

Ana Laura Rezende Vilela

**EFEITO DO TIPO DE SILANO E DO TRATAMENTO
TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO
EXPERIMENTAL REFORÇADO POR FIBRA DE VIDRO.**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do Título de Mestre em Odontologia – Área de Concentração em Clínica Odontológica Integrada.

Uberlândia, 2017

Ana Laura Rezende Vilela

EFEITO DO TIPO DE SILANO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO EXPERIMENTAL REFORÇADO POR FIBRA DE VIDRO.

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do Título de Mestre em Odontologia – Área de Concentração em Clínica Odontológica Integrada.

Orientador: Prof. Dr. Murilo de Sousa Menezes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Murilo de Sousa Menezes

Prof. Dr. Alfredo Júlio Fernandes Neto

Prof. Dr. Rodrigo Borges Fonseca

Uberlândia, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

V699e
2017 Vilela, Ana Laura Rezende, 1990
 Efeito do tipo de silano e do tratamento térmico nas propriedades do
 compósito experimental reforçado por fibra de vidro / Ana Laura
 Rezende Vilela. - 2017.
 66 f. : il.

 Orientador: Murilo de Sousa Menezes.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Odontologia.
 Inclui bibliografia.

 1. Odontologia - Teses. 2. Resinas dentárias - Teses. 3. Fibras de
 vidro - Teses. 4. Silano - Teses. I. , 1979. II. Universidade Federal de
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Odontologia. III. Título.

CDU: 616.314



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia.

Defesa de: Dissertação de Mestrado Acadêmico nº309 – COPOD
Data: 13/02/2017

Discente: Ana Laura Rezende Vilela Matrícula: 11512ODO001

Título do Trabalho: Efeito do tipo de silano e do tratamento térmico as propriedades do compósito experimental reforçado por fibra de vidro.

Área de concentração: Clínica Odontológica Integrada.

Linha de pesquisa: Propriedades Físicas e Biológicas dos Materiais Odontológicos e das Estruturas Dentais.

Projeto de Pesquisa de vinculação: Propriedades Físicas e Biológicas dos Materiais Odontológicos e das Estruturas Dentais.

As oito horas e trinta minutos do dia **treze de fevereiro ano de 2017** no Anfiteatro Bloco 4G, Campus Umuarama da Universidade Federal de Uberlândia, reuniu-se a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em janeiro 2017, assim composta: Professores Doutores: Alfredo Júlio Fernandes Neto (UFU); Rodrigo Borges Fonseca (UFG); e Murilo de Sousa Menezes (UFU) orientador(a) do(a) candidato(a) Ana Laura Rezende Vilela.

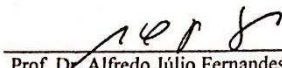
Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa Dr. Murilo de Sousa Menezes apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.


A seguir o senhor (a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos (às) examinadores(as), que passaram a arguir o (a) candidato (a). Após a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais.

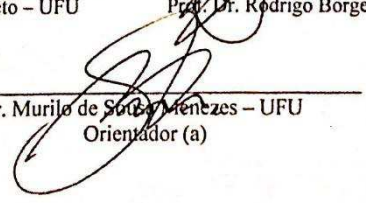
Em face do resultado obtido, a Banca Examinadora considerou o (a) candidato(a) A provado(a).

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos às 11 horas e 40 minutos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Alfredo Júlio Fernandes Neto – UFU


Prof. Dr. Rodrigo Borges Fonseca – UFG


Prof. Dr. Murilo de Sousa Menezes – UFU
Orientador (a)

DEDICATÓRIA

À Deus, por estar sempre em minha vida e me guiando desde o início dessa jornada. Por ter me dado saúde, sabedoria, conhecimento e força de vontade para buscar o conhecimento.

Aos meus pais, **Jose Manoel e Soraya** que sempre me apoiaram em cada decisão, nunca mediram esforços para sempre me proporcionar o melhor, obrigada pelo amor incondicional. Sem o amparo de vocês jamais teria conseguido vencer mais essa etapa. Amo vocês.

A minha irmã **Letícia**, pelo companheirismo, e sempre estar disposta a me ajudar. Obrigada pela amizade, paciência. Amo você.

Ao meu namorado **Alexandre**, pelo companheirismo, pela atenção e conselhos. Essa dissertação e toda a minha caminhada profissional não teria o mesmo êxito sem suas contribuições. Obrigada!

Aos **meus avós, tios e primos**, pelo carinho e orações.

AGRADECIMENTOS

Ao professor **Dr. Murilo de Sousa Menezes**, muito obrigada por todas as oportunidades e principalmente pela confiança depositada em mim. Agradeço pela paciência e pelo compartilhamento de conhecimentos. Admiro-te por ser um profissional com amplo conhecimento e ideias inovadoras, mas sempre com humildade perante ao próximo.

A **Giselle**, por não medir esforços para me ajudar durante todo o mestrado, tanto na vida profissional como pessoal. Obrigada, pela amizade, pelos bons momentos compartilhados, por dividir seus conhecimentos comigo e torcer por mim. Sem você este trabalho não seria o mesmo.

A **Letícia Nunes**, uma amiga que ganhei a partir do mestrado e vou levar para a vida toda. Obrigada pelo compartilhamento de conhecimentos, por sempre estar disponível quando precisei, umas das pessoas fundamentais para a realização deste trabalho.

A **Fernanda, Marcela e Taís**, que são amigas para todas as horas, que sempre estão comigo em todos os momentos, sempre me apoiando e aconselhando. Obrigada pela força que foi essencial para superar todos os obstáculos e seguir em frente.

Aos **amigos do mestrado**: Rafael, Livia, Renata, Daniela, amigos que o mestrado me deu e vou levar para vida toda. Agradeço pela troca de experiências. Todos vocês foram muito importantes para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos **amigos da 70ª turma de odontologia**: Isabela, Caio, Lucas, Júlia, Nathalia, Rhanielly, Junior, Rafaella, Renata, Mateus e Bruna. Amizade que nasceu na graduação e que permanece até hoje. Obrigada pelas risadas, descontrações.

A **minha segunda família**: Maria Inês, Laerson, Ivan, Douglas e Maria. Obrigada pela atenção e carinho, por nunca medirem esforços para me ajudar e amparar quando estava longe da minha família.

Aos professores da área de Dentística e Materiais Odontológicos, Carlos José Soares, Paulo Vinicius Soares, Paulo Sérgio Quagliatto, Paulo César Santos-Filho, Veridiana Resende Novais, Gisele Rodrigues Silva e Roberto Elias Campos, pela convivência e ensinamentos. Vocês são exemplos de dedicação e vocação para a docência.

Ao professor Rodrigo Borges Fonseca, pela parceria e pelo auxílio, agradeço pela valiosa contribuição na execução deste trabalho.

Aos demais professores de pós-graduação, muito obrigada pelos conhecimentos transmitidos durante todo o mestrado.

Aos colegas de mestrado, que tornaram essa jornada muito prazerosa.

Aos funcionários da FOUFU, obrigada por realizarem seus trabalhos com tanta dedicação e paciência, facilitando nossas tarefas diárias.

Aos todos orientados do Professor Murilo, muito obrigada por participar dos meus dias deixando-os mais leves e prazerosos

Ao Programa de Pós-graduação da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Uberlândia, pela minha formação profissional. Pela ótima equipe profissionais que estão envolvidos e que fazem parte da história dessa instituição e que se tornaram parte também da minha história.

A faculdade de odontologia da UFG e orientados do professor Rodrigo Fonseca, obrigada pelos ensinamentos e parceria.

A Engenharia química UFU, obrigada pela oportunidade de enriquecer meu trabalho, através dos equipamentos disponibilizados por vocês.

A CAPES, FAPEMIG, pelo apoio e incentivo a pesquisa e ensino.

Ao Cpbio, obrigada pela disponibilidade de equipamentos e materiais que me permitiram realizar a minha pesquisa.

Epígrafe

**“O sucesso é a soma de pequenos
esforços repetidos dia após dia”**

Robert Collier

SUMÁRIO

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO	13
2. PROPOSIÇÃO	18
3. MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1. Divisão dos grupos experimentais	21
3.2. Tipos de silano	21
3.2.1 Silano MPSeth (comercial)	21
3.2.2 Silanos Experimentais	22
3.2.2.1. Silano experimental ACPS	22
3.2.2.2. Silano experimental MPSiso	23
3.3. Manipulação compósito experimental	24
3.3.1. Silanização das fibras de vidro	24
3.3.2. Manipulação da matriz resinosa	26
3.3.3. Impregnação das fibras de vidro a matriz resinosa	26
3.4. METODOLOGIAS	27
3.4.1. Metodologia de Resistência à tração diametral	27
3.4.2. Metodologia de Resistência flexural de 3 pontos	29
3.4.3. Metodologia de Grau de conversão	31
3.4.4. Metodologia de Sorção e Solubilidade	34
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	37

3.5. Análise Estatística dos dados	38
4. RESULTADOS	39
4.1. Resistência à tração diametral	40
4.2. Resistência flexural de 3 pontos	41
4.3. Grau de Conversão	42
4.4. Sorção	43
4.5. Solubilidade	44
4.6. Microscopia eletrônica de varredura	45
5. DISCUSSÃO	48
6. CONCLUSÃO	54
7. REFERÊNCIAS	56

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

%- porcentagem

<- Maior

>- Menor

ACPS- 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane

ANOVA- Análise de variância

ATR- Elemento de Refletância total atenuada

BHT - Hidroxitolueno butilado

Bis-GMA - 2,2-bis [4-(2 - hidróxi-3-metilacriloxipropoxi)fenil]-propano)

cm - centímetro

DMAEMA - metacrilato de dimetilaminoetil

CRF - compósito reforçado por fibra

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

HT- Altas temperaturas

LED - diodo emissor de luz

MEV - microscopia eletrônica de varredura

Mg- miligramas

Min – minuto

ml- mililitro

µg/mm³- microgramas por milímetro cúbico

Mm – milímetro

Mm³- milímetros cúbicos

MPa - Mega Pascal'

MPS- 3- methacryloyloxypropyltrimethoxysilane

MPSiso- MPS com hidrólise alcalina

MPSeth- MPS com hidrólise ácida

mW/cm² - miliwatt por centímetro quadrado

N - Newton

RF - resistência flexural

RT- Temperatura ambiente

s – segundo

RTD - resistência à tração diametral

TEGDMA - dimetacrilato de trietilenoglicol

V- volume

Vol.%- porcentagem em volume

μm - micrômetro

$^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius

α – Nível de confiabilidade

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades de um compósito experimental reforçado por fibra de vidro (CRF), variando o tipo de silano e o tratamento térmico realizado nas fibras de vidro. Dois fatores de estudo foram avaliados: tipo de silano em três níveis, 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane (ACPS), 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane contendo n-hexano e isopropilamina para hidrólise alcalina (MPSiso) e 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane contendo ácido acético para a hidrólise ácida (MPSeth), e a submissão ou não das fibras silanizadas em tratamento térmico em dois níveis, à 120°C (HT) e em temperatura ambiente (RT). As amostras foram divididas seis grupos experimentais: ACPS-HT; ACPS-RT, MPSiso-HT, MPSiso-RT, MPSeth-HT e MPSeth-RT. Amostras de resina experimental, composta por 30% (em peso) de fibras de vidro curtas (3mm); 22,5% (em peso) de resina a base de metacrilato e 47,5 % (em peso) de partículas de carga de silicato de bário foram confeccionadas. Para avaliação das propriedades mecânicas da resina, seis metodologias foram realizadas; resistência à tração diametral (n=10), resistência flexural de três pontos (n=10), grau de conversão (n=5), sorção e solubilidade (n=5) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises estatísticas dos resultados foram feitos a partir da análise de variância (ANOVA two-way e three-way) e para comparação entre os grupos o teste de Tukey ($\alpha=0,05$). Os resultados mostraram que para a resistência à tração diametral, o grupo que utilizou o silano ACPS e o tratamento térmico HT apresentou melhor valor em comparação aos demais grupos ($p<0,05$). Para resistência flexural os silanos ACPS e MPSiso apresentaram resultados melhores do que para o silano MPSeth ($p<0,05$). Porém, não foi observado diferença no tratamento térmico nesta metodologia ($p>0,05$). O grau de conversão foi superior para o silano ACPS juntamente com o tratamento térmico, 24 horas após da fotoativação ($p<0,05$). Os testes sorção e solubilidade não apresentaram diferença estatística entre os tipos de silanos ($p>0,001$) e o grupo RT apresentou melhores resultados do que o HT ($p<0,05$). As imagens do MEV não apresentaram diferença significativa entre os grupos. Conclui-se que o

silano ACPS associados ao tratamento térmico apresentou resultados promissores nas propriedades avaliadas do compósito reforçado por fibra de vidro quando submetidas a tratamento térmico.

Palavras chaves: compósito reforçado por fibra, silano, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the fiber reinforcement composite properties varying the silane type and thermal treatment in glass fiber. Two study factors were evaluated: silane type in three levels: 3-acryloyloxypropyltrimethoxysilane (ACPS), 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane : containing isopropylamine and hexane for solvent to alkaline hydrolysis (MPSiso) and 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane with acid acetic for acid hydrolysis (MPSeth) and the submission or not of silanized fibers in thermal treatment in two levels: 120° C (HT) and room temperature (RT). Experimental composite specimens were divided in sex groups: ACPS-HT; ACPS-RT, MPSiso-HT, MPSiso-RT, MPSeth-HT e MPSeth-RT. Experimental composite specimens were composed of 30wt% of 3 mm-short glass fiber, 22.5wt% of methacrylate-based resin and 47.5wt% of filler particles were manipulated. Three types of silane were used: ACPS, MPSiso: containing isopropylamine and hexane for solvent to aid in the alkaline hydrolysis and MPSeth: with acid acetic for acid hydrolysis. In addition, two thermal treatment: high temperature with 120°C (HT) and room temperature (RT) Six experimental groups were prepared for flexural strength (n=10), diametral tensile strength (n=10), degree of conversion (n=5) and for sorption and solubility (n=5). Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the microstructure of composite. The Statistical analysis of the data was performed with ANOVA (Two-way and Three- way) and the Tukey's post-hoc. Statistical analysis showed the highest diametral tensile strength was for ACPS and HT ($p < 0.05$). The flexural strength the MPSeth present lower values than other systems ($p < 0.05$) and the HT not present statistical difference with RT ($p > 0.05$). FTIR showed the ACPS silane systems present high values than others systems and HT present statistical difference with RT ($p < 0.05$). The sorption and solubility present no difference statistical between the silane systems ($p > 0.05$) and RT showed more satisfactory values than HT ($p < 0.05$). The SEM images no present difference between the groups. Thus, it is concluded

the ACPS with thermal treatment showed better results at properties evaluated on composite resin reinforced with glass fiber.

Keywords: fiber-reinforced composites, silane, mechanical properties.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO E REFERENCIAL TEÓRICO

Fibras de carbono, polietileno, aramida e de vidro são utilizadas na odontologia com o objetivo de reforçar os materiais resinosos (Schreiber, 1971). Dentre estas, destaca-se a de vidro que possui alta resistência à tração, a corrosão e ao desgaste, além de apresentar aparência estética favorável em relação aos outros tipos de fibra (Behr et al., 2000). As fibras de vidro são muito utilizadas em materiais odontológicos para reforçar compósitos, infraestrutura de prótese, restaurações de onlay e retentores intraradiculares.

Dentre estes materiais, os pinos de fibra de vidro são amplamente usados na restauração de dentes tratados endodônticamente (Braga et al., 2015), devido à estética, capacidade adesiva, boas propriedades mecânicas e módulo de elasticidade semelhante a dentina, o que permite uma distribuição de tensão homogênea ao longo da estrutura dentária (Ferrari et al., 2007; Yavuz & Eraslan, 2016). Porém, algumas falhas são relatadas após a cimentação do pino que, por sua vez, podem prejudicar o complexo restaurador. Os problemas mais relatados com pinos de fibra são deslocamento do pino da raiz e fratura da parte coronária (Ferrari et al., 2007).

Devido essas falhas dos pinos de fibra de vidro, associado a tendência atual dos materiais e técnicas que visam a simplificação e diminuição das etapas clínicas, alguns estudos tem buscado confeccionar pinos intraradiculares individualizados, com fibras de vidro aleatoriamente dispostas em uma matriz resinosa à base de metacrilato e partículas de carga (CRF) (Dyer et al., 2004; Garoushi et al., 2006; Fonseca et al., 2014; Fonseca et al., 2016). Estes materiais apresentam adequadas propriedades mecânicas especialmente em cavidades submetidas a grandes tensões (Pereira et al., 2003). Estudos mostram que fibras de vidro em matriz resinosa apresentam boa resistência à flexão (Fonseca et al., 2014a), a fratura e ao desgaste (van Dijken & Sunnegardh-Gronberg, 2006) comparado aos compósitos resinosos convencionais (Fonseca et al., 2016).

As características microestruturais dos compósitos são dependentes da sua constituição (Alonso de la Pena et al., 2016). Os CRFs podem apresentar na sua composição, matriz resinosa formada por monômeros: Bis-GMA, TEGDMA, DMAEMA, BHT e a Caforoquinona como fotoiniciador. A carga inorgânica é composta por fibras de vidros curtas e partículas de carga de silicato de bário (Fonseca et al., 2016). As propriedades mecânicas deste material são diretamente dependentes da quantidade, disposição e impregnação das fibras na matriz resinosa (Behr et al., 2000; Garoushi et al., 2006; Fonseca et al., 2016).

As fibras dispostas de forma contínua e unidirecional apresentam um comportamento anisotrópico, logo apresentam diferentes propriedades conforme a direção em que é aplicada a força. Nestes casos quando uma força é aplicada paralelamente ao longo eixo das fibras a capacidade de resistência é menor do que quando a força é aplicada perpendicularmente às fibras. Por outro lado, fibras dispostas de forma multidirecional na matriz, apresentam um reforço isotrópico, promovendo a mesma eficiência de reforço em qualquer direção em que a força for aplicada (Dyer et al., 2005; Garoushi et al., 2006). Os compósitos resinosos reforçados com fibras de vidro curtas e randomizadas promovem um reforço isotrópico proporcionando valores altos de resistência (Garoushi et al., 2006).

Para que as fibras atuem como um reforço efetivo para os polímeros as tensões devem ser transferidas da matriz resinosa para as fibras (Alonso de la Pena et al., 2016). Para isso as fibras devem ter comprimento igual ou maior que o comprimento crítico. (Garoushi et al., 2007; Garoushi et al., 2009). Para compósitos à base de metacrilato, este comprimento varia de 0,5 a 1,6mm (Petersen, 2005). A quantidade de fibra de vidro disposta na matriz resinosa é outro fator que apresenta grande influência no aumento da resistência flexural. O aumento de 30% (em peso) de fibras na matriz resinosa com 47,5% (em peso) de partículas de carga aumentaram as resistências à flexão e diametrais dos compósitos reforçados por fibra de vidro (Fonseca et al., 2016) em comparação a proporção de 22,5% (em peso) com 55% (em peso) de partículas de carga, utilizadas em estudos anteriores (Garousi et al., 2013). Entretanto, uma quantidade elevada de fibras pode resultar em um aglomerado que não foram

completamente envolvidas pela matriz resinosa formando espaços vazios na amostra polimerizada e consequentemente resultando em piores propriedades mecânicas (Vallittu, 2000; Garoushi et al., 2007; Fonseca et al., 2014b; Alonso de la Pena et al., 2016).

Para que essas falhas sejam evitadas, as fibras de vidro devem estar efetivamente impregnadas à matriz resinosa (Garoushi et al., 2006; Alonso de la Pena et al., 2016). Porém, esta impregnação é dificultada devido as fibras de vidro serem não polarizadas e apresentarem baixa energia de superfície (Oosterom et al., 2006). A modificação das superfícies das fibras de vidro é necessária para gerar uma efetiva união com a matriz resinosa. Essa alteração é realizada por meio de agentes de união (Vallittu, 1997).

O agente de união, silano, é um composto orgânico, que contém um ou mais átomos de silício (Stokes et al., 1993). Este possui moléculas com duas extremidades reativas, uma que reage estritamente com a porção orgânica e a outra com a porção inorgânica (Perdigao et al., 2006), além de criar uma camada protetora na fibra evitando a degradação hidrolítica (Arksornnukit et al., 2004). A silanização é um tratamento que tem o objetivo de melhorar a molhabilidade da superfície das fibras tornando efetiva a adesão com resina (Lung & Matinlinna, 2012). Além disso, os agentes de união silano, permitem maior incorporação das fibras de vidro na matriz resinosa (Kamble et al., 2012; Fonseca et al., 2014a). A impregnação das fibras de vidro afeta as propriedades dos compósitos, aumentando as resistências mecânicas (Eronat et al., 2009).

O silano comumente utilizado na odontologia é o MPS. Este silano, apresenta um grupo alcoxi e um grupo funcional metacrilato (Lung & Matinlinna, 2012). Para as reações químicas é necessária a hidrólise dos grupos alcoxi para formar grupos silanol, que são hidrofílicos reativos (Si-OH) (Lung & Matinlinna, 2012). O grupo silanol interagem com a sílica e liga-se a outros grupos silanol para formar uma rede reticulada de siloxano (Si-O-Si) sobre as superfícies das fibras (Lung & Matinlinna, 2012). A reação é usualmente catalisada por ácido, porém estudos vem sendo realizados para a execução da hidrólise utilizando solventes de caráter alcalino (Reis et al., 2015; Silva et al., 2015), mostrando resultados promissores em comparação com os solventes ácidos.

O silano ACPS é um outro tipo de organosilano que apresenta grupo funcional acrilato. Em geral, os componentes dos grupos acrilatos apresentam melhores reações quando comparados com os metacrilatos (Matinlinna et al., 2006), além de não apresentar redução na resistência de união após submetidos a elevadas temperaturas durante o processo termociclagem (Matinlinna et al., 2007). Estudos anteriores já mostraram a eficiência do silano ACPS em materiais compostos por titânio revertidos por sílica e zircônia (Matinlinna et al., 2006; Matinlinna et al., 2007; Lung & Matinlinna, 2012).

As reações de hidrólise dos silanos podem ser catalisadas através de tratamentos térmicos à 100°C e 120°C (Reis GR, 2015; Silva FP, 2015). Este aquecimento resulta na evaporação dos subprodutos da reação de condensação do silano o que gera melhor união das fibras de vidro à matriz resinosa (Matinlinna et al., 2004). Essa união melhora consideravelmente as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados por fibras (Fonseca et al., 2014a). Dessa forma há aumento de ligações disponíveis para reação entre a superfície da fibra e o silano (Fabianelli et al., 2010).

A hipótese deste estudo é que diferentes tipos de silano e tratamentos térmicos realizados nas fibras de vidro podem afetar as propriedades dos compósitos reforçados por fibra de vidro.

PROPOSIÇÃO

2. PROPOSIÇÃO

Este trabalho tem por objetivo, avaliar o efeito de diferentes silanos e a submissão das fibras de vidro ao tratamento térmico nas propriedades de um compósito experimental reforçado por fibra de vidro.

MATERIAL E MÉTODOS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Delineamento Experimental

3.1.1. Unidade Experimental

Amostras de compósito experimental a base de fibra de vidro.

3.1.2. Fatores de Estudo

Tipo de silano utilizado em 3 níveis (ACPS, MPS com hidrólise alcalina, MPS com hidrólise ácida) e o tratamento térmico das fibras silanizadas em dois níveis (à 120°C e em temperatura ambiente).

3.1.3. Variáveis Resposta

Resistência à flexão, resistência à tração diametral, grau de conversão, sorção, solubilidade e avaliação da impregnação da fibra de vidro na matriz resinosa.

3.1.4. Métodos de Análise

Os métodos realizados foram a resistência à tração diametral, resistência flexural de 3 pontos, espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), teste de Sorção e Solubilidade e microscopia eletrônica de varredura.

3.1.5. Forma de análise dos dados:

Para todas as metodologias quantitativas foi realizada a análise de variância fatorial, ANOVA, Em todas as metodologias que passaram pelos testes de normalidade e variância foram realizados o teste Tukey para comparação entre os grupos. As imagens obtidas por MEV foram avaliadas de forma descritiva.

3.2. Divisão dos grupos experimentais

Os grupos foram divididos de acordo com o esquema representado pela figura 1.

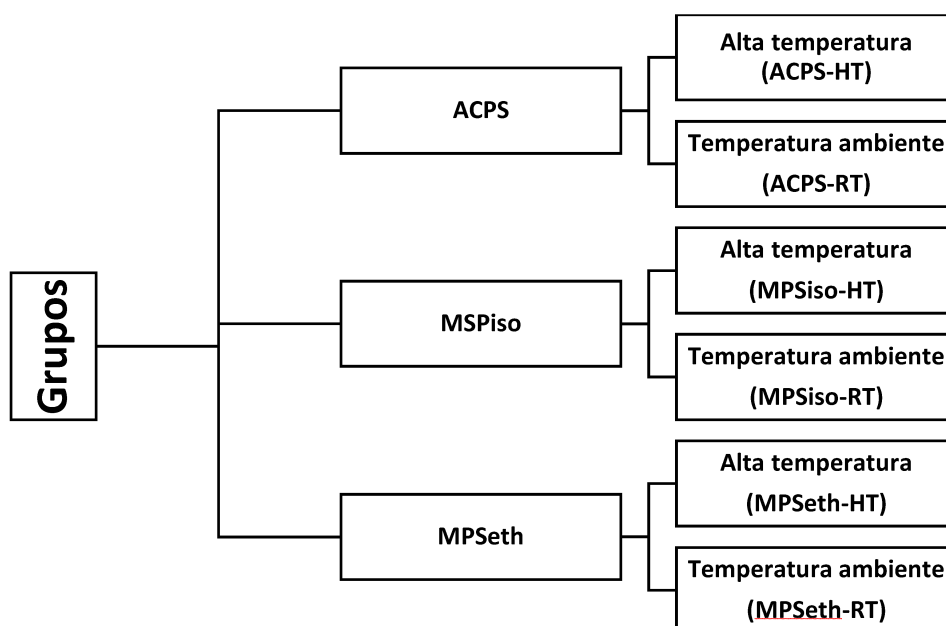


Figura 1- Divisão dos grupos experimentais.

3.3. Tipos de silanos

3.3.1 Silano MPSeth (Comercial)

O silano MPS com hidrólise ácida, foi utilizado neste trabalho na forma comercializada (Silano, Angelus, PR, Brasil, lot#36477) (Figura 1).



Figura 2- Silano MPS com solvente ácido, utilizado comercialmente.

3.3.2. Silanos experimentais

A manipulação dos materiais experimentais utilizados neste trabalho, foram realizadas em ambiente com temperatura (21°C), umidade (60±5%) controladas. Para não haver interferência da luz nos resultados, a manipulação da matriz resinosa foi realizada em luz com comprimento de onda menor do que o necessário para a polimerização dos monômeros presentes no compósito.

3.3.2.1. Silano experimental ACPS

O silano experimental foi preparado a partir de 95 vol% de etanol (Itajá, Goiânia, GO, Brasil, lot#032-99) (Figura 2A) e água deionizada. O ajuste do solvente em pH ácido (4.5), foi realizado a partir do acréscimo à solução de 1 mol% de ácido acético (Figura 2B) (CH_3COOH ; Vertec, St. Louis, MO, EUA, lot #DCBD5425). A solução foi mantida em temperatura ambiente para a estabilização do solvente durante 24 horas. Após este tempo, 1 vol% do silano ACPS (Figura 2C) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, lot#MKBT9776) foi misturada à solução e mantidas em temperatura ambiente por 1 hora para a hidrólise da solução (Matinlinna et al., 2006).

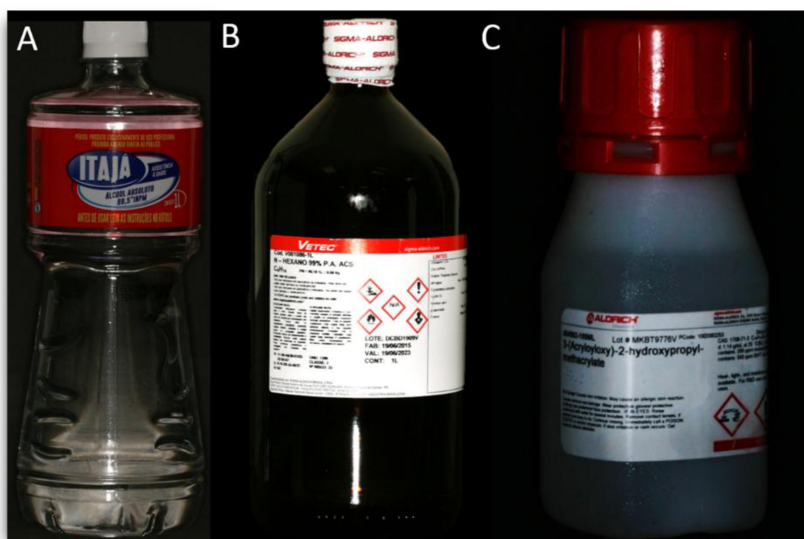


Figura 3- Materiais utilizados na manipulação do silano experimental ACPS. (A) Alcool Absoluto 95.0vol%; (B) 1.0mol% de ácido acético; (C) 2.0vol% de ACPS.

3.2.2.2. Silano experimental MPSiso

O silano experimental foi confeccionado a partir de 94,5vol% de n-hexano (Figura 3A) (Synth, Diadema, SP, Brasil, lot#DCBD1909) contendo 0,5vol% de isopropilamina (Figura 3B) (Vertec, St. Louis, MO, EUA, lot#SHBF-7664) para o ajuste do solvente em pH básico, em seguida foi adicionado 5vol% de MPS (Figura 3C) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, lot#SHBG2374) (Reis et al., 2015).

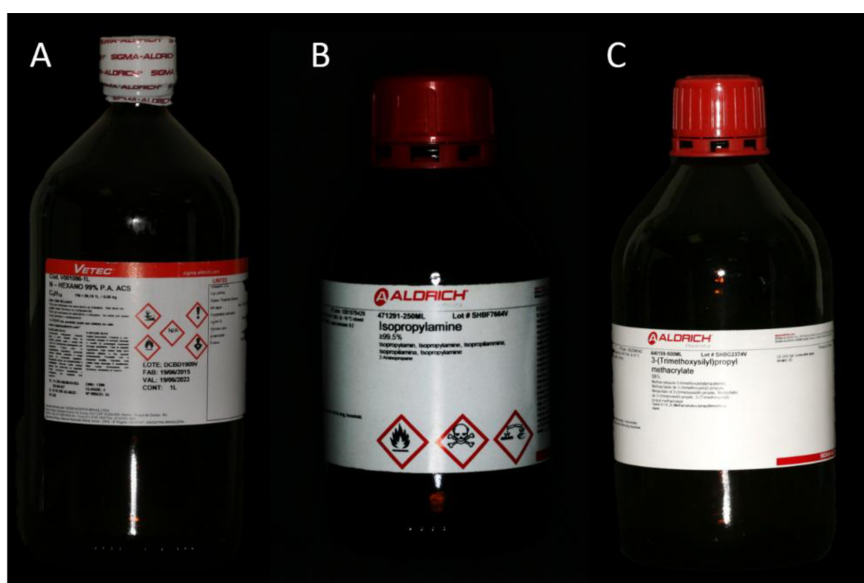


Figura 4- Materiais utilizados na manipulação do silano experimental MPS em solvente básico. (A) 94,5vol% n-hexano (B) 0,5vol% de Isopropilamina; (C) 5,0vol% de MPS.

3.3. Manipulação do compósito experimental

3.3.1. Silanização das fibras de vidro

Para a manipulação da CRF foi utilizado 30% (em peso) de fibras de vidro com 3mm de comprimento e 12 μ m de diâmetro (Figura 5A) (Owens Corning, Ribeirão Claro, SP, Brasil, lot#3552) manipulados em um recipiente com 5ml de silano (Figura 5B). As fibras silanizadas foram submetidas a dois métodos para

volatilizar o solvente presente no silano, aquecimento à 120°C por 1 hora ou mantido em temperatura ambiente ($\pm 21^{\circ}\text{C}$) por 24 horas.

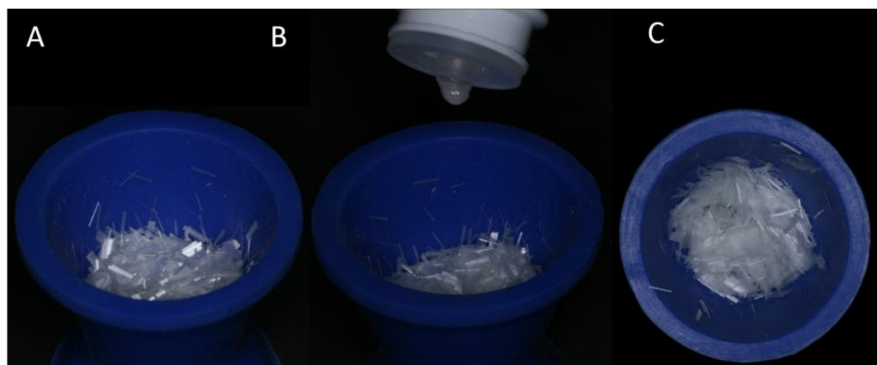


Figura 5- Silanização das fibras. (A) fibras de vidro puras; (B) silanização das fibras de vidro; (C) aspecto das fibras de vidro silanizadas.

As fibras silanizadas submetidas ao tratamento térmico foram levadas em um forno (480 ES; Olidef CZ, Ribeirão Preto, SP, Brasil) à 120°C (figura 6A). O forno foi pré-aquecido e após atingir a temperatura desejada, as fibras foram mantidas no forno por 1 hora.

As fibras silanizadas que não foram submetidas à tratamento térmico após sua manipulação foram mantidas por 24 horas em ambiente com temperatura e umidade controladas (temperatura ambiente $\pm 21^{\circ}\text{C}$) (Figura 6B).

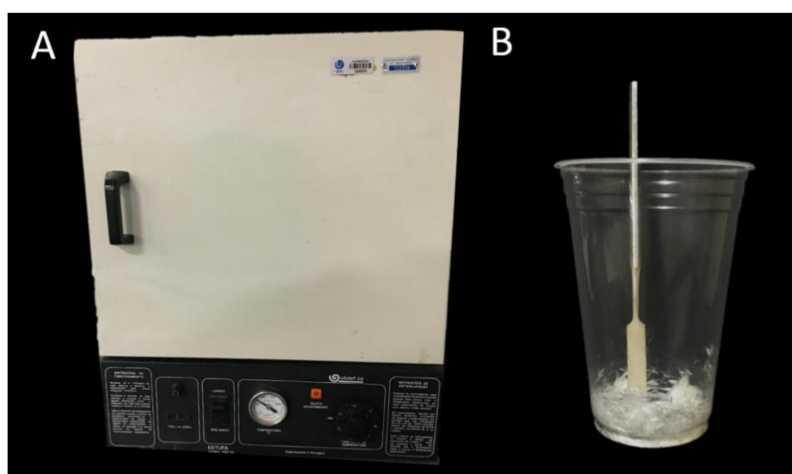


Figura 6- Tratamento térmico das fibras. (A) Aquecimento no forno à 120°C; (B) Fibras silanizadas mantidas em temperatura ambiente.

3.3.2. Manipulação da matriz resinosa

O compósito experimental foi manipulado de acordo com a descrição de Fonseca RB (Fonseca et al., 2016). A matriz resinosa foi obtida a partir de 22,5% (em peso) de resina à base de metacrilato com 47,5% (em peso) de partículas de silicato de bário e 30% (em peso) de fibras de vidro. A resina à base de metacrilato foi confeccionada com 40% de Bis-GMA (Essetech Inc., Essington, Pennsylvania, EUA, lot#804-109) (Figura 7A), 60% de TEGDMA (Essetech Inc., Essington, Pennsylvania, EUA, lot#827-11-03) (Figura 7B), 1mol% de Canforoquinona (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA, lot#09003AQV) (Figura 7C), 2mol% de DMAEMA (Sigma- Aldrich, St. Louis, MO, EUA, lot#BCBJ3899V) (Figura 7D) e 0.1mol% de BHT (Sigma- Aldrich, St. Louis, MO, EUA, lot#MKBL 3562V) (Figura 7E). Todos os componentes foram pesados em uma balança de precisão analítica (HR-200, A&D Company Limited, Japão) e manipuladas em uma máquina de mistura de alta velocidade (SpeedMixer, DAC, Alemanha, 3500 rpm).



Figura 7- Manipulação da matriz resinosa; (A) BisGMA; (B) TEGDMA; (C) Canforoquinona; (D) DMAEMA; (E) BHT.

3.3.3. Impregnação das fibras de vidro à matriz resinosa

Após a manipulação da matriz resinosa, partículas silanizadas de silicato de bário (Essetech Inc., Essington, Pennsylvania, EUA, lot#804-118) de 0.7 μm

foram manualmente manipuladas juntamente com a matriz resinosa (Figura 8A) até obter uma consistência homogênea (Figura 8B), e em seguida foi misturada as fibras de vidro, previamente silanizada de acordo com os grupos experimentais (Figura 8C).

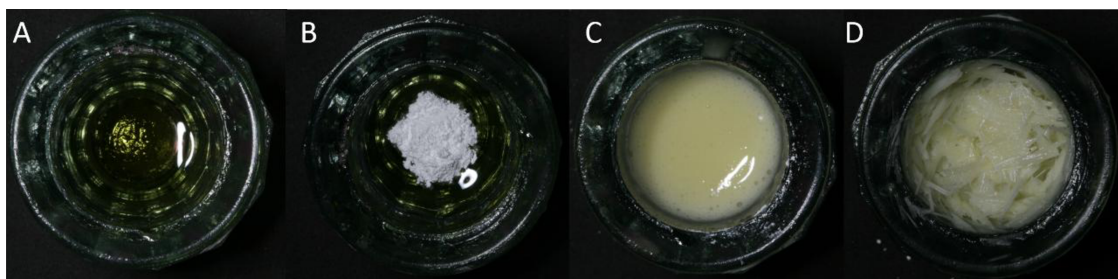


Figura 8- Manipulação do compósito. (A) Matriz resinosa (B) Adição das partículas de silicato de bário à resina; (C) Aspecto homogêneo após a incorporação das partículas de carga a resina; (D) Incorporação das fibras de vidro na matriz resinosa.

3.4. Metodologias

3.4.1. Metodologia de Resistência à tração diametral

Uma matriz de silicone (Hydroxtreme, Coltene, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, lot#F44039) foi confeccionada (Figura 8B) a partir de um padrão de alumínio (Figura 8A) a fim de permitir a confecção padronizada das amostras cilíndricas nas dimensões de 3,0 mm de altura x 6,0 mm de diâmetro de acordo com as especificações da ADA nº 27. O compósito foi inserido na matriz (Figura 8C) e sobreposto com tira de poliéster. Logo após, foi realizada fotoativação (Figura 8D) com unidade fotopolimerizadora LED (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com potência de 1400 mW/cm² nas regiões superior e inferior da amostra. As amostras foram armazenadas em água destilada a 37°C. Após 24 horas, foram removidas as irregularidades das amostras com lixas de carbetto de silício (Teclago, Vargem Grande Paulista, São Paulo) nas granulações 600, 1200 e 2000 em lixadeira (Figura 8E) (Politriz Universal, Arotec, São Paulo, SP, Brasil) com água corrente. As dimensões foram medidas com paquímetro digital (Mitutoyo, Konagawa, Japão).

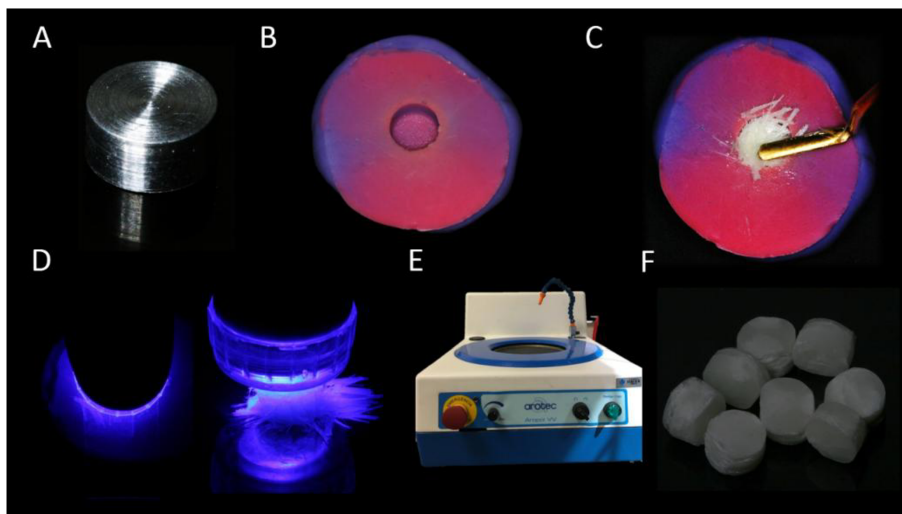


Figura 9- Amostras confeccionadas para o teste de resistência à tração diametral. (A) dispositivo metálico (B) Inserção do compósito na matriz; (D) fotoativação por 40s na parte superior e inferior da amostra; (G) Remoção das irregularidades da amostra; (H) Amostras finalizadas.

Após a realização do teste piloto e a partir de referência anterior (Fonseca et al., 2016), foram utilizadas para esta metodologia 10 amostras de cada grupo. As amostras foram posicionadas em máquina de ensaios mecânicos (DC 2000, EMIC, São José dos Pinhais PR, Brasil) (Figura 9A). Uma célula de carga de 500kgf com velocidade constante de 0,5 mm/min foi aplicada na superfície diametral das amostras até sua ruptura, a força necessária para a ruptura foi registrada em Newtons (Figura 9B). A resistência a tração diametral da amostra foi calculada em MPa de acordo com a seguinte fórmula $f = 2F/\pi dL$, onde “f” é a resistência à tração diametral, “F” é a carga máxima obtida no ensaio (Newtons), “d” é o diâmetro do corpo de prova (6,0mm), “L” a altura (3,0mm) e “ π ” equivale a 3,14.

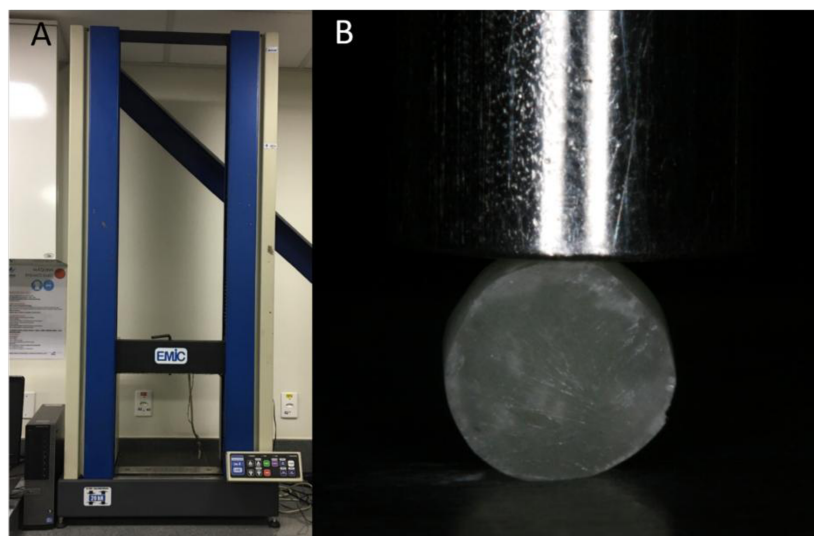


Figura 10- Teste de resistência à tração diametral (A) Máquina de ensaios mecânicos; (B) Amostra posicionada diametralmente à ponta aplicadora do teste.

3.4.2. Metodologia de Resistência Flexural de três pontos

Um molde de silicone (Figura 11B) (Hydroxtreme, Coltene, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, lot#F44039) foi confeccionado a partir de um padrão de alumínio (Figura 11A) nas dimensões de 25mm x 2mm x 2mm, estando de acordo com a norma ISO 4049. O compósito foi inserido no molde e sobreposto com tira de poliéster. A fotoativação foi realizada com unidade fotopolimerizadora (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com potência de 1400 mW/cm². A fotoativação ocorreu em 3 etapas, consistindo em 40 segundos em cada terço da amostra (Figura 11D,11C,11F,). Após a confecção das amostras as mesmas foram armazenadas em água destilada a 37°C por 24 horas. Antes do início do teste as irregularidades das amostras foram removidas com lixas de carbeto de silício (Teclago, Vargem Grande Paulista, São Paulo) nas granulações 600, 1200 e 2000, em uma lixadeira (Figura 11G) (Politriz Universal, Arotec, São Paulo, SP, Brasil) com água corrente. As dimensões foram medidas com paquímetro digital (Mitutoyo, Konagawa, Japão) (Figura 11H).

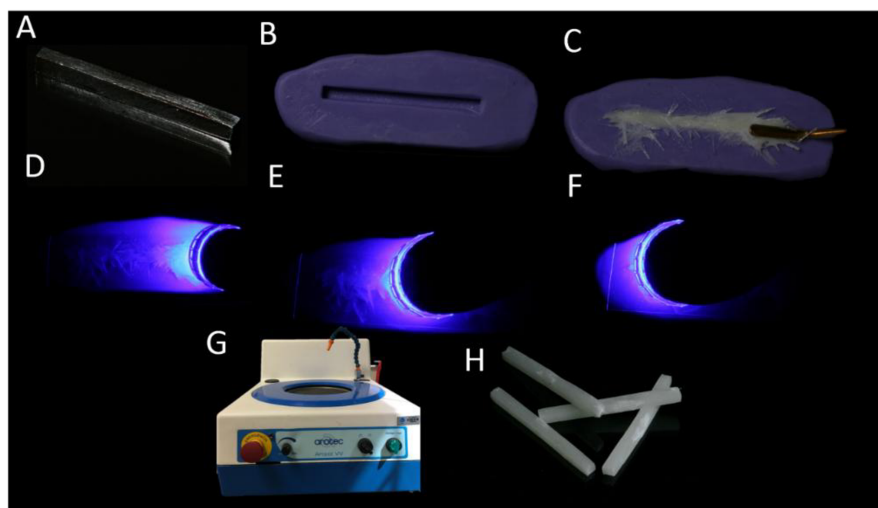


Figura 11- Amostras confeccionadas para o teste de resistência flexural de 3 pontos. (A) dispositivo metálico; (B) Matriz de silicone; (C) Inserção do compósito na matriz; (D, E, F) Fotoativação por 40s nos três terços da amostra; (G) Remoção das irregularidades da amostra; (H) Amostras finalizadas.

Após a realização do teste piloto e a partir de referência anterior (Fonseca et al., 2016), foram utilizadas para esta metodologia 10 amostras de cada grupo. As amostras foram posicionadas em máquina de ensaios mecânicos¹ (Figura 12A) (DC 2000, EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brasil) sobre dois pontos com 20mm de distância entre si e equidistantes do centro. Um ponto central de aplicação de carga foi definido e aplicado uma célula de carga de 50kgf em uma velocidade constante de 0,5 mm/min (Figura 12B). A força máxima para ruptura da amostra foi registrada em Newtons. A resistência flexural de cada amostra foi obtida, em MPa, de acordo com a seguinte fórmula: $RF = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot w \cdot b^2}$, onde “P” é a carga máxima, “L” é a distância entre os apoios (20,0 mm), “w” é a espessura da amostra (2,0mm) e “b” a altura (2,0mm).

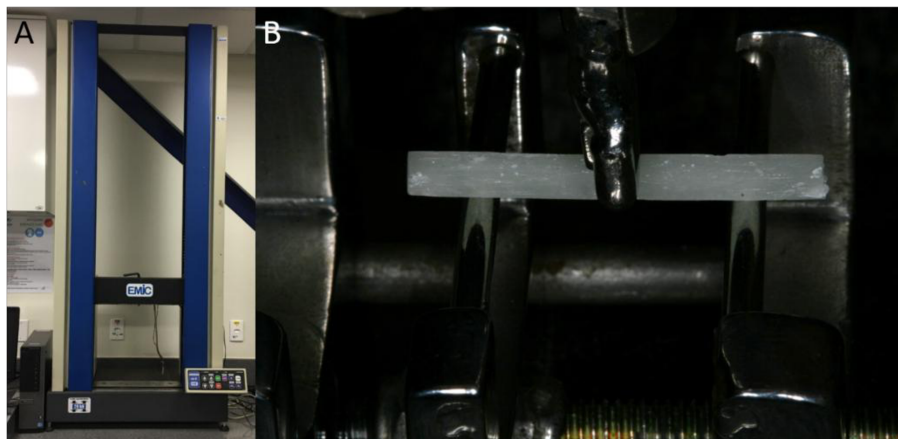


Figura 12- Teste de resistência flexão de 3 pontos (A) Máquina de ensaios mecânicos(B) Amostra posicionada no meio das hastes do dispositivo.

3.4.3. Metodologia de grau de conversão

Uma matriz de silicone (Figura 13B) (Hydroxtreme, Coltene, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, lot#F44039) foi confeccionada a partir de um padrão de alumínio nas dimensões de 10 x 5 x 1 mm (Figura 13A). O compósito foi inserido no molde e sobreposto com tira de poliéster. A fotoativação foi realizada com unidade fotopolimerizadora (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com potência de aproximadamente 1.400 mW/cm² apenas na superfície superior da amostra por 40 segundos (Figura 13C). Após a confecção das amostras, estas foram divididas em dois grupos: as que foram testadas imediatamente e as testadas após 24 horas. Estas últimas foram armazenadas em uma estufa a 37° C a seco e ao abrigo de luz.

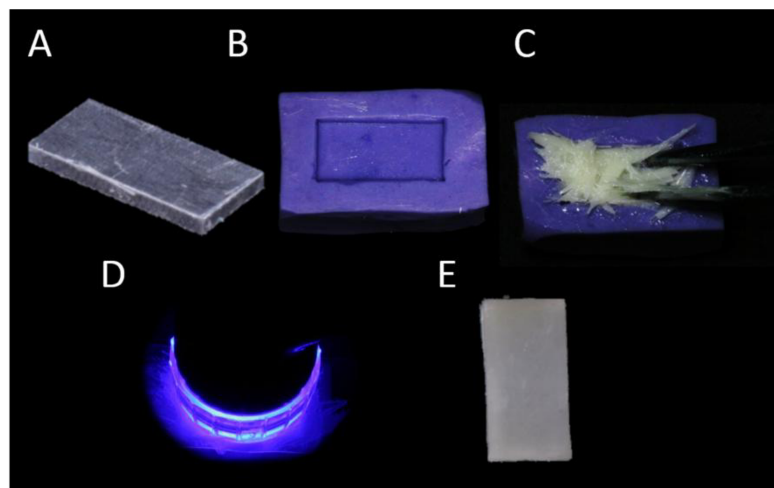


Figura 13- Amostras para o teste de grau de conversão. (A) Dispositivo metálico utilizado para confecção das amostras; (B) Matriz de silicone; (C) Inserção do compósito na matriz de silicone; (D) Fotoativação da superfície superior da amostra por 40s; (E) Amostras finalizadas.

Após a realização do teste piloto e a partir de referência anterior (Borges et al., 2016), foram utilizadas para esta metodologia 10 amostras de cada grupo, sendo que 5 foram testadas imediatamente após a fotoativação e 5 após 24 horas da fotoativação. O teste foi realizado no equipamento FTIR com elemento de refletância total atenuado acoplado – ATR e infravermelho médio – MIR (FTIR; Vertex 70, Bruker Optik, Alemanha) (Figura 14A), em uma sala com temperatura (21 ± 2 °C) e umidade ($60 \pm 5\%$) controlada. As amostras, foram posicionadas sobre o cristal de diamante do ATR (Figura 14B), estando a superfície que esteve em contato direto com a fonte ativadora de luz voltada para o cristal (Figura 14C) e então, foram fixadas ao dispositivo. Trinta e dois scans foram realizados em cada leitura com resolução de 4 cm^{-1} (Figura 15A). Os espectros da resina não polimerizada (Figura 15B) foram anteriormente adquiridos para possibilitarem o cálculo do grau de conversão. Para isto, os valores da intensidade dos picos nos comprimentos de onda 1608 cm^{-1} (C=C aromática) e 1638 cm^{-1} (C=C alifática) foram obtidos em cada espectro. O cálculo do grau de conversão (GC) foi realizado por meio da seguinte fórmula: $\text{GC} = R \text{ intensidade em } 1638 \text{ cm}^{-1} / R \text{ intensidade em } 1608 \text{ cm}^{-1}$, onde, o grau de conversão (%) = $100 - (R \text{ da resina polimerizada} / R \text{ da resina não}$

polimerizada) *100.

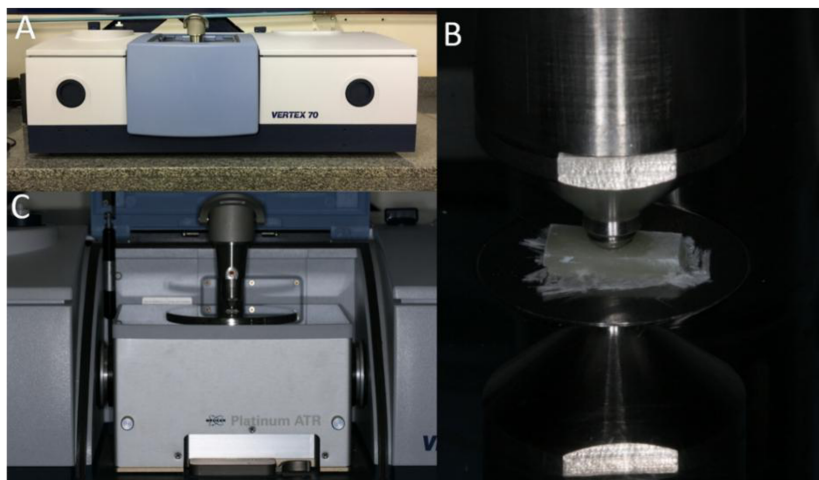


Figura 14- Grau de conversão. (A) FTIR (B) ATR; (C) Amostras posicionadas sob o cristal de diamante.

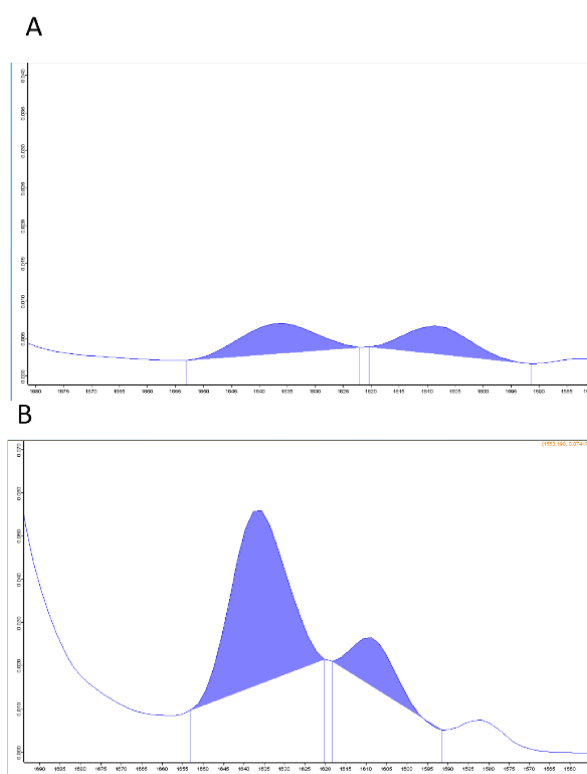


Figura 15 – Espectros nos estados polimerizado (A) e não-polimerizado da resina composta (B).

3.4.4. Metodologia de Sorção e Solubilidade

Uma matriz de silicone (Figura 16A) (Hydroxtreme, Coltene, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, lot#F44039) foi confeccionada a partir de um padrão de alumínio nas dimensões de 2mm x 8mm de acordo com ISO: 4049: 2000. O compósito foi inserido no molde (Figura 16B e C) e sobreposto com tira de poliéster. A fotoativação foi realizada com unidade fotopolimerizadora (Radii Plus, SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com potência de 1.400 mW/cm² na parte superior e inferior da amostra por 40 segundos cada (Figura 16D). Após a confecção foi realizada a remoção das irregularidades das amostras com lixas de carbeto de silício (Teclago, Vargem Grande Paulista, São Paulo) nas granulações de 600, 1200 e 2000, em uma lixadeira (Figura 16E) (Politriz Universal, Arotec, São Paulo, SP, Brasil) com água corrente. As dimensões foram mensuradas com paquímetro digital (Mitutoyo, Konagawa, Japão) (Figura 15F)

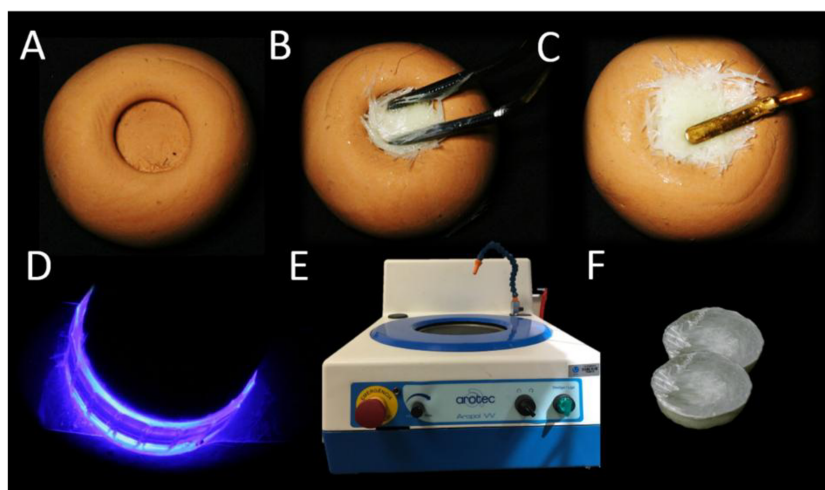


Figura 16- Amostras confeccionadas para o teste de sorção e solubilidade. (A) Matriz de silicone (B e C) Inserção do compósito na matriz; (D) Fotoativação por 40s na parte inferior e superior da amostra; (E) Remoção das irregularidades da amostra; (F) Amostras finalizadas.

Após a realização do teste piloto e a partir de referências anteriores e das normas da ISO, foram utilizadas para esta metodologia 5 amostras de cada

grupo. As amostras foram colocadas em frascos abertos e identificados dentro de recipiente contendo sílica gel (Figura 16- M1A) (Vertec, St. Louis, MO, EUA, lot #DCBC8772V), por 22 horas a 37° C no interior de uma estufa (Figura 17- M1B).

Decorrido este período, o recipiente foi retirado da estufa com as respectivas amostras e colocadas sobre uma bancada pelo período de duas horas à temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), completando um ciclo de 24 horas. Em seguida, cada amostra foi removida do interior do frasco e pesada repetidas vezes (Figura 17- M1B), após 24 horas, até obter a massa constante m_1 , de forma que a diferença entre as pesagens entre os ciclos não fosse maior que 0,1 mg.. As amostras foram pesadas em uma balança analítica de precisão de 0,001 mg (AG200, Gehaka, São Paulo, Brasil) que foi devidamente tarada antes da pesagem. Os valores obtidos foram anotados em tabelas previamente elaboradas. Foram obtidas também uma medida de cada diâmetro de cada espécime, bem como 3 medidas da espessura do espécime por meio de um paquímetro digital (Mitutoyo, Konagawa, Japão). Através da média da espessura e da medida do diâmetro, calculou-se o volume, em milímetros cúbicos (mm^3). A fórmula utilizada foi $V = \pi r^2 \cdot h$, onde, “r” corresponde ao raio e “h” a espessura do espécime. Após a obtenção da massa 1 (m_1) e do volume, os espécimes foram colocados novamente em seus respectivos frascos previamente identificados. A saliva artificial foi inserida nos frascos na quantidade de 10 ml (Figura 17- M2A). Os frascos foram tampados e levados novamente para o interior da estufa (Figura 17- M2B) e mantida à temperatura de 37°C, os quais permaneceram por 7 e 28 dias. Após esse tempo, todos os frascos foram removidos da estufa e mantidos por temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) por 2 horas. Os espécimes foram retirados dos frascos, secos com papel absorvente e pesados, obtendo a massa 2 (m_2) (Figura 17- M2C). As amostras com 7 dias de armazenamento foram levadas novamente aos frascos contendo saliva artificial e armazenadas em estufa até completar os 28 dias de armazenamento. Após os 28 dias foram feitas uma nova pesagem em uma balança analítica.

Após a pesagem os espécimes foram novamente acondicionados no interior de recipientes contendo sílica gel (Figura 17- M3A) e levados a estufa,

onde permaneceram por mais de 24 horas a 37°C (Figura 17- M3C). Passando esse período, os mesmos foram pesados repetidas vezes, após ciclos de 24 horas até obter a massa constante 3 (m_3) (Figura 17- M3B), de forma que a diferença entre as pesagens entre os ciclos não fosse maior que 0.1 mg. Com estes dados o cálculo da sorção em microgramas por $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, de forma que a diferença entre as pesagens entre os ciclos não fosse maior que 0,1 mg. Com estes dados o cálculo da sorção em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ foi obtido pela aplicação da seguinte fórmula: $W_{sp} = m_2 - m_3 / V$, onde W_{sp} - corresponde à sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$); m_2 - massa, em microgramas (μg), após imersão na saliva artificial; m_3 - massa, em μg , após segunda dessecação. A solubilidade foi calculada a partir da equação $W_{sl} = m_1 - m_3 / V$, onde, W_{sl} - corresponde à solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$); m_1 - massa inicial, em μg , antes da imersão na saliva artificial; m_3 - massa, em μg , após segunda dessecação.

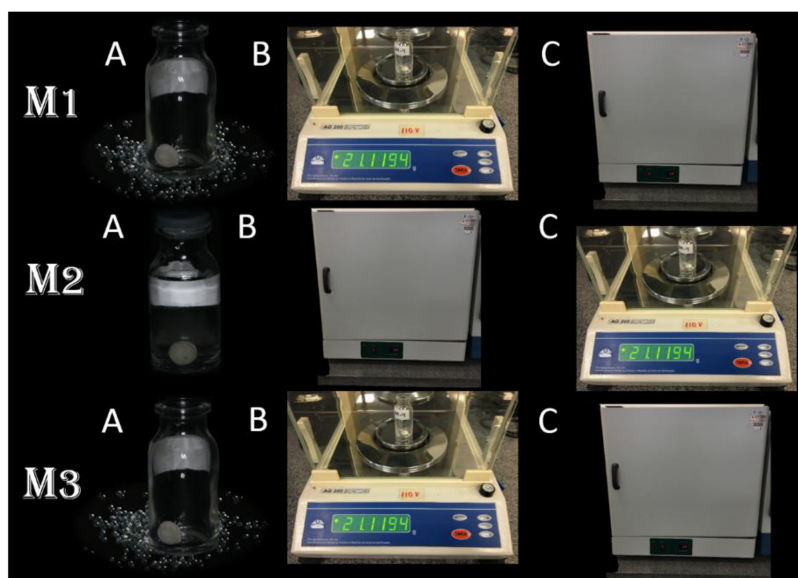


Figura 17- Metodologia de sorção e solubilidade: M1- Pesagem da amostra anteriormente a imersão em saliva artificial, M2- Pesagem da amostra após 7 e 28 dias de imersão em saliva artificial, M3- Pesagem da amostra após a imersão em saliva

3.4.5. Análise por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma amostra aleatória de cada grupo de resistência flexural após o teste foi selecionada e analisada em MEV nos aumentos de 40x, 3000x e 10.000x respectivamente. As amostras foram metalizadas, sob vácuo, num dispositivo de pulverização catódica (Figura 18A e 18B). As amostras foram analisadas por MEV (EVO MA 10, Carl Zeiss, Londres, Inglaterra) para verificar a interação entre a matriz resinosas e as fibras de vidro (Figura 17C).

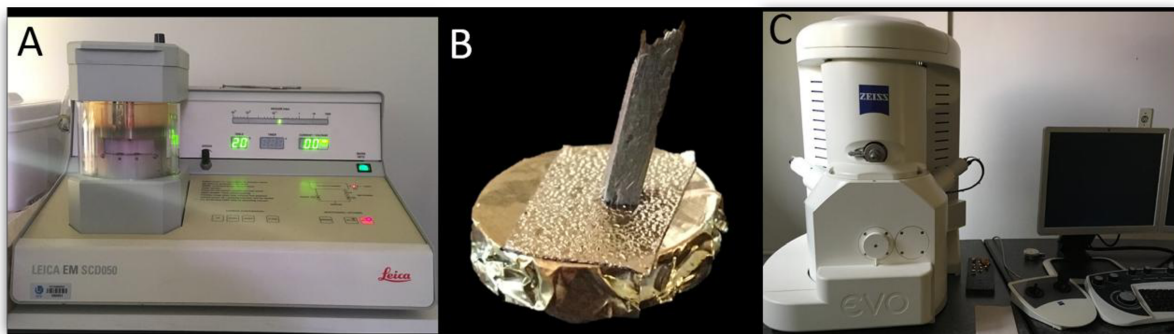


Figura 18- Microscopia eletrônica de varredura. (A) metalização das amostras (B) amostras metalizadas; (C) Microscópio eletrônico de varredura.

3.5. Análise estatística dos dados

Os resultados deste estudo foram avaliados pelo software Sigma Plot Versão 12.0 (Systat Software Inc., San Jose, CA, USA) com um nível de significância de 5%. Uma análise fatorial foi realizada com um modelo linear geral para comparação dos fatores em estudo: tipo de silano, em três níveis (ACPS, MPSiso, MPSeth), e volatilização em dois níveis (altas temperaturas e em temperatura ambiente). Posteriormente os dados foram submetidos ao teste de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade de distribuição, seguido pelos testes ANOVA two-way para as metodologias de resistência flexural e tração diametral e solubilidade ($\alpha=0,05$). Para as metodologias de sorção e grau de conversão foram usadas ANOVA three-way ($\alpha=0,05$). As metodologias que apresentaram diferença estatística entre os grupos, teste de Tukey HSD foi utilizado para comparação entre os grupos.

RESULTADOS

4. RESULTADOS

4.1- Resistência à tração diametral

Os resultados de resistência à tração diametral em MPa (média e desvio padrão) para os diferentes tipos de silanos e tratamento térmico neste estudo são apresentados na figura 19..

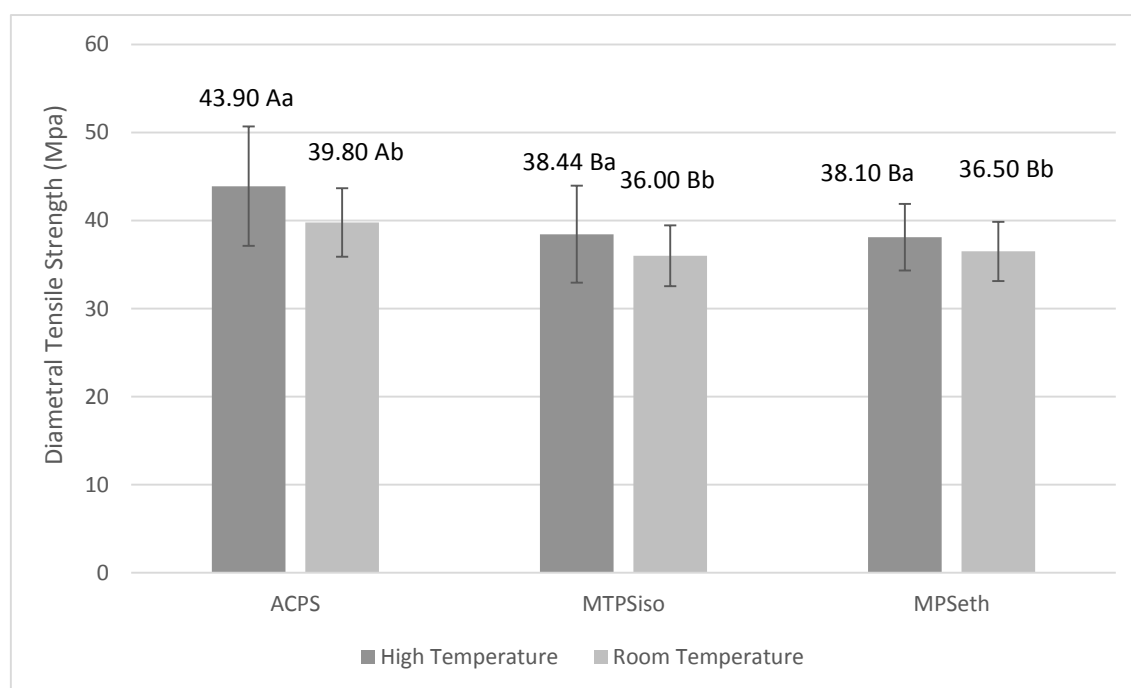


Figura 19- Média dos valores de resistência à tração diametral (MPa) do compósito experimental, após a utilização de diferentes tipos de silanos e presença ou ausência de tratamento térmico. Letras maiúsculas indicam comparações entre os silanos, letras minúsculas indicam comparações entre a presença ou ausência de tratamento térmico. Letras semelhantes revelam que não houve diferença estatística entre as comparações realizadas ($p > 0,005$)

A análise de variância de dois fatores revelou que a resistência à tração diametral foi significativamente afetada pelo tipo de silano ($p = 0,003$) e pelo tratamento térmico ($p = 0,031$), porém não foi afetada pela interação dos fatores ($P = 0,702$). As amostras apresentaram padrões de fratura compatíveis ao tipo do teste.

O teste de Tukey mostrou que o tratamento térmico apresentou maiores valores de resistência à tração diametral do que os grupos que não foram submetidos ao tratamento. Em HT o silano ACPS apresentou resultados maiores do que os MPSiso e MPSeth. O mesmo resultado foi observado em RT, em que, ACPS apresentou valor mais alto do que os silanos MPSiso e MPSeth.

4.2- Resistência à Flexão de 3 pontos

Os resultados de resistência flexural em Mpa (média e desvio padrão) para os diferentes tipos de silanos e a presença ou ausência de tratamento térmico utilizados neste estudo são apresentados na figura 20.

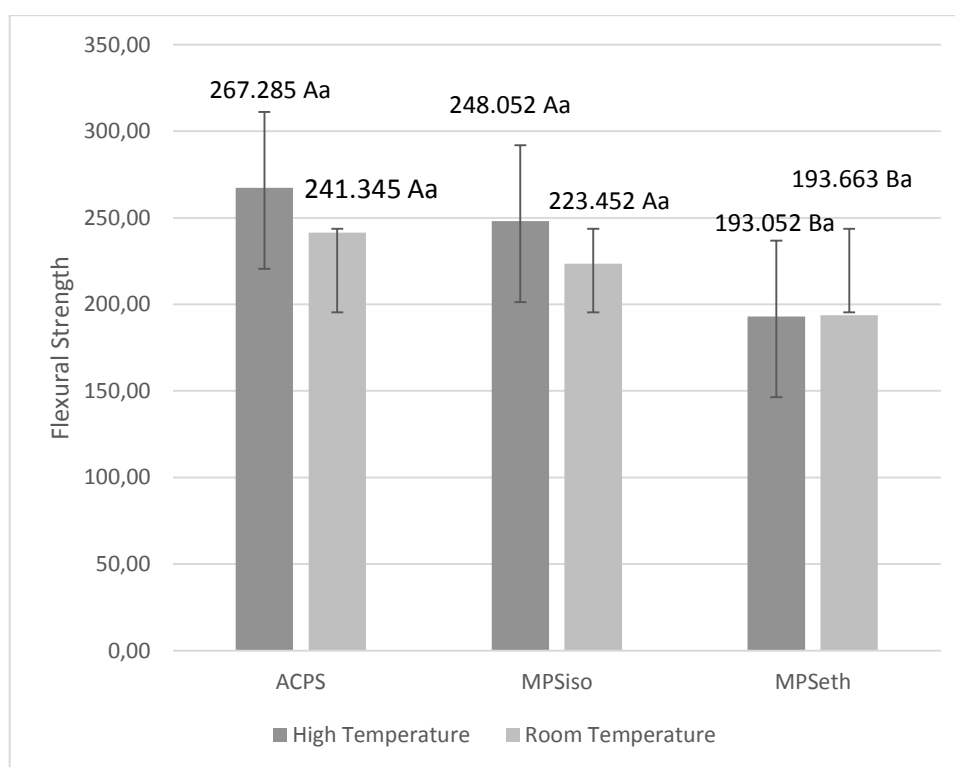


Figura 20- Média dos valores de resistência flexural (MPa) do compósito experimental, após a utilização de diferentes tipos de silanos e presença ou ausência de tratamento térmico. Letras maiúsculas indicam comparações entre os silanos, letras minúsculas indicam comparações entre ausência ou presença de tratamentos térmicos. Letras

semelhantes revelam que não houve diferença estatística entre as comparações realizadas ($p > 0,005$)

A análise de variância de dois fatores revelou que a resistência flexural foi significativamente afetada pelo tipo de silano ($p \leq 0,001$), porém não foi afetada pelo tratamento térmico ($p = 0,179$) e nem pela interação entre os fatores ($p = 0,294$).

O teste de Tukey mostrou que o silano ACPS apresentou melhores valores de resistência flexural, porém estes valores não foram diferentes estatisticamente do grupo MPSiso. O grupo MPSeth apresentou valores mais baixos estatisticamente em relação aos grupos ACPS e MPSiso.

4.3- Grau de conversão

Os resultados de grau de conversão em Porcentagem (média e desvio padrão) para os diferentes tipos de silanos e tratamento térmico do silano utilizados neste estudo são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Grau de conversão (%)

GRUPOS	IMEDIATAMENTE	24H
ACPS-HT	75,585 (2,49) Aa	81,510(1,30) Aa*
ACPS-RT	71, 826 (5,67) Ab	76,914 (3,35) Ab*
MPSiso- HT	72,203 (4,00) Ba	78, 150 (2,21)Ba*
MPSiso-RT	66, 521 (5,49) Bb	70,144 (2,06) Bb*
MPSeth-HT	70,561 (4,05) Ba	69, 683 (1,64) Bb*
MPSeth-RT	78, 498 (1,43)Ba	76,914 (1,59) Ab*

Média dos valores de grau de conversão (%) do compósito experimental, após a utilização de diferentes tipos de silanos com presença ou ausência de tratamento térmico. Letras maiúsculas indicam comparações entre os silanos, letras minúsculas indicam comparações entre a presença ou não de tratamentos térmicos. Letras

semelhantes revelam que não houve diferença estatística entre as comparações realizadas ($p > 0,005$) e a utilização de asteriscos (*) mostram diferença estatística no tempo decorrido entre a fotoativação e o teste de grau de conversão.

A análise de variância de três fatores revelou que o grau de conversão foi significativamente afetado pelo tipo de silano ($P < 0,001$), pela ausência ou presença de tratamento térmico ($P < 0,001$) e pelo tempo entre a fotoativação e a realização do teste ($P < 0,001$). No entanto, não foi observada interação entre os fatores Tempo X Silano ($P = 0,856$), Tempo x tratamento térmico ($P = 0,173$) e Silano x Tratamento Térmico ($P = 0,163$).

O teste de Tukey mostrou que o tratamento térmico do silano apresentou maiores valores de grau de conversão do que os realizados em temperatura ambiente. Em altas temperaturas o silano ACPS apresentou melhores resultados do que os silanos MPSiso e MPSeth. O mesmo resultado foi observado em temperatura ambiente, em que ACPS, apresentou valores mais altos do que os silanos MPSiso e MPSeth. Em relação ao tempo de polimerização 24 horas após a fotoativação obteve melhores resultados do que imediato.

4.4- Sorção

Os resultados de sorção em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (média e desvio padrão) para os diferentes tipos de silanos e presença ou não de tratamento térmico utilizados neste estudo são apresentados na tabela 2.

Tabela 2- Sorção ($\mu\text{m}/\text{mm}^3$)

Grupos	7 dias	28 dias
<i>ACPS-HT</i>	47,862 (9,689) Aa*	52,615 (6,436) Aa*
ACPS-RT	43,915 (11,397) Ba*	47,603 (6,454) Ba*
MPSiso- HT	50,568 (13,309) Aa*	50,459 (14,548) Aa*
MPSiso-RT	35,520 (10,861) Ba*	39,635 (9,619) Ba*
MPSeth-HT	43,494 (19,050) Aa*	55,983 (22,345) Aa*
MPSeth-RT	41,553 (9,684) Ba*	45,481 (5,748) Ba*

Média dos valores de sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) do compósito experimental utilizando diferentes silanos e submissão de tratamento térmico após 7 e 28 dias de imersão utilização de diferentes tipos de silanos com presença ou ausência de tratamento térmico. Letras maiúsculas indicam comparações entre os silanos, letras minúsculas indicam comparações entre os métodos de volatilização do solvente e os asteriscos indicam diferença entre os dias de imersão. Letras semelhantes revelam que não houve diferença estatística entre as comparações realizadas ($p > 0,005$)

A análise de variância de três fatores revelou que a sorção não foi afetada pelo tipo de silano ($P = 0,395$) e nem pelos dias de imersão ($P = 0,089$), porém em relação ao tratamento térmico foi observado diferença estatística ($P = 0,020$).

O teste de Tukey mostrou que o método de volatilização do solvente em temperatura ambiente apresenta melhores valores de sorção do que os realizados em altas temperaturas. MPSito- RT em 7 dias apresentou melhores valores e MPSeth- HT em 28 dias apresentou piores valores de sorção, porém, em ambos os métodos de volatilização os valores dos tipos de silanos e os dos dias de imersão não foram estatisticamente significantes.

4.5- Solubilidade

Os resultados de solubilidade em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (média e desvio padrão) para os diferentes tipos de silanos e tratamento térmico utilizados neste estudo são apresentados na figura 21.

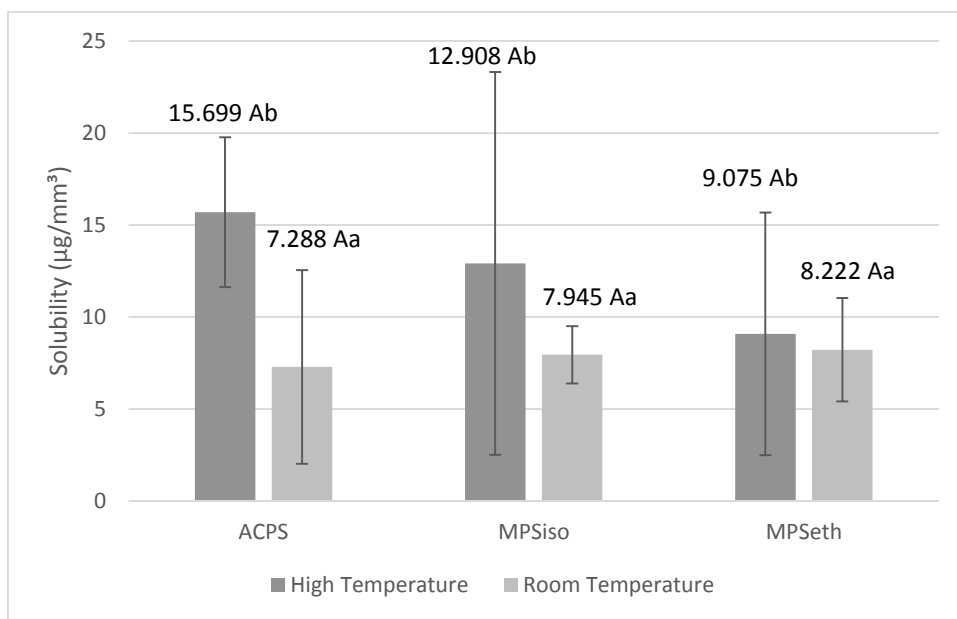


Figura 21- Média dos valores de solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) de um compósito experimental variando o tipo de silano e o tratamento térmico das fibras silanizadas. Letras maiúsculas indicam comparações entre os silanos, letras minúsculas indicam comparações entre os tratamentos térmicos. Letras semelhantes revelam que não houve diferença estatística entre as comparações realizadas ($p > 0,005$).

A análise de variância de dois fatores revelou que a solubilidade do compósito não foi afetada pelo tipo de silano ($p = 0,556$), porém o método de volatilização do solvente foi significativamente diferente ($P = 0,037$). A interação dos fatores também não foi significativamente ($P = 0,369$).

O teste de Tukey mostrou que o método de volatilização do solvente em temperatura ambiente apresenta melhores valores de sorção do que os realizados em altas temperaturas. O grupo ACPS- RT apresentou melhores

valores e o ACPS-HT apresentou os maiores valores de solubilidade, porém o tipo de silano não foi estatisticamente significativo.

4.6- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens da MEV foram realizadas em uma amostra de cada grupo experimental (Figura 22, 23 e 24). A análise de SEM sugere a ausência de diferença na impregnação de fibra de vidro com matriz de resinosa.

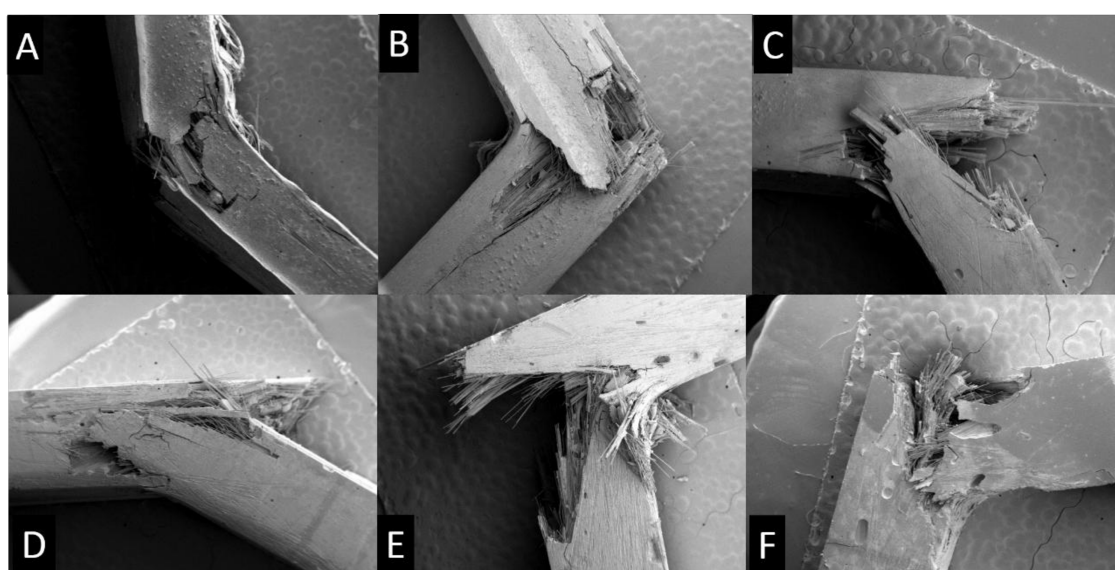


Figura 22- Microscopia eletrônica dos grupos experimentais no aumento de 40x. (A) ACPS-HT, (B) MPSiso-HT, (C) MPSeth-HT, (D) ACPS-RT, (E) MPSiso-RT, (F) MPSeth-RT.

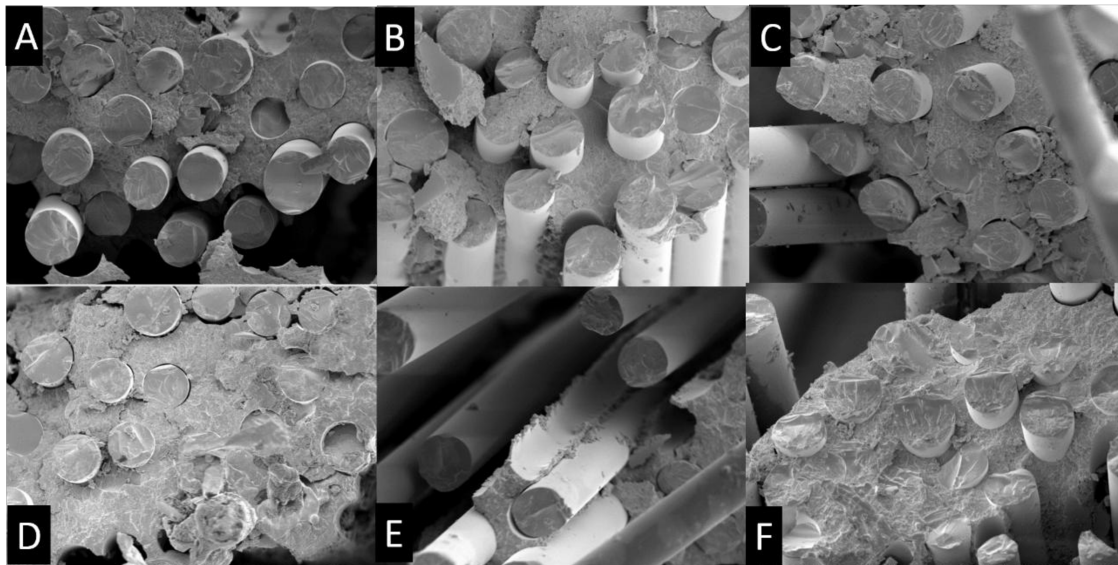


Figura 23- Microscopia eletrônica dos grupos experimentais no aumento de 3.000x. (A) ACPS-HT, (B) MPSiso-HT, (C) MPSeth-HT, (D) ACPS-RT, (E) MPSiso-RT, (F) MPSeth-RT.

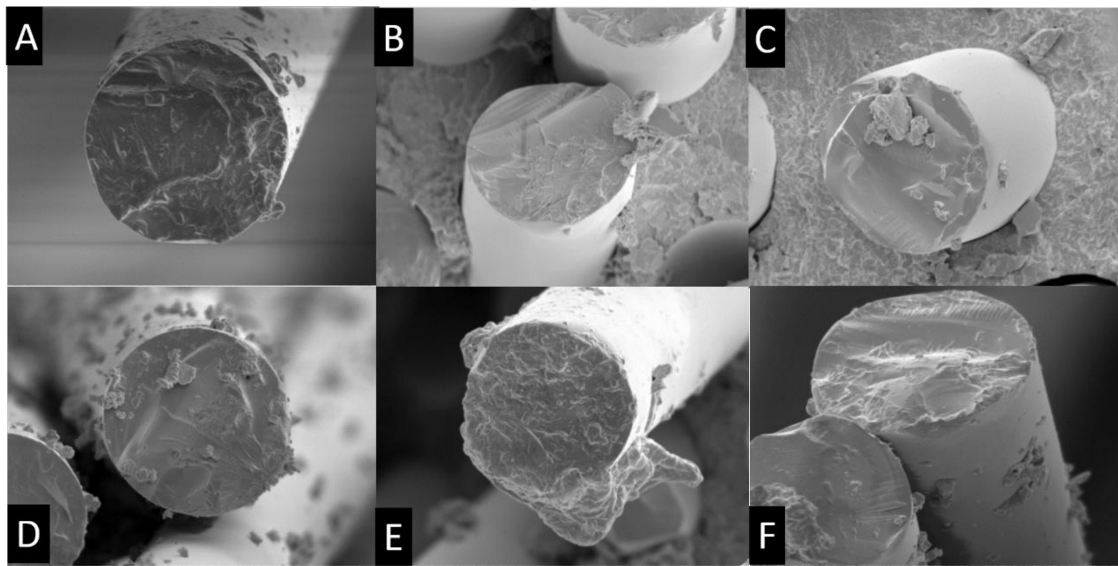


Figura 24- Microscopia eletrônica dos grupos experimentais no aumento de 10.000x. (A) ACPS-HT, (B) MPSiso-HT, (C) MPSeth-HT, (D) ACPS-RT, (E) MPSiso-RT, (F) MPSeth-RT.

DISCUSSÃO

5. DISCUSSÃO

Os compósitos reforçados por fibra de vidro apresentam maior resistência que os compósitos convencionais (Fonseca et al., 2014b; Bahramian et al., 2015), além de possuir propriedades semelhantes à dentina (Fonseca et al., 2014b). A interação entre a fibra de vidro e a matriz resinosa é muito importante para alcançar essas propriedades (Lung & Matinlinna, 2012; Fonseca et al., 2014b) e reduzir a possibilidade de gerar defeitos na interface resina/fibra. Esta interação entre fibra de vidro e matriz resinosa, também podem interferir na transferência de tensão entre a matriz à fibra de vidro (Vallittu, 2000). Vários fatores influenciam nessa transferência de tensão, entre eles, a silanização das fibras e a volatilização do solvente presente nos silanos. A partir dos resultados deste estudo, a hipótese que diferentes tipos de silano e tratamento térmico realizados nas fibras silanizadas podem afetar nas propriedades dos compósitos reforçados por fibra de vidro, foi rejeitada.

O uso de fibras de vidro como reforço, melhorou as propriedades físicas e mecânicas dos materiais odontológicos (Garoushi et al., 2007; Garoushi et al., 2013; Abouelleil et al., 2015; Fonseca et al., 2016). No entanto, a efetividade do reforço depende de muitas variáveis, especialmente o uso de agentes de união (Behr et al., 2000). Neste presente estudo, as propriedades estudadas dos compósitos reforçados por fibra de vidro foram avaliados a partir do teste de resistência à tração diametral, resistência flexural, grau de conversão, sorção, solubilidade e microscopia eletrônica de varredura.

Os silanos conectam a parte orgânica à parte inorgânica dos materiais através do aumento de energia e molhamento da superfície (Habekost et al., 2012) (Lung & Matinlinna, 2012; Bahramian et al., 2015) e são a única classe orgânica composta por silício hiroliticamente ativo (Antonucci et al., 2005). A reação química dos silanos ocorre através de uma complexa reação de hidrólise-condensação formando várias estruturas orgânicas e inorgânicas híbridas (Sakai et al., 2011; Lung & Matinlinna, 2012). Uma das composições dos silanos são os hidrocarbonetos ou fluorcarbonetos, que tem a função de auxiliar no

revestimento protetor de vários substratos (Antonucci et al., 2005). Os hidrocarbonetos ou fluorcarbonetos podem ser substitutos por grupos funcionais terminais, capazes de reações químicas específicas como os metacrilatos e os acrilatos. O silício, outro componente dos silanos, é a parte hidrossolúvel da composição, que após a reação com água formam o grupo silanol (Antonucci et al., 2005).

Para que essa reação ocorra os sistemas de silanos são pré-hidrolisados por solventes, que podem ser água ou etanol (Sakai et al., 2011) (Lung & Matinlinna, 2012; Zicari et al., 2012). Esses solventes podem ter caráter ácido quando adicionados em sua composição o ácido acético (Zicari et al., 2012) ou podem ter caráter básico com a utilização da isopropilamina diluída em n-hexano (Reis et al., 2015; Silva et al., 2015). A reação de adesão ocorre quando o solvente é volatilizado, e uma ligação covalente de siloxano é formada melhorando a interface entre os materiais (Sakai et al., 2011; Kaizer et al., 2016).

Os sistemas de silanos utilizados neste estudo foram o silano ACPS e os silanos MPS com hidrolise ácida e com hidrolise alcalina. Na maioria dos testes realizados os silanos ACPS apresentaram melhores resultados que os silanos MPS. O ACPS é um silano incomum, que apresenta como grupo funcional o acrilato (Lung & Matinlinna, 2012). O silano ACPS apresentou propriedades satisfatórias em compósitos resinosos reforçados por fibra, como apresentou para os materiais a base de titânio recobertos por sílica (Matinlinna et al., 2007; Taira et al., 2013) e zircônia (Matinlinna et al., 2006; Matinlinna et al., 2007). A adesão do silano ocorre através do aumento da reação entre a ligação dupla de carbono do ACPS com a ligação dupla de carbono das resinas compostas. Esta reação apresentou maior efetividade quando comparados com as ligações realizadas pelos silanos MPS, além de apresentar o grupo funcional com maior reatividade (Sakai et al., 2011; Lung & Matinlinna, 2012; Colares et al., 2013; Matinlinna et al., 2013).

Os sistemas de silano com MPS apresentaram resultados semelhantes em todas as propriedades estudadas exceto para a resistência flexural, em que o grupo MPSiso apresentou melhores resultados do que o MPSeth. Estes

resultados mostraram que a utilização dos solventes alcalinos pode melhorar as propriedades dos materiais que utilizam o MPS como agente de união (Matinlinna et al., 2004). A hidrólise alcalina promove a mesma reação que a hidrólise ácida: quebra da ligação química (oxigênio e carbono) e substituição com adição da água (Habekost et al., 2012). Os agentes de união comercializados frequentemente utilizam o MPS em hidrólise ácida em suas reações. A hidrólise ácida provoca uma alteração no pH da superfície dos materiais silanizados (Lung & Matinlinna, 2012), o que permite ter uma união efetiva aos materiais resinosos, que apresentam caráter ácido (Oliveira-Ogliari et al., 2015). O período entre o tempo de hidrólise do silano e a utilização do material, pode ser outro fator que influenciou nos resultados. O silano experimental MPS em solvente alcalino foi manipulado e imediatamente utilizado na manipulação do compósito, já o MPS em solvente ácido, que neste estudo foi utilizado os silanos comercializados, apresenta um intervalo maior entre a hidrólise e a utilização dele na manipulação do compósito.

Em relação ao tratamento térmico, para a volatilização do solvente presentes nos silanos avaliados, demonstraram que a submissão das fibras silanizadas à 120°C por 1 hora apresentaram maior efetividade na volatilização do solvente do que em temperatura ambiente (Reis et al., 2015; Silva et al., 2015; Fonseca et al., 2014a), nos teste de resistência à tração diametral e grau de conversão. O tratamento térmico aumenta a reação de condensação e interação entre os monômeros do silano e a superfície das fibras de vidro (Sakai et al., 2011), devido a catalisação da reação e da aceleração da evaporação dos solventes (Sakai et al., 2011), eliminando as ligações de hidrogênio nas superfícies das fibras, aumentando assim o número de sítios de ligação livres e permitindo maior formação de grupos siloxanos sem componentes adicionais (Barghi et al., 2000; Sakai et al., 2011; Yavuz & Eraslan, 2016). O aquecimento dos silanos também ajuda na consolidação das múltiplas camadas do silano em uma única camada altamente reticulada, melhorando a resistência de união entre as fibras de vidro e a matriz resinosa (Shen et al., 2004; Fabianelli et al., 2010).

No entanto, no teste de resistência flexural; o tratamento térmico não apresentou diferença estatística com o grupo que realizou a silanização das fibras de vidro em temperatura ambiente. Este resultado pode ser explicado, pela direção das fibras. Nas amostras do teste de flexão, por mais que as fibras são manipuladas na sua forma randomizada, elas tendem em estar localizadas na direção perpendicular à aplicação de força, devido ao formato da matriz utilizada para a confecção das amostras. Quando a carga é aplicada perpendicularmente as fibras de vidro, a resistência do material não está diretamente relacionado à união das fibras de vidro e ao tratamento térmico. Por tanto, o fator tipo de silano apresentou valores semelhantes entre o ACPS e o MPSiso, e para o fator tratamento térmico não foi observada diferença entre os grupos (Behr et al., 2000).

Para a efetividade das propriedades de qualquer compósito resinoso, os monômeros presentes na resina deve-se converter em polímero, para melhor integridade do material. O FTIR é um equipamento que permite ver a porcentagem de conversão desses monômeros. Estudos anteriores já mostravam que a fibra de vidro em matriz resinosa permite uma maior condução da luz da unidade fotoativadora ao longo da restauração, melhorando o grau de conversão em relação aos compósitos resinosos convencionais (Le Bell et al., 2003; Sakai et al., 2011). No presente estudo, foi avaliado a influência de diferentes tipos de silano e seu tratamento térmico no grau de conversão de compósitos experimentais reforçados por fibra (Garoushi et al., 2013). Os resultados mostraram que o silano e o tratamento térmico influenciaram de forma positiva na conversão dos monômeros em polímeros, consequentemente melhorando as propriedades mecânicas do material, quando utilizavam o silano ACPS submetidos à 120°C após 24 horas da fotoativação. Acredita-se que interação das fibras de vidro aos monômeros da matriz resinosa auxiliaram na condução da luz fotoativadora ao longo do material possibilitando uma maior conversão dos monômeros em polímeros.

Para o teste de sorção e solubilidade, o fator silano não apresentou diferença estatística entre os grupos, e a silanização das fibras de vidro em temperatura ambiente apresentou menores índices de sorção e solubilidade do

que em altas temperaturas. A sorção e a solubilidade do material são diretamente dependentes da composição do material, como o tamanho, a forma da partícula e o tipo de monômero utilizado (McDonough et al., 2001). Os compósitos de fibra de vidro apresentam maior sorção de água do que os compósitos convencionais, devido a menor quantidade de partículas de preenchimento presentes nestes compósitos (Garoushi et al., 2007). Os silanos com cadeia de hidrocarboneto longas são mais hidrofóbicos, o que aumenta a proteção da interfase dos materiais das degradações hidrolíticas comparada com os silanos que apresentam cadeia de hidrocarboneto curtas (McDonough et al., 2001). Os silanos avaliados apresentam a mesma cadeia de hidrocarboneto, logo apresentaram a mesma reação com os materiais aquosos, justificando o resultado encontrado. Os silanos submetidos a tratamento térmico apresentam maior reatividade e sensibilidade hidrolítica que os silanos que não foram submetidos a tratamento térmico (Matinlinna et al., 2007).

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para avaliar a interação entre fibras de vidro e a matriz resinosa, através da matriz residual presente nas fibras de vidro (Fonseca et al., 2016). O tipo de silano e a submissão ou não ao tratamento térmico não apresentaram diferença nas imagens (Figuras 18,19 e 20) mesmo que apresentando diferença nos resultados das outras propriedades avaliadas. As imagens microscópicas geralmente avaliam as características presentes na matriz resinosa e nas fibras de vidro, que são componentes visíveis do compósito. No entanto, estes componentes utilizados neste estudo, foram utilizados nas mesmas proporções em todos os grupos experimentais, justificando a presença das mesmas características em todas as imagens.

O tratamento térmico por 1 hora a 120°C influenciou positivamente nas propriedades dos silanos utilizados nos compósitos resinosos experimentais. A silanização das fibras utilizando ACPS submetidos a tratamento térmico constituiu um material promissor para o reforço de compósitos resinosos.

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que diferentes tipos de silano mediante a tratamento térmico influenciaram nas propriedades dos compósitos experimentais reforçados por fibra de vidro. O silano ACPS associado ao tratamento térmico apresentaram melhores propriedades quando utilizados em compósitos resinosos reforçados por fibra de vidro

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS*

1. Abouelleil H, Pradelle N, Villat C, Attik N, Colon P, Grosgeat B. Comparison of mechanical properties of a new fiber reinforced composite and bulk filling composites. **Restorative dentistry & endodontics**. 2015;40(4):262-70.
2. Alonso de la Pena V, Darriba IL, Caserio Valea M, Guitian Rivera F. Mechanical properties related to the microstructure of seven different fiber reinforced composite posts. **The journal of advanced prosthodontics**. 2016;8(6):433-8.
3. American National Standard Institute/American Dental Association. Specification nº4049. Dentistry polimer-based filling, restorative lutting materials, 2000.
4. Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HH, McDonough WG. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites. **Journal of research of the National Institute of Standards and Technology**. 2005;110(5):541-58.
5. Arksornnukit M, Takahashi H, Nishiyama N. Effects of silane coupling agent amount on mechanical properties and hydrolytic durability of composite resin after hot water storage. **Dental materials journal**. 2004;23(1):31-6.

* De acordo com a Norma da FOUFU, baseado nas Normas de Vancouver. Abreviaturas dos periódicos com conformidade com Medline (Pubmed).

6. Bahramian N, Atai M, Naimi-Jamal MR. Ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber reinforced dental composites: Effect of fiber surface treatment on mechanical properties of the composites. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2015;31(9):1022-9.

7. Barghi N, Berry T, Chung K. Effects of timing and heat treatment of silanated porcelain on the bond strength. **Journal of oral rehabilitation**. 2000;27(5):407-12.

8. 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**. 2000;28(7):509-14.

9. Borges MG. **Efeito do uso de bebidas ácidas na alteração de cor, topografia de superfície e propriedades mecânicas de resinas compostas convencionais e bulk-fill**. [Dissertação] Uberlândia: Faculdade de Odontologia/UFU; 2016.

10. Braga MR, Messias DC, Macedo LM, Silva-Sousa YC, Gabriel AE. Rehabilitation of weakened premolars with a new polyfiber post and adhesive materials. **Indian journal of dental research : official publication of Indian Society for Dental Research**. 2015;26(4):400-5.

11. Colares RC, Neri JR, Souza AM, Pontes KM, Mendonca JS, Santiago SL. Effect of surface pretreatments on the microtensile bond strength of lithium-disilicate ceramic repaired with composite resin. **Brazilian dental journal**. 2013;24(4):349-52.

12. Dyer SR, Lassila LV, Jokinen M, Vallittu PK. Effect of cross-sectional design on the modulus of elasticity and toughness of fiber-reinforced composite materials. **The Journal of prosthetic dentistry.** 2005;94(3):219-26.
13. Dyer SR, Lassila LV, Jokinen M, Vallittu PK. Effect of fiber position and orientation on fracture load of fiber-reinforced composite. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 2004;20(10):947-55.
14. Eronat N, Candan U, Turkun M. Effects of glass fiber layering on the flexural strength of microfill and hybrid composites. **Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al].** 2009;21(3):171-8; discussion 9-81.
15. Fabianelli A, Pollington S, Papacchini F, Goracci C, Cantoro A, Ferrari M, et al. The effect of different surface treatments on bond strength between leucite reinforced feldspathic ceramic and composite resin. **Journal of dentistry.** 2010;38(1):39-43.
16. Ferrari M, Cagidiaco MC, Grandini S, De Sanctis M, Goracci C. Post placement affects survival of endodontically treated premolars. **Journal of dental research.** 2007;86(8):729-34.
17. Fonseca RB, de Almeida LN, Mendes GA, Kasuya AV, Favarao IN, de Paula MS. Effect of short glass fiber/filler particle proportion on flexural and diametral tensile strength of a novel fiber-reinforced composite. **Journal of prosthodontic research.** 2016;60(1):47-53.
18. Fonseca RB, de Paula MS, Favarao IN, Kasuya AV, de Almeida LN, Mendes GA, et al. Reinforcement of dental methacrylate with glass fiber

- after heated silane application. **BioMed research international**. 2014a;2014(364398).
19. Fonseca RB, Marques AS, Bernades Kde O, Carlo HL, Naves LZ. Effect of glass fiber incorporation on flexural properties of experimental composites. **BioMed research international**. 2014b;2014(542678).
 20. Garoushi S, Lassila LV, Tezvergil A, Vallittu PK. Load bearing capacity of fibre-reinforced and particulate filler composite resin combination. **Journal of dentistry**. 2006;34(3):179-84.
 21. Garoushi S, Sailynoja E, Vallittu PK, Lassila L. Physical properties and depth of cure of a new short fiber reinforced composite. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2013;29(8):835-41.
 22. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV. Continuous and short fiber reinforced composite in root post-core system of severely damaged incisors. **The open dentistry journal**. 2009;3(36-41).
 23. Garoushi S, Vallittu PK, Lassila LV. Fracture resistance of short, randomly oriented, glass fiber-reinforced composite premolar crowns. **Acta biomaterialia**. 2007;3(5):779-84.
 24. Habekost LV, Camacho GB, Lima GS, Ogliari FA, Cubas GB, Moraes RR. Nanoparticle loading level and properties of experimental hybrid resin luting agents. **Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists**. 2012;21(7):540-5.
 25. Hooshmand T, van Noort R, Keshvad A. Storage effect of a pre-activated silane on the resin to ceramic bond. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2004;20(7):635-42.

26. International Organization for standardization specification n°4049. Dentistry polimer-based filling, restorative luting materials, 2000.
27. Kaizer MR, Almeida JR, Goncalves AP, Zhang Y, Cava SS, Moraes RR. Silica Coating of Nonsilicate Nanoparticles for Resin-Based Composite Materials. **Journal of dental research**. 2016;
28. Kamble VD, Parkhedkar RD, Mowade TK. The effect of different fiber reinforcements on flexural strength of provisional restorative resins: an in-vitro study. **The journal of advanced prosthodontics**. 2012;4(1):1-6.
29. Le Bell AM, Tanner J, Lassila LV, Kangasniemi I, Vallittu PK. Depth of light-initiated polymerization of glass fiber-reinforced composite in a simulated root canal. **The International journal of prosthodontics**. 2003;16(4):403-8.
30. Lung CY, Matinlinna JP. Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: an overview. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2012;28(5):467-77.
31. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2006;22(9):824-31.
32. Matinlinna JP, Lassila LV, Ozcan M, Yli-Urpo A, Vallittu PK. An introduction to silanes and their clinical applications in dentistry. **The International journal of prosthodontics**. 2004;17(2):155-64.
33. Matinlinna JP, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium.

- Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 2007;23(9):1173-80.
34. Matinlinna JP, Tsoi JK, de Vries J, Busscher HJ. Characterization of novel silane coatings on titanium implant surfaces. **Clinical oral implants research.** 2013;24(6):688-97.
 35. McDonough WG, Antonucci JM, Dunkers JP. Interfacial shear strengths of dental resin-glass fibers by the microbond test. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 2001;17(6):492-8.
 36. Oliveira-Ogliari A, Collares FM, Feitosa VP, Sauro S, Ogliari FA, Moraes RR. Methacrylate bonding to zirconia by in situ silica nanoparticle surface deposition. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 2015;31(1):68-76.
 37. Oosterom R, Ahmed TJ, Poulis JA, Bersee HE. Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. **Medical engineering & physics.** 2006;28(4):323-30.
 38. Perdigao J, Gomes G, Lee IK. The effect of silane on the bond strengths of fiber posts. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 2006;22(8):752-8.
 39. Pereira CL, Demarco FF, Cenci MS, Osinaga PW, Piovesan EM. Flexural strength of composites: influences of polyethylene fiber reinforcement and type of composite. **Clinical oral investigations.** 2003;7(2):116-9.
 40. Petersen RC. Discontinuous fiber-reinforced composites above critical length. **Journal of dental research.** 2005;84(4):365-70.

41. Reis GR. **Efeito do revestimento com siloxano-metacrilato após deposição térmica nas propriedades adesivas e mecânicas de pinos de fibra de vidro.** [Dissertação] Uberlândia: Faculdade de Odontologia/UFU; 2015.
42. Sakai M, Taira Y, Sawase T. Silane primers rather than heat treatment contribute to adhesive bonding between tri-n-butylborane resin and a machinable leucite-reinforced ceramic. **Dental materials journal.** 2011;30(6):854-60.
43. Schreiber CK. Polymethylmethacrylate reinforced with carbon fibres. **British dental journal.** 1971;130(1):29-30.
44. Shen C, Oh WS, Williams JR. Effect of post-silanization drying on the bond strength of composite to ceramic. **The Journal of prosthetic dentistry.** 2004;91(5):453-8.
45. Silva FP. **Influência dos diferentes tratamentos de superfície de pinos de fibra de vidro na resistência de união e análise topográfica.** [Dissertação] Uberlândia: Faculdade de Odontologia/UFU; 2015.
46. Stokes AN, Tay WM, Pereira BP. Shear bond of resin cement to post-cured hybrid composites. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials.** 1993;9(6):370-4.
47. Taira Y, Sakai M, Soeno K, Sawase T. Comparison of four silane primers and an isocyanate primer for bonding of tri-n-butylborane resin to a leucite-reinforced glass ceramic. **Journal of prosthodontic research.** 2013;57(2):88-92.

48. Vallittu PK. Curing of a silane coupling agent and its effect on the transverse strength of autopolymerizing polymethylmethacrylate-glass fibre composite. **Journal of oral rehabilitation**. 1997;24(2):124-30.
49. Vallittu PK. Effect of 180-week water storage on the flexural properties of E-glass and silica fiber acrylic resin composite. **The International journal of prosthodontics**. 2000;13(4):334-9.
50. van Dijken JW, Sunnegardh-Gronberg K. Fiber-reinforced packable resin composites in Class II cavities. **Journal of dentistry**. 2006;34(10):763-9.
51. Yavuz T, Eraslan O. The effect of silane applied to glass ceramics on surface structure and bonding strength at different temperatures. **The journal of advanced prosthodontics**. 2016;8(2):75-84.
52. Zicari F, De Munck J, Scotti R, Naert I, Van Meerbeek B. Factors affecting the cement-post interface. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**. 2012;28(3):287-97.