

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**PRODUÇÃO DE FIBRAS ULTRAFINAS DE ZIRCÔNIA POR
ELECTROSPINNING E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA DE
USO ODONTOLÓGICO**

Letícia Moreira

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre - RS

2013

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE3M

**PRODUÇÃO DE FIBRAS ULTRAFINAS DE ZIRCÔNIA POR
ELECTROSPINNING E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA
APLICAÇÃO EM COMPÓSITO DE MATRIZ POLIMÉRICA DE
USO ODONTOLÓGICO**

Letícia Moreira

Farmacêutica

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre – RS

2013

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Annelise Kopp Alves

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio S. Takimi

Prof. Dr. Fabrício Mezzomo Collares

Profa. Dra. Susana Maria Werner Samuel

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

Dedico esse trabalho aos meus familiares

em especial à minha avó

Celina Maria da Silva (in memoriam)

e aos meus afilhados

Roberto, Guilherme e Mariana.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho fosse possível, em especial:

Aos meus familiares, em especial à minha mãe, Beatriz Regina Moreira, que sempre me apoiaram e tornam os meus dias mais alegres e felizes.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que com seu vasto conhecimento e enorme gentileza tornou esse período de aprendizado mais suave e produtivo.

À Profa. Dra. Susana Maria Werner Samuel, que desde que me conheceu acredita na minha capacidade e me incentiva a progredir pessoal e profissionalmente.

Ao Prof. Dr. Fabrício Mezzomo Collares, que contribuiu significativamente nas diversas etapas do mesmo; e também à Profa. Dra. Annelise Kopp Alves, que com sua experiência e paciência, me ajudou principalmente na parte prática do trabalho.

À Profa. Dra. Carmen Beatriz Borges Fortes, por seu apoio e amizade em todas as horas, e por quem tenho profunda admiração.

Aos colegas do LACER, especialmente ao Antônio Takimi, que me receberam com extrema cortesia e boa vontade, possibilitando a realização do trabalho com sucesso.

Aos amigos e colegas do LAMAD, especialmente Érika O. Dias de Macêdo, Vicente Leitune, Carolina Rocha Augusto, Fernando Portella, Marcela de Souza, Mariana Klein, Paula Dapper, Isadora Garcia, Flávia Rostirolla, Stéfani Rodrigues, Priscila Bohn, Marília Paulus, Daniela Andriolli, Diether Marmitt, Profa Daniela Bottega e tantos outros que são ou fizeram parte do laboratório.

Aos meus queridos amigos, Andiara de Paula, Fernanda E. de Oliveira, Lisandra C. da Silva, Eduardo Pereira, Marcelo F. Da Cunha, Patrícia Varella, Liege Magro e Marlos Porto, pela parceria de todas as horas.

Ao LAMEF (Laboratório de Metalurgia Física), especialmente ao Prof. Dr. Telmo R. Strohaecker, Jefferson Haag e Vagner Machado Costa, pela ajuda proporcionada nos ensaios mecânicos.

À empresa Esstech Inc. pela doação do BISGMA, HEMA e TEGDMA.

Ao CME-UFRGS (Centro de Microscopia Eletrônica-Universidade Federal do Rio Grande do Sul) pelas imagens usadas neste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
	2.1 <i>Objetivo Geral</i>	3
	2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	3
3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	4.1 Zircônia.....	5
	4.1.1 Zircônia na Odontologia	6
	4.1.2 Compósitos Poliméricos.....	7
	4.2 <i>Electrospinning</i>	8
	4.2.1 Parâmetros do Processo de <i>Electrospinning</i>	12
	4.2.1.1 Concentração e tipo de polímero na solução.....	13
	4.2.1.2 Solvente	13
	4.2.1.3 Condutividade da solução.....	13
	4.2.1.4 Taxa de alimentação da solução (vazão)	14
	4.2.2 <i>Electrospinning</i> de Materiais Cerâmicos.....	14
	4.2.2.1 <i>Electrospinning</i> para obtenção de fibras de zircônia.....	15
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
	5.1 Materiais.....	18
	5.2 Obtenção das fibras	19
	5.2.1 Pré-testes.....	19
	5.2.2 Suspensão Precursora.....	20
	5.2.3 <i>Electrospinning</i>	20
	5.2.4 Tratamento térmico	20
	5.2.5 Caracterização das fibras	21

5.2.5.1	Análise Termogravimétrica	21
5.2.5.2	Morfologia	21
5.2.5.3	Cristalinidade	21
5.2.5.4	Área Superficial e Porosidade	22
5.2.6	Formulação dos compósitos odontológicos experimentais	22
5.2.7	Caracterização do compósito odontológico e da matriz polimérica ..	23
5.2.7.1	Grau de Conversão.....	23
5.2.7.2	Resistência à Flexão.....	25
5.2.7.3	Microdureza Vickers	26
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1	Obtenção de fibras	28
6.1.1	Pré- Testes	28
6.1.2	Morfologia das fibras de ZrO ₂	32
6.1.3	Cristalinidade das Fibras de ZrO ₂	34
6.2	Compósitos odontológicos com zircônia	35
7	CONCLUSÃO	44
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1.Montagem esquemática de um sistema de electrospinning.....	10
Figura 4.2.Representação esquemática da formação do cone de Taylor.	11
Figura 4.3. Imagem da formação de um jato.....	11
Figura 5.1.Fluxograma do trabalho experimental.....	17
Figura 6.1.Análise termogravimétrica das fibras obtidas nos pré-testes.	29
Figura 6.2. Imagens (MEV) das fibras obtidas nos pré-testes PT1 (a e A), PT2 (b e B), PT3 (c e C) e PT4 (d e D). As imagens a, b,c e d mostram ampliação de 1000X e as imagens A, B, C e D ampliação de 5000X.	30
Figura 6.3. Análise Termogravimétrica das fibras ZrO ₂ /PVP, após <i>electrospinning</i> , mostrando a temperatura de remoção de componentes orgânicos (450°C) e a temperatura escolhida para o tratamento térmico (550°C).....	31
Figura 6.4. Imagens (MEV) das fibras de ZrO ₂ /PVP com diferentes ampliações: (a) 1000X, (b) 2500X, (c) 5000X; e após o tratamento térmico com diferentes ampliações: (d) 1000X, (e) 2500X, (f) 5000X.	Erro! Indicador não definido.
Figura 6.5. Imagem (MEV) das fibras de zircônia após o tratamento térmico com uma ampliação de 10.000X.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 6.6.Difratograma de raios X do pó de zircônia precursor e das fibras de zircônia obtidas.	Erro! Indicador não definido.
Figura 6.7. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do material compósito Nano (com a zircônia nanométrica comercial) (8.000x).	36
Figura 6.8. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do material compósito Híbrido (zircônia nanométrica comercial + fibras obtidas por <i>electrospinning</i> neste trabalho) (8.000x).	37
Figura 6.9. Médias e desvios padrão do grau de conversão dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica. Barras sobrepostas com letras maiúsculas (A e B) distintas mostram diferença estatisticamente significativa p <0,05.	38

Figura 6.10. Médias e desvios padrão da microdureza Vickers dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica. Barras sobrepostas com letras maiúsculas distintas mostram diferença estatisticamente significativa $p < 0,05$ 42

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1. Materiais utilizados, sua função e respectivo fabricante.....	18
Tabela 5.2. Composição dos compósitos experimentais (% em massa).	23
Tabela 6.1. Formulações e parâmetros dos pré-testes para obtenção das fibras de zircônia.....	29
Tabela 6.2. Médias e desvios padrão da resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG- Análise Termogravimétrica
Bis-EMA- Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado
Bis-GMA- Metacrilato de bisfenol A glicidil
EDAB- Etil 4-dimetilamino benzoato
FTIR- Infravermelho por transformada de Fourier
GC- Grau de conversão
GPa- Gigapascal
HV- Dureza Vickers
K_{IC}- Tenacidade à fratura em deformação plana
LED- Diodo emissor de luz
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
PAN- Poliacrilonitrila
PEG- Polietilenoglicol
PEO- Óxido de polietileno
PM- Peso molecular
PMMA- Polimetacrilato de metila
PVA- poliacetato de vinila
PVB- Polivinil butiral
PVP- Polivinilpirrolidona
TEGDMA- Dimetacrilato de trietilenoglicol

RESUMO

O objetivo deste estudo foi produzir por *electrospinning* fibras de zircônia, caracterizá-las e avaliar sua influência, como agente de carga, nas propriedades de compósitos tendo como matriz uma resina à base de metacrilatos de uso odontológico. O óxido de zircônio foi utilizado como precursor das fibras obtidas, as quais foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisadas por termogravimetria (ATG). Após tratamento térmico, a morfologia das fibras foi analisada por MEV, a cristalinidade, por difração de raios X e a área superficial específica e a porosidade foram calculadas pelos métodos BET e BJH, respectivamente. Os compósitos odontológicos foram formulados a partir da adição das fibras de zircônia obtidas por *electrospinning* (grupo Híbrido N+F) e comparados com os formados com as partículas originais de zircônia nanométrica (grupo Nano N), e com a própria matriz sem carga (grupo Matriz). O grau de conversão (GC) foi analisado usando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Os compósitos e a matriz foram submetidos ao ensaio de resistência à flexão, que também permitiu determinar o módulo de elasticidade. Os compósitos odontológicos foram submetidos ao ensaio de microdureza Vickers e tenacidade à fratura em deformação plana. Os compósitos estudados não formaram trincas radiais porque a matriz polimérica absorveu e dissipou a tensão gerada no material e por esse motivo não foi possível determinar a tenacidade à fratura. Observou-se que o GC dos compósitos odontológicos não apresentou diferença estatisticamente significativa entre os grupos N+F e N, sendo 54,2% e 55,1%, respectivamente. O GC da matriz polimérica foi de 68,1% ($\pm 0,6$)%, sendo estatisticamente superior ao dos compósitos experimentais. Para os ensaios de resistência à flexão, módulo de elasticidade e microdureza Vickers não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos dos compósitos, sendo que o grupo matriz apresentou resultado estatisticamente inferior para a dureza e módulo de elasticidade.

Palavras-chave: Zircônia; *Electrospinning*; Compósitos Odontológicos; Fibras Ultrafinas

ABSTRACT

This study aimed to produce zirconia ultrafine fibers through electrospinning method, characterize them and evaluate their influence as reinforcing element on properties for composites having as matrix methacrylate-based resin for dental use. Zirconium oxide was used as precursor of the fibers obtained which were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and analyzed by thermogravimetry (TGA). After heat treatment fibers morphology was analyzed by SEM, crystallinity by X-ray diffraction and porosity and specific surface area were calculated by BET and BJH methods, respectively. The dental composites were formulated from the addition of zirconia fibers obtained by electrospinning (Hybrid group N+F) and compared with those formed with the original nanometric zirconia particles (Nano group N), and with matrix without reinforcing element (group Matrix). The degree of conversion (DC) was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The composites and matrix groups were submitted to flexural strength test, which also allowed determining elastic modulus. The dental composites were tested on Vickers microhardness and fracture toughness in flat deformation. The studied composites studied didn't form radial cracks because polymer matrix absorbed and dissipated generated tension in material and for this reason it wasn't possible to determine the fracture toughness. It was observed that dental composites DC showed no statistically significant difference between groups N+F and N, being 54.2% and 55.1%, respectively. The polymer matrix DC was 68.1% being statistically higher than experimental composites. Flexural strength, elastic modulus and Vickers microhardness showed no statistically significant difference between composite groups, and matrix group results were statistically lower for microhardness and elastic modulus.

Keywords: Zirconia; Electrospinning; Dental Composites; Ultrafine Fibers.

1 INTRODUÇÃO

Procedimentos restauradores com compósitos odontológicos formados por uma matriz orgânica à base de metacrilatos e partículas de reforço inorgânicas (carga) são comumente realizados em Odontologia. Vários compostos inorgânicos são usados como carga em compósitos odontológicos, tais como, quartzo, trifluoreto de itérbio (COLLARES, OGLIARI *et al.*, 2010), sulfato de bário (AMIROUCHE-KORICHI, MOUZALI *et al.*, 2009), hidroxiapatita (COLLARES, LEITUNE *et al.*, 2012), nióbio (LEITUNE, COLLARES *et al.*, 2013) e zircônia (AMIROUCHE-KORICHI, MOUZALI *et al.*, 2009; CAMILLERI, CUTAJAR *et al.*, 2011). A zircônia (ZrO_2) também é amplamente utilizada na odontologia como constituinte de facetas de cerâmica e em outros dispositivos protéticos cerâmicos (DENRY e KELLY, 2008; HOLAND, SCHWEIGER *et al.*, 2008). Além disso, ZrO_2 na forma de micropartículas é empregada como elemento de reforço em compósitos de uso odontológico para procedimentos restauradores com objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas (SKOVGAARD, ALMDAL *et al.*, 2011) e tornar o material radiopaco (TAIRA, TOYOOKA *et al.*, 1993a).

O tamanho e a forma das partículas de carga influenciam a dureza, desgaste e características de polimento dos compósitos odontológicos. À medida que o tamanho da carga diminui podem ser observadas melhores propriedades estéticas (KLAPDOHR e MOSZNER, 2005). Atualmente, os compósitos odontológicos apresentam tamanhos de carga que variam entre 20 nm e 10 μ m (USKOKOVIC e BERTASSONI, 2010). O uso de fibras como reforço, nestes materiais, vem sendo estudado (CHEN, 2010), para obtenção de consistência mais espessa em compósitos compactáveis (FERRACANE, 2011).

Outro estudo mostrou que a adição de fibras cerâmicas de zircônia-sílica e zircônia-ítria-sílica aumentou significativamente a resistência à flexão, módulo de elasticidade e resistência à fratura de compósitos odontológicos (GUO, FAN *et al.*, 2012).

O *electrospinning* é reconhecido como um método simples e versátil para produzir fibras usando forças elétricas (RUTLEDGE e FRIDRIKH, 2007; SUPAPHOL, SUWANTONG *et al.*, 2011). As fibras obtidas por *electrospinning* têm potencial para melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência ao

impacto, resistência à flexão e à fadiga dos materiais compósitos (HUANG, ZHANG *et al.*, 2003; ZUCCHELLI, FOCARETE *et al.*, 2011), incluindo compósitos odontológicos (ZUCCHELLI, FOCARETE *et al.*, 2011). A produção de fibras de zircônia por *electrospinning* pode ser alcançada com vários precursores, como oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (ZHAO, TANG *et al.*, 2010) e propóxido de zircônio IV ($Zr[O(CH_2)2CH_3]_4$) (XU, GUO *et al.*, 2010; QIN, GU *et al.*, 2012). No entanto, não foram encontradas referências na literatura sobre o uso de zircônio na forma oxidada e de partícula nanométrica, como precursor para obtenção por *electrospinning* de fibras ultrafinas de zircônia.

Sendo assim, o estudo da aplicação do processo de *electrospinning* para obtenção de fibras de zircônia, com o objetivo de reforçar materiais poliméricos, como, por exemplo, compósitos de uso odontológico, apresenta um potencial de obtenção de materiais com propriedades otimizadas para fazes frente às condições de serviço a que se detinam. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção, por *electrospinning*, de fibras de zircônia, tendo como precursor as partículas nanométricas de ZrO_2 , e sua caracterização quanto à microestrutura e de propriedades do comportamento mecânico para aplicação como compósito de uso odontológico.

2.2 *Objetivos Específicos*

1. Definir os parâmetros processuais significativos para a produção de fibras de zircônia ultrafinas via *electrospinning*;
2. Tratar termicamente as fibras;
3. Caracterizar as fibras quanto à morfologia, cristalinidade, área superficial específica e porosidade;
4. Formular compósitos de uso odontológico com fibras de zircônia obtidas por *electrospinning* e partículas de zircônia nanométrica, como agentes de carga;
5. Caracterizar os compósitos odontológicos experimentais e a matriz polimérica quanto ao grau de conversão, morfologia e propriedades do comportamento mecânico como resistência à flexão, dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.

3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

Para a correta avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa, devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

- Quanto ao processamento por *electrospinning*, somente foram levadas em consideração variáveis de processo como: tensão aplicada, distância entre o sistema coletor e a agulha, vazão do material. Variações como temperatura e umidade ambiente foram desconsideradas;

- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Zircônia

A zircônia, ou dióxido de zircônio (ZrO_2), foi originalmente descoberta pelo químico Martin Heinrich Klaproth, em Berlim (Alemanha), em 1789, como produto final da reação de aquecimento de pedras preciosas, e, por um longo período de tempo, foi usada misturada com óxidos de terras raras, como pigmento para cerâmicas.

A zircônia é considerada um material cerâmico de alto desempenho, além de apresentar um vasto potencial de aplicação em função da combinação de suas propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e óticas (PICONI e MACCAURO, 1999). Possui também excelente biocompatibilidade, é classificado como material bioinerte porque a encapsulação por tecido conjuntivo é quase inexistente e a liberação de resíduos é praticamente indetectável (HISBERGUES, VENDEVILLE *et al.*, 2009).

A zircônia pura apresenta o fenômeno de polimorfismo, ou seja, possui mesma composição química, mas arranjos atômicos diferentes que geram três diferentes estruturas cristalinas: monoclinica (M), cúbica (C), e tetragonal (T) (KISI e HOWARD, 1998).

A fase monoclinica é estável à temperatura ambiente, até $1170^{\circ}C$. A zircônia tetragonal é estável entre $1170^{\circ}C$ e $2370^{\circ}C$. A ZrO_2 cúbica é estável de $2370^{\circ}C$ até o ponto de fusão $2680^{\circ}C$ (PICONI e MACCAURO, 1999). A célula unitária cúbica é do tipo fluorita, cada átomo de zircônio é coordenado a oito átomos de oxigênio equidistantes, e cada oxigênio é coordenado tetraedricamente a quatro átomos de zircônio, onde cada Zr^{+4} tem simetria com os íons O^{-2} arranjados em dois tetraedros iguais (HANNINK, KELLY *et al.*, 2000).

Durante o resfriamento, ocorre uma transformação $T \rightarrow M$, em um intervalo de temperatura de $1070^{\circ}C$ a $100^{\circ}C$. Esta transformação está associada a uma expansão de volume de aproximadamente 3 a 4%. As tensões geradas por essa expansão causam formação de microtrincas no material, diminuindo o módulo de elasticidade e a resistência mecânica (KELLY e DENRY, 2008).

A obtenção de ZrO_2 de alto desempenho está condicionada à estabilização das fases, através da adição de óxidos metálicos como MgO , CaO e Y_2O_3 (BOCANEGRA-BERNAL e DE LA TORRE, 2002). A adição destes óxidos desfavorece a fase monoclinica, estabilizando estruturas mais simétricas como as fases tetragonal e cúbica. Aumentando a concentração de dopante, o material sofre transformação para fase tetragonal, passando a ser chamado de zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), e em seguida se transforma na fase cúbica, chamada então de zircônia tetragonal policristalina (TZP) (BOCANEGRA-BERNAL e DE LA TORRE, 2002).

A zircônia, devido à sua natureza semicondutora do tipo n e amplo espaço entre as bandas de energia, tem sido empregada como fotocatalisador em reações fotoquímicas heterogêneas (NEPPOLIAN, WANG *et al.*, 2007), como a reação para a produção de hidrogênio por meio da decomposição da água (SAYAMA e ARAKAWA, 1996). Por ser um óxido redutível, é bastante empregado como suporte para catalisadores, com o objetivo de melhorar o desempenho das reações catalíticas (BI, HONG *et al.*, 2007).

Entre outras aplicações da zircônia, pode-se citar: pigmentos cerâmicos (XAVIER, COSTA *et al.*, 2004), ferramentas de corte (VLEUGELS, 2008), sensores de gases (XIA, XIAO *et al.*, 2004), fabricação de membranas cerâmicas (KAGRAMANOV e NAZAROV, 2001) e materiais com alta resistência à abrasão (ZHANG, ZHENG *et al.*, 2009).

A literatura apresenta a zircônia relacionada à preparação e propriedades de pós (ATHAR, KO *et al.*, 2012), nanotubos (FANG, YU *et al.*, 2012), filmes finos de zircônia nanoestruturada (YOU, YOUK *et al.*, 2006) e também de fibras deste material (ZHANG e EDIRISINGHE, 2006; XU, GUO *et al.*, 2010; QIN, GU *et al.*, 2012).

4.1.1 Zircônia na Odontologia

A zircônia foi introduzida na Odontologia devido ao seu superior potencial estético quando comparado com as estruturas metalo-cerâmicas (DENRY e KELLY, 2008) e ao seu bom desempenho mecânico (resistência à compressão, dureza e

resistência à fadiga). Sabe-se que quando uma tensão é gerada sobre uma superfície de zircônia ocorre uma modificação na rede cristalina que se opõe à propagação de trincas/fendas, além disso, sua resistência à compressão é de cerca de 2000 MPa (MANICONE, ROSSI IOMMETTI *et al.*, 2007).

A zircônia tem sido empregada como material odontológico para uma variedade de aplicações clínicas: bráquetes ortodônticos (BIRNIE, 1990), pinos (OZKURT, ISERI *et al.*, 2010), coroas individuais (BADER e SHUGARS, 2009) e próteses parciais fixas (SAILER, GOTTFNERB *et al.*, 2009).

4.1.2 Compósitos Poliméricos

Compósitos poliméricos fotopolimerizáveis são rotineiramente utilizados como materiais de uso odontológico. Os compósitos odontológicos são materiais obtidos por meio da associação de partículas inorgânicas a uma matriz orgânica, sendo a adição de cargas em uma fração em massa, de aproximadamente 70%. Em geral, a matriz orgânica consiste de um metacrilato multifuncional, um diluente dimetacrilato e um sistema de fotoiniciação (FERRACANE, 2011). Esses compósitos podem ser distinguidos por suas diferentes formulações, direcionadas às necessidades particulares de uso como restauradores dentários, selantes, cimentos provisórios e outros (FERRACANE, 2011).

Especialmente no que se refere aos compósitos restauradores dentários, a composição, a forma e a quantidade das partículas inorgânicas utilizadas na formulação dos compósitos odontológicos são determinantes para definição das suas diversas aplicações clínicas. Os agentes de carga (matriz inorgânica) dos compósitos também determinam as propriedades reológicas do material restaurador. Dependendo da composição, os compósitos odontológicos podem ter maior ou menor escoamento, variando desde resinas *flow*, resinas de escoamento convencional até resinas compactáveis, de alta viscosidade. Além dos compósitos restauradores diretos, existem também os compósitos restauradores indiretos, cujo processo de fotoativação é executado em laboratório de modo que a restauração é cimentada posteriormente na estrutura dentária. Este tipo de compósito apresenta propriedades peculiares, também em função da sua matriz inorgânica. Via de regra,

apresentam melhores propriedades mecânicas em função de um maior grau de conversão e carga inorgânica diferenciada (FERRACANE, 2011).

Além disso, as diferentes cargas dos compósitos odontológicos influenciam diretamente a radiopacidade, a resistência à abrasão, a resistência à flexão e o coeficiente de expansão térmica (KLAPDOHR e MOSZNER, 2005).

As modificações mais importantes em compósitos odontológicos, até recentemente, envolviam as cargas usadas como material de reforço, que tiveram seu tamanho propositalmente reduzido para produzir materiais que são mais facilmente e eficazmente polidos e apresentam maior resistência ao desgaste (FERRACANE, 2011).

Refinamentos adicionais no tamanho das partículas através de técnicas e melhoras no processo de moagem resultaram em compósitos odontológicos com partículas submicrométricas, com cerca de 0,4 a 1,0 μm , que são denominadas microhíbridas. Na última década, foram desenvolvidos compósitos nanoparticulados, contendo apenas partículas em escala nanométrica (FERRACANE, 2011).

Zircônia, na forma de fibras nanométricas (zircônia-sílica e zircônia-ítria-sílica) pode ser adicionada a materiais poliméricos, de uso odontológico, como carga, com o objetivo de melhorar suas propriedades (GUO, FAN *et al.*, 2012), pois a incorporação de fibras em polímeros tem mostrado um efeito de reforço por desvio das trincas.

A zircônia também pode ser adicionada à matriz orgânica em compósitos odontológicos com o objetivo de conferir radiopacidade (TAIRA, TOYOOKA *et al.*, 1993b; AMIROUCHE-KORICHI, MOUZALI *et al.*, 2009), necessária para permitir que o material possa ser distinguido do dente em imagens de raios X.

4.2 *Electrospinning*

O princípio do sistema de *electrospinning* aparece reportado nas patentes de John F. Cooley (COOLEY, 1902) e de William J. Morton (MORTON, 1902), em 1902. *Electrospinning* é um termo usado para descrever uma classe de processos usados

para produção de fibras nos quais forças eletrostáticas são empregadas para controlar sua formação (RUTLEDGE e FRIDRIKH, 2007).

Anton Formhals desenvolveu o processo de *electrospinning* para comercialização, o que gerou uma sequência de patentes, de 1934 (FORMHALS, 1934) a 1944 (FORMHALS, 1944) para a fabricação de fios têxteis.

Na última década, a Ciência tem visto o processo do *electrospinning* sob uma nova perspectiva, com o rápido desenvolvimento da Nanotecnologia (ANGAMMANA e JAYARAM, 2011). O ressurgimento do interesse neste processo, na década de 1990, é devido à possibilidade de se conseguir produzir nanofibras poliméricas em condições laboratoriais, sendo que um dos princípios da nanotecnologia é que a redução das dimensões de um material conduz a novas propriedades (HISBERGUES, VENDEVILLE *et al.*, 2009), como a que é atribuída principalmente a este tipo de material, que é a de possuir uma maior área superficial específica (AGARWAL, WENDORFF *et al.*, 2010) .

Materiais na forma de fibras suscitam grande interesse como potenciais candidatos para aplicações em áreas como catálise (LIU, QIAN *et al.*, 2012), sensores (ANITHA, BRABU *et al.*, 2013), membranas de troca iônica (XIN, LI-HONG *et al.*, 2012), Engenharia de tecidos, sistemas de liberação de drogas, Bioengenharia (GOH, SHAKIR *et al.*, 2013) e têxteis funcionais (RIVERO, URRUTIA *et al.*, 2012).

Com as recentes evoluções no processo de *electrospinning*, tanto polímeros sintéticos como naturais podem ser usados na produção de fibras, com diâmetros variando a partir de dezenas a centenas de nanômetros, com morfologia e função controladas (RAMAKRISHNA, FUJIHARA *et al.*, 2006).

O processo de *electrospinning* possui basicamente três componentes: o gerador de alta tensão na escala de kV, o tubo capilar (agulha ou pipeta) de pequeno diâmetro e um anteparo coletor, conforme mostrado na Figura 4.1. Este mecanismo proporciona um modo simples para a produção de pequenas quantidades de fibra (STANGER, TUCKER *et al.*, 2009).

O processo de *electrospinning* é regulado por uma variedade de forças, incluindo a força de Coulomb, entre as cargas sobre a superfície do jato, a força eletrostática, devido ao campo elétrico externo, a força viscoelástica da solução, a tensão superficial, a força gravitacional e a força de atrito, devido à resistência do ar

(ANGAMMANA e JAYARAM, 2011). Neste processo, a alta tensão é usada para criar um jato da solução eletricamente carregado ou de um polímero fundido. Antes de atingir o anteparo coletor, a solução evapora ou solidifica, e as fibras muito finas são recolhidas como uma rede interligada. Um campo elétrico é aplicado com o objetivo de criar uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor, geralmente através da conexão de um eletrodo em cada uma dessas partes (DOSHI e RENEKER, 1995).

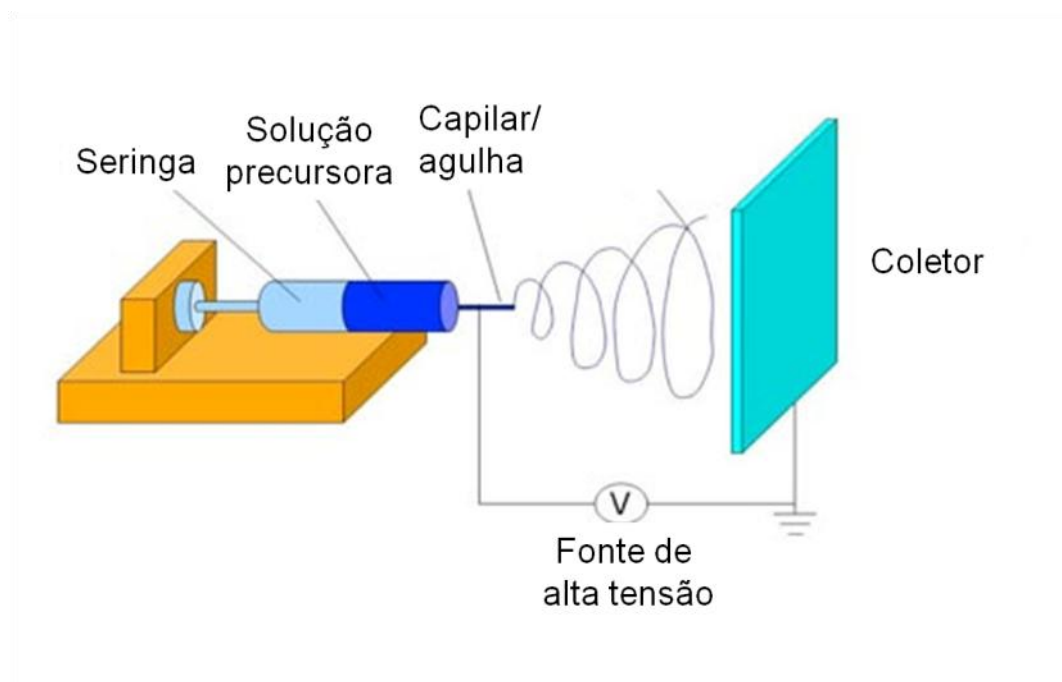


Figura 4.1. Montagem esquemática de um sistema de electrospinning.

Adaptado de <http://nanotechweb.org/cws/article/lab/38728>

Existe uma repulsão entre as cargas na superfície livre que atua contra a tensão superficial e a elasticidade do fluido para deformar a gota em uma forma cônica (YARIN, KOOMBHONGSE *et al.*, 2001), chamada cone de Taylor, em homenagem ao trabalho pioneiro de G.I. Taylor (TAYLOR, 1964), conforme Figura 4.2.

Quando o potencial aplicado atinge um valor crítico gera uma densidade de carga crítica, necessária para romper a tensão superficial no líquido, gerando um cone que é instável e um jato de fluido é emitido a partir da ponta do cone (YARIN, KOOMBHONGSE *et al.*, 2001). Este jato carregado, em seguida, procura um

caminho em direção ao coletor aterrado. Ao fazê-lo, o filamento de fluido é acelerado e esticado (SUBBIAH, BHAT *et al.*, 2005), conforme mostra a Figura 4.3.

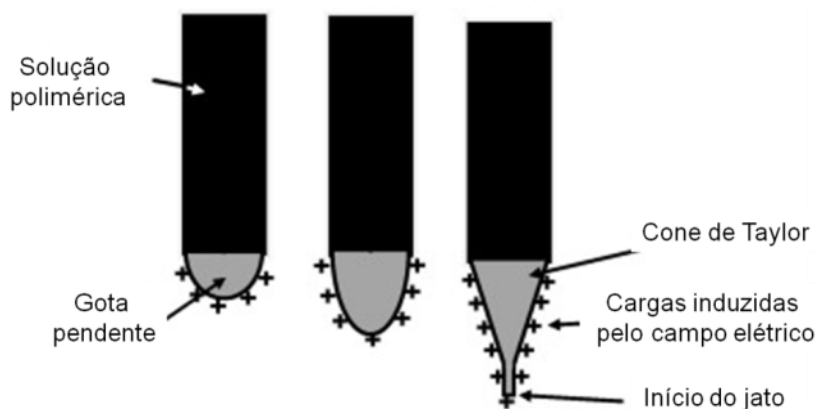


Figura 4.2. Representação esquemática da formação do cone de Taylor.

Adaptado de Baji *et al.*, 2010.

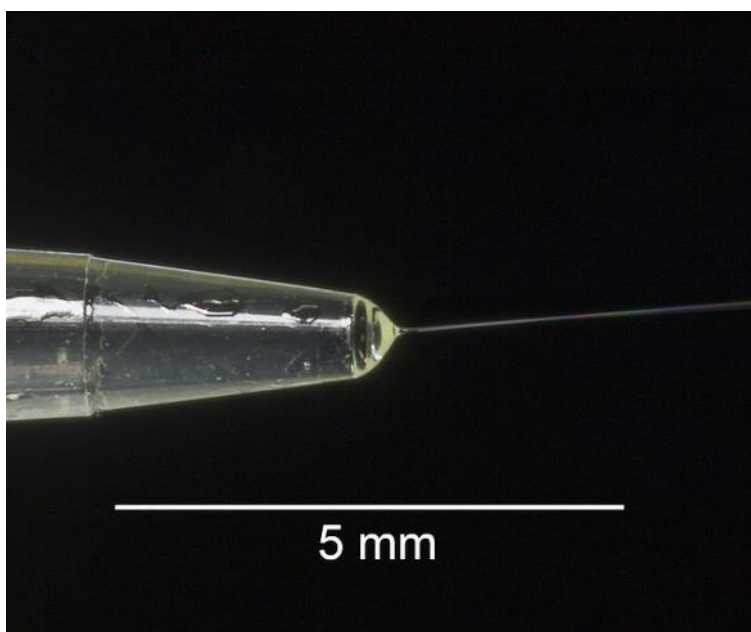


Figura 4.3. Imagem da formação de um jato.

Extraído de http://en.wikipedia.org/wiki/File:Taylor_cone_photo.jpg

O diâmetro do jato ejetado diminui com seu concomitante aumento em comprimento, antes de ser depositado sobre o coletor (BAJI, MAI *et al.*, 2010). As fibras carregadas são depositadas devido à atração eletrostática.

4.2.1 Parâmetros do Processo de *Electrospinning*

No processo de *electrospinning* a produção de fibras é influenciada basicamente por forças eletrostáticas e pelo comportamento viscoelástico do polímero (SUBBIAH, BHAT *et al.*, 2005). No entanto, a produção de fibras por essa técnica tem influência de diversos parâmetros, tanto os ligados ao processo quanto aos ligados às propriedades do material e condições do ambiente, conforme Tabela 4.1 (STANGER, TUCKER *et al.*, 2009).

Tabela 4.1. Parâmetros que afetam o processo de *electrospinning*.

Propriedades da solução	Parâmetros do processo	Condições ambientais
Concentração	Potencial eletrostático	Temperatura
Viscosidade	Força do campo elétrico	Umidade
Tensão superficial	Distância	Fluxo da atmosfera local
Condutividade	Diâmetro do orifício	Composição atmosférica
Constante dielétrica	Forma do campo eletrostático	Pressão
Volatilidade do solvente	Taxa de alimentação (vazão)	

Fonte: (STANGER, TUCKER *et al.*, 2009)

Os principais fatores que influenciam o diâmetro das fibras são: concentração e tipo de polímero na solução, tipo de solvente utilizado, condutividade da solução e taxa de alimentação da solução também conhecida como vazão (BAJI, MAI *et al.*, 2010).

4.2.1.1 Concentração e tipo de polímero na solução

A formação de fibras por *electrospinning* é afetada pela concentração da solução, devido às variações nas condições de viscosidade e tensão superficial. Em baixas concentrações, as soluções formam gotículas devido à influência da tensão superficial, enquanto que em altas concentrações a fibra é impedida de ser formada devido à alta viscosidade (STANGER, TUCKER *et al.*, 2009). Polivinilpirrolidona (PVP) é um dos polímeros mais comumente empregados como matriz, devido à sua elevada solubilidade em etanol e em água e da sua boa compatibilidade com diversos sais e alcóxidos metálicos, como isopropóxido de titânio e acetilacetato de zircônio (DAI, LIU *et al.*, 2011). Além disso, outros polímeros tais como poliacetato de vinila (PVA) (KOSKI, YIM *et al.*, 2004), poliacrilonitrila (PAN) (QIN, WANG *et al.*, 2005) e polimetacrilato de metila (PMMA) (WANG, YU *et al.*, 2010) também tem sido amplamente utilizados.

4.2.1.2 Solvente

Algumas características do solvente influenciam significativamente o processo de *electrospinning*, especialmente a volatilidade. À medida que o jato de fibra viaja através da atmosfera para o coletor, ocorre uma separação de fases antes que as fibras se depositem, processo grandemente influenciado pela volatilidade do solvente (SILL e VON RECUM, 2008). As soluções contendo etanol têm como principal efeito positivo uma maior taxa de evaporação, o que facilita a solidificação das fibras (THERON, ZUSSMAN *et al.*, 2004). A escolha do solvente além de influenciar a formação das fibras é crítica também por influenciar sua porosidade (SILL e VON RECUM, 2008).

4.2.1.3 Condutividade da solução

Uma solução precursora típica para *electrospinning* deve conter um alcóxido ou um sal metálico como precursor, um polímero, um aditivo e um solvente relativamente volátil, tal como água, etanol, isopropanol, clorofórmio e dimetilformamida (DMF) (DAI, LIU *et al.*, 2011). As soluções poliméricas, na sua

maioria, têm muito baixa condutividade e não possuem carga na superfície da gotícula de fluido para formar um cone Taylor. Do mesmo modo, soluções com condutividade muito alta também não formam um cone Taylor porque há um esgotamento do campo elétrico tangencial ao longo da superfície da gota de fluido. Outros efeitos que podem ser observados, quando a condutividade da solução de polímero é aumentada, são a formação de jatos múltiplos na gotícula de fluido e saliências nas fibras (ANGAMMANA e JAYARAM, 2011).

4.2.1.4 Taxa de alimentação da solução (vazão)

A taxa de alimentação da solução tem um impacto sobre o tamanho da fibra, e, adicionalmente, pode influenciar a porosidade, bem como a forma de fibra (SILL e VON RECUM, 2008). Megelski e colaboradores, em 2002, examinaram os efeitos de taxa de alimentação sobre a estrutura das fibras obtidas a partir de uma solução de poliestireno/tetrahidrofurano. Foi demonstrado que o diâmetro da fibra e o tamanho de poro aumentam com o aumento na taxa de alimentação. Além disso, taxas de alimentação elevadas aumentam significativamente a quantidade de defeitos do tipo gota na fibra, devido à incapacidade de secar completamente antes de atingir o coletor (MEGELSKI, STEPHENS *et al.*, 2002).

4.2.2 *Electrospinning* de Materiais Cerâmicos

Uma grande variedade de fibras cerâmicas, como $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (ZHANG, LI *et al.*, 2007), WO_3 (SRISITTHIRATKUL, YAIPIMAI *et al.*, 2012), CuO/TiO_2 (YOUSEF, BARAKAT *et al.*, 2012), NaCo_2O_4 (MAENSIRI e NUANSING, 2006), BaTiO_3 (HE, ZHANG *et al.*, 2010) e SiO_2 (MA, JI *et al.*, 2011) vêm sendo produzidas em laboratórios de todo o mundo. Desde o relato da fabricação de nanofibras cerâmicas através da combinação de *electrospinning* com o método sol-gel, em 2002 (LI e XIA, 2003), esta abordagem teve uma grande expansão, sendo empregada para a produção de nanofibras cerâmicas de mais de 100 diferentes materiais (DAI, LIU *et al.*, 2011). Além das fibras convencionais, inúmeras outras morfologias e estruturas

têm sido relatadas, incluindo estruturas porosas, ocas, lado-a-lado, segmentadas, graduadas em composição, entre outras (DAI, LIU *et al.*, 2011) .

Estes materiais têm potencial para aplicações em áreas como a energia fotovoltaica, catálise, fotoquímica e sensores. Eles são estudados utilizando diferentes tipos de técnicas de caracterização, mas predominantemente por microscopia eletrônica e difração de raios X (TUTTLE, CHOWDURY *et al.*, 2008).

No caso das fibras de óxidos cerâmicos, muitas vezes há etapas adicionais para obtenção do produto final. A maioria destes materiais requer aquecimento para pirólise do polímero e formação da estrutura cristalina desejada, de modo que as taxas de aquecimento e arrefecimento, atmosfera e temperatura de recozimento também são variáveis que devem ser controladas (TUTTLE, CHOWDURY *et al.*, 2008).

4.2.2.1 *Electrospinning* para obtenção de fibras de zircônia

Nos últimos anos, a produção de fibras de zircônia, por *electrospinning*, tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores (ZHANG e EDIRISINGHE, 2006; DAVIES, LOWE *et al.*, 2008; XU, GUO *et al.*, 2010).

Xu e colaboradores, em 2010, produziram fibras densas de zircônia-ítria, zircônia-sílica e zircônia-ítrea-sílica com diâmetros variando entre 100nm e 300nm usando propóxido de zircônio IV e solução polimérica de óxido de polietileno (PEO) (1% e 1,5%). Variando vários parâmetros, os autores relatam uma otimização do processo com as seguintes condições: distância entre o capilar e o coletor de 120 mm, tensão de 30 kV e vazão de 1,5 mL/h. As fibras passaram por uma prévia secagem, primeiramente colocadas sob uma lâmpada de 150W, por 30 minutos, e após em estufa a 110°C. Após a secagem, as fibras foram submetidas a um aquecimento até 500°C com taxa de 5°C/min, sendo mantidas nesta temperatura, por uma hora. Após esse aquecimento inicial, as fibras foram submetidas a temperaturas diferentes (800°C, 1200°C e 1400°C), com uma taxa de 10°C/min, e patamar de 30 minutos. As fibras permaneceram no forno para resfriamento até atingirem a temperatura ambiente (XU, GUO *et al.*, 2010).

Zhang e Edirisinghe, em 2006, obtiveram fibras de zircônia com diâmetro menor que 200nm usando soluções poliméricas de PEO e polietilenoglicol (PEG) e zircônia em solução estabilizada em acetato. Os parâmetros usados para o *electrospinning* foram: distância entre o capilar e o coletor de 280 mm, tensão de 11,6 kV e vazão de 0,36 mL/h. Para o tratamento térmico, as fibras foram aquecidas com uma taxa de 5°C/min até atingir 600°C e permaneceram nesta temperatura por uma hora e após, com a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada até 1200°C, permanecendo nesta temperatura por mais uma hora. As fibras permaneceram no forno para resfriamento até atingirem a temperatura ambiente (ZHANG e EDIRISINGHE, 2006).

Daves e colaboradores, em 2008, obtiveram fibras de zircônia com solução polimérica de polivinilpirrolidona (PVP) e oxicloreto de zircônio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), com diâmetros variando entre 800nm e 1200nm. Os parâmetros usados para o *electrospinning* foram: distância entre o capilar e o coletor de 100 mm, tensão de 20 kV e vazão de 0,3 mL/h. Para o tratamento térmico, as fibras foram aquecidas com uma taxa de 8°C/min até atingir 370°C, 450°C, 540°C, e 930°C (DAVIES, LOWE *et al.*, 2008).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental foi executado conforme o fluxograma apresentado na Figura 5.1.

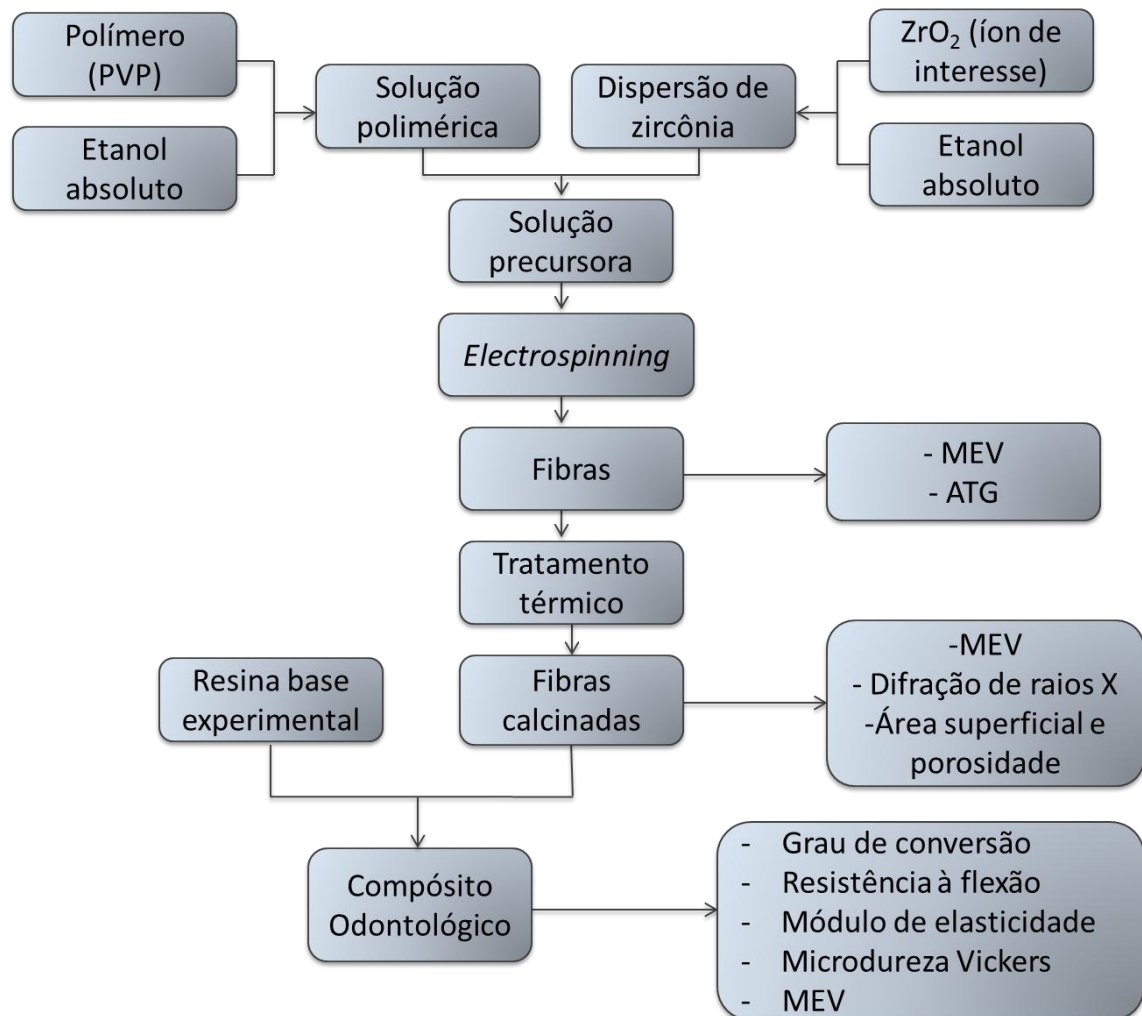


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

5.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho estão listados no Tabela 5.1. Os produtos químicos não foram submetidos a qualquer tratamento de purificação, sendo utilizados como fornecidos.

Tabela 5.1. Materiais utilizados, sua função e respectivo fabricante.

Substância	Função	Fabricante
Óxido de zircônio (Zircônia) VP Zirconium oxide PH	Precursor	Evonik (Alemanha)
Polivinil pirrolidona (PVP)	Ajuste de viscosidade e formador da fibra	Aldrich (EUA)
Etanol	Solvente	Synth (Brasil)
Sílica coloidal	carga	Synth (Brasil)
Bis-GMA	Monômero do compósito odontológico	Esstech (EUA)
TEGDMA	Monômero do compósito odontológico	Esstech (EUA)
Bis-EMA	Monômero do compósito odontológico	Esstech (EUA)
Canforoquinona	Componente do sistema fotoiniciador	Aldrich (EUA)
EDAB	Componente do sistema fotoiniciador	Aldrich (EUA)

5.2 Obtenção das fibras

A obtenção das fibras seguiu as seguintes etapas:

- i) preparação de uma suspensão precursora com reologia adequada ao *electrospinning*;
- ii) *electrospinning* para obtenção das fibras polímero/composto inorgânico;
- iii) tratamento térmico das fibras (eliminação do veículo orgânico e formação da fase cerâmica).

5.2.1 Pré-testes

Para escolha dos materiais utilizados para o preparo da solução precursora foram realizados pré-testes com objetivo de obter um gel com reologia adequada ao *electrospinning*.

A análise termogravimétrica (ATG) das fibras obtidas nos pré-testes também serviu para determinar a temperatura para o tratamento térmico das fibras obtidas para as etapas posteriores do trabalho.

Foram testadas soluções poliméricas, em meio alcoólico, de polivinil butiral (PVB) e PVP, variando suas quantidades e concentrações. Como precursores foram testados oxinitrato de zircônio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) e óxido de zircônio (ZrO_2) variando também suas quantidades.

As soluções precursoras foram avaliadas quanto às suas características de viscosidade e compatibilidade. Também foi avaliado o comportamento no *electrospinning*, mediante a observação da formação ou não de fibras e das características (fibras em rede ou isoladas e rendimento) das mesmas.

5.2.2 Suspensão Precursora

Primeiramente, uma solução polimérica foi preparada utilizando PVP (PM=1.300.000 g/mol), na concentração de 15%, em meio alcoólico. O polímero foi adicionado em álcool etílico anidro, sem aquecimento e sob agitação magnética constante até a completa dissolução.

A suspensão precursora foi então preparada a partir da adição de 6 mL da solução de PVP 15%, em 0,3g de zircônia e 0,75 mL de álcool etílico anidro. Tal suspensão foi homogeneizada manualmente com o auxílio de um graal e pistilo.

5.2.3 Electrospinning

A suspensão precursora foi introduzida em uma seringa de 5 ml acoplada a uma agulha hipodérmica de aço inoxidável com diâmetro interno de 1 mm (19G). O dispositivo para *electrospinning* consistiu de uma fonte de alta tensão, de uma bomba de infusão (KDS-100, Kd Scientific Inc., Holliston, MA) e de um coletor rotativo (HISBERGUES, VENDEVILLE *et al.*, 2009).

O terminal positivo da fonte de alta tensão foi conectado à agulha metálica e o terminal negativo foi ligado ao coletor rotativo coberto com folha de alumínio. O experimento foi realizado mantendo uma distância de 120 mm entre a extremidade da agulha e o coletor. A partir de pré-testes realizados, a vazão da solução foi mantida a 1,3 mL/h, e a tensão foi gradualmente aumentada até atingir 8 kV. Todos os experimentos foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C).

5.2.4 Tratamento térmico

As fibras obtidas por *electrospinning* receberam tratamento térmico com os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, com temperatura máxima de 550°C, mantendo-se esta temperatura durante 30 minutos em forno elétrico tipo mufla (Sanchis, Porto Alegre, Brasil). Esta temperatura foi definida a partir da análise térmica das fibras como obtidas.

5.2.5 Caracterização das fibras

5.2.5.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) foi realizada empregando um equipamento da Mettler Toledo (modelo TGA/SDTA 851e). As fibras foram submetidas a aquecimento até 995°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e com fluxo de O₂ de 10 mL/min. Determinou-se uma linha base, para controle de eventuais variações devidas ao próprio funcionamento do equipamento (fluxo de gás, vibrações), utilizando um cadinho porta-amostra vazio, nas mesmas condições de trabalho dos ensaios com as amostras.

5.2.5.2 Morfologia

A morfologia das amostras foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), antes e após o tratamento térmico. As amostras foram fixadas em um porta-amostras com auxílio de uma fita de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro com o objetivo de aumentar a condutividade. O microscópio utilizado foi Jeol (modelo JSM-6060), utilizando feixe de elétrons com energia de 10 eV. O diâmetro médio das fibras foi medido através das imagens obtidas por MEV, usando um *software* de processamento de imagem (ImageJ 1,45, Wayne Rasband, National Institutes of Health, EUA), analisando 20 fibras (ZHANG e EDIRISINGHE, 2006), sendo 5 fibras por quadrante, posicionadas de maneira equidistante umas das outras.

5.2.5.3 Cristalinidade

A cristalinidade das amostras foi determinada utilizando um difratômetro de raios X da marca Philips (modelo MPD X'pert), operando com radiação da linha K α do cobre (K α Cu). A análise foi realizada a uma taxa de varredura de 0,05 °/s na faixa de 2 θ , entre 5 e 80°, com uma tensão de aceleração e a corrente aplicada de 40 kV e 40 mA, respectivamente.

5.2.5.4 Área Superficial e Porosidade

A área superficial específica das partículas obtidas foi determinada através do método de isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ e foi calculada segundo o modelo matemático BET, proposto por Brunnauer, Emmet e Teller em 1938 (BRUNAUER, EMMETT *et al.*, 1938). Também a porosidade foi analisada, em um instrumento de adsorção (II Tristar 3020 analisador, Micrometrics, América) e calculado segundo o modelo matemático BJH (BARRETT, E.P.; L.G. JOYNER, P.P. HALENDA., 1951). Antes do ensaio, as amostras foram submetidas a secagem a 200°C durante 2 horas, sob vácuo.

5.2.6 Formulação dos compósitos odontológicos experimentais

A matriz polimérica dos compósitos foi preparada empregando monômeros dimetacrilatos tradicionais como metacrilato de bisfenol A glicidil (Bis-GMA), dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) e dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (Bis-EMA) (Esstech Inc., Essington, Pennsylvania, EUA). De acordo com Cramer e colaboradores (2011), esta é uma combinação consagrada para produção de compósitos odontológicos restauradores (CRAMER, STANSBURY *et al.*, 2011).

As concentrações dos componentes dos compósitos experimentais foram definidas com base na literatura e em um projeto piloto, tendo como parâmetro a proporção de 45% de matriz orgânica para 55% de inorgânica, aproximadamente. A concentração da carga foi definida levando-se em conta que o compósito pretendido era um compósito restaurador de viscosidade convencional, nem do tipo *flow*, nem do tipo compactável.

Em função do tipo e concentração da carga inorgânica, foram formulados dois compósitos odontológicos experimentais, sendo que um deles apresentava apenas ZrO₂ nanoparticulada e outro, além da ZrO₂ nanoparticulada, 10% em massa de fibras ultrafinas de zircônia obtidas por *electrospinning*. Também foi acrescentada sílica coloidal, para maior controle reológico dos compósitos experimentais.

Além disso, para tornar os compósitos fotossensíveis, foram adicionadas como fotoiniciador e co-iniciador da reação de polimerização, 1 mol% de

canforoquinona (CQ) e 1 mol% de etil 4-dimetilamino benzoato (EDAB) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), respectivamente.

Desta forma, foram formulados dois tipos de compósitos odontológicos, sendo um deles com matriz inorgânica composta com zircônia nanoparticulada (N) (VP Zirconium Oxide PH, Evonik Industries AG, Essen, Alemanha) e outro híbrido, resultante da mistura de zircônia nanoparticulada mais fibras ultrafinas de zircônia (N+F). Para avaliar o efeito da adição carga inorgânica foi formulado um grupo (Matriz), contendo somente os componentes poliméricos da matriz orgânica. A Tabela 5.2 apresenta a formulação dos dois grupos de compósitos experimentais investigados.

Tabela 5.2. Composição dos compósitos experimentais (% em massa).

Componentes (%)	Grupo N	Grupo N+F
Bis-GMA	18,0	18,0
TEGDMA	22,5	22,5
Bis-EMA	4,5	4,5
Zircônia nanométrica	50,0	40,0
Zircônia fibra	-----	10,0
Sílica coloidal	5,0	5,0

5.2.7 Caracterização do compósito odontológico e da matriz polimérica

5.2.7.1 Grau de Conversão

O grau de conversão (GC) dos compósitos foi avaliado através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um

espectrômetro (Vetrex 70, Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha) equipado com dispositivo de reflectância total atenuada, composto por um cristal de diamante horizontal com um ângulo de espelho de 45 graus. Um fotopolimerizador do tipo diodo emissor de luz (LED) (Radii; SDI, Bayswater, Austrália), com irradiância de 1200 mW/cm^2 , foi fixado sobre um suporte para padronizar a distância entre a fonte de luz e a amostra, em 5 mm (COLLARES, OGLIARI *et al.*, 2011). Cada uma das amostras dos compósitos não polimerizados foi dispensada diretamente na parte superior do cristal de diamante. Foi realizada uma leitura e então o compósito foi fotoativado durante 60 segundos e um novo espectro foi obtido ($n = 3$). Os dados foram avaliados com o *software* Opus (Bruker Optics, Ettlingen, Alemanha), com apodização Blackman-Harris 3-Term num espectro gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} . A porcentagem de ligações duplas carbono-carbono não reagidas (%C=C) foi determinada por meio do quociente das intensidades de absorbâncias entre as ligações duplas de carbono alifáticas (pico em 1635 cm^{-1}) e o padrão interno, antes e após a fotoativação das amostras. A intensidade da absorbância do estiramento da ligação dupla carbono-carbono do anel aromático (pico em 1610 cm^{-1}) foi usada como padrão interno (ELIADES, VOUGIOUKLAKIS *et al.*, 1987; COLLARES, OGLIARI *et al.*, 2010). O grau de conversão foi determinado conforme a Equação 5.1.

Eq. 5.1

Onde:

GC = grau de conversão

A = intensidade da absorbância

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando ANOVA de 1 via e teste de Tukey ao nível de significância de $0,05$ ($p \leq 0,05$).

5.2.7.2 Resistência à Flexão

Após a formulação dos compósitos odontológicos experimentais, 20 corpos-de-prova retangulares foram preparados em uma matriz metálica (12 mm de comprimento x 2 mm de espessura x 2 mm de largura), sendo ensaiadas no mínimo 10 amostras por grupo, a exemplo do trabalho de (GUO, FAN *et al.*, 2012). O compósito preparado foi inserido na matriz metálica posicionada sobre uma tira de poliéster e coberto com uma segunda tira de poliéster e sobre ela posicionada uma lâmina de vidro para remover o excesso de material. Em seguida, o diodo emissor de luz (LED), descrito anteriormente, foi utilizado para fotoativar o compósito em duas janelas de 20s, irradiando toda a maior superior da amostra e repetindo o mesmo procedimento no lado oposto. Eventuais irregularidades nos bordos do corpo-de-prova foram retiradas com lixa de carvão de silício (#1000).

As amostras dos compósitos foram armazenadas em água destilada por 24 horas, a 37°C antes da execução do ensaio. As amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão (σ_{rf}) em uma máquina de ensaios universal MTS 810 (MTS Corporation, Minneapolis, Minnesota, EUA) a uma velocidade de 0,75 mm/minuto. A resistência à flexão, em MPa, foi calculada utilizando a Equação 5.2.

—

Eq. 5.2

Onde:

F= Carga no momento da fratura (N)

L= Distância entre os pontos de suporte (10 mm)

B= Largura do corpo de prova

H= Altura do corpo de prova

O módulo de elasticidade (E) também foi calculado a partir dos dados obtidos a partir do ensaio de resistência à flexão segundo a Equação 5.3.

Onde:

d = deflexão (mm)

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando ANOVA de 1 via e teste de Tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

5.2.7.3 Microdureza Vickers

Para o ensaio de microdureza Vickers, foram utilizados 5 corpos-de-prova com dimensões de aproximadamente 6 mm de comprimento x 2 mm de espessura x 2 mm de largura para cada grupo. Os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica autopolimerizável para realização das medidas. As indentações foram realizadas utilizando microdurômetro (HMV-2, Shimadzu, Tóquio, Japão), com carga de 50 g, aplicada por 10 segundos. Foram realizadas cinco indentações em cada corpo de prova, obtendo-se uma média final para cada corpo de prova.

O penetrador Vickers tem a forma de uma pirâmide quadrada com 136° entre as faces. Para calcular o valor da dureza, ambas as diagonais da endentação são medidas, e a média destes valores é usada na para a determinação do valor de dureza Vickers (HV).

O valor HV obtêm-se da carga aplicada (kgf) dividida pela área da superfície da indentação (mm^2). A Equação 5.4 relaciona esses parâmetros.

Onde:

F = carga (kgf)

d = média aritmética entre as duas diagonais (mm)

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente utilizando ANOVA de 1 via e teste de Tukey ao nível de significância de 0,05 ($p \leq 0,05$).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Obtenção de fibras

6.1.1 Pré- Testes

Para obtenção de um gel com reologia adequada ao *electrospinning* foram realizados pré-testes tendo como veículo soluções poliméricas de polivinil butiral (PVB) e PVP, variando a quantidade e concentração da solução polimérica e também a quantidade e tipo (oxinitrato de zircônio - $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ e óxido de zircônio - ZrO_2) de precursor para que houvesse formação de fibras.

As formulações contendo oxinitrato de zircônio não puderam ser processadas no dispositivo de *electrospinning* devido à incompatibilidade com as soluções poliméricas testadas (PVP e PVB). As soluções poliméricas foram preparadas em meio alcoólico.

A polivinilpirrolidona (PVP) foi escolhida por ser usada em diversos trabalhos (DAI, LIU *et al.*; AZAD, 2006; LI, TAN *et al.*, 2008), além de apresentar características, tais como compatibilidade com o precursor e viscosidade, adequadas ao processo de *electrospinning*.

O zircônio na forma de óxido (ZrO_2) foi escolhido por apresentar melhor compatibilidade com a solução polimérica, disponibilidade, alta pureza e apresentar os íons de interesse já na forma oxidada.

As soluções foram avaliadas não somente por suas características de viscosidade e compatibilidade, mas também por seu comportamento no *electrospinning*, mediante a observação da formação ou não de fibras.

Na etapa de realização dos pré-testes, as formulações e parâmetros que resultaram na produção significativa de fibras foram denominadas PT1, PT2, PT3 e PT4 e estão descritas na Tabela 6.1.

De acordo com a Figura 6.1, nota-se que há perda de massa em todas as amostras, mas a amostra PT4 apresentou uma maior massa residual de zircônia, e conseqüentemente maior quantidade de fibras remanescentes. Além disso, conforme pode se observar na Figura 6.2, a morfologia das fibras do PT4 mostrou uma rede de fibras mais isoladas com diâmetros das fibras menores. As análises

termogravimétricas e de microscopia eletrônica indicam que a formulação e os parâmetros aplicados na obtenção da amostra PT4 foram mais adequados para obtenção das fibras para os testes de caracterização mais específicos e posterior aplicação na preparação dos materiais compósitos.

Tabela 6.1. Formulações e parâmetros dos pré-testes para obtenção das fibras de zircônia.

Pré-Teste	Precursor (ZrO ₂)	Solvente (Etanol)	Sol.polimérica (PVP 15%)	Vazão	Tensão
PT1	0,2g	10,0 mL	10 mL	1,0 mL/h	7,5 kV
PT2	0,5g	10,0 mL	10 mL	1,0 mL/h	7,5 kV
PT3	0,3g	5,0 mL	10 mL	1,0 mL/h	7,5 kV
PT4	0,6g	1,5 mL	10 mL	1,4 mL/h	8,0 kV

A Figura 6.1 apresenta o resultado da análise termogravimétrica das fibras obtidas nos pré-testes (PT1, PT2, PT3 e PT4).

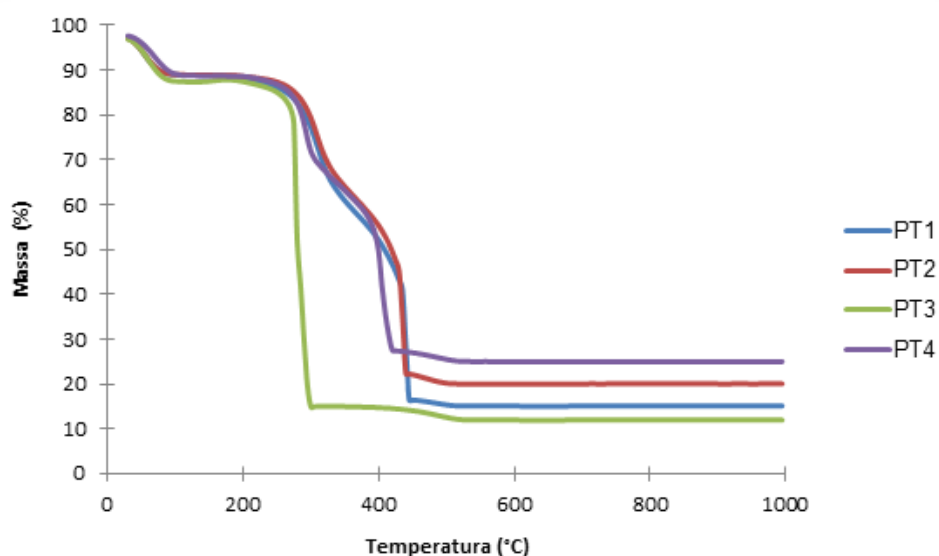


Figura 6.1. Análise termogravimétrica das fibras obtidas nos pré-testes.

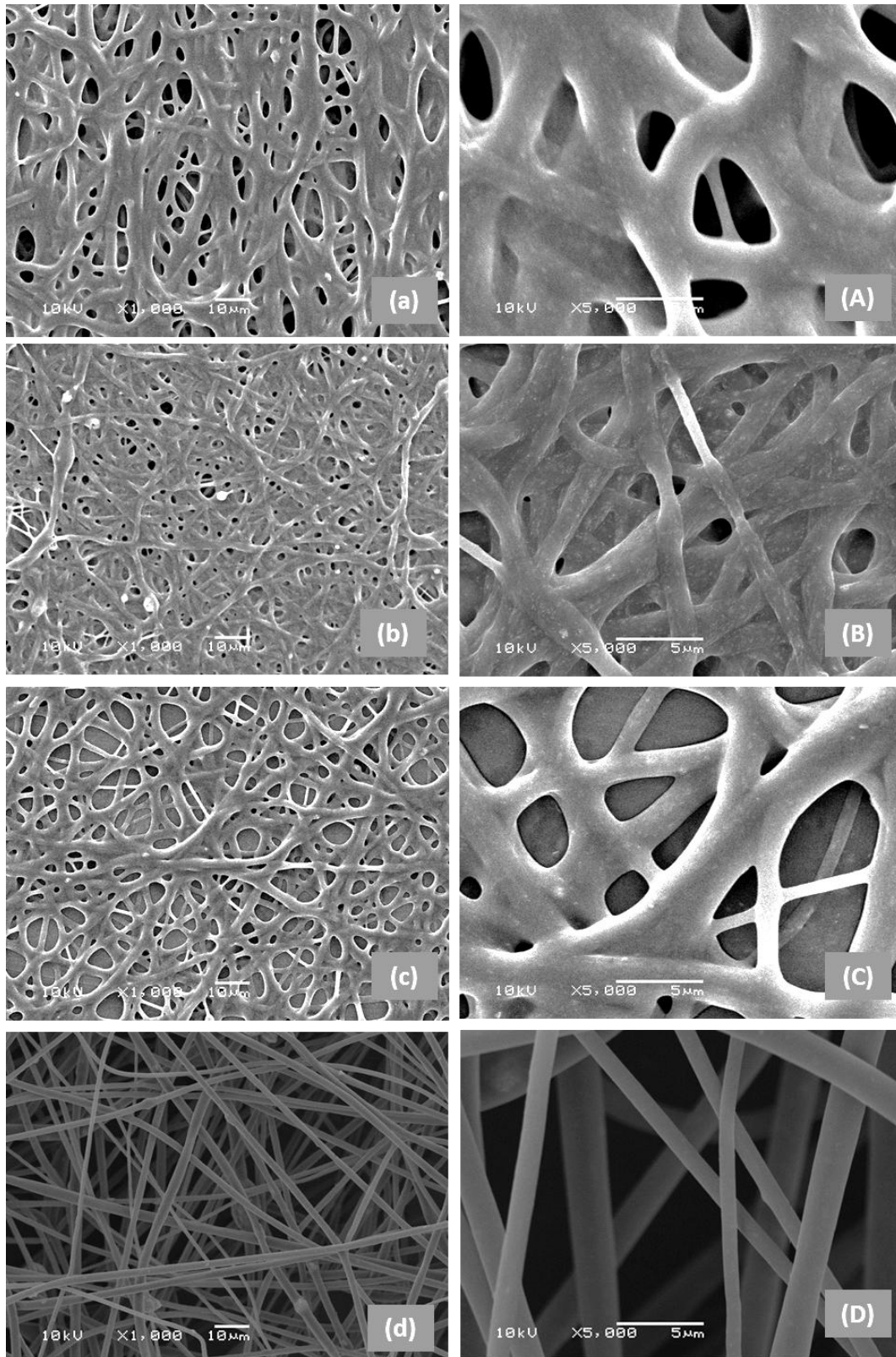


Figura 6.2. Imagens (MEV) das fibras obtidas nos pré-testes PT1 (a e A), PT2 (b e B), PT3 (c e C) e PT4 (d e D). As imagens a, b, c e d mostram ampliação de 1000X e as imagens A, B, C e D ampliação de 5000X.

A Figura 6.3 mostra o resultado da análise termogravimétrica das fibras ZrO_2/PVP , após *electrospinning*.

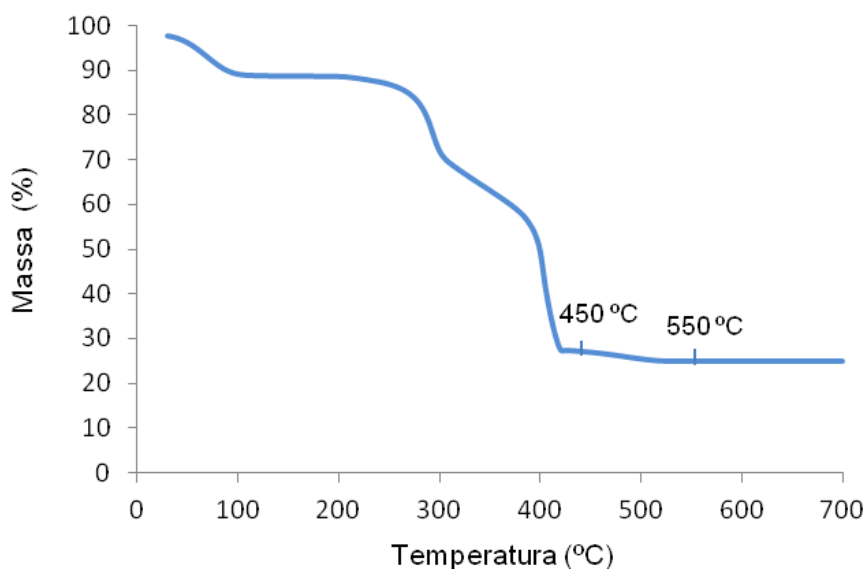


Figura 6.3. Análise Termogravimétrica das fibras ZrO_2/PVP , após *electrospinning*, mostrando a temperatura de remoção de componentes orgânicos (450°C) e a temperatura escolhida para o tratamento térmico (550°C).

Uma análise mais detalhada da curva de ATG (Figura 6.3) nas fibras após o *electrospinning* mostra a perda de massa com o aumento da temperatura ao longo do processo de tratamento térmico. Neste processo, a perda de massa pode ser atribuída principalmente à dessorção da água do solvente restante nas fibras, seguida pela decomposição do PVP (ZHAO, TANG *et al.*, 2010). Em torno de 450°C, os componentes orgânicos foram predominantemente eliminados. A temperatura escolhida para o tratamento térmico das fibras foi de 550°C, para remoção dos componentes restantes.

6.1.2 Morfologia das fibras de ZrO_2

A Figura 6.4 apresenta a morfologia das fibras obtidas antes e após o tratamento térmico.

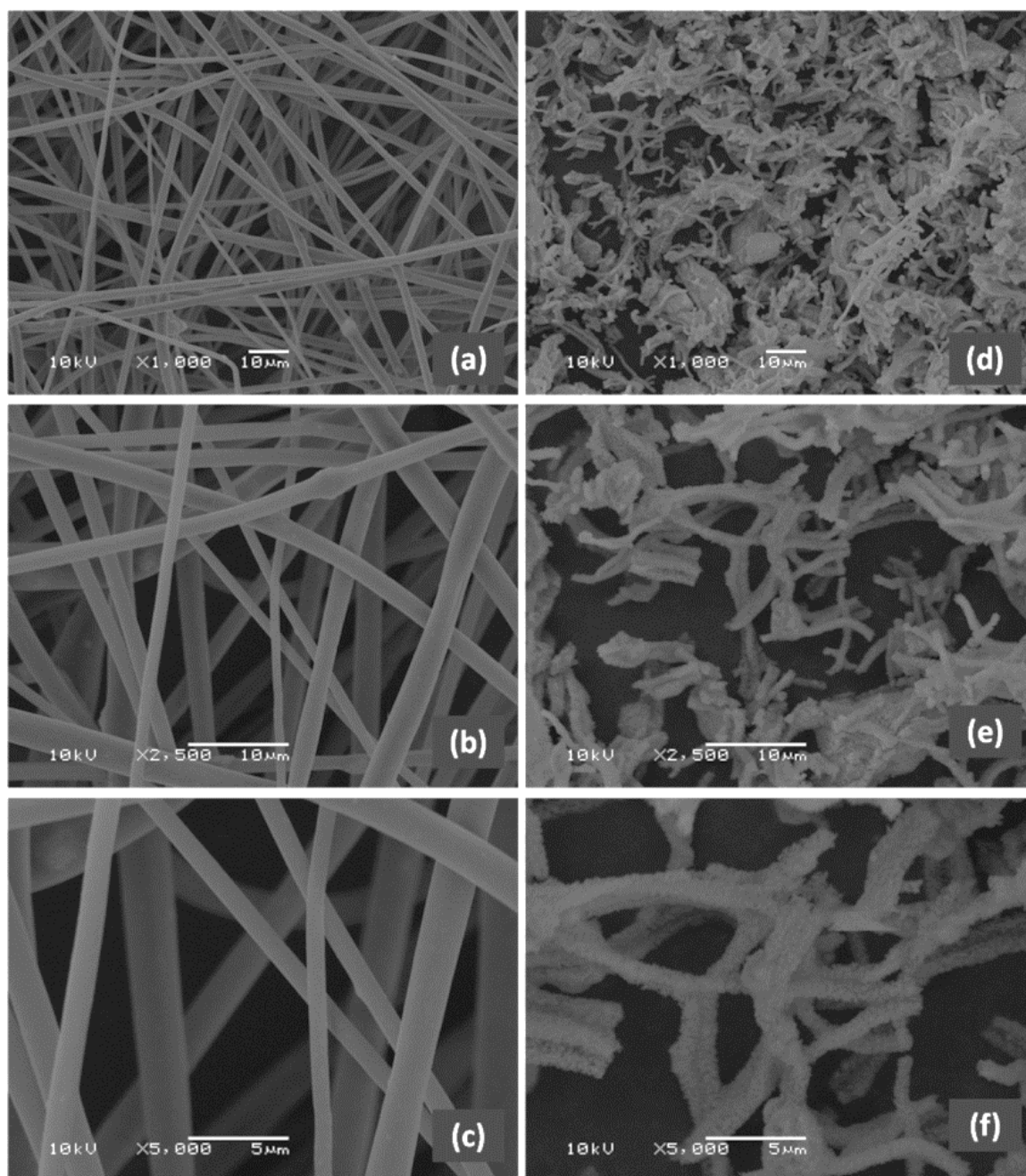


Figura 6.4. Imagens (MEV) das fibras de ZrO_2 /PVP com diferentes ampliações: (a) 1000X, (b) 2500X, (c) 5000X; e após o tratamento térmico com diferentes ampliações: (d) 1000X, (e) 2500X, (f) 5000X.

Nas fibras de ZrO_2/PVP , pode se observar o aspecto fibrilar característico e em forma de haste. Após o tratamento térmico as fibras passaram a apresentar estruturas de aspecto áspero e poroso. O diâmetro médio das fibras de ZrO_2/PVP foi de $1090 (\pm 34)$ nm e após o tratamento térmico, as fibras de ZrO_2 passaram para $490 (\pm 59)$ nm. O diâmetro diminuiu em média 55% após o tratamento térmico, e isto pode ser associado principalmente com a remoção do componente polimérico (PVP). Fibras com esse diâmetro podem ser classificadas como fibras ultrafinas, como mostrado em trabalhos anteriores (CHEN e YU; YOU, YOUK *et al.*, 2006; LI, TAN *et al.*, 2008).

Uma imagem das fibras após o tratamento térmico com uma ampliação de 10.000X é mostrada na Figura 6.5. A imagem evidencia fibras porosas com uma superfície rugosa.

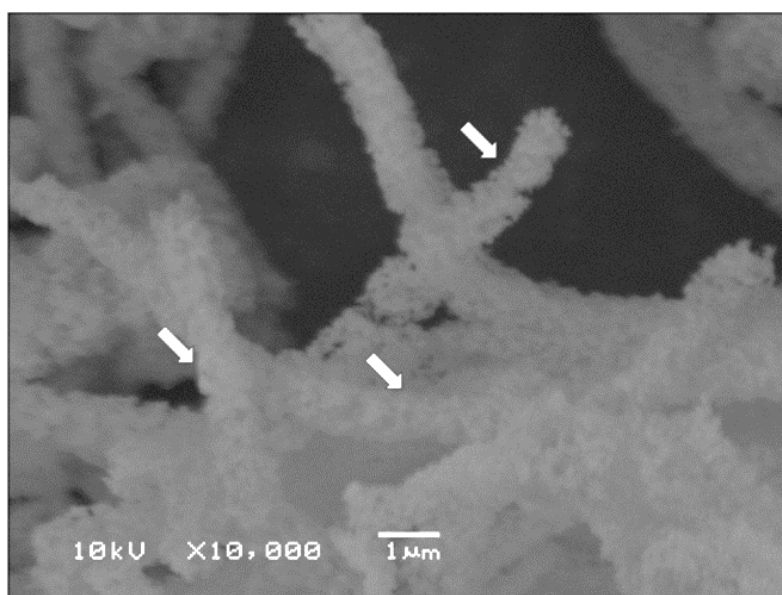


Figura 6.5. Imagem (MEV) das fibras de zircônia após o tratamento térmico com uma ampliação de 10.000X.

As fibras ultrafinas de zircônia obtidas, tratadas termicamente, apresentaram área de superfície de $28,5 \text{ m}^2/\text{g}$. O tamanho médio de poro estimado pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) foi de $18,1 \text{ nm}$ e a superfície cumulativa de poros foi de $35,2 \text{ m}^2/\text{g}$. Estes resultados se correlacionam bem com as observações das imagens de MEV da Figura 6.4.

Teoricamente, as estruturas porosas poderiam diminuir as propriedades mecânicas das fibras. No entanto, a existência de uma superfície microporosa poderia facilitar a difusão de vários materiais (LEE, LEE *et al.*, 2009), tais como resinas poliméricas, para o interior da mesma. É possível que compósitos poliméricos com uma interface de interpenetração entre as fibras e o polímero poderia melhorar, especialmente, suas propriedades mecânicas (LEE, LEE *et al.*, 2009).

Segundo estudo de Qin e colaboradores (2012), a formação de poros nas fibras de zircônia é resultado da evaporação do PVP e é esperado que a síntese de fibras com poros pode proporcionar uma interação física significativa entre as fibras e a matriz, sendo que os poros podem ser preenchidos pela matriz resinosa (QIN, GU *et al.*, 2012).

6.1.3 Cristalinidade das Fibras de ZrO_2

Os padrões obtidos através da análise por difração de raios X das fibras de zircônia obtidas e do pó de óxido de zircônio usado como precursor são mostrados na Figura 6.6.

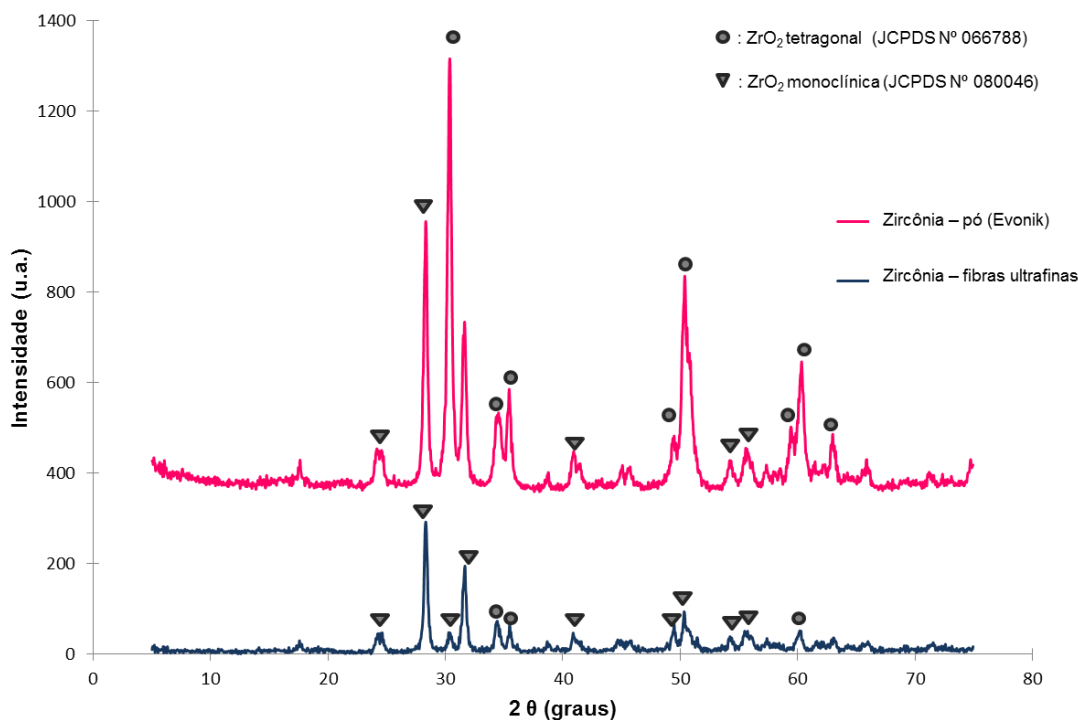


Figura 6.6. Difratoograma de raios X do pó de zircônia precursor e das fibras de zircônia obtidas.

O padrão da análise por difração de raios X das fibras de zircônia mostra alguns picos que podem ser atribuídos à fase monoclinica (*m*) (JCPDS n° 080.046) de ZrO₂ e o padrão do pó precursor mostra picos que podem ser atribuídos à fase tetragonal (*t*) (JCPDS n° 066.788) de ZrO₂. Assim, as fibras de zircônia, tratadas termicamente, apresentaram mistura das fases tetragonal e monoclinica.

À temperatura ambiente e à pressão atmosférica, a fase termodinamicamente estável de zircônia pura é monoclinica e a fase tetragonal metaestável facilmente se transforma em fase monoclinica. Esta transformação (*t* → *m*) é acompanhada por uma expansão de 3-5% de volume. Zircônia na forma de pó é muito sensível ao vapor de água de tal forma que a exposição à umidade do ambiente, pode causar uma transformação de fase martensítica (KELLY e FRANCIS ROSE, 2002).

6.2 Compósitos odontológicos com zircônia

Os compósitos odontológicos experimentais foram formulados em dois grupos que continham a mesma concentração de zircônia, sendo o grupo Nano (N)

constituído com zircônia sob forma de nanopartículas originais e o outro grupo, chamado Híbrido (N+F), com as fibras de zircônia (10%) obtidas no escopo deste trabalho e a zircônia nanoparticulada disponível comercialmente.

A Figura 6.7 e a Figura 6.8 apresentam respectivamente imagens por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura dos materiais compósitos Nano (obtidos com a zircônia nanométrica) e Híbrido (obtido com a zircônia e fibras produzidas por *electrospinning* neste trabalho). As imagens indicam que as microestruturas obtidas são bastante semelhantes na sua homogeneidade quanto à presença de poros e dispersão da fase zircônia na matriz.

Estudo de Guo e colaboradores em 2012 mostrou que fibras de zircônia (zircônia-silica e zircônia-ítria-silica) de 100 a 300nm de diâmetro, diferentes das obtidas neste trabalho, quando adicionadas em concentrações variando entre 2,5% e 7,5% podem melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos odontológicos (GUO, FAN *et al.*, 2012). No entanto, o processo de obtenção das fibras utilizadas pelos autores é complexo, por necessitar diversas etapas na preparação das soluções precursoras, bem como no procedimento de tratamento térmico (XU, GUO *et al.*, 2010), colocando em questão a relação custo/benefício do processo.

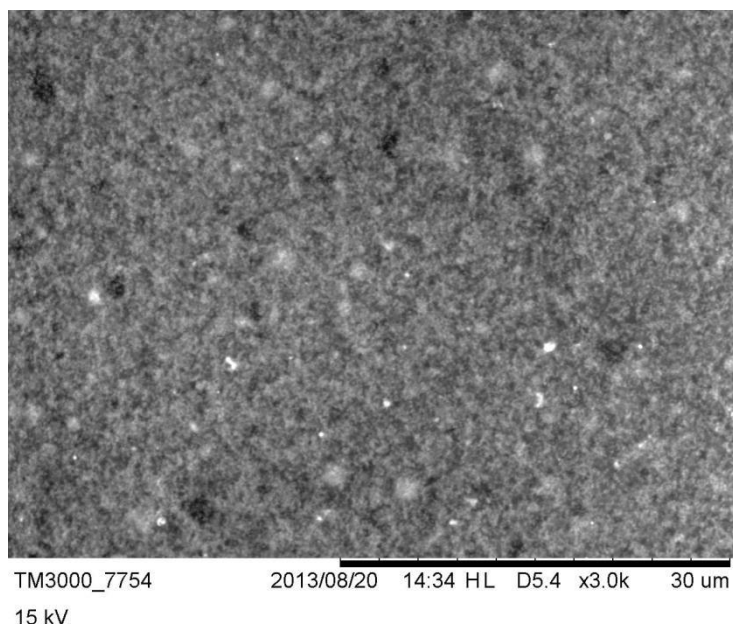


Figura 6.7. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do material compósito Nano (com a zircônia nanométrica comercial) (3000x).

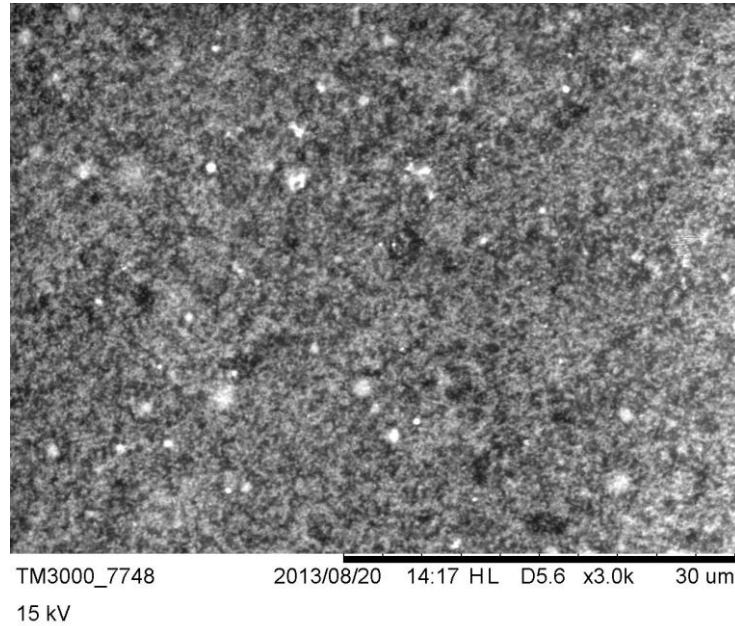


Figura 6.8. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da microestrutura do material compósito Híbrido (zircônia nanométrica comercial + fibras obtidas por *electrospinning* neste trabalho) (3000x).

A interação da carga inorgânica com a energia de ativação do compósito pode interferir no seu grau de conversão, dependendo do tipo, tamanho e concentração das partículas (TURSSI, FERRACANE *et al.*, 2005). O grau de conversão é uma propriedade importante na caracterização do compósito, pois está diretamente relacionado com as propriedades mecânicas do material. O grau de conversão variando de 55 a 75%, em condições convencionais de irradiação, é considerado aceitável para monômeros de uso odontológico (STANSBURY e DICKENS, 2001).

A Figura 6.9 apresenta as médias e desvios padrão do grau de conversão dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica.

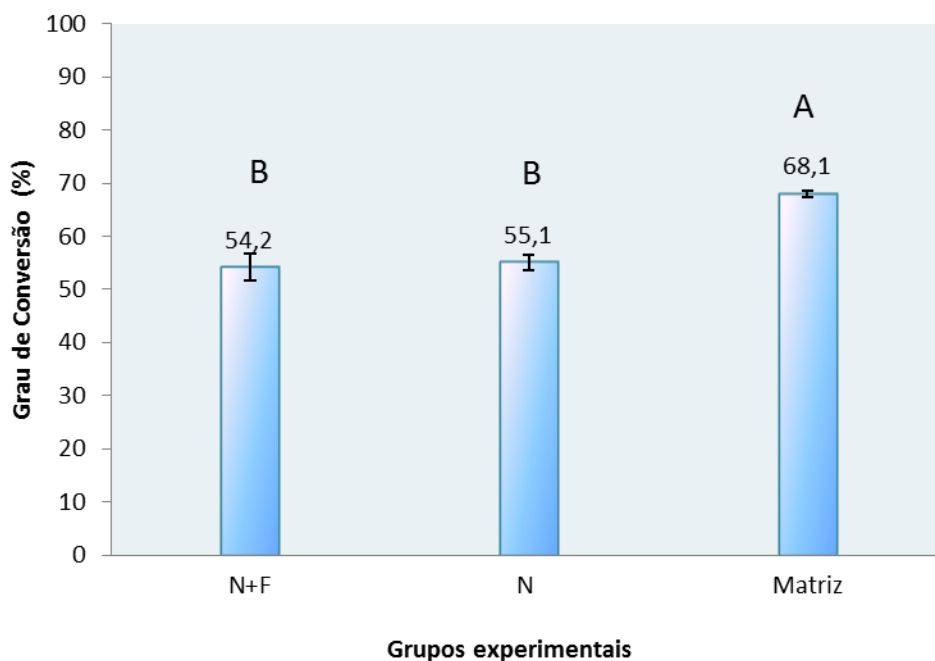


Figura 6.9. Médias e desvios padrão do grau de conversão dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica. Barras sobrepostas com letras maiúsculas (A e B) distintas mostram diferença estatisticamente significativa $p < 0,05$.

Como pode ser visto na Figura 6.9, o grau de conversão (GC) para o grupo Híbrido foi de 54,2 ($\pm 2,5$)% e, para o grupo Nano, 55,1% ($\pm 1,5$)%, mostrando que se enquadram nos parâmetros de aceitação para a conversão dos monômeros para uso odontológico.

A adição das fibras ultrafinas de zircônia na resina experimental à base de metacrilato não alterou de forma estatisticamente significativa o GC quando comparado ao grupo das nanopartículas. O GC da matriz polimérica foi de 68,1% ($\pm 0,6$)%. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que as partículas de carga tendem a agir como dispersores da luz responsável pela polimerização e sob esse aspecto as partículas nanométricas, por apresentarem menor tamanho quando comparadas às fibras, causariam um espalhamento menor (TURSSI, FERRACANE *et al.*, 2005). Por outro lado, sabe-se que as nanopartículas tendem a formar aglomerados e então seu comportamento de espalhamento de luz se aproxima ao de partículas maiores, explicando-se assim, a ausência de diferença nos valores de

GC entre os grupos. A matriz polimérica, por não conter partículas para dispersar a luz, apresenta uma maior conversão dos monômeros.

De acordo com Mishra e colaboradores (2012), a zircônia melhora as propriedades mecânicas de compósitos, inclusive de compósitos odontológicos (SKOVGAARD, ALMDAL *et al.*, 2011). Segundo as especificações da norma ISO 4049:2009 (INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION, 2009), os compósitos odontológicos que são empregados para restaurações em superfícies oclusais, que são polimerizados através da aplicação de energia de uma fonte externa (luz) e que requerem que essa energia seja aplicada intraoralmente, o valor mínimo aceitável para o ensaio de resistência à flexão é de 80 MPa.

Os resultados do ensaio resistência à flexão e módulo de elasticidade dos grupos experimentais, são apresentados na Tabela 6.2.

Os resultados encontrados no ensaio de resistência à flexão, de 136,4 ($\pm 14,0$) MPa para o grupo Híbrido, e de 130,3 ($\pm 16,8$) MPa para o grupo Nano, atendem e superam os requisitos mínimos especificados em norma. Além disso, os valores encontrados neste trabalho são semelhantes aos resultados encontrados em outro trabalho que testou compósitos com fibras de zircônia-sílica e zircônia-ítria-sílica, cujos valores variaram entre $122,6 \pm 15,0$ e $146,4 \pm 10,3$ MPa (GUO, FAN *et al.*, 2012). A propriedade de resistência à flexão está relacionada com a capacidade de um material em resistir a forças deflexivas, ou seja, a resistência máxima ao dobramento de um material antes que ocorra fratura.

Tabela 6.2. Médias e desvios padrão da resistência à flexão e módulo de elasticidade dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica.

Compósito	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
Híbrido (N+F)	136,4 ($\pm 14,0$) ^A	2,6 ($\pm 0,2$) ^A
Nano (N)	130,3 ($\pm 16,8$) ^A	2,4 ($\pm 0,2$) ^A
Matriz	131,93 ($\pm 13,8$) ^A	1,9 ($\pm 0,3$) ^B

Letras maiúsculas distintas indicam diferença significativa nas colunas ($p \leq 0,05$).

Não foram detectadas diferenças significativas entre os grupos estudados para os ensaios de resistência à flexão, mostrando que as fibras acrescentadas na concentração de 10% não interferiram no desempenho do compósito experimental. No entanto, quando comparados com a resistência à flexão da matriz polimérica os compósitos deveriam apresentar valores superiores e esse resultado não foi obtido neste trabalho.

A resistência à flexão dos compósitos não apresentou diferença estatística (136,4 ±14,0 MPa para o grupo N+F e 130,3 ±16,8 MPa para o grupo Nano), quando comparado com a matriz polimérica (131,93 ±13,8 MPa). Isso pode ser atribuído a um carregamento ineficiente, de modo que as partículas/fibras podem agir como defeitos e fragilizar a matriz, não tendo o efeito de reforço esperado.

O módulo de elasticidade de um compósito odontológico é importante, uma vez que um material com baixo módulo de elasticidade sofrerá maior deformação no regime elástico quando submetido a tensões funcionais. No caso dos compósitos estudados, os resultados não mostraram diferença entre os grupos Híbrido e Nano, sendo de 2,6 (±0,2) GPa e 2,4 (±0,2) GPa, respectivamente. Como a matriz polimérica apresentou um valor de módulo de elasticidade de cerca de 1,9 (±0,2) GPa, a adição de zircônia acarretou em um aumento de cerca de 37% no módulo de elasticidade (no sistema Híbrido) e 26% (no sistema Nano).

Num estudo que avaliou o comportamento mecânico de vários compósitos odontológicos comerciais, Ilie e Hickel (2009) encontraram valores de módulo de elasticidade variando entre 3,8 e 9,2 GPa, para diferentes tipos e marcas comerciais, ou seja, superiores aos encontrados neste trabalho, permitindo inferir que mesmo com o aumento em relação à matriz polimérica, os compósitos experimentais desenvolvidos neste trabalho possuem menor rigidez do que a maioria das marcas comerciais.

Ensaio de dureza são usados para avaliar as propriedades físicas dos materiais, sendo um ensaio muito empregado para avaliar compósitos de uso odontológico (BRANDT, LACERDA *et al.*; LEZAJA, VELJOVIC *et al.*; THOMAIDIS, KAKABOURA *et al.*). A dureza de um material pode ser definida como a propriedade que o material possui de resistir a deformações permanentes (CALLISTER, 2010),

ou seja, a resistência que um material apresenta à penetração de um objeto ou ao risco que este causa.

Devido à simplicidade e facilidade, pode ser determinada a tenacidade à fratura por indentação. A determinação da tenacidade à fratura em deformação plana (K_{Ic}) é feita quando há formação e é possível medir as dimensões das trincas radiais formada a partir dos vértices das indentações.

Em compósitos odontológicos, através do valor da dureza de um material, pode se estimar outras propriedades de interesse, como a resistência ao desgaste (FARIA, BENASSI *et al.*, 2007). Os testes mais frequentemente usados para determinar a dureza de materiais dentários são as microdurezas Vickers e Knoop, que utilizam menor área de indentação. A dureza Vickers foi empregada neste trabalho com o objetivo de avaliar também a tenacidade à fratura em deformação, através da formação de trincas radiais nas extremidades das indentações.

A Figura 6.10 apresenta as médias e desvios padrão da microdureza Vickers dos compósitos odontológicos. Os resultados obtidos no ensaio de microdureza Vickers foram de 30,2 ($\pm 0,3$) MPa para o grupo Híbrido, e de 29,9 ($\pm 0,5$) MPa para o grupo Nano, não havendo diferença estatisticamente significativa entre esses grupos. A microdureza da matriz polimérica foi 17,0 ($\pm 0,16$) MPa, sendo esse resultado estatisticamente inferior à microdureza dos compósitos experimentais, evidenciando que a adição das cargas inorgânicas causa um aumento nesta propriedade do material.

Concomitantemente à medição da dureza Vickers, foi analisada na imagem obtida nesse ensaio e ampliada por microscópio do microdurômetro, com intenção de observar se houve formação de trincas radiais para determinação da tenacidade à fratura em deformação plana.

A avaliação da tenacidade à fratura nos compósitos através da técnica da indentação, cuja ação causa trincas radiais na superfície do material, não pode ser realizada, uma vez que não houve a formação de trincas. Era esperado que além das medidas das diagonais da indentação, empregadas para determinação da microdureza Vickers, fosse possível medir o comprimento das trincas radiais que se formam em seus vértices. O efeito da aplicação do indentador na superfície do material causa tensões mecânicas volumétricas, como consequência da deformação

elástica-plástica de sua estrutura. É provável que não tenha havido formação de trincas no compósito em consequência de que sua matriz polimérica tenha absorvido e dissipado as tensões geradas durante o processo de indentação.

Segundo Hisbergues e colaboradores, em 2009, um dos princípios da Nanotecnologia é, que a redução das dimensões de um material conduz a novas propriedades (HISBERGUES, VENDEVILLE *et al.*, 2009). Contudo, as fibras produzidas neste trabalho não atingiram dimensões nanométricas, o que talvez, possa explicar o fato de não terem aumentado significativamente a resistência à flexão do material avaliado. No entanto, imagens das fibras após o tratamento térmico (Figura 6.5) mostram uma superfície bastante porosa.

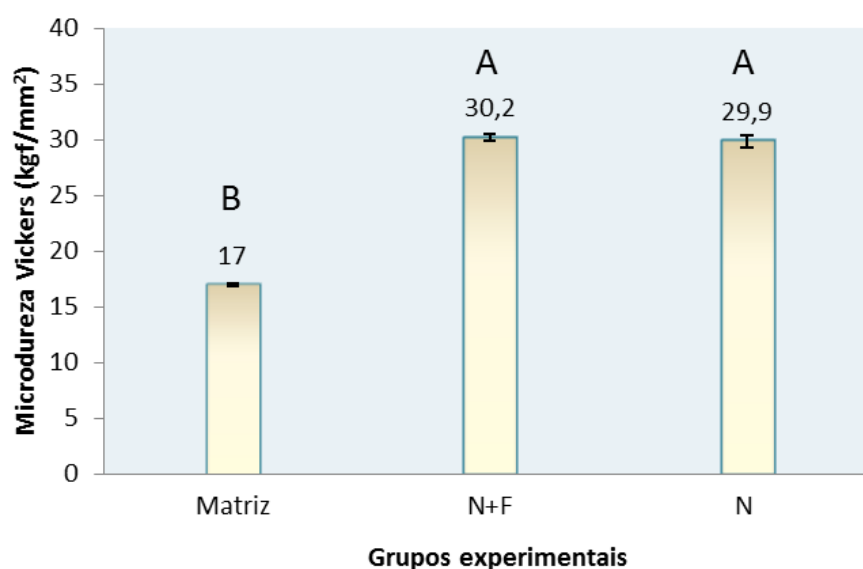


Figura 6.10. Médias e desvios padrão da microdureza Vickers dos compósitos odontológicos e da matriz polimérica. Barras sobrepostas com letras maiúsculas distintas mostram diferença estatisticamente significativa $p < 0,05$.

Segundo Lee e colaboradores (2009), a existência de uma superfície microporosa pode facilitar a difusão de vários materiais, tais como resinas poliméricas, para o interior das fibras. Sendo assim, as fibras produzidas possuem potencialidade para utilização como componente de outros materiais como compósitos odontológicos para diferentes aplicações clínicas, como para restaurações indiretas e compósitos compactáveis (CHEN, 2010). Além disso, a

porosidade das fibras pode ser útil para penetração de células, numa eventual utilização destas fibras compondo materiais para implante (NAM, HUANG *et al.*, 2007).

Portanto, as fibras produzidas no escopo deste trabalho, como carga inorgânica de compósitos odontológicos diretos, além das vantagens inerentes à zircônia, por sua morfologia, podem ser potencialmente interessantes para outros usos além do odontológico, como, por exemplo, na área médica e para materiais em que se faz necessária uma atividade catalítica (RUIZ-ROSAS, BEDIA *et al.*, 2012), especialmente fotocatalítica (NAWALE, KANHE *et al.*, 2012), e de suporte para catalisadores (BI, HONG *et al.*, 2007; KIM, DIMAGGIO *et al.*, 2012). Para tanto, são necessários mais estudos que subsidiem sua utilização em outras áreas de aplicação.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

-Quanto à obtenção de fibras de zircônia por electrospinning:

-Foi possível obter fibras de fibras de zircônia por *electrospinning*, utilizando como precursor óxido de zircônio e polivinilpirrolidona (PVP) como veículo polimérico;

-As fibras de zircônia obtidas apresentaram após tratamento térmico a 550°C apresentaram uma mistura das fases tetragonal e monoclinica da zircônia; diâmetro na ordem de 1 μm micrômetro; área superficial específica de 28,5 m^2/g ; tamanho médio de poro de 18,1nm e a superfície cumulativa de poros de 35,2 m^2/g .

-Quanto aos compósitos utilizando as fibras de zircônia e matriz polimérica:

-Foi possível produzir material compósito, tendo como matriz polimérica uma resina à base de metacrilatos de uso odontológico e as fibras produzidas como carga;

-A microestrutura do compósito híbrido, obtido utilizando como carga zircônia e as fibras produzidas por *electrospinning*, comparada com a do compósito Nano (contendo zircônia comercial) foi similar quanto à homogeneidade, presença de poros e dispersão da fase zircônia na matriz;

-O grau de conversão dos compósitos Híbrido e Nano, nas concentrações estudadas, foi da mesma forma similar (54,2% e 55,1%, respectivamente), mas significativamente inferior ao da matriz polimérica (68,1%);

-Os resultados de resistência à flexão indicaram as fibras de zircônia, obtidas por *electrospinning*, utilizadas como agente de carga, serviram de reforço à matriz polimérica, quando comparados à resistência à flexão da matriz polimérica e à do compósito Nano.

-Os resultados de módulo de elasticidade indicaram que a introdução das fibras representou um aumento de cerca de 10% do compósito Híbrido em relação

ao compósito Nano (2,6 ($\pm 0,2$) GPa e 2,4 ($\pm 0,2$) GPa, respectivamente). Em relação à matriz polimérica, o aumento foi de 37% no módulo de elasticidade (no sistema Híbrido) e 26% (no sistema Nano), o que assegura maior rigidez no regime elástico quando submetido a tensões funcionais do uso odontológico. No entanto, esses valores são inferiores aos encontrados em compósitos comercialmente disponíveis;

-Da mesma forma, os resultados de microdureza Vickers foram de 30,2 ($\pm 0,3$) MPa para o grupo Híbrido, e de 29,9 ($\pm 0,5$) MPa para o grupo Nano, não havendo diferença estatisticamente significativa entre esses grupos. A microdureza da matriz polimérica foi 17,0 ($\pm 0,16$) MPa, evidenciando o efeito da adição das cargas no aumento da dureza, o que asseguraria maior resistência ao desgaste em solicitações funcionais do uso odontológico;

As fibras produzidas no escopo deste trabalho, por suas características, podem ser potencialmente interessantes para outros usos além do odontológico, como, por exemplo, na área médica, e para materiais compósitos em que se faz necessária uma atividade catalítica, especialmente fotocatalítica, e de suporte para catalisadores. Para tanto, são necessários mais estudos que subsidiem sua utilização em outras áreas de aplicação.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho investigativo, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Tratar termicamente as fibras obtidas por *electrospinning* em temperaturas superiores a 550°C, a fim de avaliar a possibilidade de sinterização da zircônia sem perda das propriedades.

-Variar o teor da incorporação das fibras de zircônica na matriz polimérica para compósitos de uso odontológico;

-Impregnação de fibras de zircônia com agentes bactericidas e ou biocompatíveis em compósitos de uso odontológico;

-Desenvolver características nas fibras de zircônia produzidas por *electrospinning* que potencializem sua aplicação na área médica, e para materiais compósitos em que se faz necessária uma atividade catalítica, especialmente fotocatalítica, e como suporte para catalisadores.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S., J. H. WENDORFF, *et al.* Chemistry on Electrospun Polymeric Nanofibers: Merely Routine Chemistry or a Real Challenge? **Macromolecular Rapid Communications**, v.31, n.15, p.1317-1331. 2010.

AMIROUCHE-KORICHI, A., M. MOUZALI, *et al.* Effects of monomer ratios and highly radiopaque fillers on degree of conversion and shrinkage-strain of dental resin composites. **Dental Materials**, v.25, n.11, Nov, p.1411-8. 2009.

ANGAMMANA, C. J. e S. H. JAYARAM. Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology. **IEEE Transactions on Industry Applications**, v.47, n.3, p.1109-1117. 2011.

ANITHA, S., B. BRABU, *et al.* Fabrication of UV sensor based on electrospun composite fibers. **Materials Letters**, v.92, p.417-420. 2013.

ATHAR, T., T. KO, *et al.* Thermal synthesis of tetragonal zirconia nanopowders. **Advanced Science Letters**, v.7, p.35-38. 2012.

AZAD, A.-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. **Materials Letters**, v.60, n.1, p.67-72. 2006.

BADER, J. D. e D. A. SHUGARS. Summary review of the survival of single crowns. **General Dentistry**, v.51, n.1, p.74-81. 2009.

BAJI, A., Y.-W. MAI, *et al.* Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites Science and Technology**, v.70, n.5, p.703-718. 2010.

BI, J.-L., Y.-Y. HONG, *et al.* Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol. **Catalysis Today**, v.129, n.3-4, p.322-329. 2007.

BIRNIE, D. Ceramic brackets. **Journal of Orthodontics**, v.17, n.1, February 1, 1990, p.71-4. 1990.

BOCANEGRA-BERNAL, M. H. e S. D. DE LA TORRE. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. **Journal of Materials Science**, v.37, n.23, p.4947-4971. 2002.

BRANDT, W. C., R. F. LACERDA, *et al.* Effect of photoactivation mode on the hardness and bond strength of methacrylate- and Silorane monomer-based composites. **J Adhes Dent.** 2013 Feb;**15(1):33-9.** doi: 10.3290/j.jad.a28173.

BRUNAUER, S., P. H. EMMETT, *et al.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, n.2, 2012/07/27, p.309-319. 1938.

CALLISTER, W. D. Materials Science and Engineering: an Introduction John Wiley & Sons. 2010

CAMILLERI, J., A. CUTAJAR, *et al.* Hydration characteristics of zirconium oxide replaced Portland cement for use as a root-end filling material. **Dental Materials**, v.27, n.8, Aug, p.845-54. 2011.

CHEN, H.-M. e D.-G. YU. An elevated temperature electrospinning process for preparing acyclovir-loaded PAN ultrafine fibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v.210, n.12, p.1551-1555.

CHEN, M. H. Update on dental nanocomposites. **Journal of Dental Research**, v.89, n.6, Jun, p.549-60. 2010.

COLLARES, F. M., V. C. LEITUNE, *et al.* Nanostructured hydroxyapatite as filler for methacrylate-based root canal sealers. **International Endodontic Journal**, v.45, n.1, Jan, p.63-7. 2012.

COLLARES, F. M., F. A. OGLIARI, *et al.* Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements. **International Endodontic Journal**, v.43, n.9, Sep, p.792-7. 2010.

COLLARES, F. M., F. A. OGLIARI, *et al.* Influence of 2-hydroxyethyl methacrylate concentration on polymer network of adhesive resin. **Journal of Adhesive Dentistry**, v.13, n.2, p.125-129. 2011.

COOLEY, J. F. US Patent. 692,631 1902.

CRAMER, N. B., J. W. STANSBURY, *et al.* Recent advances and developments in composite dental restorative materials. **Journal of Dental Research**, v.90, n.4, Apr, p.402-416. 2011.

DAI, Y., W. LIU, *et al.* Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymers for Advanced Technologies**, v.22, n.3, p.326-338.

DAI, Y., W. LIU, *et al.* Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymers for Advanced Technologies**, v.22, n.3, p.326-338. 2011.

DAVIES, E., A. LOWE, *et al.* Phase Morphology in Electrospun Zirconia Microfibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v.91, n.4, p.1115-1120. 2008.

DENRY, I. e J. R. KELLY. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v.24, n.3, Mar, p.299-307. 2008.

DOSHI, J. e D. H. RENEKER. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v.35, n.2-3, p.151-160. 1995.

ELIADES, G. C., G. J. VOUGIOUKLAKIS, *et al.* Degree of double bond conversion in light-cured composites. **Dental Materials**, v.3, n.1, p.19-25. 1987.

FANG, D., J. YU, *et al.* Fabrication parameter-dependent morphologies of self-organized ZrO₂ nanotubes during anodization. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.16, n.3, p.1219-1228. 2012.

FARIA, A. C., U. M. BENASSI, *et al.* Analysis of the relationship between the surface hardness and wear resistance of indirect composites used as veneer materials. **Brazilian Dental Journal**, v.18, n.1, p.60-64. 2007.

FERRACANE, J. L. Resin composite- State of the art. **Dental Materials**, v.27, n.1, p.29-38. 2011.

FORMHALS, A. US Patent. 1,975,504 1934.

FORMHALS, A. US Patent. 2,349,950 1944.

GOH, Y.-F., I. SHAKIR, *et al.* Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing. **Journal of Materials Science**, v.48, n.8, p.3027-3054. 2013.

GUO, G., Y. FAN, *et al.* Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers. **Dental Materials**, v.28, n.4, Apr, p.360-8. 2012.

HANNINK, R. H. J., P. M. KELLY, *et al.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.3, p.461-487. 2000.

HE, Y., T. ZHANG, *et al.* Humidity sensing properties of BaTiO₃ nanofiber prepared via electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.146, n.1, p.98-102. 2010.

HISBERGUES, M., S. VENDEVILLE, *et al.* Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v.88B, n.2, p.519-529. 2009.

HOLAND, W., M. SCHWEIGER, *et al.* Ceramics as biomaterials for dental restoration. **Expert Review of Medical Devices**, v.5, n.6, Nov, p.729-45. 2008.

HUANG, Z.-M., Y. Z. ZHANG, *et al.* A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.63, n.15, p.2223-2253. 2003.

INTERNATIONAL STANDARDS ORGANIZATION. **ISO 4049**. D. P.-B. R. Materials. Geneva, Switzerland 2009.

KAGRAMANOV, G. G. e V. V. NAZAROV. Ceramic membranes with selective layers based on SiO₂, TiO₂, and ZrO₂. **Steklo i Keramika**, n.5, p.12-14. 2001.

KELLY, J. R. e I. DENRY. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **Dental Materials**, v.24, n.3, p.289-298. 2008.

KELLY, P. M. e L. R. FRANCIS ROSE. The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening. **Progress in Materials Science**, v.47, n.5, p.463-557. 2002.

KIM, M., C. DIMAGGIO, *et al.* A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. **Bioresource Technology**, v.118, p.37-42. 2012.

KISI, E. H. e C. J. HOWARD. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. **Key Engineering Materials**: 1-36 p. 1998.

KLAPDOHR, S. e N. MOSZNER. New Inorganic Components for Dental Filling Composites. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v.136, n.1, p.21-45. 2005.

KOSKI, A., K. YIM, *et al.* Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. **Materials Letters**, v.58, n.3-4, p.493-497. 2004.

LEE, S., K. LEE, *et al.* Preparation of macroporous carbon nanofibers with macroscopic openings in the surfaces and their applications. **Nanotechnology** v.20, n.44, p.1-6. 2009.

LEITUNE, V. C., F. M. COLLARES, *et al.* Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, May 4. 2013.

LEZAJA, M., D. N. VELJOVIC, *et al.* Effect of hydroxyapatite spheres, whiskers, and nanoparticles on mechanical properties of a model BisGMA/TEGDMA composite initially and after storage. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**. 2013 Jun 7. doi: **10.1002/jbm.b.32967**.

LI, D. e Y. XIA. Fabrication of Titania Nanofibers by Electrospinning. **Nano Letters**, v.3, n.4, 2012/07/26, p.555-560. 2003.

LI, J. Y., Y. TAN, *et al.* Hollow fibers of yttria-stabilized zirconia (8YSZ) prepared by calcination of electrospun composite fibers. **Materials Letters**, v.62, n.16, p.2396-2399. 2008.

LIU, X., X. QIAN, *et al.* An integrated approach for Cr(VI)-detoxification with polyaniline/cellulose fiber composite prepared using hydrogen peroxide as oxidant. **Bioresource Technology**, v.124, p.516-519. 2012.

MA, Z., H. JI, *et al.* Engineering and optimization of nano- and mesoporous silica fibers using sol-gel and electrospinning techniques for sorption of heavy metal ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.358, n.2, p.547-553. 2011.

MAENSIRI, S. e W. NUANSING. Thermoelectric oxide NaCo₂O₄ nanofibers fabricated by electrospinning. **Materials Chemistry and Physics**, v.99, n.1, p.104-108. 2006.

MANICONE, P. F., P. ROSSI IOMMETTI, *et al.* An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry** v.35, n.11, p.819-826. 2007.

MEGELSKI, S., J. S. STEPHENS, *et al.* Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers. **Macromolecules**, v.35, n.22, 2012/08/05, p.8456-8466. 2002.

MORTON, W. J. US Patent. 705,691 1902.

NAM, J., Y. HUANG, *et al.* Improved cellular infiltration in electrospun fiber via engineered porosity. **Tissue Engineering**, v.13, n.9, p.2249-2257. 2007.

NAWALE, A. B., N. S. KANHE, *et al.* Influence of crystalline phase and defects in the ZrO₂ nanoparticles synthesized by thermal plasma route on its photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v.47, n.11, Nov, p.3432-3439. 2012.

NEPPOLIAN, B., Q. WANG, *et al.* Synthesis and characterization of ZrO₂-TiO₂ binary oxide semiconductor nanoparticles: Application and interparticle electron transfer process. **Applied Catalysis A: General**, v.333, n.2, p.264-271. 2007.

OZKURT, Z., U. ISERI, *et al.* Zirconia ceramic post systems: a literature review and a case report. **Dental Materials Journal**, v.29, n.3, May, p.233-45. 2010.

PICONI, C. e G. MACCAURO. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v.20, n.1, p.1-25. 1999.

QIN, D., A. GU, *et al.* A facile method to prepare zirconia electrospun fibers with different morphologies and their novel composites based on cyanate ester resin. **RSC Advances**, v.2, n.4, p.1364-1372. 2012.

QIN, X.-H., S.-Y. WANG, *et al.* Effect of LiCl on the stability length of electrospinning jet by PAN polymer solution. **Materials Letters**, v.59, n.24-25, p.3102-3105. 2005.

RAMAKRISHNA, S., K. FUJIHARA, *et al.* Electrospun nanofibers: solving global issues. **Materials Today**, v.9, n.3, p.40-50. 2006.

RIVERO, P. J., A. URRUTIA, *et al.* An antibacterial submicron fiber mat with in situ synthesized silver nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v.126, n.4, p.1228-1235. 2012.

RUIZ-ROSAS, R., J. BEDIA, *et al.* Methanol decomposition on electrospun zirconia nanofibers. **Catalysis Today**, v.187, n.1, p.77-87. 2012.

RUTLEDGE, G. C. e S. V. FRIDRIKH. Formation of fibers by electrospinning. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.59, n.14, Dec 10, p.1384-91. 2007.

SAILER, I., J. GOTTERB, *et al.* Randomized controlled clinical trial of zirconia-ceramic and metal-ceramic posterior fixed dental prostheses: a 3-year follow-up. **The International Journal Prosthodontics**, v.22, n.6, p.553-560. 2009.

SAYAMA, K. e H. ARAKAWA. Effect of carbonate addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over a ZrO₂ catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.94, n.1, p.67-76. 1996.

SILL, T. J. e H. A. VON RECUM. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v.29, n.13, p.1989-2006. 2008.

SKOVGAARD, M., K. ALMDAL, *et al.* Shrinkage reduction of dental composites by addition of expandable zirconia filler. **Journal of Composite Materials**, v.45, n.26, p.2817-2822. 2011.

SRISITTHIRATKUL, C., W. YAIPIMAI, *et al.* Environmental Remediation And Superhydrophilicity Of Ultrafine Antibacterial Tungsten Oxide-Based Nanofibers Under Visible Light Source. **Applied Surface Science**, v.259, p.349-355. 2012.

STANGER, J., N. TUCKER, *et al.* The effect of electrode configuration and substrate material on the mass deposition rate of electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v.112, n.3, p.1729-1737. 2009.

STANSBURY, J. W. e S. H. DICKENS. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, v.17, n.1, p.71-79. 2001.

SUBBIAH, T., G. S. BHAT, *et al.* Electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.96, n.2, p.557-569. 2005.

SUPAPHOL, P., O. SUWANTONG, *et al.* Electrospinning of biocompatible polymers and their potentials in biomedical applications. **Advances in Polymer Science**. 246: 213-240 p. 2011.

TAIRA, M., H. TOYOOKA, *et al.* Studies on radiopaque composites containing ZrO₂-SiO₂ fillers prepared by the sol-gel process. **Dent Mater**, v.9, n.3, May, p.167-71. 1993a.

_____. Studies on radiopaque composites containing ZrO₂-SiO₂ fillers prepared by the sol-gel process. **Dental Materials**, v.9, n.3, May, p.167-71. 1993b.

TAYLOR, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v.280, n.1382, July 28, 1964, p.383-397. 1964.

THERON, S. A., E. ZUSSMAN, *et al.* Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. **Polymer**, v.45, n.6, p.2017-2030. 2004.

THOMAIDIS, S., A. KAKABOURA, *et al.* Mechanical properties of contemporary composite resins and their interrelations. **Dent Mater.** 2013 Aug;**29(8):e132-41. doi: 10.1016/j.dental.2013.04.025. Epub 2013 Jun 19.**

TURSSI, C. P., J. L. FERRACANE, *et al.* Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, v.26, n.24, p.4932-4937. 2005.

TUTTLE, R. W., A. CHOWDURY, *et al.* Electrospun ceramic fibers: Composition, structure and the fate of precursors. **Applied Surface Science**, v.254, n.16, p.4925-4929. 2008.

USKOKOVIC, V. e L. E. BERTASSONI. Nanotechnology in Dental Sciences: Moving towards a Finer Way of Doing Dentistry. **Materials**, v.3, n.3, p.1674-1691. 2010.

VLEUGELS, J. Fabrication, wear and performance of ceramic cutting tools. **Industrial Ceramics**, v.28, n.2, p.145-152. 2008.

WANG, M., J. H. YU, *et al.* Effect of tethering chemistry of cationic surfactants on clay exfoliation, electrospinning and diameter of PMMA/clay nanocomposite fibers. **Polymer**, v.51, n.26, p.6295-6302. 2010.

XAVIER, C. S., C. E. F. COSTA, *et al.* Synthesis of ZrO₂-based ceramic pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.75, n.2, p.461-466. 2004.

XIA, F., J. Z. XIAO, *et al.* Modeling of the electrode protecting coating on ZrO₂ oxygen sensor. **Chinese Journal of Sensors and Actuators**, v.17, n.2, p.303-305. 2004.

XIN, C., W. LI-HONG, *et al.* A novel method to enhance the efficiency of drug transdermal iontophoresis delivery by using complexes of drug and ion-exchange fibers. **International Journal of Pharmaceutics**, v.428, n.1-2, p.68-75. 2012.

XU, X., G. GUO, *et al.* Fabrication and characterization of dense zirconia and zirconia-silica ceramic nanofibers. **Journal of Nanoscience Nanotechnology**, v.10, n.9, Sep, p.5672-9. 2010.

YARIN, A. L., S. KOOMBHONGSE, *et al.* Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Physics**, v.90, n.9, p.4836-4846. 2001.

YOU, Y., J. H. YOUK, *et al.* Preparation of porous ultrafine PGA fibers via selective dissolution of electrospun PGA/PLA blend fibers. **Materials Letters**, v.60, n.6, p.757-760. 2006.

YOUSEF, A., N. A. M. BARAKAT, *et al.* Inactivation of pathogenic *Klebsiella pneumoniae* by CuO/TiO₂ nanofibers: A multifunctional nanomaterial via one-step electrospinning. **Ceramics International**, v.38, n.6, p.4525-4532. 2012.

ZHANG, F., S. ZHENG, *et al.* Anti-wear and Friction-reducing Behavior of nano-ZrO₂ Additive. **Advanced Materials Research**. 79-82: 605-608 p. 2009.

ZHANG, H. B. e M. J. EDIRISINGHE. Electrospinning Zirconia Fiber From a Suspension. **Journal of the American Ceramic Society**, v.89, n.6, p.1870-1875. 2006.

ZHANG, Y., J. LI, *et al.* Preparation of CeO₂-ZrO₂ ceramic fibers by electrospinning. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.307, n.2, p.567-571. 2007.

ZHAO, Y., Y. TANG, *et al.* Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers. **Fibers and Polymers**, v.11, n.8, p.1119-1122. 2010.

ZUCHELLI, A., M. L. FOCARETE, *et al.* Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. **Polymers for Advanced Technologies**, v.22, n.3, p.339-349. 2011.