexão de todos os corpos de prova dos 18 grupos ensaiados foi calculada a média e o desvio padrão para cada grupo. Em seguida foi realizada análise de variância (ANOVA) para comparar três grupos ou mais de materiais e teste t de Student. Aplicou-se a correção de Bonferroni para os testes de comparação múltipla. O nível de significância adotado para o teste foi de 5%.

Os dados foram submetidos à análise estatística mediante o programa computacional STATA v. 12.1, 2011.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização Microestrutural das Fibras

4.1.1 Caracterização Microestrutural das Fibras no MEV

A observação de imagens das fibras com aumento de 100X mostrou que as fibras *Connect* e *Construct* apresentam se de forma trançada e que a fibra *InFibra* além da forma trançada apresenta um feixe entrelaçando o trançado como pode ser observado na Figura 10.

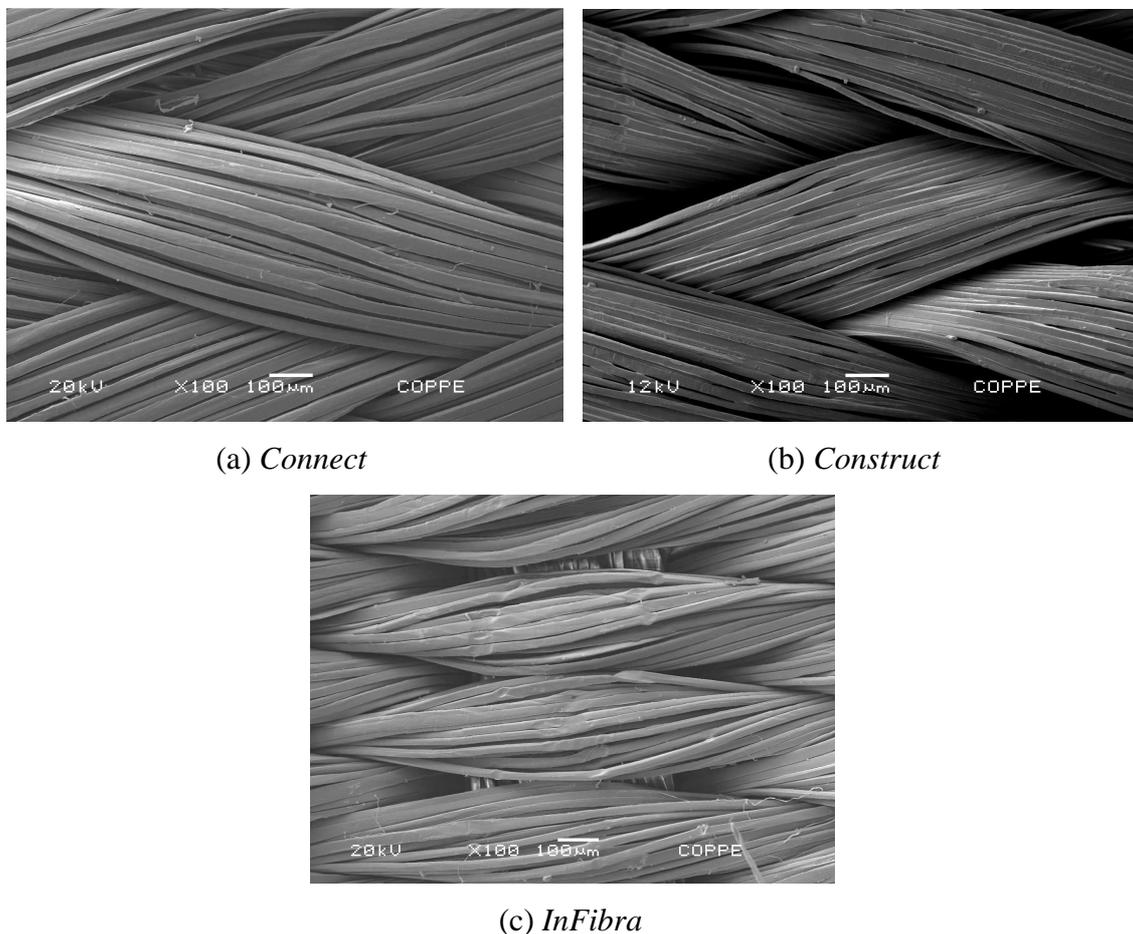
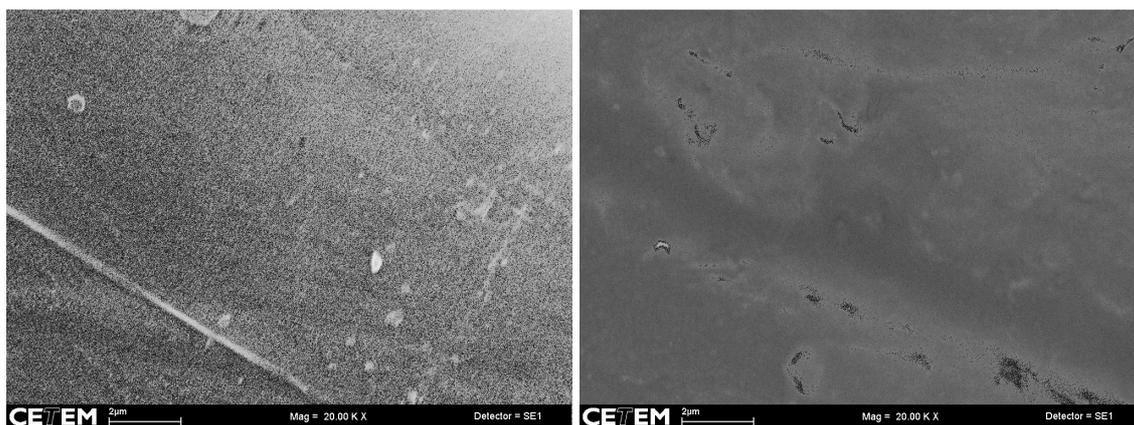


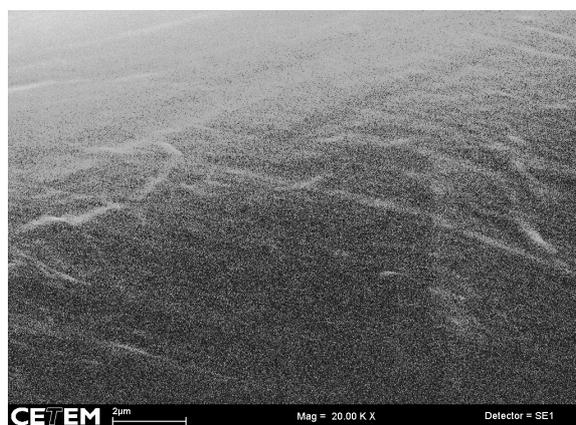
FIGURA 10 – Imagens da superfície das fibras obtidas no MEV. Aumento: 100X, (a) *Connect*, (b) *Construct* e (c) *InFibra*.

As superfícies das fibras *Connect*, *Construct* e *InFibra* quando observadas com aumento de 20.000X se apresentam lisas e muito parecidas, como pode ser observado na Figura 11.



(a) *Connect*

(b) *Construct*



(c) *InFibra* sem aplicação de plasma

FIGURA 11 – Imagens da superfície das fibras obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) *Connect*, (b) *Construct* e (c) *InFibra* sem aplicação de plasma.

A observação da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de argônio e oxigênio, com 20 mil vezes de aumento, mostrou que os tratamentos produzem rugosidade superficial na fibra (Figuras 12, 13 e 14), o mesmo foi observado por WOODS e WARD (1993), MOON E JANG (1998), INTRATER *et al.* (2006), REN *et al.* (2008), LEE *et al.* (2009) e TOSUN *et al.* (2012).

O plasma de oxigênio se mostrou mais efetivo em promover modificações superficiais na fibra de polietileno que o plasma de argônio o que também foi observado pelos autores acima com exceção de TOSUN *et al.* (2012) que contrariamente, observaram que o plasma de argônio foi mais efetivo.

As imagens também mostraram que à medida que aumentou o tempo de exposição aos respectivos plasmas as rugosidades se tornaram mais acentuadas, o que também foi observado no trabalho de WOODS e WARD (1993), MOON E JANG (1998) e TOSUN *et al.* (2012). As rugosidades superficiais obtidas com plasma de

oxigênio por 3 minutos (Figura 13 b) e com argônio por 5 minutos (Figura 12 c) foram muito parecidas e aparentemente as melhores obtidas. O uso do plasma de oxigênio por 5 minutos provocou fissuras aleatórias na superfície, indicando um possível início de dano, como pode ser observado na figura 14 a e b.

A rugosidade obtida com plasma de oxigênio (1 e 3 min) e argônio (3 e 5 min.) pode promover a penetração de resina fluida na superfície, criando encaixes mecânicos entre compósito/fibra que promovem o mecanismo de adesão por ancoragem mecânica. O efeito combinado deste e outros fatores pode aumentar a adesão.

Como padronização, os tempos de tratamento com plasma de argônio e de oxigênio por 1 e 3 minutos foram os escolhidos para a confecção das amostras dos ensaios mecânicos.

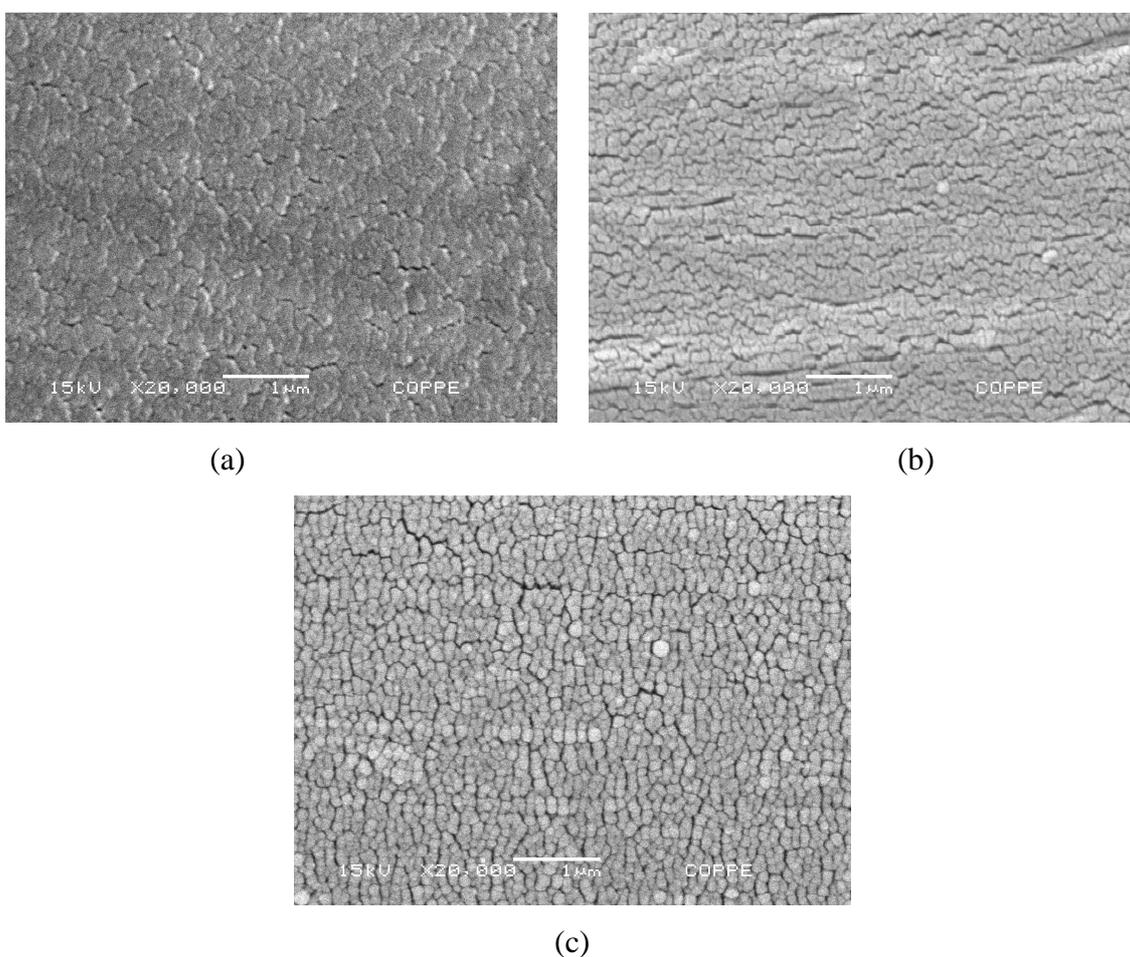
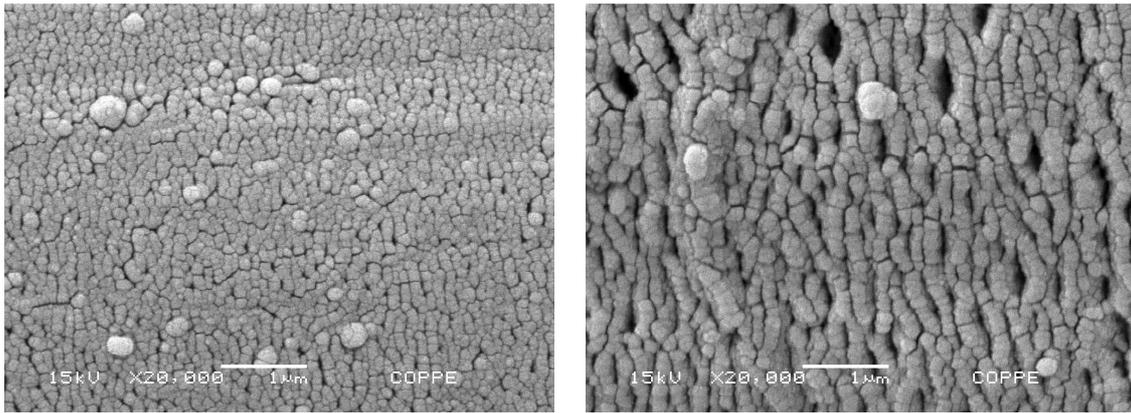


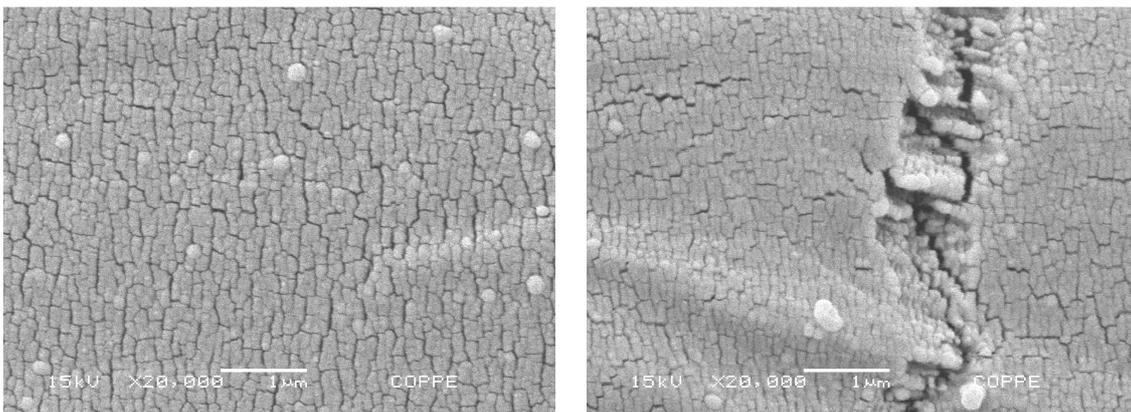
FIGURA 12 – Imagens da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de argônio obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) 1 minuto, (b) 3 minutos e (c) 5 minutos.



(a)

(b)

FIGURA 13 – Imagens da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio obtidas no MEV. Aumento: 20.000X, (a) 1 minuto e (b) 3 minutos.



a)

(b)

FIGURA 14 – Imagem da superfície da fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 5 minutos. Aumento: 20.000X, (a) aspecto geral e (b) área apresentando fissura.

4.1.2 Caracterização Microestrutural das Fibras no AFM.

A análise das imagens obtidas por AFM mostrou que os diferentes tratamentos promoveram mudanças locais na morfologia da superfície das fibras.

A rugosidade média das superfícies analisadas apresentou uma grande variação entre os diferentes tratamentos como pode ser observado na tabela 1.

TABELA 1 – Resultados da rugosidade superficial das fibras obtidas por AFM: fibras, tratamentos e raiz quadrada média em nanômetros SQ – RMS (nm).

Fibra/tratamento	SQ – RMS (nm)
<i>Connect</i>	29
<i>Construct</i>	25
<i>InFibra</i>	4,8
<i>InFibra/silano</i>	10,8
<i>InFibra/O 3 min.</i>	10
<i>InFibra/O 3 min. + silano</i>	16,6
<i>InFibra/Ar 3 min.</i>	4,6
<i>InFibra/Ar 3 min. + silano</i>	6,5

Como pode ser observado na Figura (15), a superfície da fibra *Connect* é composta por microfibrilas alinhadas bem organizadas. Por outro lado, a fibra *Construct* exibe uma superfície desordenada que pode estar relacionada com uma silanização não uniforme. Apesar destas diferenças, ambas as superfícies apresentam rugosidades, em escala manométrica, semelhantes e superiores as demais fibras (Tabela 1).

A superfície da fibra *InFibra* sem tratamento apresentou a menor rugosidade média (SQ = 4,8 nm) e foram observadas microfibrilas na superfície da amostra. Depois da silanização, as microfibrilas ainda foram observadas e a rugosidade da superfície aumentou. A rugosidade aumentada após a silanização pode estar relacionada com a formação de uma camada incompleta de silano sobre a superfície da fibra (Figuras 16 e 17) e (Tabela 1).

Após o tratamento com plasma de oxigênio a rugosidade média da superfície aumentou para SQ = 10 nm. Uma modificação severa pode ser observada na superfície da fibra com a formação de um padrão de rugosidade nanométrica na superfície das microfibrilas (Figura 16) (Tabela 1). Resultados semelhantes foram observados por INTRATER *et al.* (2006) e por TOSUN *et al.* (2012) em fibras de polietileno tratadas com plasma de oxigênio e por LEE *et al.* (2009) e MODIC *et al.* (2012) em estudos realizados em placas de placas de polietileno.

A silanização depois do tratamento com plasma de oxigênio promoveu uma grande modificação da superfície. As microfibrilas não podem mais ser observadas e a superfície é caracterizada, principalmente, pela presença de estruturas globulares em escala micrométrica levando a um grande aumento de rugosidade nanométrica, com valores de 16,6 nm (Figura 17) e (Tabela 1).

O tratamento com plasma de argônio promoveu uma modificação diferente na superfície. As microfibrilas parecem ter sido danificadas e interrompidas em diferentes posições e não houve aumento na rugosidade superficial em escala nanométrica (Figura 16) (Tabela 1). Resultados contrários foram relatados por SVORCÍK *et al.* (2006a), SVORCÍK *et al.* (2006b) e LEE *et al.* (2009) em estudos realizados em placas de polietileno e por TOSUN *et al.* (2012) em estudo realizado com fibras de polietileno onde os autores observaram aumento na rugosidade após a tratamento com plasma de argônio.

A silanização depois do tratamento com plasma de argônio promoveu a formação de uma camada de silano compacta e com baixa rugosidade na superfície da fibra como pode ser observada na superfície (Figura 17) e (Tabela 1).

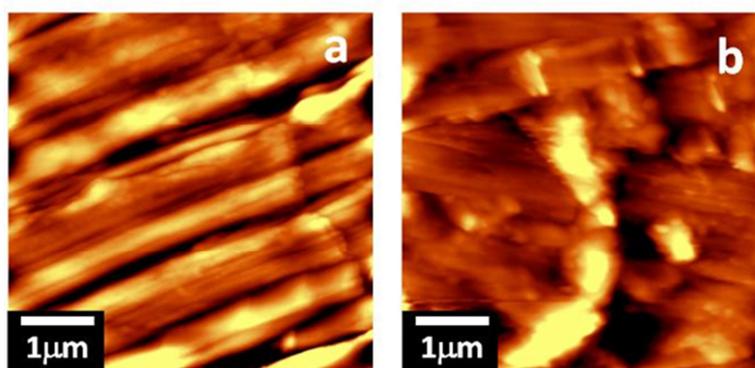


FIGURA 15 - Imagens da superfície das fibras obtidas no AFM: (a) *Connect*, (b) *Construct*.

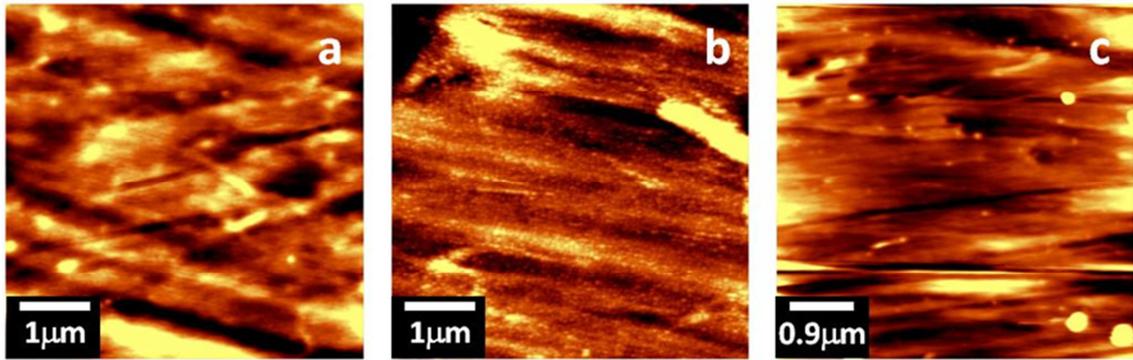


FIGURA 16 - Imagens da superfície das fibras *InFibra* obtidas no AFM: (a) sem tratamento com plasma, (b) tratada com plasma de oxigênio por 3 min., (c) tratada com plasma de argônio por 3 min.

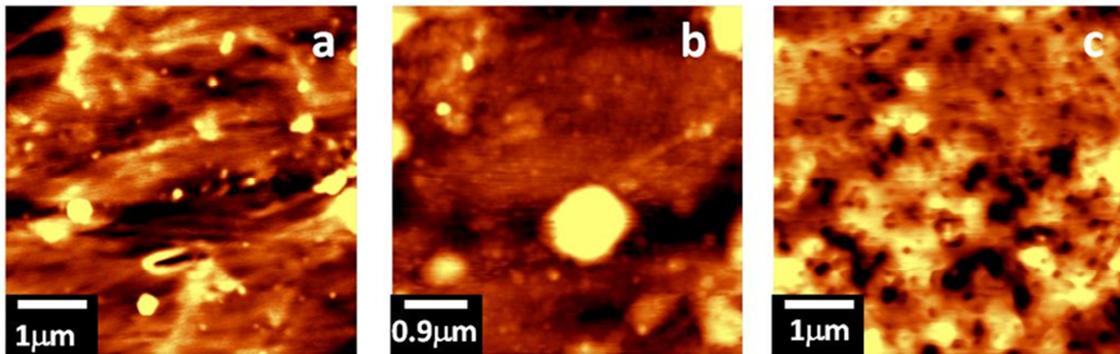


FIGURA 17 - Imagens da superfície das fibras *InFibra* após a silanização obtidas no AFM: (a) sem tratamento com plasma, (b) tratada com plasma de oxigênio por 3 min., (c) tratada com plasma de argônio por 3 min.

4.2 Caracterização Química das Fibras por XPS

A concentração atômica dos elementos químicos e os tipos e de ligações presentes nas amostras analisadas, obtida através dos espectros de XPS, encontram-se Tabela 2 e na Figura 18.

TABELA 2 – Resultados da análise de XPS: concentração atômica e deconvolução do envelope relativo ao fotoelétron do carbono 1s das fibras *Connect*, *Construct* e da fibra *InFibra* antes e após os tratamentos de superfície.

Fibras/ tratamentos	Concentração atômica (%)			Área relativa sob o envelope C 1s				
	C 1s	O 1s	Si 2p	C-Si 283.8 eV	C-C/C-H 284.8 eV	C-O 285.8 eV	C=O 287.0 eV	O=C-OH 288.5 eV
<i>Connect</i>	79,0	21,0	-	-	86,1	8,3	5,6	-
<i>Construct</i>	78,9	15,1	6,0	-	86,2	10,7	3,1	-
<i>InFibra</i>	93,4	6,6	-	-	95,3	2,8	1,9	-
<i>InFibra/silano</i>	75,6	17,3	7,1	31,8	51,1	10,3	3,6	3,2
<i>InFibra/ O 3 min</i>	73,9	26,1	-	-	34,7	18,5	36,6	10,2
<i>InFibra/ O 3 min/silano</i>	63,3	29,2	7,5	5,9	49,1	25,6	12,9	6,5
<i>InFibra/ Ar 3 min</i>	85,9	14,1	-	-	77,8	15,5	-	4,7
<i>InFibra/ Ar 3 min/silano</i>	69,2	22,0	8,8	29,7	39,2	18,8	7,4	4,8

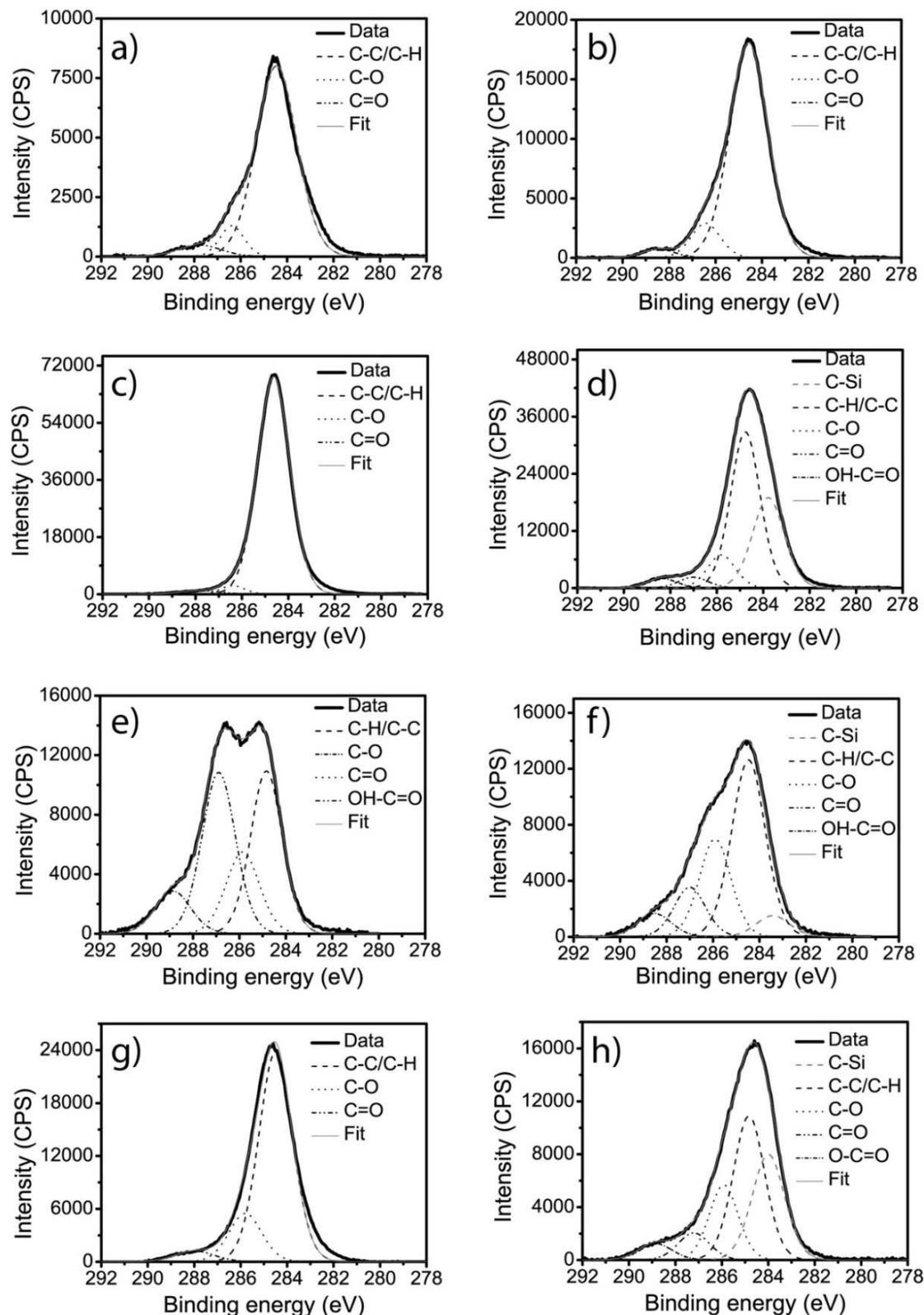


FIGURA 18 – Espectros de XPS de alta resolução na região C 1s da superfície das fibras (a) *Connect*, (b) *Construct*, (c) *InFibra* não tratada, e *InFibra* tratada com: (d) silano; (e) oxigênio; (f) oxigênio/silano; (g) argônio e (h) argônio/silano. Energia de ligação em eV (elétron-volts) e intensidade em CPS (contagens por segundo).

As fibras *Connect* e *Construct* apresentam em torno de 80% de carbono. Estas fibras apresentam também oxigênio com ligações do tipo C-O ou C=O. A fibra *Construct* apresenta ainda silício.

A fibra *InFibra* sem tratamento é constituída principalmente de carbono (93,4%) e apresenta uma pequena quantidade de oxigênio que pode ser atribuída a uma baixa contaminação ou adsorção de espécies na superfície.

O tratamento da fibra *InFibra* com plasma de oxigênio ou plasma de argônio foi capaz de quebrar ligações C-C/C-H e incorporar grupos funcionais polares, contendo oxigênio, na cadeia molecular da superfície da fibra de polietileno. A incorporação de grupos polares na superfície da fibra pode promover um aumento na adesão da fibra ao compósito particulado.

O tratamento da fibra *InFibra* com plasma de oxigênio promoveu uma grande incorporação de grupos funcionais baseados em oxigênio (26,1%) na superfície da fibra com a formação de grupos carbonilas (C=O), carboxilas (O=C-OH) e C-O. Resultados semelhantes foram encontrados por CHOI *et al.* (1997), LEHOČKÝ *et al.* (2003) e MODIC *et al.* (2012) em estudos realizados em placas de polietileno.

O tratamento da fibra *InFibra* com plasma de argônio induziu a incorporação de 14,1% de grupos oxigenados na superfície da fibra principalmente C-O. Menos que 5% de grupos carboxilas (O=C-OH) foram observados e não foi visualizada a incorporação de grupos carbonilas (C=O). O oxigênio incorporado na superfície da fibra tratada com plasma de argônio somente ocorre quando a amostra é exposta ao ar ambiente e não durante o processo de aplicação do plasma. Resultados similares foram relatados por SVORCÍK *et al.* (2006a), e SVORCÍK *et al.* (2006b) em estudos realizados em placas de polietileno.

A incorporação de uma porcentagem menor de oxigênio na superfície da fibra através do tratamento com plasma de argônio pode ser uma indicação de que o plasma de argônio é menos efetivo que o plasma de oxigênio em promover uma oxidação superficial. Resultados similares foram relatados por LEE *et al.* (2009) após o tratamento da superfície de polietilenos com plasma de oxigênio ou plasma de argônio. Por outro

lado, resultados contrários foram relatados por TOSUN *et al* (2012) para superfícies de fibras de polietileno após o tratamento com os mesmos plasmas. Esta diferença pode ser atribuída à baixa frequência do plasma empregado no trabalho realizado por TOSUN *et al* (2012).

O tratamento da fibra *InFibra* com silano levou a incorporação de 7% de átomos de silício na superfície da fibra (Tabela 4) e (Figura 18). Resultados similares foram relatados por DESHMUKH e SHETTY (2007) em filmes de polietileno tratados com plasma de silano. O tratamento com plasma de oxigênio ou de argônio previamente à aplicação do silano não induziu a um grande aumento na incorporação de átomos de silício na superfície da fibra.

Por outro lado, houve um aumento na incorporação de oxigênio após o tratamento com silano. Este aumento se deve ao fato do silano possuir oxigênio em sua composição. A fibra *InFibra* tratada somente com silano incorporou 17,3% de grupos oxigenados na superfície. A incorporação de oxigênio na superfície da fibra *InFibra* aumentou quando o silano foi aplicado nas fibras previamente tratadas com plasma de oxigênio e de argônio, respectivamente 29.2% e 22.0%. Os grupos oxigenados formados foram principalmente C-O e uma pequena quantidade de carbonila e carboxila. Resultados similares foram relatados por CHOE E JANG (1994) em fibras de polietileno tratadas somente com silano, somente com plasma de oxigênio e com plasma de oxigênio mais silano e por DESHMUKH e SHETTY (2007) na superfície de filmes de polietileno tratados com plasma de silano com incorporação de oxigênio (33 à 48%), na sua maioria na forma de grupamentos do tipo Si-O, Si-O-Si e Si-O-C.

4.3 Ensaio de Flexão.

Durante os ensaios de flexão o material *Signum* sem reforço de fibras apresentou comportamento mecânico diferente de todos os outros grupos com reforço de fibras, com ou sem tratamentos com plasma e/ou silano.

Enquanto o material *Signum* apresentou comportamento elástico com apenas um pico de carga máxima para fratura, os demais materiais, tanto os grupos com fibras dispostas afastadas da base quanto os grupos com fibras dispostas na base, apresentaram comportamento elastoplástico com ocorrência de um primeiro pico de carga máxima e em seguida deslocamentos associados a quedas e recuperações de carga como pode ser visto nas Figuras 19 e 20.

Para efeito de cálculo de resistência à flexão e deflexão desses materiais, utilizou-se o primeiro pico de carga com descarregamento maior que 1%, considerando que esta falha, na boca, já poderia produzir efeitos indesejáveis, como infiltração de saliva, por exemplo, reduzindo o tempo de vida da prótese. Desse modo, está-se de acordo com DYER *et al.* 2004 que disseram que a falha inicial é um indicador mais importante e usual para efeito de cálculo de resistência, *in vitro*, do que a falha final do material.

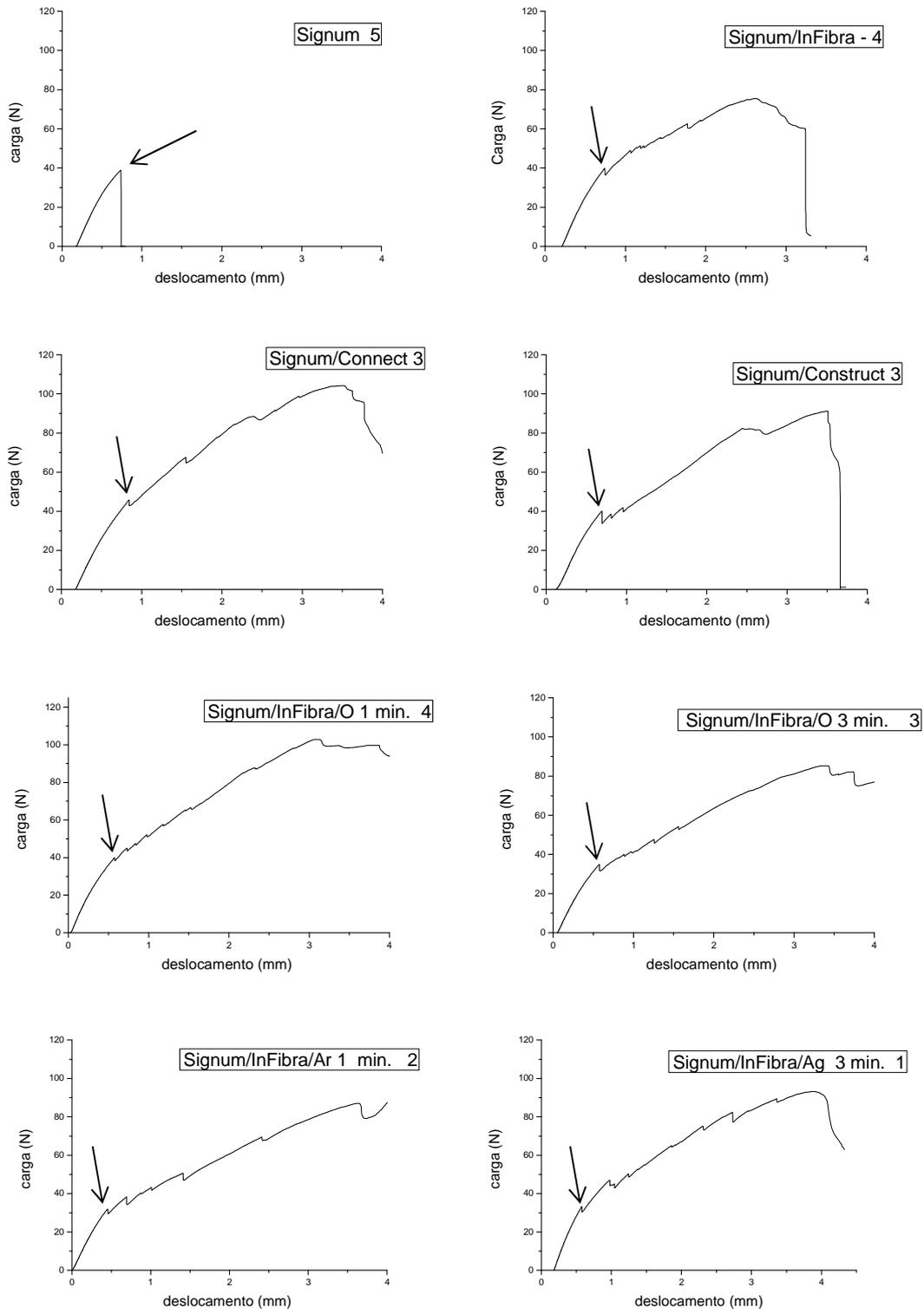


FIGURA 19 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão do material *Signum* e dos materiais com fibras afastadas da base: *Signum/InFibra*, *Signum/Connect*, *Signum/Construct*, *Signum/InFibra/O 1 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min.*, *Signum/InFibra/Ar 1 min.* e *Signum/InFibra/Ar 3 min.* Os picos indicados por setas representam o ponto de falha (1%) de queda instantânea de carga.

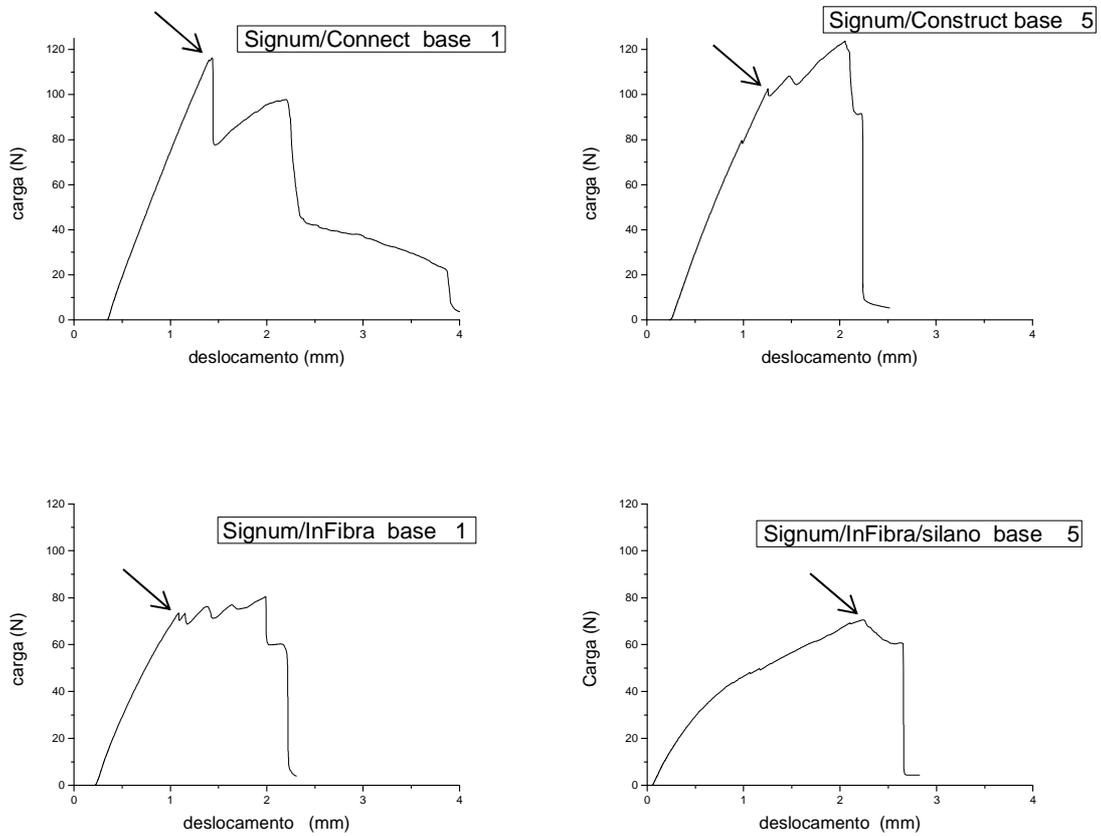


FIGURA 20 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão dos materiais com fibras na base: *Signum/Connect*, *Signum/Construct*, *Signum/InFibra* e *Signum/InFibra/silano*. Os picos indicados por setas representam o ponto de falha (1%) de queda instantânea de carga.

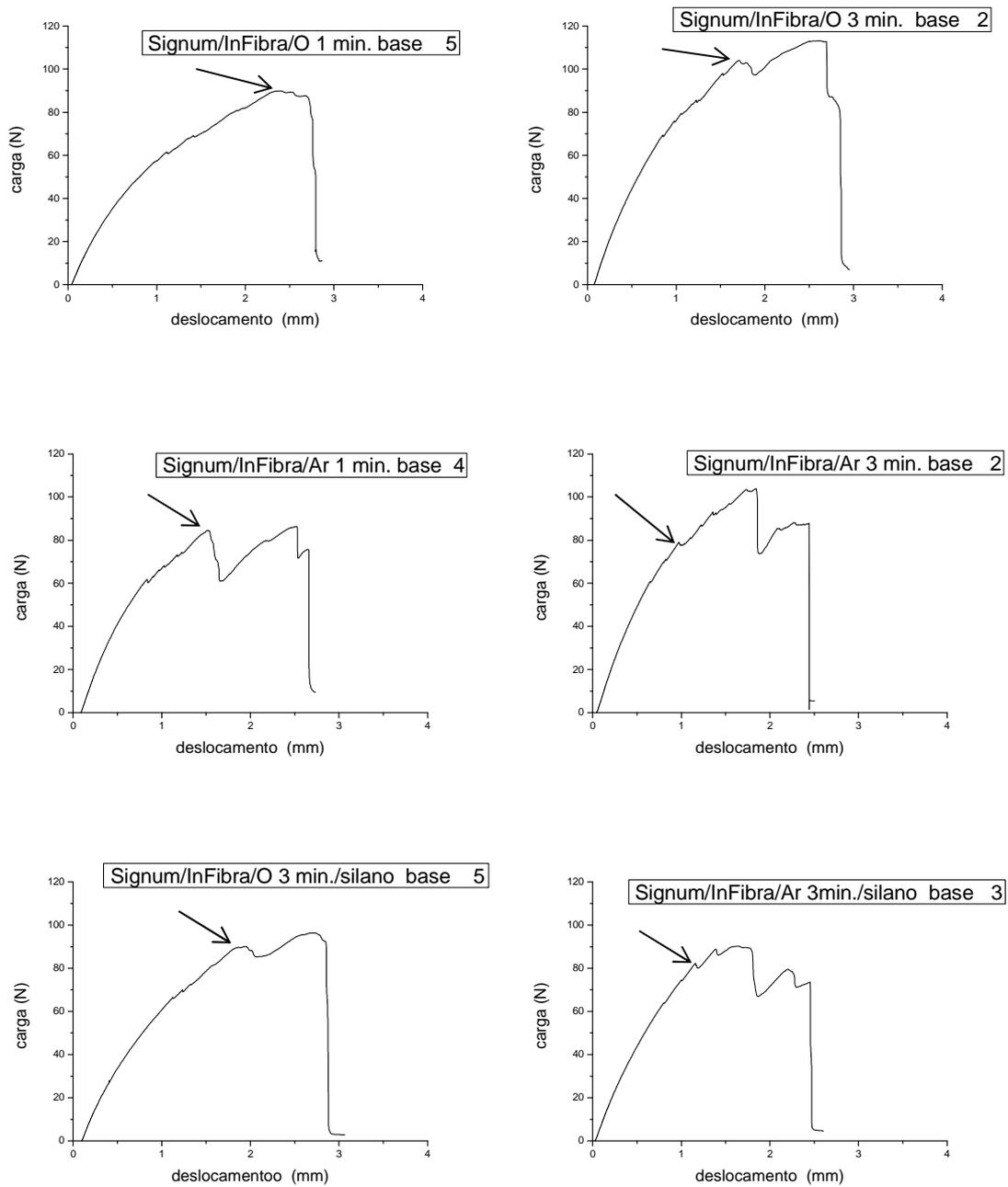


FIGURA 21 - Gráficos carga (N) x deslocamento (mm) dos ensaios de flexão dos materiais com fibras na base: *Signum/InFibra/O 1 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min.*, *Signum/InFibra/O 3 min./silano*, *Signum/InFibra/Ar 1 min.*, *Signum/InFibra/Ar 3 min.* e *Signum/InFibra/Ar. 3 min./silano*. Os picos indicados por setas representam o ponto de falha (1%) de queda instantânea de carga.

Considerando o primeiro pico de carga, pode-se observar nos gráficos carga/deslocamento (Figuras 19, 20 e 21) que no material sem reforço de fibras e nos materiais com reforço de fibras afastadas da base, a carga e a deformação foram bem inferiores às dos grupos com fibras na base.

Nos grupos com fibras afastadas da base o primeiro pico de carga ocorreu com carga média ao redor de 37 N, muito próximo do valor médio de carga de fratura do material *Signum* sem reforço de fibras, cujo valor foi de 39 N. Após o primeiro pico, estes grupos apresentaram sucessivos carregamentos e descarregamentos, chegando a um pico máximo que variou de 80 a 100 N entre os materiais (Figura 19).

A maioria dos corpos de prova apresentou neste pico máximo grande deformação sendo que, muitas vezes, algumas amostras chegaram a apoiar-se nas laterais dos suportes como pode ser observado na Figura 22.



FIGURA 22 - Corpo de prova *Signum/InFibra/Oxigênio 1 min.* com fibras afastadas da base durante ensaio de flexão.

Por outro lado, nos grupos com fibras na base, o primeiro pico de carga ocorreu com carga média que variou de 62 a 112 N. Esta grande variação no valor de carga no primeiro pico pode ser atribuída aos diferentes tratamentos entre os grupos. Apesar da grande variabilidade entre os grupos, todos eles apresentaram valores de carga média no primeiro pico muito superiores aos dos grupos com fibras afastadas da base e do material sem reforço de fibras. Após o primeiro pico estes grupos apresentaram menor número de carregamentos e descarregamentos, chegando a um pico máximo que variou de 75 a 125 N entre os materiais. No pico máximo os corpos de prova apresentaram deformação inferior a dos grupos com fibras afastadas da base (Figuras 20 e 21).

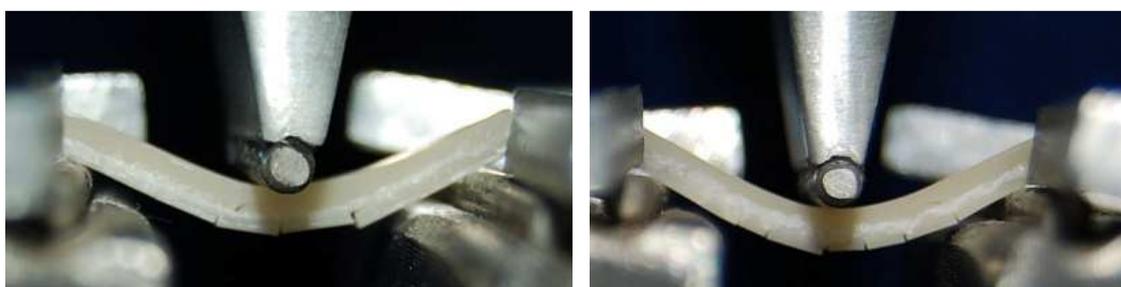
A observação visual dos corpos de prova durante os ensaios mostrou comportamentos diferentes entre os grupos com e sem reforço de fibras.

Nos corpos de prova de *Signum* sem reforço de fibras ocorreu fratura frágil com formação de trinca no lado de tração e propagação imediata para o lado de compressão, na porção central do corpo de prova (Figura 23).



FIGURA 23 - Corpo de prova do material *Signum* durante ensaio de flexão.

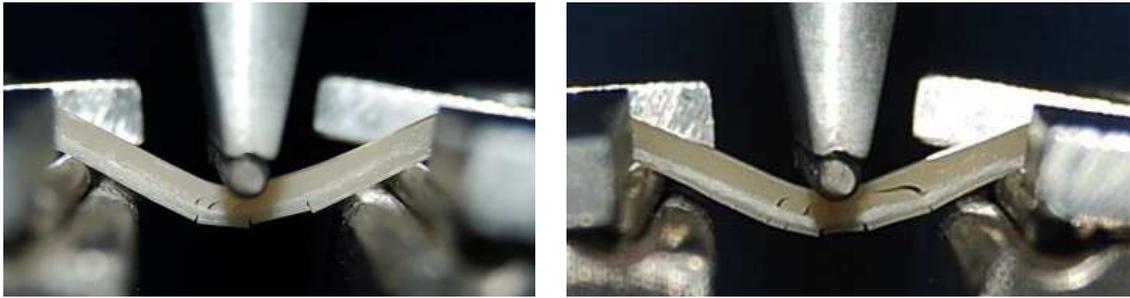
Nos grupos com fibras afastadas da base todos os corpos de prova apresentaram inicialmente a formação de uma ou mais trincas no lado de tração, abaixo da fibra, próximo ao centro da amostra. Em seguida, houve formação de trincas na região de compressão, acima da fibra, próximo ao centro da amostra. Em alguns corpos de prova houve formação de trinca e fratura também na região dos suportes. Ao final dos ensaios, algumas amostras sofreram delaminação, *Signum*/fibra, em um dos lados acima da fibra. Outras amostras, apesar de apresentarem muitas trincas na região de tração e compressão, não sofreram delaminação. Não houve predominância de um dos tipos falha em um determinado grupo. Nenhum corpo de prova apresentou fratura da fibra (Figuras 24, 25, 26 e 27).



(a)

(b)

FIGURA 24 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Connect* e (b) *Signum/InFibra/Ar 3 min.*, com fibras afastadas da base, durante os ensaios de flexão mostrando trincas abaixo da fibra.



(a)

(b)

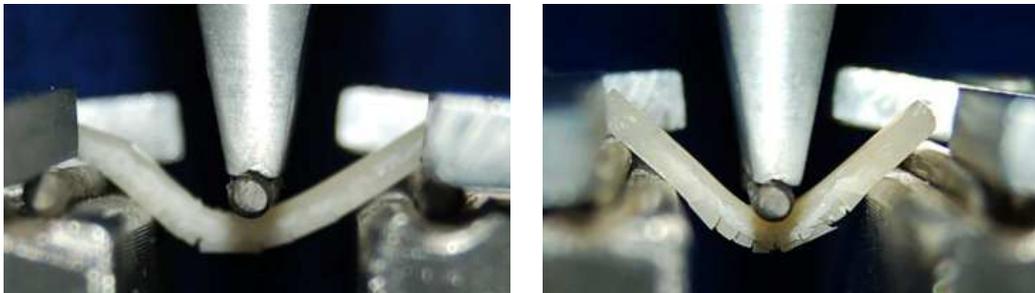
FIGURA 25 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Connect* e (b) *Signum/Construct*, com fibras afastadas da base, durante os ensaios de flexão mostrando trincas abaixo da fibra, acima da fibra no centro e junto a um suporte e delaminação.



(a)

(b)

FIGURA 26 - Corpo de prova do material (a) *Signum/Infibra* e (b) *Signum/InFibra/Ar 1 min.* com fibras afastadas da base, ao término do ensaio de flexão mostrando fratura na região de suporte e delaminação.



(a)

(b)

FIGURA 27 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Infibra/O 1 min.* e (b) *Signum/Infibra*, com fibras afastadas da base, ao término do ensaio de flexão mostrando que não houve delaminação *Signum/fibra*.

Nos grupos com fibras na base, todos os corpos de prova apresentaram inicialmente a formação de uma, duas ou mais trincas no centro da amostra, que se iniciaram junto à fibra e se propagaram para cima, fraturando o material *Signum*. Em seguida, houve delaminação, separando o material *Signum* da fibra em um dos lados da amostra. Alguns corpos de prova apresentaram, também, trinca junto a um dos suportes, sempre do lado que ocorreu a delaminação. Não houve predominância de um dos tipos falha em um determinado grupo. Nenhum corpo de prova apresentou fratura da fibra (Figuras 28, 29 e 30).



FIGURA 28 - Corpo de prova do material *Signum/Connect*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando formação e crescimento de uma única trinca acima da fibra seguido de delaminação.



(a)

(b)

(c)

FIGURA 29 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/Construct*, (b) *Signum/InFibra/Ar 3 min./silano* e (c) *Signum/InFibra*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando formação de duas ou mais trincas acima da fibra e delaminação.

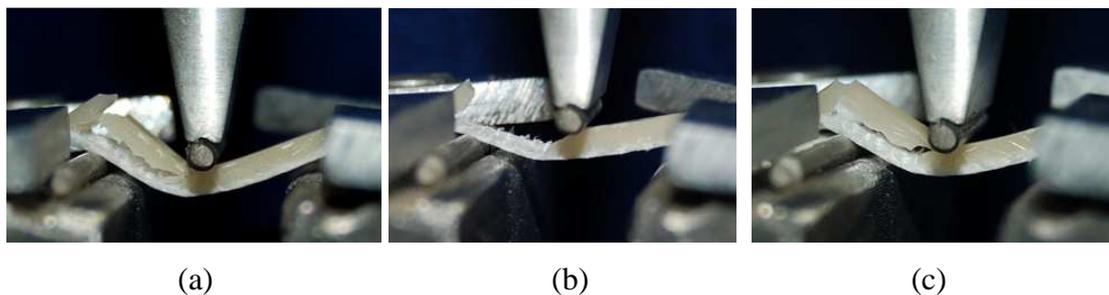


FIGURA 30 - Corpos de prova dos materiais (a) *Signum/InFibra/O* 1 min., (b) *Signum/InFibra/Ar* 1 min. e (c) *Signum/InFibra/silano*, com fibras na base, durante os ensaios de flexão mostrando fratura acima da fibra, junto aos suportes, e delaminação.

A observação visual dos corpos de prova fraturados após os ensaios também revelou comportamento diferente entre os grupos.

Nos corpos de prova sem reforço de fibras houve fratura em duas únicas partes (Figura 31).



FIGURA 31 - Corpos de prova do material *Signum* após os ensaios de flexão.

Nenhum dos corpos de prova reforçados com fibras na base ou afastadas da base apresentou fratura das fibras. A fratura sempre ocorreu no material *Signum* usado como matriz.

Os corpos de prova reforçados com fibras afastadas da base apresentaram fratura do *Signum* em duas ou mais partes associadas à delaminação com separação entre fibra e compósito em um dos lados da amostra, na maioria das vezes no lado de compressão, acima da fibra. Algumas amostras dos grupos reforçados com fibras *InFibra* tratadas com oxigênio por 1 e 3 minutos e argônio por 3 minutos apresentaram, múltiplas trincas do *Signum* no lado de tração e compressão sem, no entanto, apresentarem delaminação (Figura 32).

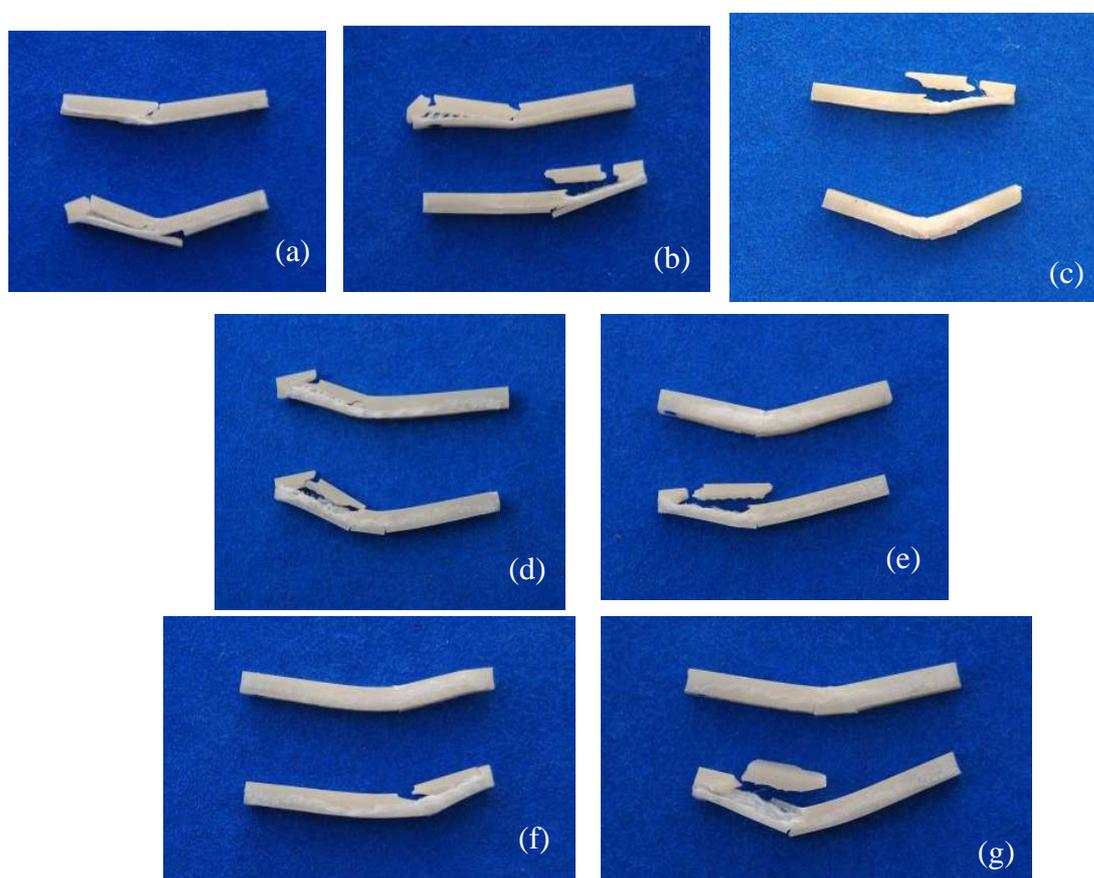


FIGURA 32 - Corpos de prova dos materiais com fibras afastadas da base após os ensaios de flexão: (a) *Signum/Connect*, (b) *Signum/Construct*, (c) *Signum/InFibra* , (d) *Signum/InFibra* Ar 1 min., (e) *Signum/InFibra* Ar 3 min., (f) *Signum/InFibra* O 1 min. e (g) *Signum/InFibra* O 3min.

Todos os corpos de prova reforçados com fibras na base apresentaram fratura do *Signum* em duas ou mais partes associadas à delaminação com separação entre fibra e compósito em um dos lados da amostra (Figura 33).

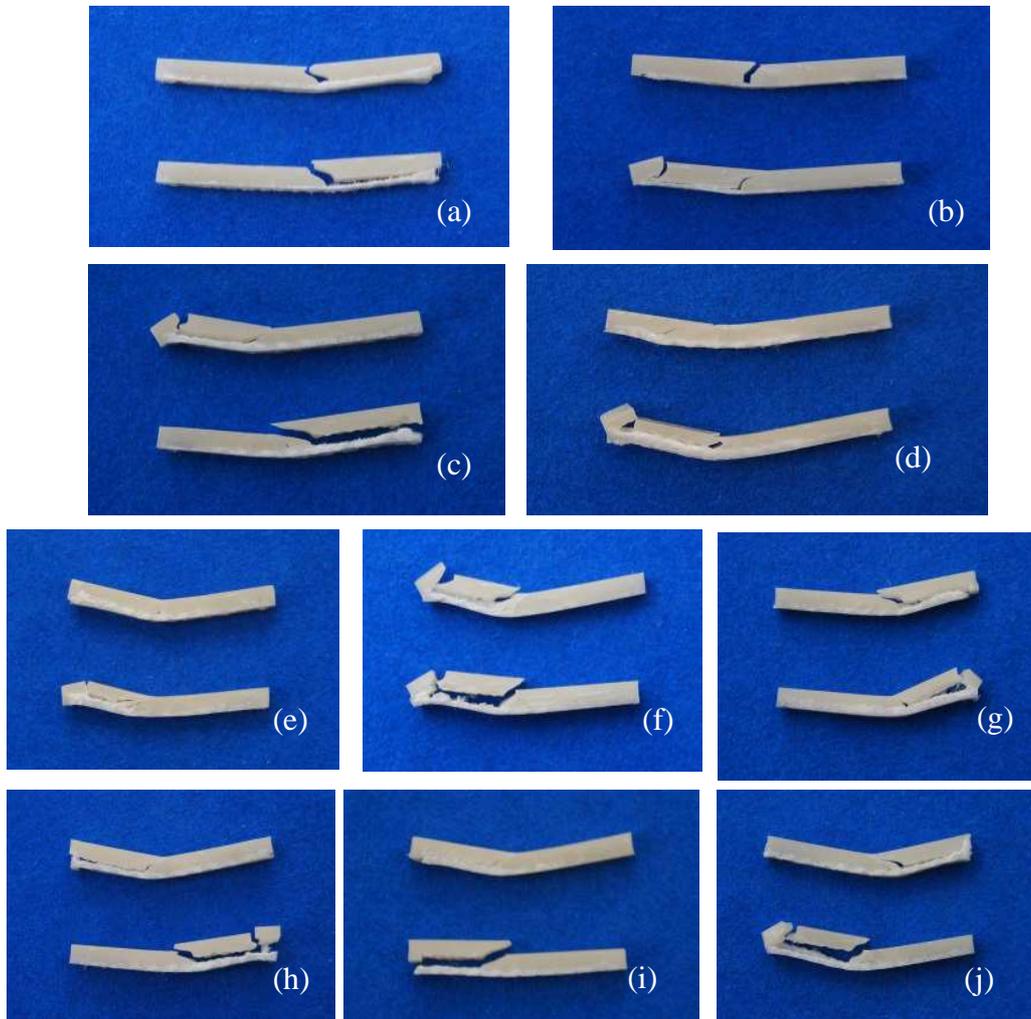


FIGURA 33 - Corpos de prova dos materiais com fibras na base após os ensaios de flexão: (a) *Signum/Connect*, (b) *Signum/Construct*, (c) *Signum/InFibra* , (d) *Signum/InFibra/silano*, (e) *Signum/InFibra* Ar 1 min., (f) *Signum/InFibra* Ar 3 min., (g) *Signum/InFibra* Ar 3 min./silano, (h) *Signum/InFibra* O 1 min., (i) *Signum/InFibra* 3min. e (j) *Signum/InFibra* 3min./silano.

4.3.1 Análise estatística

Inicialmente foram calculados os valores médios e desvio padrão de resistência à flexão e de deflexão de todos os grupos. A análise desses valores nos levou a separar os grupos amostrais, para os testes estatísticos, em dois grupos com diferentes posicionamentos das fibras: um com fibras afastadas da base e outro com fibras na base (Figura 34).

Esta separação foi feita porque os valores médios de resistência à flexão e deflexão, no primeiro pico, obtidos nos grupos com fibras afastadas da base pouco variaram, para mais ou para menos, do grupo controle, *Signum* sem reforço de fibra, indicando que, nesta posição, a fibra poderia não estar reforçando o material. Por outro lado, todos os grupos com fibras dispostas na base apresentaram valores médios de resistência à flexão e de deflexão, no primeiro pico muito maiores que o grupo controle sem reforço de fibras e que os grupos com fibras afastadas da base, indicando que a fibra nesta posição poderia estar promovendo um aumento significativo nos valores de resistência e deflexão (Figura 34 a e b). Além disso, se a fibra afastada da base não é capaz de promover reforço no material, não existe razão para se comparar os valores desses grupos com os valores dos grupos com reforço na base.

Este resultado está de acordo com os trabalhos de ELLAKWA *et al.* (2003) e GÖHRING *et al.* (2005) que mostraram que a colocação da fibra na base das amostras aumentou significativamente as propriedades em flexão dos compósitos testados.

Os grupos de materiais com fibras dispostas na base além de apresentarem valores de resistência à flexão e de deflexão maiores que o grupo controle sem reforço de fibras, apresentaram variação dos valores entre eles.

Os maiores valores de resistência à flexão foram encontrados nos grupos com reforço de fibras *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 3 minutos e de *Connect* (Figura 34 a). Por outro lado, os maiores valores de deflexão foram encontrados nos grupos com reforço de fibras *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 1 e 3 minutos (Figura 34 b). Os grupos reforçados com fibras *Connect* e com fibras *Construct* dispostas na base apresentaram valores altos de resistência à flexão e baixos de deflexão (Figura 34 a e b).

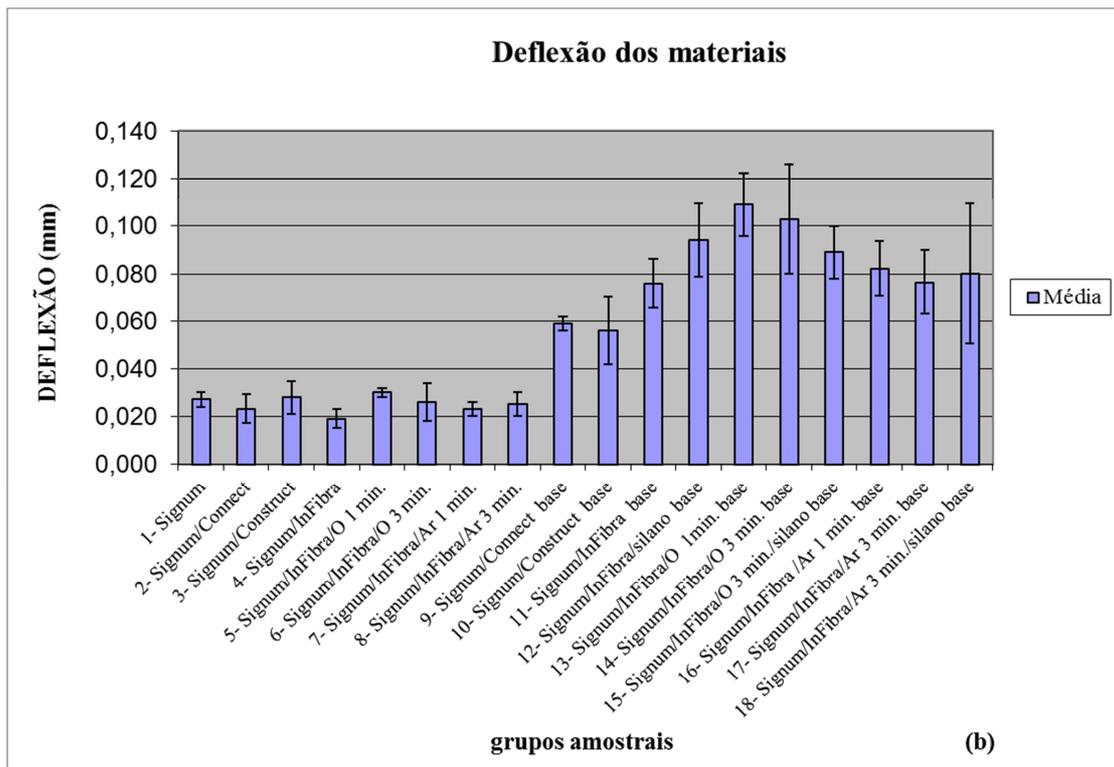
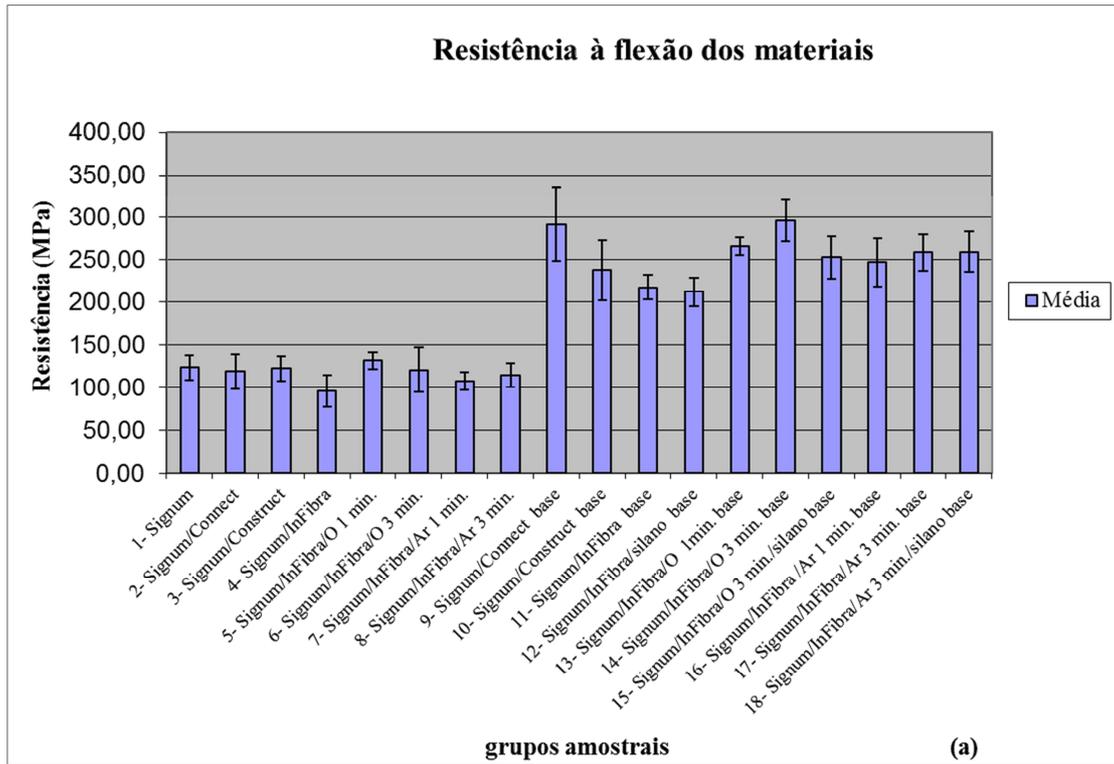
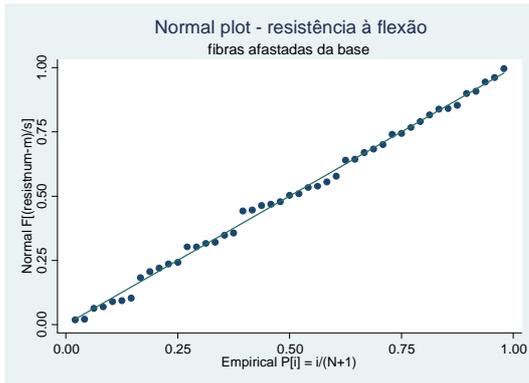
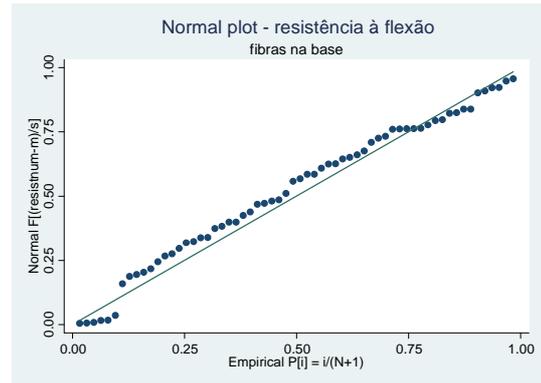


FIGURA 34 - Gráfico de barras com média e desvio padrão dos 18 grupos amostrais (a) resistência à flexão e (b) deflexão.

Após a separação dos grupos, no intuito de verificar pressupostos para o uso de testes paramétricos (ANOVA e t de Student) foi testada a normalidade das variáveis respostas dos ensaios de resistência à flexão e de deflexão graficamente, pelo método “normal plot” (Figuras 35 e 36). O teste mostrou que os valores poderiam ser considerados normais uma vez que os dados se encontravam distribuídos próximos da reta de normalidade.

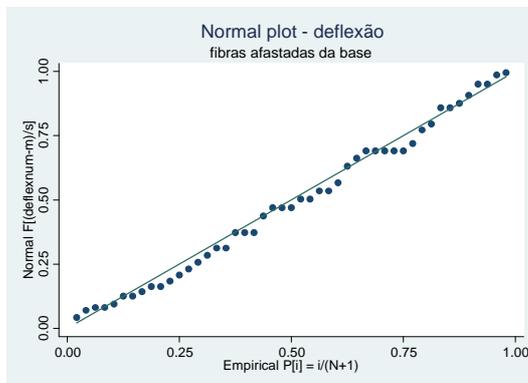


(a)

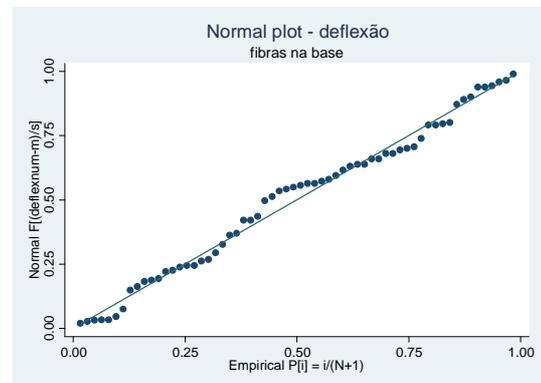


(b)

FIGURA 35 - Gráfico “normal plot” dos grupos amostrais de resistência à flexão: (a) sem fibras e fibras afastadas da base e (b) sem fibras e fibras na base.



(a)



(b)

FIGURA 36 - Gráfico “normal plot” dos grupos amostrais de deflexão: (a) sem fibras e fibras afastadas da base e (b) sem fibras e fibras na base.

Uma vez que os valores foram considerados normais, foi realizada a análise de variância e o teste t Student com correção de Bonferroni da resistência à flexão e da deflexão do grupo controle sem reforço de fibras em relação aos grupos com fibras afastadas da base e com fibras na base.

4.3.1.1 Resistência à flexão

4.3.1.1.1 Grupo com fibras afastadas da base.

No grupo com fibras afastadas da base a ANOVA para comparação dos valores de resistência à flexão mostrou que havia evidências para rejeitar a hipótese nula de igualdade entre as médias, p-valor = 0,0310. Devido a isso, foi aplicado o teste de comparações múltiplas usando correção de Bonferroni. Os resultados estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 37.

TABELA 3 – Resultados da resistência à flexão (σ), em (MPa), do material sem reforço de fibras (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras afastadas da base (2 a 8): média, desvio padrão (d.p.), mediana, mínimo e máximo. Letras sobrescritas correspondentes indicam que não há diferenças estatísticas significativas entre os grupos (Teste t Student com correção de Bonferroni, $p < 0,05$).

Material	Média (d.p.)	Mediana	Mín	Máx
1- <i>Signum</i>	123,6 (14,7) ^{ABC}	123,6	107,8	146,8
2- <i>Signum/Connect</i>	118,9 (20,4) ^{ABC}	117,8	91,5	150,1
3- <i>Signum/Construct</i>	122,1 (14,9) ^{ABC}	126,6	99,7	135,6
4- <i>Signum/InFibra</i>	95,7 (18,5) ^C	90,9	77,2	119,4
5- <i>Signum/InFibra/O 1 min.</i>	131,5 (9,9) ^A	133,7	118,6	141,8
6- <i>Signum/InFibra/O 3 min.</i>	120,9 (26,5) ^{ABC}	118,8	87,9	167,5
7- <i>Signum/InFibra/Ar 1 min.</i>	107,5 (10,0) ^{ABC}	109,2	92,0	116,9
8- <i>Signum/InFibra/Ar 3 min.</i>	114,5 (13,4) ^{ABC}	111,0	101,3	136,6

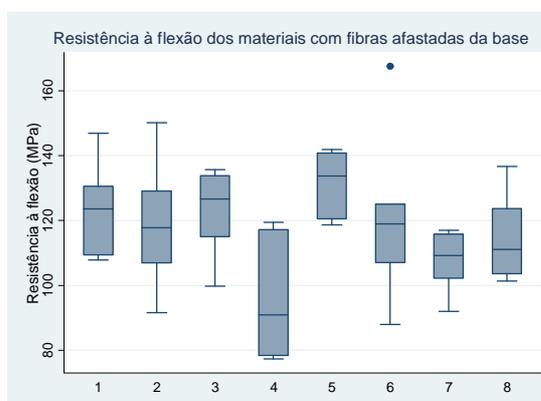


FIGURA 37 - Gráfico de box de resistência à flexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos com fibras afastadas da base (2 a 8).

O teste de comparações múltiplas mostrou que no grupo com fibras afastadas da base nenhum tipo de fibra ou tratamento foi capaz de aumentar significativamente os valores de resistência à flexão quando comparados com o grupo controle *Signum* sem reforço de fibras, ou seja, nesta posição, nenhum tipo de fibra melhora o comportamento mecânico do material *Signum*. Este fato pode ser atribuído a um decréscimo de resistência provocado por concentração de tensões, já que em todos os corpos de prova dos grupos com fibras afastadas da base, durante os ensaios de flexão, havia a formação de um ou mais entalhes próximo ao meio da base da amostra (Figura 38). Os entalhes ou trincas são concentradores de tensões e promovem um aumento na intensidade da tensão aplicada, em suas pontas (ANDERSON, 1995).



FIGURA 38 - Corpos de prova com fibras afastadas da base durante ensaios de flexão mostrando trincas formadas na base próximas ao centro da amostra.

Apesar de não apresentar diferenças estatísticas significativas em relação ao grupo controle sem reforço de fibras, o grupo (4) com reforço de fibras *InFibra* sem tratamento apresentou valores médios de resistência à flexão bem inferiores, demonstrando que nesta posição a fibra sem tratamento piora a performance do material. Isto pode ser atribuído ao fato da superfície da fibra de polietileno ser apolar, dificultando sua adesão ao compósito particulado, dessa forma agindo como uma superfície não aderida, uma espécie de bolha bem achatada, atuando como um defeito.

Os grupos (4) *Signum/InFibra* e (5) *Signum/InFibra/Oxigênio 1 min.* apresentaram diferenças significativas p-valor = 0,021, indicando que o tratamento com plasma de oxigênio por um minuto produz modificação na superfície da fibra *InFibra* levando a uma possível melhora na adesão da fibra ao material *Signum*.

O grupo (5) *Signum/InFibra/Oxigênio 1 min.* apresentou valor médio de resistência à flexão bem superior ao do grupo (7) *Signum/InFibra/Argônio 1 min.* Entretanto, estes grupos não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Este resultado sugere que o tratamento com plasma de oxigênio possa ser mais efetivo do que o tratamento com argônio.

Os grupos (1) *Signum*, (3) *Signum/Construct* e (6) *Signum/InFibra/Oxigênio 3 min.* apresentaram valores médios de resistência à flexão bem superiores aos valores médios do grupo (4) *Signum/InFibra* sem tratamento, sem, no entanto, apresentarem diferenças estatísticas significativas.

4.3.1.1.2 Grupo com fibras na base.

A ANOVA para comparação dos valores de resistência à flexão, no grupo com fibras na base, mostrou que havia evidências para rejeitar a hipótese nula de igualdade entre as médias, p-valor < 0,0001. Devido a isso foi aplicado o teste de comparações múltiplas, utilizando a correção de Bonferroni. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e na Figura 39.

TABELA 4 – Resultados da resistência à flexão (σ), em (MPa), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras na base (9 a 18): média, desvio padrão (d.p.), mediana, mínimo e máximo. Letras sobrescritas correspondentes indicam que não há diferenças estatísticas significativas entre os grupos (Teste t Student com correção de Bonferroni, $p < 0,05$).

Material	Média (d.p.)	Mediana	Min	Máx
1- <i>Signum</i>	123,6 (14,7) ^C	123,6	107,8	146,8
9- <i>Signum/Connect</i> base	292,1 (44,1) ^A	308,7	204,7	324,5
10- <i>Signum/Construct</i> base	237,6 (35,6) ^B	243,0	194,5	283,1
11- <i>Signum/InFibra</i> base	217,6 (14,6) ^B	218,9	196,1	236,4
12- <i>Signum/InFibra/silano</i> base	211,9 (16,5) ^B	213,1	188,9	236,9
13- <i>Signum/InFibra /O 1 min</i> base	265,9 (10,5) ^{AB}	260,6	257,0	277,6
14- <i>Signum/InFibra /O 3 min</i> base	296,2 (24,7) ^A	288,5	271,5	329,6
15- <i>Signum/InFibra/O 3 min/silano</i> base	252,7 (25,4) ^{AB}	255,7	216,1	280,1
16- <i>Signum/InFibra /Ar 1 min</i> base	246,9 (28,4) ^{AB}	238,6	218,9	283,9
17- <i>Signum/InFibra /Ar 3 min</i> base	258,8 (21,5) ^{AB}	256,9	232,5	291,9
18- <i>Signum/InFibra/Ar 3 min/silano</i> base	259,6 (24,2) ^{AB}	254,9	227,2	289,1

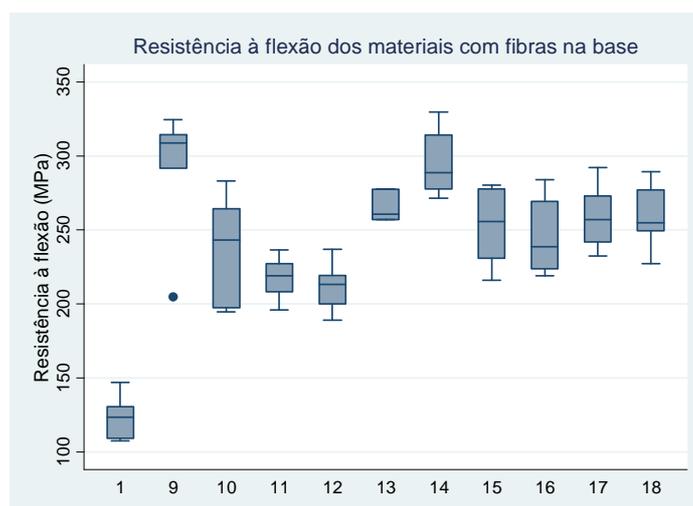


FIGURA 39 - Gráfico de box de resistência à flexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos com reforço de fibras na base (9 a 18).

O teste de comparações múltiplas usando correção de Bonferroni mostrou que no grupo com fibras dispostas na base todos os tipos de fibra, com ou sem tratamento, foram capazes de aumentar significativamente os valores de resistência à flexão quando comparados com o grupo controle *Signum* sem reforço de fibras (p-valor < 0,0001) indicando que o posicionamento da fibra na base é fundamental para melhorar o comportamento mecânico do material *Signum*.

O teste mostrou também que as fibras *Connect* e *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 3 minutos apresentam comportamento mecânico semelhante no reforço do material *Signum*, levando a crer que a fibra *Connect* foi, possivelmente, tratada com plasma de oxigênio. Segundo o fabricante, a fibra *Connect* é tratada com plasma, entretanto o mesmo não cita qual o gás e o tempo de tratamento utilizado.

A fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 3 minutos e a fibra *Connect* apresentaram comportamento mecânico superior ao da fibra *InFibra* sem tratamento com plasma, com diferenças estatísticas significativas (p-valor < 0,0001). Este resultado evidencia que o tratamento da fibra com plasma promove melhora significativa na adesão da fibra ao material *Signum*.

A fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 3 minutos e a fibra *Connect*, apresentam comportamento mecânico superior ao da fibra *Construct* tratada com plasma e silano, com diferenças estatísticas significativas, p-valor = 0,024 e p-valor = 0,031, respectivamente. Este comportamento sugere que o silano piora a adesão da fibra ao material *Signum*, mesmo quando a fibra é tratada com plasma.

Os tratamentos da fibra *InFibra* com plasma de argônio por um e três minutos e de oxigênio por um minuto, apesar de aumentarem os valores de resistência à flexão do material quando comparados com o material reforçado com a fibra *InFibra* sem tratamento, não apresentam diferenças estatísticas significativas. Este comportamento indica que estes tratamentos não são tão efetivos no tratamento da fibra de polietileno *InFibra*.

Os tratamentos da fibra *InFibra* com plasma de oxigênio 1 ou 3 minutos são mais efetivos que os tratamentos com plasma de argônio 1 ou 3 minutos, apesar de não apresentarem diferenças estatísticas significativas.

A aplicação de silano na fibra *InFibra* sem tratamento ou tratada com plasma de oxigênio por três minutos promoveu queda na resistência à flexão, ainda que não estatisticamente significativa, quando comparada com seus respectivos grupos sem

silano. Este fato sugere que o tratamento com silano em fibra de polietileno tratada com plasma de oxigênio diminui a adesão do material à fibra e, portanto, nestes casos, não deve ser usado.

A aplicação de silano na fibra *InFibra* tratada com plasma de argônio por três minutos não promoveu alteração na resistência à flexão. Este fato sugere que o silano sobre a fibra tratada com plasma de argônio não produz alteração na adesão ao material *Signum*.

Ao compararmos os três grupos que foram reforçados com fibras *InFibra* tratadas com silano (12, 15 e 18), observamos que apesar de não apresentarem diferenças estatísticas significativas entre eles, o tratamento da fibra com plasma de argônio mais silano apresentou os maiores valores de resistência à flexão, sendo este tratamento um pouco mais efetivo que os demais.

O plasma de oxigênio por três minutos é efetivo no tratamento da fibra de polietileno *InFibra*, melhorando a adesão da fibra ao material *Signum* e, conseqüentemente, o comportamento mecânico do compósito sendo, portanto, um tratamento recomendado. A resistência à flexão do compósito reforçado com fibras *InFibra* com este tratamento é significativamente superior à dos compósitos reforçados com fibra *InFibra* sem tratamento e *InFibra* sem tratamento mais silano.

4.3.1.2 Deflexão

4.3.1.2.1 Grupo com fibras afastadas da base.

No grupo com fibras afastadas da base a ANOVA para comparação dos valores de deflexão no primeiro pico mostrou que não havia evidências para rejeitar a hipótese nula de igualdade entre as médias, $p\text{-valor} = 0,0516$, ou seja, este grupo não apresentou diferenças estatísticas significativas entre as médias. Portanto, não foi aplicado o teste de comparações múltiplas com correção de Bonferroni. Os resultados estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 40.

TABELA 5 – Resultados da deflexão (D), em (mm), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras afastadas da base (2 a 8): média, desvio padrão (d.p.), mediana, mínimo e máximo. Letras sobrescritas correspondentes indicam que não há diferenças estatísticas significativas entre os grupos (Teste t Student com correção de Bonferroni, $p < 0,05$).

Material	Média (d.p.)	Mediana	Mín	Máx
1- <i>Signum</i>	0,027 (0,003) ^A	0,028	0,022	0,032
2- <i>Signum/Connect</i>	0,023 (0,006) ^A	0,022	0,017	0,033
3- <i>Signum/Construct</i>	0,028 (0,007) ^A	0,029	0,018	0,039
4- <i>Signum/InFibra</i>	0,019 (0,004) ^A	0,017	0,015	0,026
5- <i>Signum/InFibra/O 1 min.</i>	0,030 (0,002) ^A	0,029	0,027	0,035
6- <i>Signum/InFibra/O 3 min.</i>	0,026 (0,008) ^A	0,025	0,017	0,041
7- <i>Signum/InFibra/Ar 1 min.</i>	0,023 (0,003) ^A	0,022	0,020	0,030
8- <i>Signum/InFibra/Ar 3 min.</i>	0,025 (0,005) ^A	0,024	0,019	0,035

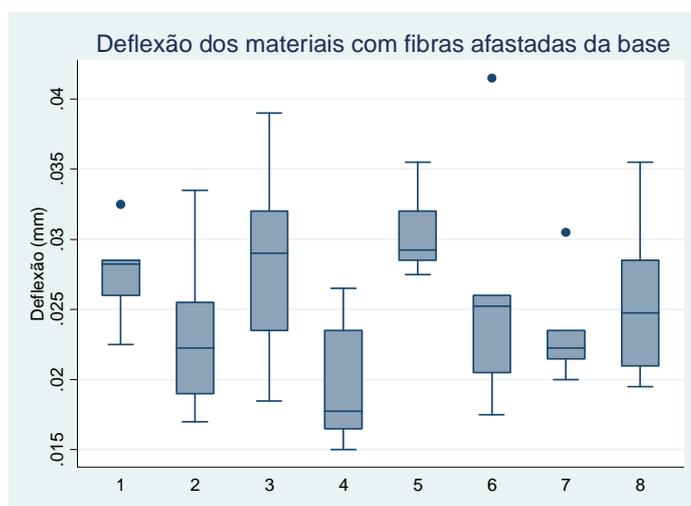


FIGURA 40 - Gráfico de box de deflexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos reforçados com fibras afastadas da base (2 a 8).

O teste de comparações múltiplas mostrou que no grupo com fibras afastadas da base nenhum tipo de fibra ou tratamento foi capaz de alterar significativamente os valores de deflexão quando comparados com o grupo controle *Signum* sem reforço de fibras, ou seja, nesta posição, nenhum tipo de fibra modifica o comportamento

mecânico do material *Signum*. A possível explicação para este resultado se deve ao fato de que a deflexão do material foi calculada no primeiro pico de carga. Neste primeiro pico de carga houve fratura da porção do material *Signum* localizado abaixo da fibra e, portanto, com valores de deflexão muito próximos dos valores das amostras do material *Signum* sem reforço de fibras. Neste primeiro pico a fibra não promoveu nenhuma influência.

O tratamento da fibra *InFibra* com oxigênio 1 minuto foi o único capaz de aumentar levemente o valor médio de deflexão do material *Signum*, apesar de não apresentar diferenças estatísticas significativas.

O grupo reforçado com fibras *InFibra* sem tratamento apresentou valor de deflexão inferior ao do grupo sem reforço de fibras e dos demais grupos reforçados com os diversos tratamentos, apesar de não apresentar diferenças estatísticas significativas entre eles. Este resultado pode ser correlacionado com o fato de este grupo ter suportado menor carregamento que os demais e, portanto, vindo a falhar com menor deflexão.

4.3.1.2.2 Grupo com fibras na base.

No grupo com fibras na base, a ANOVA para comparação dos valores de deflexão mostrou que havia evidências para rejeitar a hipótese nula de igualdade entre as médias, $p\text{-valor} < 0,0001$. Devido a esse fato, foi aplicado o teste de comparações múltiplas usando correção de Bonferroni. Os resultados estão apresentados na Tabela 6 e na Figura 41.

TABELA 6 – Resultados da deflexão (D), em (mm), do material sem reforço (1) e do grupo de materiais reforçados com fibras na base (9 a 18): média, desvio padrão (d.p.), mediana, mínimo e máximo. Letras sobrescritas correspondentes indicam que não há diferenças estatísticas significativas entre os grupos (Teste t Student com correção de Bonferroni, $p < 0,05$).

Material	Média (d.p.)	Mediana	Min	Máx
1- <i>Signum</i>	0,027 (0,003) ^D	0,028	0,022	0,032
9- <i>Signum/Connect</i> base	0,059 (0,003) ^C	0,059	0,054	0,065
10- <i>Signum/Construct</i> base	0,056 (0,014) ^{CD}	0,052	0,039	0,079
11- <i>Signum/InFibra</i> base	0,076 (0,010) ^{BC}	0,078	0,058	0,087
12- <i>Signum/InFibra/silano</i> base	0,094 (0,015) ^{AB}	0,088	0,081	0,117
13- <i>Signum/InFibra /O 1 min</i> base	0,109 (0,013) ^A	0,110	0,093	0,124
14- <i>Signum/InFibra /O 3 min</i> base	0,103 (0,023) ^{AB}	0,091	0,082	0,138
15- <i>Signum/InFibra/O 3 min/silano</i> base	0,089 (0,011) ^{AB}	0,087	0,077	0,106
16- <i>Signum/InFibra/Ar 1 min</i> base	0,082 (0,011) ^{ABC}	0,081	0,071	0,098
17- <i>Signum/InFibra/Ar 3 min</i> base	0,076 (0,013) ^{BC}	0,081	0,057	0,090
18- <i>Signum/InFibra/Ar 3 min/silano</i> base	0,080 (0,029) ^{ABC}	0,068	0,053	0,122

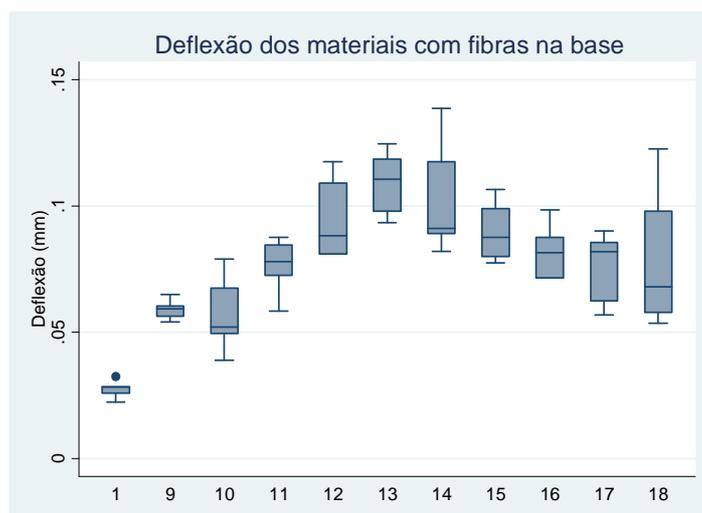


FIGURA 41 - Gráfico de box de deflexão com mediana e desvio padrão do grupo (1) sem reforço de fibras e dos grupos reforçados com fibras na base (9 a 18).

A deflexão de todos os grupos com reforço de fibras na base foi maior que a do grupo controle sem reforço de fibras. Em alguns grupos a deflexão chegou a ser 4 vezes maior que a do grupo controle.

O grupo reforçado com fibras *Construct*, apesar de apresentar deflexão maior que o grupo controle, não apresentou diferenças estatísticas significativas. Este fato pode ser atribuído à forma da trança e ao tratamento da fibra com plasma e silano.

O grupo reforçado com fibras *Connect* e o grupo reforçado com fibras *Construct* apresentaram valores médios de deflexão parecidos e menores que os todos os demais grupos reforçados por fibras *InFibra*, sem e com os diversos tratamentos. Este fato pode ser atribuído às diferenças na forma do trançado dessas fibras com a forma do trançado da fibra *InFibra* como pode ser observado na Figura 10. A forma do trançado das fibras *Connect* e *Construct* é igual e poderia estar promovendo uma restrição maior na deflexão.

Os grupos reforçados com fibras *InFibra* sem e com os diversos tratamentos apresentaram grande variação nos valores de deflexão. Como o trançado da fibra é o mesmo, estas diferenças só podem ser atribuídas aos diferentes tratamentos.

O grupo reforçado com fibras *Connect* e o grupo reforçado com fibras *Construct* apresentaram valores médios de deflexão muito parecidos e significativamente menores que os dos grupos reforçados com fibras *InFibra* sem tratamento mais silano, com tratamento de plasma oxigênio 1 e 3 minutos e com tratamento de oxigênio 3 minutos mais silano.

O grupo reforçado com fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio por 1 minuto apresentou valor médio de deflexão significativamente maior que o dos grupos reforçado com fibra *InFibra* sem tratamento e tratada com plasma de argônio por 3 minutos.

O tratamento da fibra *InFibra* com plasma de argônio por 3 minutos não produziu modificação alguma nos valores médios de deflexão quando comparado com os valores médios do grupo reforçado com a mesma fibra sem tratamento.

Os grupos reforçados com fibra *InFibra* tratada com plasma de argônio 1 e 3 minutos e argônio mais silano apresentaram valores médios de deflexão parecidos e muito próximos aos do grupo reforçado com *InFibra* sem tratamento, indicando que o tratamento com plasma de argônio, o tempo de tratamento e a aplicação de silano não são capazes de promover variações na deflexão.

Os grupos reforçados com fibras *InFibra* tratadas com oxigênio 1 e 3 minutos apresentaram os maiores valores de deflexão. A aplicação de silano após o tratamento com plasma de oxigênio levou a uma queda nos valores de deflexão.

Os resultados dos grupos reforçados com fibras *InFibra* tratadas com oxigênio 1 e 3 minutos apresentaram correlação, ou seja, altos valores de deflexão correlacionados com altos valores de resistência à flexão. O mesmo não ocorreu com os grupos reforçados com fibras *Connect* e *Construct* onde altos valores de resistência à flexão estão associados com baixos valores de deflexão.

A deflexão dos materiais reforçados com fibras dispostas na base, no primeiro pico, foi muito pequena, variou de 0,56mm, quando reforçado com fibra *Construct*, a 0,109mm, quando reforçado com fibra *InFibra* tratada com plasma de oxigênio 1 por minuto. Entretanto, este resultado indica que deve ser feito um pequeno alívio, de um décimo de milímetro, na região cervical do pântico para que não ocorram injúrias no tecido mucoso no espaço edêntulo durante a mastigação.

Um fator importante no projeto de uma prótese dental é a sua resistência mecânica. Esta propriedade assegura que a prótese sirva às funções para as quais foi projetada, de maneira adequada, por um período de tempo razoável. Ou seja, a prótese deve resistir às forças aplicadas (cargas) sem que haja fratura ou deformação excessiva. A deformação excessiva pode ocorrer quando é excedida a tensão limite devido a uma rigidez inadequada (módulo de elasticidade) do material protético (ANUSAVICE, 1998).

Em áreas de alta concentração de tensões, quando uma prótese parcial fixa de compósito reforçada por fibras for utilizada, é recomendado que o material apresente alta resistência à flexão, alto módulo de elasticidade e pouca deformação (BAE *et al.*, 2001). No presente trabalho o único material que apresentou estas características foi o *Signum* reforçado com fibras de polietileno *Construct* dispostas na base, que apresentou resistência à flexão significativamente maior que o material sem reforço, e deflexão um pouco maior, entretanto, sem diferenças estatísticas significativas quando comparado com o material *Signum* sem reforço. Apesar do material *Signum/Construct* apresentar estas características, ele apresentou resistência à flexão significativamente menor que a dos materiais *Signum/Connect* e *Signum/InFibra/Oxigênio 3 min*. Este resultado indica que, provavelmente, a deflexão do material *Signum/Construct* foi menor porque ele falhou com carga bem menor.

ELLAKWA *et al.* (2001a) mostraram em seus resultados que a colocação da fibra de polietileno *Connect* na base ou afastada da base aumenta significativamente os valores de resistência à flexão do compósito *Herculite XRV*. Este resultado difere do encontrado no presente trabalho onde somente os grupos com fibras na base foram capazes de aumentar significativamente os valores de resistência à flexão do compósito *Signum* (TABELA 4 e FIGURA 39). No presente trabalho, todas as diferentes fibras de polietileno, com ou sem tratamento, quando dispostas na base do corpo de prova, aumentaram significativamente os valores de resistência à flexão. Naquele trabalho, foi observado também que a colocação da fibra ligeiramente afastada da base favoreceu a formação precoce de trincas com subsequente propagação através da fibra e posterior delaminação entre matriz e fibra. O mesmo foi observado no presente trabalho. Os gráficos de carga/deslocamento dos grupos com fibras na base e afastados da base foram muito parecidos com os obtidos no presente trabalho. Como no trabalho de ELLAKWA *et al.* (2001a), não foi observada falha catastrófica em nenhum corpo de prova reforçado com fibras. O valor médio encontrado por ELLAKWA *et al.* (2001a) para resistência à flexão do *Herculite XRV* reforçado com fibras *Connect* afastadas da base foi maior que o valor médio encontrado no presente trabalho, para este grupo. Por outro lado, o valor médio encontrado no grupo com as fibras *Connect* dispostas na base foi muito próximo do valor encontrado neste trabalho.

Ao comparar-se o valor médio de resistência à flexão das amostras de *Signum* reforçadas com fibras *Connect* na base, estocados por 24 horas, obtido no presente trabalho, com os valores médios encontrados por ELLAKWA *et al.* (2001b) que usou várias marcas de compósitos reforçados com fibras *Connect*, verifica-se que o valor médio encontrado no presente trabalho foi maior. Este fato pode ser atribuído aos compósitos usados como matriz pelos autores, cujos valores médios de resistência à flexão sem fibra também foram inferiores ao valor médio de resistência à flexão do compósito *Signum* usado como matriz no presente trabalho. Os autores verificaram que o reforço com fibras aumenta a resistência à flexão de todos os compósitos. O mesmo foi encontrado no presente trabalho para o material *Signum*.

ELLAKWA *et al.* (2002b) reforçaram o compósito *Artglass* com fibras de polietileno, vidro e aramida impregnadas com *kolor Plus* e *ArtGlass Liquid*. Os resultados mostraram que o agente de impregnação *Kolor Plus* foi mais efetivo quando usado com fibras de polietileno. No presente trabalho, observou-se que a aplicação de silano antes da impregnação das fibras de polietileno, sem ou com tratamento com

plasma de oxigênio, e a fibra *Construct*, que vem tratada também com silano, levou a uma diminuição nos valores de resistência dos compósitos reforçados. O *Artgllas Liquid* possui silano em sua composição, o que poderia ter levado a uma diminuição nos valores de resistência à flexão das amostras reforçadas com fibras de polietileno impregnadas com este agente no trabalho de ELLAKWA *et al.* (2002b). Observou-se também, no presente trabalho, que a aplicação de silano após o tratamento com plasma de argônio não produziu modificações nos valores médios de resistência à flexão, o que induz a concluir que as fibras *Connect* e *Construct* são provavelmente tratadas com plasma de oxigênio e que, por sua vez, o uso de silano com fibras de polietileno sem tratamento, ou tratadas com plasma de oxigênio ou de argônio, não é recomendado.

O presente estudo demonstrou que a colocação da fibra de polietileno na base, no lado de tração, aumenta significativamente a resistência à flexão de compósitos quando comparados com compósitos sem reforço (FIGURAS 34 e 39). Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por vários autores. ELLAKWA *et al.* (2003) em um estudo em que colocaram a fibra de polietileno no lado de tração, em cinco distâncias diferentes da base demonstraram que a colocação de fibra na base aumentou significativamente a resistência à flexão. LASSILA e VALLITTU (2004) reforçaram compósito com fibras de vidro em diferentes posições, encontrando os maiores valores de resistência à flexão nas amostras com fibras na base. VAN HEUMEN *et al.* (2008) em uma revisão de literatura comparativa de trabalhos em que foram testados, *in vitro*, a resistência à flexão de compósitos particulados com e sem reforço de fibras de vidro e de polietileno, observaram que em seis trabalhos revisados, a fibra de polietileno quando disposta na base, promoveu aumento na resistência dos compósitos particulados usados como matriz.

No presente estudo, foi observado que ao se dispor as fibras de polietileno, com diversos tratamentos, com afastamento da base ao redor de 0,29mm, não houve diferenças significativas na resistência à flexão média quando comparada com o grupo controle, sem fibra (FIGURAS 34 e 37). Este resultado também foi observado por ELLAKWA *et al.* (2003) quando as fibras de polietileno foram dispostas com afastamentos de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,5 mm da base.

DYER *et al.* (2004) fizeram um estudo com o objetivo de determinar o efeito da diversidade de posições, orientações, geometrias e número de fibras de vidro e polietileno sobre a carga de ruptura inicial e final de compósitos particulados reforçados por fibras. Os resultados mostraram que a carga inicial de fratura do compósito

particulado *BelleGlass HP* (Kerr) reforçado com fibras de polietileno *Connect* dispostas na base foi em torno de 60N maior que do material sem reforço. No presente trabalho, os valores de carga do material sem reforço também foi inferior aos dos diversos materiais reforçados com fibras na base. Entretanto, os diversos materiais reforçados com fibras na base apresentaram valores de carga de fratura bem superiores aos encontrados por DYER *et al.* (2004). Está-se de acordo com os autores quando afirmam que algumas posições do reforço de fibras de polietileno promoveram uma diminuição nos valores de carga quando comparados com o compósito sem reforço, que o reforço mais efetivo é o localizado no lado de tensão e que a posição das fibras influencia na deflexão do material. O valor médio encontrado neste trabalho para a deflexão, quando calculado na falha inicial, nas amostras reforçadas com fibras *Connect* dispostas na base (0,059mm) foi muito menor que o valor médio encontrado por DYER *et al.* (2004) com as fibras *Connect* reforçando o material *BelleGlass HP* na mesma posição (0,62mm). Os autores observaram que o reforço de fibras minimizou a falha instantânea e catastrófica e adicionalmente conteve os fragmentos das amostras, o mesmo que foi observado no presente trabalho.

KARBHARI e STRASSLER (2007) observaram que nas amostras reforçadas com fibra de polietileno, afastadas da base, não houve fratura da fibra. Entretanto, houve grande deformação com fratura parcial da matriz de compósito. O mesmo foi observado no presente trabalho (FIGURA 22). Por outro lado, os autores observaram que os compósitos reforçados com as fibras *Connect* ou *Ribbon*, afastadas da base, apresentaram valores de resistência à flexão bem maiores que o do material sem reforço de fibras, o que está em desacordo os achados no presente trabalho, onde somente as amostras com fibras na base foram capazes de aumentar os valores de resistência à flexão. O compósito sem reforço apresentou uma deformação 0,04 mm e os reforçados com fibras de polietileno a deformação variou de 0,06 à 0,08 mm. No presente trabalho observamos o mesmo comportamento do material. Entretanto, a deformação encontrada foi um pouco menor, no compósito sem reforço foi de 0,02 mm e nos reforçados com fibra de polietileno afastadas da base variou de 0,02 à 0,03 mm. Os valores de deformação encontrada pelos autores foram muito parecidos com os valores encontrados neste trabalho nos grupos com fibras na base que variaram de 0,06 à 0,1mm. Vale ressaltar que os autores usaram fibras de polietileno com largura de 3 e 4 mm enquanto que no presente trabalho as fibras utilizadas possuíam 2 mm de largura.

Os valores médios de resistência à flexão obtidos no presente trabalho, nos materiais sem reforço de fibras e reforçados com fibras de polietileno tratadas com plasma, afastadas da base, são menores que os valores médios encontrados por KARBHARI e WANG (2007) para o compósito (*Vituoso FloRestore*, Demat) sem ou com reforço de fibra de polietileno (*Ribbond, Ribbond Inc.*) dispostas com um afastamento médio de 0,2 a 0,3 mm da base. Nos materiais sem reforço de fibras, a pequena diferença obtida na média de resistência à flexão pode ser atribuída às diferentes composições dos materiais. Entretanto, quando comparamos os materiais reforçados por fibras afastadas da base as diferenças são bem maiores, uma vez que os autores encontram valores de resistência à flexão compatível com os valores encontrados neste trabalho nos grupos com fibras na base. As possíveis explicações para este comportamento seriam que no trabalho daqueles autores as amostras reforçadas com fibras eram mais largas devido à maior largura das fibras (3mm) e a resistência à flexão foi calculada com os valores de carga na falha final.

KARBHARI e WANG (2007) também encontraram maiores valores médios de deflexão tanto no material sem reforço como nos reforçados com fibras. A diferença entre os materiais sem reforço pode ser atribuída às diferentes composições do material. Por outro lado, as diferenças nos materiais reforçados são atribuídas ao fato da deflexão ter sido calculada com valores de deslocamento na falha final. Como neste trabalho, os resultados mostraram que o reforço com fibras de polietileno em compósitos dentários melhora significativamente o desempenho em flexão. Concordamos também com os autores na observação das amostras durante os ensaios, onde, a partir de certa carga, iniciam-se fissuras no compósito. Entretanto, as fibras de polietileno mantem o material em conjunto possibilitando uma resposta dúctil e provocando uma diminuição gradual de carga à medida que vão se abrindo rachaduras, até que ocorre delaminação entre o compósito e a fibra (FIGURAS 32 e 33). A delaminação ocorre com níveis elevados de deformação.

Os valores médios de resistência à flexão obtidos neste trabalho para o material *Signum* reforçados com fibras de polietileno, com ou sem tratamento, afastadas da base, são muito próximos aos valores médios encontrados por GASPAR JUNIOR *et al.* (2009) para o material (*Filtek, 3M ESPE*) reforçado com uma camada de fibras polietileno (*Connect, KerrLab*) com afastamento de 1 mm da base. Entretanto, nas amostras reforçadas com duas camadas de fibras *Connect* com afastamento de 1 mm da base, o valor médio de resistência à flexão encontrado pelos autores foi maior e

parecido com os valores médios encontrados neste trabalho em três grupos reforçados com fibras dispostas na base: *InFibra* sem tratamento, *InFibra* sem tratamento mais silano e com fibras *Construct*. Este resultado nos induz a afirmar que duas camadas de fibras de polietileno tratadas por plasma, dispostas no meio da amostra, apresentam a mesma eficácia que uma camada de fibra na base quando sem tratamento, sem tratamento mais silano ou com tratamento de plasma mais silano (*Construct*). Os demais grupos deste trabalho, com fibras tratadas e dispostas na base apresentaram valores médios de resistência à flexão maiores que os encontrados pelos autores com duas camadas de fibras *Connect* dispostas no meio da amostra, indicando que uma só camada de fibra tratada com plasma quando disposta na base é mais eficiente e, portanto, mais indicado que duas camadas dispostas no meio da amostra.

RASHIDAN *et al.* (2010) encontraram em seu trabalho que o reforço do compósito *Denfil* com fibras de vidro na base 132 MPa ou curvadas no interior do corpo de prova 174 MPa aumenta significativamente a resistência à flexão quando comparado com o material sem reforço 117 MPa. O mesmo foi encontrado no presente trabalho quando comparamos o material *Signum* sem reforço 123,65 MPa e reforçado com fibras de polietileno com ou sem tratamento dispostas na base do corpo de prova que variou de 211,67 a 296,27 MPa. Entretanto, ao compararmos os valores médios obtidos no presente trabalho nos grupos com fibras dispostas na base com o valor médio encontrado pelos autores no grupo com esta mesma disposição observamos que os valores encontrados neste trabalho são muito maiores, o que deve ser atribuído ao tipo de fibra e ao diversos tratamentos usados.

Os trabalhos de SHI e FOK (2009) e CHEN *et al.* (2011) demonstraram, *in vitro*, que a utilização de uma infraestrutura de fibras de vidro em formato de U, dispostas na base da prótese, unindo as caixas oclusais dos dentes pilares e passando na porção inferior do pântico, em casos de próteses fixas de três elementos, promovem um aumento na absorção de carga quando comparadas com a utilização das fibras dispostas ligando uma caixa oclusal à outra. Os autores concluíram este fato como aumento na resistência das próteses. Ao compararmos estes resultados com os resultados de nosso trabalho concordamos com os autores uma vez que em nosso trabalho as fibras quando dispostas na base das amostras foram capazes de absorver mais carga e aumentar a resistência à fratura do material.

SCHLICHTING *et al.* (2011) encontraram em seus resultados que a resistência à flexão de compósitos direto e indireto, respectivamente 131 e 81 MPa, pode ser

aumentada quando reforçados com duas camadas de fibras de vidro com ou sem pré-tensionamento, respectivamente 568, 569, 435 e 443 MPa. Quando as fibras são pré-tensionadas o aumento na resistência é significativo. Os valores encontrados pelos autores para os compósitos reforçados são bem superiores aos encontrados no presente trabalho para os grupos de *Signum* reforçados com fibras de polietileno na base que variaram de 211,67 a 296,27 MPa. As possíveis explicações para a maior resistência encontrada pelos autores podem ser atribuídas ao tipo de fibra, ao maior número de fibras e ao pré-tensionamento das fibras.

SHARAFEDDIN *et al.* (2013) demonstraram que a diferença na composição de três compósitos particulados não promoveu diferenças estatísticas no valor da resistência à flexão, em torno de 200 MPa, entre os grupos reforçados com fibra de polietileno trançada (BTD – Austrália) disposta na base das amostras. Os valores encontrados pelos autores são próximos aos valores encontrados no presente trabalho nos grupos com fibras na base sem tratamento e sem tratamento com silano. Entretanto, quando comparamos com os valores encontrados no presente trabalho para os grupos com fibras dispostas na base e que foram tratadas por plasma ou plasma mais silano verificamos que os valores encontrados pelos autores são inferiores. Esta diferença nos resultados pode, provavelmente, ser atribuída ao tipo de fibra utilizado pelos autores bem como ao tipo de tratamento. Os autores não citaram se a fibra passou por algum tipo de tratamento à plasma ou plasma mais silano.

Diversos trabalhos comprovaram que o tratamento da superfície da fibra de polietileno com plasma de oxigênio e argônio produzem rugosidades e/ou incorporação de grupamentos químicos na superfície da fibra e melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos por elas reforçados. Estes trabalhos serão discutidos a seguir.

NARDIN e WARD (1987) observaram que a adesão das fibras de polietileno tratadas com plasma gás de oxigênio à resina epóxi é amplamente aumentada devido a três fatores resultantes do tratamento: molhabilidade, extensão da estrutura rugosa superficial (incluindo, profundidade e razão de aspecto das erosões) e número de ligações químicas por unidade de área entre fibra/resina. No presente estudo observou-se por MEV e AFM que a superfície da fibra *InFibra* sem tratamento é extremamente lisa e que o tratamento com argônio e oxigênio foram capazes de promover rugosidades na superfície da fibra, o que também foi observado por MOON E JANG (1998), LEE *et al.* (2009) e TOSUN *et al.* (2012). À medida que aumentou o tempo de exposição aos

respectivos plasmas, as rugosidades se tornaram mais acentuadas, o que também foi observado nos trabalhos de MOON E JANG (1998) e TOSUN *et al.* (2012) (FIGURAS 12, 13, 14 e 16).

Curiosamente, as imagens do MEV das fibras *Connect* e *Construct*, que de acordo com os fabricantes são tratadas com plasma, apresentaram superfícies lisas semelhante à superfície da fibra *InFibra* não tratada. Por outro lado, as imagens do AFM mostraram que a superfície dessas fibras apresenta rugosidade superior em escala nanométrica quando comparada à superfície da fibra *InFibra* sem tratamento (FIGURAS 11 e 15).

As imagens de AFM mostraram que a rugosidade da fibra *Connect* é bem superior à encontrada para a fibra *InFibra* com tratamento de plasma de oxigênio por 3 minutos. Entretanto, os valores de resistência à flexão para os dois grupos com fibras dispostas na base não apresentaram diferenças estatísticas. Este fato pode ser atribuído à maior incorporação de grupos carboxilas (O=C-OH) e C-O nas amostras tratadas com plasma de oxigênio por três minutos.

No presente trabalho, as imagens do MEV mostraram que o plasma de oxigênio foi mais efetivo e o melhor tempo de exposição foi o de 3 minutos tanto na obtenção da rugosidade superficial da fibra quanto na resistência à flexão do compósito por ela reforçado. As imagens de AFM mostraram que o plasma de oxigênio foi superior ao plasma de argônio também na criação de rugosidade em nano escala. Isso indica que a rugosidade da superfície está claramente relacionada com o mecanismo de falha e com o aumento da adesão. Este resultado está de acordo com LADIZESKY e WARD (1989) que observaram que o tratamento da fibra de polietileno com plasma de oxigênio resulta em maior adesão à resina epóxi quando comparado com o tratamento com plasma de argônio e que a rugosidade de superfície está relacionada, claramente, com o mecanismo de falha e com o aumento da adesão. Este resultado também está de acordo com os encontrados por LADIZESKY (1990) quando avaliou a adesão de fibras de polietileno, com e sem tratamento com plasma de oxigênio, a três tipos de resina acrílica, verificando que os níveis de adesão foram aumentados drasticamente nas fibras tratadas com plasma de oxigênio.

Contrariamente aos achados no presente estudo, TOSUN *et al.* (2012) verificaram que o plasma de argônio foi mais eficaz que o plasma de oxigênio na promoção de modificações de superfície da fibra de polietileno. Esta diferença pode ser

atribuída às diferenças de condições do plasma empregado. No trabalho de TOSUN *et al.* (2012) foi utilizado plasma de baixa frequência.

Comparando as rugosidades superficiais nas imagens obtidas por AFM pode se observar que o tratamento com plasma de argônio não promoveu modificações superficiais em nano escala. O pequeno aumento na resistência à flexão dos compósitos reforçados por fibras dispostas na base tratadas com plasma de argônio quando comparado com os compósitos reforçados com fibras sem tratamento de plasma pode ser atribuído à incorporação de grupos oxigenados na superfície da fibra após o tratamento com plasma.

As imagens de AFM mostraram que a aplicação de silano nem sempre induziu a formação de uma camada contínua na superfície da fibra (FIGURA 17). Embora os resultados do XPS dos grupos tratados com silano mostrarem a formação de vários grupos funcionais contendo silano e hidroxila na superfície da fibra, este tratamento não melhorou os valores da resistência à flexão destes grupos. Este resultado pode ser uma indicação de que a aplicação de silano em fibras de polietileno não é eficaz. Os resultados encontrados no presente trabalho para os três grupos tratados com silano são parecidos com os encontrados por CHOE e JANG (1994) que verificaram que as fibras de polietileno que foram tratadas com plasma de oxigênio e plasma de oxigênio e silano apresentaram um aumento na formação de grupamentos hidroxila na superfície. Entretanto, contrariamente aos resultados encontrados no presente trabalho, os mesmos autores encontraram que os compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma e silano apresentaram valores maiores de resistência ao cisalhamento quando comparados com os compósitos reforçados com fibras tratadas somente com plasma. Os autores atribuíram este aumento na resistência ao cisalhamento ao aumento na molhabilidade e adesão química pela incorporação de grupos polares.

Apesar da aplicação do silano após o tratamento com plasma de argônio promover a formação de uma camada mais homogênea na superfície da fibra, este tratamento não modificou os valores de resistência à flexão dos compósitos reforçados com fibras quando comparado com o grupo reforçado com fibras tratadas apenas com este gás. Este resultado também pode ser uma indicação de que a aplicação de silano em fibras de polietileno não é eficaz.

A análise da superfície da fibra *InFibra* com XPS mostrou que o tratamento com plasma de oxigênio foi mais efetivo que o plasma de argônio em quebrar ligações C-C/C-H e incorporar grupos funcionais contendo oxigênio na cadeia molecular da

superfície do polietileno (FIGURA 18). Resultados similares foram relatados por LEE *et al* (2009) após o tratamento da superfície de polietilenos com plasma de oxigênio ou plasma de argônio. Por outro lado, resultados contrários foram relatados por TOSUN *et al* (2012) para superfícies de polietileno após o tratamento com os mesmos plasmas. Esta diferença pode ser atribuída à baixa frequência do plasma empregado no trabalho realizado por TOSUN *et al* (2012).

O tratamento com plasma de oxigênio foi eficiente em promover a formação de grupos funcionais C-O (~18%), C=O (~37%) e O-C=OH (~10%) na superfície da fibra. A formação desses grupos químicos associada com a erosão produzida em escalas micro e nanométrica promoveu um aumento na energia de superfície e, conseqüentemente, um aumento na adesão da interface fibra/compósito particulado. Este resultado foi confirmado por um aumento significativo na resistência à flexão apresentada pelo grupo reforçado com fibra *InFibra* disposta na base tratada por plasma de oxigênio por três minutos. Este resultado está de acordo com os resultados de:

PLAWKY *et al.* (1996) que observaram que o tratamento superficial da fibra de polietileno com plasma de oxigênio promoveu um estado controlado de oxidação da superfície da fibra em que o oxigênio foi incorporado na superfície na forma de grupos funcionais e que o alto conteúdo de oxigênio na superfície aumentou a adesão fibra/matriz.

KAPLAN e HANSEN, (1997) que encontraram que a energia de superfície que promove molhamento e reatividade química pode ser aumentada rápida e efetivamente através de tratamento por plasma que induza oxidação como, por exemplo, com a utilização de um gás rico em oxigênio. Essa seria a possível explicação para os achados no presente estudo, no grupo com fibras dispostas na base, onde o tratamento da fibra de polietileno *InFibra* com plasma de oxigênio por 3 minutos melhorou significativamente o comportamento mecânico do compósito reforçado quando comparado com o compósito reforçado com fibra *InFibra* sem tratamento com plasma, evidenciando que o tratamento da fibra com plasma de oxigênio promove melhora significativa na adesão da fibra ao material *Signum*. Este resultado obtido em nosso trabalho indica que o plasma de oxigênio pode ter aumentado a energia de superfície e a capacidade de molhamento da fibra de polietileno, promovendo uma maior adesão ao compósito *Signum* usado como matriz.

MOON e JANG (1998) que observaram que o plasma de oxigênio foi eficiente em criar micro erosões e incorporar grupamentos C=O na superfície da fibra, bem como

em aumentar a resistência ao cisalhamento em compósitos de fibra de polietileno com vinilester. Segundo estes autores, estas modificações superficiais simultâneas promoveram aumento da adesão interfacial da fibra ao vinilester através do aumento da energia de superfície da fibra e, conseqüentemente, do molhamento da fibra pela matriz. O valor de resistência interfacial dos compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma de oxigênio atingiu seu valor máximo com 5 minutos de tratamento. Com 7 minutos houve um decréscimo que os autores atribuíram a uma possível deterioração nas propriedades da fibra devido ao longo tratamento. No presente trabalho só foram feitos ensaios mecânicos em compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma de oxigênio por 1 e 3 minutos e obtivemos os melhores resultados com três minutos de tratamento e fibras dispostas na base. O tratamento por 5 minutos foi descartado após análise da superfície da fibra *InFibra* no MEV onde observamos que este tempo de tratamento provocou fissuras aleatórias na superfície, indicando um possível início de dano.

LEE *et al.* (2009) que observaram que o plasma de oxigênio foi eficiente em incorporar grupos do tipo C-O na superfície de placas de polietileno, bem como em aumentar a resistência ao cisalhamento de juntas de polietileno com metal.

TOSUN *et al* (2012) que observaram que o plasma de oxigênio foi eficiente em incorporar grupo oxigenados na superfície da fibra, bem como em aumentar a resistência à flexão de compósitos de cimento (CEMI 42.5R) reforçado com fibras tratadas com plasma de oxigênio quando comparado com compósitos reforçados por fibras sem tratamento.

O aumento significativo na resistência à flexão apresentada pelo grupo reforçado com fibra *InFibra* disposta na base, tratada por plasma de oxigênio por três minutos, encontrado no presente trabalho está em desacordo com os resultados de WAGNER e COHN (1989) que observaram que o tratamento da fibra de polietileno com plasma de oxigênio promoveu perda na resistência à flexão de compósitos de resina acrílica (PMMA) reforçados com fibra. Também está em desacordo com os resultados obtidos por TISSINGTON *et al.* (1991), em compósitos de resina epóxi reforçados por fibra de polietileno, com e sem tratamento, com plasma de oxigênio

O tratamento com plasma de argônio também foi capaz de induzir a incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície da fibra C-O (~15%) e C=O (~5%) porém em menor quantidade. A introdução de oxigênio na superfície da

fibra após o tratamento com plasma de argônio pode ser atribuída à incorporação de O₂ do ar ambiente. Resultados similares foram relatados por LEE *et al* (2009) e TOSUN *et al* (2012) após o tratamento de placas polietileno e de fibras polietileno, respectivamente, com plasma de argônio. Resultados similares também foram relatados por KUSANO *et al.* (2011) em fibras de polietileno tratadas com plasma de hélio.

O tratamento com plasma de argônio foi capaz de induzir a incorporação de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície da fibra. Entretanto, apesar deste tratamento promover aumento nos valores de resistência à flexão, este aumento não foi significativo. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por HILD e SCHWARTZ (1992), HILD e SCHWARTZ (1993) que observaram que a resistência à flexão de resinas acrílicas (PMMA) reforçadas com fibra de polietileno tratada com plasma de argônio era maior do que quando reforçada pela mesma fibra sem tratamento. Também esta de acordo com os resultados de TOSUN *et al* (2012) que observaram o plasma de argônio foi eficiente em incorporar grupo oxigenados na superfície da fibra, bem como em aumentar a resistência à flexão de compósitos de cimento (CEMI 42.5R) reforçado com fibras tratadas com plasma quando comparados com compósitos reforçados por fibras sem tratamento.

O plasma de oxigênio se mostrou eficaz em promover rugosidade superficial em escalas micro e manométrica e em promover a incorporação de grupos oxigenados na superfície da fibra InFibra. Estes dois fatores associado ao posicionamento da fibra na base da amostra foram muito importante para o aumento da resistência à flexão e da deflexão dos compósitos reforçados por fibras de polietileno tratadas com plasma de oxigênio.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que:

1 – A inclusão de fibras de polietileno, com ou sem tratamento por plasma e/ou silano, promove aumento na resistência à flexão e na deflexão do compósito *Signum* somente quando as fibras são dispostas na base das amostras.

2 – O tipo e o tempo de tratamento influenciam na resistência à flexão dos compósitos reforçados com fibras de polietileno. A resistência à flexão dos compósitos reforçados com fibras tratadas com plasma de oxigênio por 3 minutos, dispostas na base, foi maior que de todos os grupos e significativamente maior que a dos compósitos reforçados por fibras *Construct*, *InFibra* sem tratamento e tratada somente com silano.

3 - O tipo e o tempo de tratamento influenciam na deflexão dos compósitos reforçados com fibras de polietileno. A deflexão dos compósitos reforçados com fibras de polietileno tratadas com plasma de oxigênio por 1 minuto, dispostas na base, foi significativamente maior que a dos compósitos reforçados por fibras *Connect*, *Construct*, *InFibra* sem tratamento e tratadas com plasma de argônio por 3 minutos.

4 - O tratamento com plasma de oxigênio ou de argônio produz modificações morfológicas na estrutura superficial da fibra de polietileno com formação de micro erosões e, à medida que aumenta o tempo de exposição aos respectivos plasmas, as rugosidades se tornam mais acentuadas. O plasma de oxigênio é mais efetivo que o de argônio na produção de micro e nano erosões.

5 - O tratamento com plasma de oxigênio ou de argônio produz modificações químicas na superfície da fibra de polietileno com incorporação de grupos contendo oxigênio, sendo que o tratamento com plasma de oxigênio é mais efetivo que o plasma de argônio na incorporação de grupos oxigenados.

6- A aplicação de silano em fibras tratadas ou não tratadas com plasma de oxigênio ou plasma de argônio, apesar de produzir modificações químicas na superfície da fibra de polietileno, não promove aumento na resistência à flexão dos compósitos reforçados.

7- O aumento da rugosidade superficial associado à incorporação de grupos oxigenados na superfície da fibra, bem como o posicionamento da fibra na base, são os fatores mais importantes para o aumento da resistência à flexão e da deflexão dos compósitos reforçados por fibras de polietileno tratadas com plasma de oxigênio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTIERE, J.V., BURSTONE, C.J., GOLDBERG, A.J., PATEL, A.P., “Longitudinal clinical evaluation of fiber-reinforced composite fixed partial dentures: a pilot study”, **The journal of Prosthetic Dentistry**, v. 71, pp. 16-22, 1994.
- ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics. Fundamentals and Applications**. 2^a ed., Washington DC, CRC Press LLC, 1995.
- ANUSAVICE, K.J., **Materiais dentários de Phillips**. 10^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1998.
- ARAÚJO, M.V., “Ponte fixa com estrutura em fibra de vidro”, **Revista Brasileira de Protese Clinica & Laboratorial** ano 1, n.1, pp.70-73, 1999.
- AWAJA, F., GILBERT, M., KELLY, G., FOX, B., PRIGRAM, P., “Adhesion of Polymers”, **Progress in Polymer Science**, v.34, pp.948-968, 2009.
- BAE, J.M., KIM, K.N., HATTORI, M., HASEGAWA, K., YOSHINARI, M., KAWADA, E., ODA, Y. “The flexural properties of fiber-reinforced composite with light-polymerized polymer matrix”, **The International Journal of Prosthodontics**, v.14, n.1, pp.33-39, 2001.
- BAYNE, S.C., HEYMANN, H.O, SWIFT JR, E.J. “Update on dental composite restorations”, **The Journal of the American Dental Association**, v.125, pp.687–701, 1994.
- BEHR, M., ROSENTRITT, M., LEIBROCK, A., SCHNEIDER-FEYRER, S., HANDEL, G. “In vitro study of fracture strength and marginal adaption of fibre-Reinforced adhesive fixed partial inlay dentures”, **Journal of Dentistry**, v.27, n.2, pp.163-168, 1999.
- BEHR, M., ROSENTRITT, M., LANG, R., HANDEL, G. “Flexural properties of fiber reinforced composite using a vacuum/pressure or a manual adaptation manufacturing process”, **Journal of Dentistry**, v.28, n.7, pp.509-514, 2000.
- BEHR, M., ROSENTRITT, M., LATZEL, D., KREISLER, T., “Comparison of three type of fiber-reinforced composite molar crowns on their fracture resistance and marginal adaptation”, **Journal of Dentistry**, v.29, n.3, pp.187-196, 2001.
- BEHR, M., ROSENTRITT, M., DÜMMLER, F., HANDEL, G. “The influence of electron beam irradiation on fibre-reinforced composite specimens”. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.33, p.447–451, 2006.

- BELVEDERE, P.C. “Single-sitting, fiber-reinforced fixed bridges for the missing lateral or central incisors in adolescent patients”, **Dental Clinics of North America**, v.42, n.4, pp.665-682, 1998.
- BORGES, A.L.S., BORGES, A.B., BARCELLOS, D.C., SAAVEDRA, G.S.F.A., PAES JUNIOR, T.J.A., RODE, S.M. “Avaliação da resistência flexural e módulo de elasticidade de diferentes resinas compostas indiretas” **Revista da Pós-Graduação da FOU SP**, v.19, n.2, pp.50-6, 2012.
- BOTTINO, M.A., QUINTAS, A.F., MIYASHITA, E., GIANNINI, V, **Estética em reabilitação oral: Metal Free**. 1ª ed., São Paulo, ed. Artes Médicas, 2001.
- BOWEN, R.L., Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidil methacrylate. US Patent 3000, 112, 1962.
- CARRINO, L.; MARONI, G.; POLINI, W. “Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion”, **Journal of Materials Processing technology**, v.121, n.2, p.373-382, 2002.
- CESAR, P.F., MIRANDA JUNIOR, W.G., BRAGA, R.R. “Influence of shade and storage time on the flexure strength, flexural modulus and hardness of composites used for indirect restorations”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.86, n.3, pp.289-96, 2001.
- CHAIN, M.C., RODRIGUES, C.C., MAIA, H.P. “Materiais restauradores estéticos poliméricos e cerâmicos do novo século”. **Odontologia Integrada: Atualização multidisciplinar para o clínico e o especialista**, Capítulo 16, Rio de Janeiro, ed. Pedro Primeiro Ltda, 2001.
- CHAWLA, K. K. **Composite Materials Science and Engineering**. Alemanha, ed. Springer-Verlag New York Inc., 1987.
- CHEN, Y.C., LI, H., FOK, A.S.L., “In vitro validation of a shape-optimized fiber-reinforced dental bridge” **Dental Materials**, v. 27, pp. 1229–1237, 2011.
- CHOE, C.R., JANG, J. “Surface modification of HS/HM polyethylene fiber for composite applications (I)”, **Korea Polymer Journal**, v.2, n.2, pp.126-30, 1994.
- CHOI, D.M., PARK, C.K., CHO, K., PARK, C.E. “Adhesion improvement of epoxy resin/ polyethylene joints by plasma treatment of polyethylene” **Polymer**, v.38, n.25, pp. 6243-6249, 1997.

- CHONG, K.H., CHAI, J. “Strength and mode failure of unidirectional and bidirectional glass fiber-reinforced composite material”, **The International Journal of Prosthodontics**, v.16, n.2, pp.161-166, 2003.
- D’AGOSTINO, R. “Plasma deposition, treatment, and etching of polymers”, **San Diego. Academic Press**, pp.526, 1993.
- DAMASCENO, P. R. C., 2012, **Tratamento de fibras de côco por plasma**. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DESHMUKH, R.R., SHETTY, A.R. “Modification of Polyethylene surface using plasma polymerization of silane”. **Journal of Applied Polymer Science**, v.106, pp.4075-4082, 2007.
- DYER, R.S., LASSILA, L.V.J., JOKINEN, M., VALLITTU, P.K. “Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite”, **Dental materials**, v.20, p.947-955, 2004.
- DYER, S.R., SORENSE, J.A., LASSILA, L.V.J., VALLITTU, P.K. “Damage mechanics and load failure of fiber-reinforced composite fixed partial dentures”, **Dental Materials**, v.21, p.1104-1110, 2005a.
- DYER, S.R., LASSILA, L.V.J., JOKINEN, M., VALLITTU, P.K. “Effect of cross-sectional design on the modulus of elasticity and toughness of fiber-reinforced composite materials”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.94, n.3 p.219-226, 2005b.
- ELLAKWA, A.E., SHORTHALL, A.C., SHEHATA, M.K., MARQUIS, P.M., “The influence of fibre placement and position on the efficiency of reinforcement of fibre reinforced composite bridgework”, **Journal of Oral Rehabilitation**, v.28, n.8, pp.785-91, 2001a.
- ELLAKWA, A.E., SHORTHALL, A.C., SHEHATA, M.K., MARQUIS, P.M., “Influence of veneering composite composition on the efficacy of fiber-reinforced restorations (FRR)”, **Operative Dentistry**, v. 26, n.5, pp.467-75, 2001b.
- ELLAKWA, A.E., SHORTHALL, A.C., SHEHATA, M.K., MARQUIS, P.M. “Influence of bonding agent composition on flexural properties of an ultra-high molecular weight polyethylene fiber-reinforced composite”, **Operative Dentistry**, v.27, n.2, pp.184-91, 2002a
- ELLAKWA, A.E., SHORTHALL, A.C., MARQUIS, P.M., “Influence of fiber type and wetting agent on the flexural properties of an indirect fiber reinforced composite”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.88, n.5, pp.485-90, 2002b.

- ELLAKWA, A.E., SHORTHALL, A.C., MARQUIS, P.M. “Influence of fibre position on the flexural properties and strain energy of a fibre-reinforced composite”, **Journal of Oral Rehabilitation**, v.30, n.7, pp.679-82, 2003
- ERONAT, N., CANDAN, Ü., TÜRTÜN, M., “Effects of glass fiber layering on the flexural strength of microfill and hybrid composites”, **Journal of Esthetic Restorative Dentistry**, v.23, pp.171-81, 2009.
- FERRACANE, J.L. Resin “Composite – State of the art”, **Dental Materials**, v.27, pp.29-38, 2011.
- FERRERO, F., “Wettability measurements on plasma treated synthetic fabrics by capillary rise method”, **Polymer Testing**, v.22, pp.571-578, 2003.
- FREILICH, M.A., KARMARKER, A.C., BURSTONE, C.J., GOLDBERG, A.J. “Development and clinical applications of a light-polymerized fiber-reinforced composite”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.80, n.3, pp.311-318, 1998a.
- FREILICH, M.A., DUNCAN, J.P., MEIERS, J.C., GOLDBERG, A.J., “Preimpregnated, fiber-reinforced prostheses. Part I Basic rationale and complete-coverage and intracoronal fixed partial denture designs”, **Quintessence International**, v.29, n.11, pp. 689-696, 1998b.
- FREILICH, M.A., MEIERS, J.C., DUNCAN, J.P., GOLDBERG, A.J. **Fiber-Reinforced Composites**. Hong Kong, ed. Quintessence Publishing Co, Inc, 2000.
- GAO, S., ZENG, Y., “Surface modification of Ultrahigh Molecular Weight polyethylene fibers by plasma treatment II Mechanism of surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v.47, pp. 2093-2101, 1993.
- GARCIA, T., BITTENCOURT, E., JOVA, Z. “Estudo do efeito do plasma de argônio, oxigênio e misturas na limpeza da superfície do alumínio por análise goniométrica”, **Revista Ciência e Tecnologia**, v.12, n.20, p.63-69, jan./jul. 2009.
- GARONE NETTO, N., BURGER, R.C., **Preparos cavitários. In: Inlay e onlay: metálica e estética**. São Paulo, Quintessence, 1998.
- GAROUSHI, S., LASSILA, L.V.J., TEZVERGIL, A., VALLITTU, P.K. “Static and fatigue compression test for particulate filler composite resin with fiber-reinforced composite substructure”, **Dental Materials**, v.23, p.17-23, 2007.
- GASPAR JUNIOR, A. A., LOPES, M. W. F., GASPAR, G. S., BRAZ, R. “Comparative study of flexural strength and elasticity modulus in two types of direct fiber-reinforced systems”, **Brazilian Oral Research**, v.23, n.3 pp. 236-40, 2009.

- GIBSON, R.F., **Principles of Composite Material Mechanics**. Singapura, ed. Copyright, 1994.
- GIORDANO II, R., “Fiber reinforced composite resin systems”, **General Dentistry**, v.48, n.3, pp.244-9, 2000.
- GÖHRING, T.N., MÖRMAN, W.H., LUTZ, F., “Clinical and scanning electron microscopic evaluation of fiber-reinforced inlay fixed partial dentures: Preliminary results after one year”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.82, n.6, pp. 662-668, 1999.
- GÖHRING, T.N., GALLO, L., LÜTHY, H. “Effect of water storage, thermocycling, the incorporation and site of placement of glass-fibers on the flexural strength of veneering composite”, **Dental Materials**, v.21, pp.761-72, 2005.
- GOLDBERG, A.J., FREILICH, M.A., HASER, K.A., AUDI, J.H. “Flexure Properties and fiber architecture of commercial fiber reinforced Composites” [abstract 967]., **Journal of Dental Research** v.77, pp. 226, 1998.
- GOLDBERG, A.J., FREILICH M.A., Fiber-reinforced Composites. **Dental Advisor**, v.15, n.2, pp.2-5, March, 1998.
- GOMES, J.C., GOMES, O.M.M. “Novas opções de materiais restauradores posteriores indiretos Cerômeros”, **Odontologia Integrada: Atualização multidisciplinar para o clínico e o especialista**, Capítulo 5, Rio de Janeiro, ed. Pedro Primeiro Ltda, 2001.
- HILD, D.N.P., SCHWARTZ, J. “Plasma-treated ultra-high strength polyethylene fibers. Part II. Increased adhesion to poly (methyl methacrylate)”, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.6, n.8, pp.897-917(21),1992.
- HILD, D.N.P., SCHWARTZ, J. “Plasma-treated ultra-high-strength polyethylene fibres improved fracture toughness of poly (methyl methacrylate)”, **Journal of Materials Science: Materials In Medicine**, v.4, pp.481-493, 1993.
- HOLMES, S., SCHWARTZ, P. “Amination of Ultra - High Strength Polyethylene using Ammonia Plasma”, **Composite Science and Technology**, v.38, pp. 1-21, 1990.
- HONDA, M.I., VIEIRA, D., GUEDES, A.P.P., “Restaurações com reforço de fibras”, **Dental Special**, pp.1-8, nov. 2001. Disponível em: 16/03/2002 <www.Dentalspecial.com.br>
- INTRATER, R., HOFFMAN, A., LEMPERT, G., GOUZMAN, I., GROSSMAN, E., “Effect of imaging technique on the observed surface morphology of oxygen

- plasma etched polyethylene fibres” **Polymer Degradation and Stability**, v 91, pp. 1948-1953, 2006.
- KAPLAN, S.L. “Cold gas plasma and silanes”, Paper based on presentation to the **Fourth International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents**, Orlando, FL, USA, June 11-13, 2003. Disponível em: 08/03/11 <www.4thstate.com.>
- KAPLAN, S.L. e HANSEN, W.P. “Gas Plasma Treatment of Kevlar® and Spectra® Fabrics for Advanced Composites”. SAMPE International Conference, Orlando, FL, October 29, 1997 4th State, Inc., Belmont, CA 94002. Disponível em: 24/02/2012 <<http://www.4thstate.com/publications/kevlar.htm> >
- KAPLAN, S.L., “Cold gas plasma treatment for re-engineering films”, **Paper Film Foil Converter**, v.71, n.6, june, 1997. Disponível em: 25/09/2011. <<http://www.plasmatechsystems.com/plasma/default.asp>>
- KARBHARI, V.M., WANG, Q. “Influence of triaxial braid denier on ribbon-based fiber reinforced dental composites”, **Dental Materials**, v 23, pp. 969-76, 2007.
- KARBHARI, V.M. e STRASSLER. H. “Effect of fiber architecture on flexural characteristics and fracture of fiber-reinforced dental composites”, **Dental Materials**, v.23, pp.960-968, 2007.
- KAWANO, F., OHGURI, T., ICHKAWA, T., MATSUMOTO, N. “Influence of thermal cycles in water on flexural strength of laboratory-processed composite resin”m **J Ora Rehabil**, v.28, n. 8, pp.703-7, 2001.
- KEULEMANS, F., PALAV, P., ABOUSHELIB, M.M.N., DALEN, A., KLEVERLAAN, C.J., FEILZER, A.J. “Fracture strength and fatigue resistance of dental resin-based composites”, **Dental Materials**, v.25 pp. 1433-41, 2009.
- KHAN, A.S., AZAM, M.T., KHAN, M., MIAN, S.A., REHMAN, I.U., “An update on glass fiber dental restorative composites: A systematic review”, **Materials Science Engineering: C**, v.47, pp. 26–39, 2015.
- KILFOIL, B.M., HESBY, R.A., PELLEU Jr, G.B., “The tensile strength of a Composite resin reinforced with carbon fibers”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.50, n.1, pp. 40-43, 1983.
- KNOBLOCH, L.A., KERBY, R.E., SEGHI, R. VAN PUTTEN, M. “Two-body wear resistance and degree of conversion of laboratory-processed composite materials”, **The International Journal of Prosthodontics**, v.12, n.5, pp.432-8, 1999.

- KOCZARSKI, M., "Utilization of Ceromer Inlays/Onlays for Replacement of Amalgam Restorations", **Practical Periodontics & Aesthetic Dentistry**, v.10, n.4, pp.405-14, May, 1998.
- KÖHLER, B., RASMUSSEN, C.G., ODMAN, P. "A five-year clinical evaluation of class II composite resin restorations", **Journal of Dentistry**, v.8, pp.111-116, 2000.
- KOLBECK, C., ROSENTRITT, M., BEHR, M., SCHNEIDER, S., HANDEL, G. "Fracture strength and bond capacities of electron irradiated fiber reinforced composites", **Dental Materials**, v. 23, pp. 1539-34, 2007.
- KOLLURI, O.S., KAPLAN, S.L., ROSE, P.W. "Gas plasma and the treatment of advanced fibers", **Society of Plastics Engineers - Advanced Polymer composite**, v.88, pp.501, 1988.
- KRAUSE, W.R., PARK, S.H., STRAUP, R.A. "Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composite", **Journal of Biomedical Materials Research**, v.23, pp.1195-1211, 1989.
- KREJCI, I., BORRETTI, R., GIEZENDANNER, P., LUTZ, F., "Adesive Crowns and Fixed Partial Dentures Fabricated of Ceromer/FRC: Clinical and Laboratory Procedures", **Practical Periodontics & Aesthetic Dentistry**, v.10, n.4, pp.487-98 e 500, 1998.
- KUGEL, G., "Direct and Indirect Esthetic Adhesive Restorative Review", **Dental news-Articles-Predictal**, pp.1-11. Disponível em: 20/09/2001 <www.dentalnews.com/insidearticl14.htm>
- KUSANO, Y., TEODORU, S., HANSEN, C.M. "The physical and chemical properties of plasma treated ultra-high-molecular-weight polyethylene fibers", **Surface & Coatings Technology**, v.205, pp.2793-2798, 2011.
- LADIZESKY, N.H. e WARD, I. M. "The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibres following plasma and chemical treatment", **Journal of Materials Science**, v.24, n.10, pp.3763-3773, 1989.
- LADIZESKY, N.H. "The integration of dental resins with highly drawn polyethylene fibres", **Clinical Materials**, v.6, n.2, pp. 181-192, 1990.
- LADIZESKY, N.H. e WARD, I.M. "A review of plasma treatment and the clinical application of polyethylene fibres to reinforcement of acrylic resins" **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v.6, n.9, pp.497-504, 1995.

- LASSILA, L.V.J., NOHRSTRÖM, T., VALLITTU, P.K. “The influence of short-term water storage on the flexural properties of unidirectional glass fiber-reinforced composites”, **Biomaterials**, v.23, n.10, pp.2221-9, 2002.
- LASSILA, L.V.J., VALLITTU, P.K. “The effect of fiber position and polymerization condition on the flexural properties of fiber-reinforced composite”, **Journal of Contemporary Dental Practice**, v.5, n.2, pp.14-26, 2004.
- LASSILA, L. V. J., TEZVERGIL, A., LAHDENPERA, M., ALANDER, P., SHINYA, A., VALLITTU, P.K. “Evaluation of some properties of two fiber-reinforced composite materials”, **Acta Odontologica Scandinavica**, v.63, pp.196–204, 2005.
- LEE, J. H., RHEE, K. Y., LEE, J.H. “Effects of reactive gas on shear and fracture behaviors of plasma-treated polyethylene/steel joints” **Applied Surface Science**, V. 256, pp. 876–883, 2009.
- LEHOČKÝ, M., DRNOVSKÁ, H., LAPCIKOVÁ, B., BARROS-TIMMONS, A.M., TRINDADE, T., ZEMBALA, M., LAPCIK Jr, L. “Plasma surface modification of polyethylene” **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** V.222, PP.125-131, 2003.
- LEINFELDER, K.F., “Composite Resins in Posterior Teeth” **The Dental Clinics of North America**, v.25, n.2, 1981.
- LEINFELDER, K.F. “Resinas Compostas” **Dentística Restauradora - Clinicas Odontologicas America do norte**, 1ª ed., cap. 9, livraria Roca Ltda, 1988.
- LEINFELDER, K.F. “New developments in resin restorative systems”, **The Journal of American Dental Association**, v.128, pp. 573-581, 1997.
- LI, Z.F., NETRAVALI, A.N., SACHSE, W. “Ammonia plasma treatment of ultra-high strength polyethylene fibres for improved adhesion to epoxy resin”, **Journal of Materials Science**, v.27, n.17, pp.4625-4632, 1992.
- LIN, L. e DRUMOND, J.L. “Cyclin loading of notched dental composite specimens”, **Dental Materials**, v.26, pp.207-214, 2010.
- LISTON, E.M., MARTINU L., WERTHEIMER, M.R. “Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review”. **Journal of Adhesion Science and technology**, v.7, n.10, pp. 1091-1127, 1993.
- LOOSE, M. ROSENTRITT, M., LEIBROCK, A., BEHR, M., HANDEL, G. “In vitro study of fracture strength and marginal adaptation of fibre-reinforced-composite versus all ceramic fixed partial dentures”, **European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry**, v.6, n.2, pp.55-62, 1998.

- MANHART, J., KUNZELMANN, K.H., CHEN, H.Y., HICKEL, R. “Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composites resins”, **Dental Materials**, v.16, n.1, pp.33-40, 2000.
- MARQUES, F.C., OLIVEIRA, M.H., “Espectroscopia de plasma frio”. Disponível em: 05/03/2011, http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2002/992253.p
- MILLER, T.E., BARRICK, J.A., “Pediatric Trauma and polyethylene Reinforced Composite fixed partial denture replacements: A new method”, **Journal of Canadian Dental Association**, v.59, n.3, pp.252-256, 1993.
- MILLER, A., SCHWARTZ, P. “Effects of oven aging on plasma treated ultra high strength polyethylene”, **Plasma and Polymers**, vol 2 n 2, 1997.
- MODIC, M., JUNKAR, I., VESEL, A., MOZETIC, M. “Aging of plasma treated surfaces and their effects on platelet adhesion and activation” **Surface & Coatings Technology**, v.213, pp.98–104, 2012.
- MOON, S.I., JANG, J. “Factors affecting the interfacial adhesion of ultrahigh-modulus polyethylene fibre–vinylester composites using gas plasma treatment”, **Journal of Materials Science**, v.33, n.13, pp. 3419-3425, 1998.
- MORMAN, W., “Composite inlays: A research model with practice potencial”, **Quintessenz**, v.33, n.10, pp.1891-1901, 1982.
- MOURA JUNIOR, J.R.S., FIGUEIREDO, A.R., BOTTINO, M.A., CLARO, A.P.R.A. “A comparative study of the flexural strenght of two systems for fiber-reinforced prosthesis”, **Revista da Pós-Graduação Odontologia**, v.5, n.2, pp.6-12, 2002.
- NARDIN, M.; WARD, I.M. “Influence of surface treatment on adhesion of polyethylene fibres”, **Materials Science and Technology**, v.3, n.10, pp.814-826, 1987.
- O`KEEFE, K.L., TRAJTENBERG, C. Laboratory Composites. **Dental Advisor**, v.16, n.3, pp.2-5, April 1999.
- PENCHAS, J., “Fiber reinforced restorative materials bring new treatment Options”, **Dentistry Today**, v.16, n.7, pp.40-5, 1997.
- PEUTZFELDT A. “Resin composites in dentistry: the monomer systems”, **European Journal of Oral Sciences**, v.105, pp.97–116, 1997.

- PLAWKY, U., LONDSCHIEN, M., MICHAELI, W. "Surface modification of polyethylene fibers treated in an oxygen microwave plasma", **Acta Polymerica**, v.47, Issue 2-3, pp.112–118, 1996.
- QIU, Y., ZHANG, C., HWANG, Y.J., BURES, B.L., MCCORD, M. The effect of atmospheric pressure helium plasma treatment on the surface and mechanical properties of ultrahigh-modulus polyethylene fibers, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 16 pp. 99-107, 2002.
- RADA, R.E., "Class II direct composite resin restorations with beta-quartz Glass ceramic inserts", **Quintessence International**, v.24, n.11, pp.793-797, 1993.
- RAMOS, V., RUNYAN, D.A., CHRISTENSEN, L.C., "The effect of plasma-treated polyethylene fiber on the fracture strength of polymethyl methacrylate", **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.76, n.1, pp.94-96, 1996.
- RASHIDAN, N., ESMAEILI, V., ALIKHASI, M., YASINI, S. "Model system for measuring the effects of position and curvature of fiber reinforcement within a dental composite", **Journal of prosthodontics**, v.19, pp.274-78, 2010.
- REN, Y., WANG, C., QIU, Y., "Aging of surface properties of ultra high modulus polyethylene fibers treated with He/O₂ atmospheric pressure plasma jet", **Surface & Coatings Technology**, v. 202 pp. 2670–2676, 2008.
- RUDO, D.N., KARBHARI, V.M. "Physical behaviors os fiber reinforcement as applied to tooth stabilization", **Dental Clinics of North America**, v.43, n.1, pp.7-35, 1999.
- SCHERRER, S.S., WISKOTT, A.H., COTO-HUNZIKER, V., BELSER,U.C. "Monotonic flexure and fatigue strength of composite for provisional and definitive restorations", **The Journal of Prosthetic dentistry**, v.89, n.6, pp.579-88, 2003.
- SCHREIBER, C.K., "The clinical application of carbon fiber/polymer denture resin", **British Dental Journal** v.137, pp.21-22, 1974.
- SCHLICHTING, L.H., ANDRADA, M.A.C., VIEIRA, L.C.C., BARRA, G.M.O., MAGNE, P. "Composite resin reinforced with pre-tensioned glass fibers. Influence of prestressing on flexural properties", **Dental Materials**, v.26, p.118–125, 2010.
- SHANNON, A. "Fiber-Reinforced Composite Bridge: Inlay-to-Inlay Technique", **Dentistry Today**, pp.48-53, 1997.
- SHARAFEDDIN F., ALAVI AA., TALEI Z. "Flexural Strength of Glass and Polyethylene Fiber Combined with Three Different Composites", **Journal of Dentistry Shiraz University of Medical Sciences**, v.14, n.1, pp.13-19, 2013.

- SHENTON, M.J., LOVELL-HOARE, M.C., STEVENS, G.C. “Adhesion enhanced of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment”, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.34, pp.2754-2760, 2001.
- SHI, L., FOK, A.S.L., “Structural optimization of the fibre-reinforced composite substructure in a three-unit dental bridge”, **Dental Materials**, v.25, pp.791–801, 2009.
- SILVA, J.A., CARVALHO, O.B., “Utilização de resinas compostas indiretas em Próteses sobre implantes”, **Revista da Associação Brasileira de Odontologia**, v.6, n.2. pp. 107-109, 1998.
- SMITH, D.C. “Recent Development and prospects in dental polymer”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.12, pp.1066, 1962.
- SPYRIDES, S.M.M. e BASTIAN, F.L. “In vitro comparative study of the mechanical behavior of a composite matrix reinforced by two types of fibers (polyethylene and glass)”, **Materials Science and Engineering C**, v. 24, pp.671-677, 2004.
- STIPHO, H.D., “Effect of glass fiber reinforcement on some mechanical properties of autopolymerizing polymethyl metacrilate”, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.79, n.5, pp.580-584, 1998.
- STRASSLER, H.E., HAERI, A., GULTZ, J.P., “New-generation bonded reinforcing materials for anterior periodontal tooth stabilization and splinting”, **Dental Clinics of North America**, v.43, n.1, pp.105-126, 1999.
- STROBEL, M., LYONS, C.S., MITTAL, K.L. **Plasma Surface Modification of polymers: Relevance to Adhesion**. Utrecht, The Netherlands, ed. V.S.P., 1994.
- SVORCÍK, V., KOTAL, V., SLEPICKA, P., BLÁHOVÁ, O., SPÍRKOVÁ, M., SAJDL, P., HNATOWICZ, V., “Modification of surface properties of polyethylene by Ar plasma discharge” **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.244, pp.365–372, 2006 a.
- SVORCÍK, V., KOLAROVÁ, K., SLEPICKA, P., MACKOVÁ. A., NOVOTNÁ, M., HNATOWICZ, V., “Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge” **Polymer Degradation and Stability** v.91, pp.1219e1225, 2006b.
- TISSINGTON, B., POLLARD, G., WARD, I. M. “A study of the influence of fibre/resin adhesion on the mechanical behaviour of ultra-high-modulus polyethylene fibre composites”, **Journal of Materials Science**, v.26, n.1 pp. 82-92, 1991.

- TOSUN, K., BURAK, F., BÜLENT, B. “Multiple cracking response of plasma treated polyethylene fiber reinforced cementitious composites under flexural loading”, **Cement & Concrete Composites** v.34, pp. 508–520, 2012.
- TOUATI, B., “The Evolution of Aesthetic Restorative Materials for Inlays and Onlays: A Review”, **Practical Periodontics Aesthetic Dentistry**, v.8, n.7, pp.657-666, 1996.
- TOUATI, B., “Dental News in Science: Excellence with simplicity in aesthetic Dentistry”, **Practical Periodontics Aesthetic Dentistry** v.9, n.7, pp.806-810, 1997.
- VALLITTU, P.K., LASSILA, V.P., LAPPALAINEN, R., “Transverse strength and fatigue of denture acrylic-glass fiber composite”, **Dental Materials**, v.10, pp.116-121, 1994.
- VALLITTU, P.K., “Ultra-high-modulus polyethylene ribbon as reinforcement for denture polymethyl methacrylate: a short communication”, **Dental Materials**, v.13, pp.381-382, 1997.
- VALLITTU, P.K., NARVA, K. “Impact strength of a modified continuous glass fiber-polymethyl methacrylate”, **The International Journal of Prosthodontics.**, v.10, n.2, pp.142-148, 1997.
- VAN HEUMEN, C.C.M., KREULEN, C.M., BRONKHORST, E.M., LESAFFRE, E., CREUGERS, N.H.J. “Fiber-reinforced dental composites in beam testing”, **Dental materials**, v.24, pp.1435-43, 2008.
- VOHRER, U.; MULLER, M.; OEHR, C. “Glow-discharge treatment for the modification of textiles”, **Surface & Coatings Technology**, v.98, pp.1128-1131, 1998.
- WAGNER, H.D., COHN, D. “Use of high-performance polyethylene fibres as a reinforcing phase in poly(methylmethacrylate) bone cement **Biomaterials**, v.10, Issue 2, pp.139-141, 1989.
- WEINMANN, W., THALACKER, C., GUGGENBERGER, R. “Siloranes in dental composites”, **Dental Materials** v.21, pp.68–74, 2005.
- WERTHEIMER, M.R., FOZZA, A.C., HOLLANDER, A. “Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation”, **Nuclear Instruments and Methods in Physic Research Section B**, v.151, Issue 1-4, pp.65-75, 1999.
- WINTERS, K.L., “Using a fiber-reinforced ceromer for fixed restorations”, **Dentistry Today**, pp. 70-73, June, 1999.

WOODS, D.W. e WARD, I. M. “Study of the oxygen treatment of high-modulus polyethylene fibres”, **Surface and Interface Analysis**, v.20, pp.385-392, 1993.

WOODS D.W., HINE, P.J., WARD, L.M. “The impact properties of hybrid composites reinforced with high-modulus polyethylene fibres and glass fibres”, **Composites Science and technology**, v.52, n.3, pp.397-405, 1994.