

01484

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE ODONTOLOGÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**

**ANÁLISIS IN- SITU DE LAS ESTRUCTURAS
FRACTALES Y CONDUCCIÓN DEL ESMALTE
DENTAL HUMANO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN ODONTOLOGÍA**

Presenta

M.O. Laura Esther Vargas Ulloa

781215

DIRECTOR

Dr. José Reyes Gasga

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Esta tesis está dedicada a una mujer excepcional
a quien le debo la vida
y que renunció a ella misma
por apoyar a mis hermanos y a mí,
me siento humilde ante ella,
todas las palabras no alcanzarían
para agradecerle su apoyo incondicional,
sin su optimismo nada tendría sentido,
mi logro será el tuyo,
Dios siempre te acompañe mamá, gracias.*

*A mi querido esposo
J. Carlos Hernández Vargas,
Mizraim, a mi Padre y a toda mi familia,
gracias por su paciencia y comprensión
para la realización de esta tesis.*

**ANÁLISIS IN- SITU DE LAS ESTRUCTURAS FRACTALES Y
CONDUCCIÓN DEL ESMALTE DENTAL HUMANO**

COMITÉ DE TESIS

Dr. Manuel Saavedra García

Asesor

Dr. Ramiro García García

Asesor

Dr. Federico H. Barceló Santana

Asesor

Dra. Margarita V. García Garduño

Asesora

Dr. José Reyes Gasga

DIRECTOR

RECONOCIMIENTOS

Agradezco al Instituto de Física principalmente, al Instituto de Materiales, Instituto de Biología, División de Estudios de Posgrado e Investigación de la Facultad de Odontología (UNAM), Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) Chihuahua e Instituto de Investigaciones Nucleares (ININ) por su apoyo para este trabajo.

Al Dr. José Reyes Gasga, excelente director de tesis, de quien recibí un gran apoyo en el transcurso de todo el trabajo, por todo lo que ha hecho por la Odontología mexicana, microscopía nacional e internacional y por mí, gracias por darme la oportunidad. Porque es un ejemplo y un orgullo para el país tener personas como él que busca mejorar la calidad de la investigación y porque comprende que se necesitan formar mejores recursos humanos no solo en el aspecto académico sino en el sentido moral para engrandecer a la Patria.

Al Dr. Ramiro García García, excelente investigador, agradezco enormemente su apoyo constante, su colaboración, orientación, calidad humana, amistad y comentarios durante el transcurso de este trabajo. Por destinar su valioso tiempo y creer que se puede tener colaboración entre instituciones.

Al Dr. Manuel Saavedra García por la gran oportunidad que me dio al permitirme tener un excelente director de tesis, por su tiempo y revisiones en este trabajo.

Al Dr. Federico Barceló Santana por la oportunidad que me otorgó al estar en su laboratorio, agradezco su tiempo para las revisiones y comentarios, reconozco su gran labor y responsabilidad en el Departamento de Materiales de la Facultad de Odontología.

A la Dra. Margarita García Garduño, investigadora de gran calidad humana gracias por alentar a los alumnos a culminar su trabajo, por su apoyo incondicional, amistad, comentarios y revisiones en este trabajo.

Al M.C. Octavio Alvarez Fregoso y Dr. José Chávez Carvayer por su colaboración y comentarios para este trabajo.

A la M. C. Irma Belío Reyes por su colaboración, amistad y apoyo en el escrito del trabajo.

A todo el gran apoyo técnico de las diferentes Instituciones:

Del Instituto de Física: R. Hernández, P. Mexia y C. Flores, L. Rendón, S. Tehuacanero, por su apoyo incondicional, conocimientos y gran experiencia en el manejo de los equipos, porque sin su ayuda no hubiera sido factible este trabajo, porque en cada uno de los logros conseguidos es un logro de ellos. Gracias por hacerme sentir parte de ese gran equipo que forman todos ustedes. A la Biol. Sara Fuentes por su amistad y apoyo para obtener las fotografías de barrido (Inst. Biología) a Dra. Patricia Santiago y Dra. Thelma Falcón. (ININ), al Sr. Alberto Barrañon (Inst. Inv. Fil.), a Juan Manuel Juncov por la digitalización de imágenes para este trabajo y al Dr. Jorge Perfetti por su gran entusiasmo para culminar el trabajo de tesis (Universidad del Zulia, Venezuela).

A Topcon USA, por el microscopio electrónico de barrido donado a esta Facultad de Odontología (UNAM) México.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Índice de figuras	11
Resumen	14
Introducción	15
i. Antecedentes	16
ii. Presentación del problema	24
iii. Justificación	24
iv. Hipótesis	25
v. Objetivo General	26
vi. Objetivos Específicos	26
1. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESMALTE	
1.1. Estructura y propiedades de la hidroxiapatita (HPA)	29
1.2. Nucleación y crecimiento del esmalte dental	34
1.2.1. Nucleación	34
1.2.2. Crecimiento de cristales	36
1.2.3. Morfología cristalina	37
1.3. La línea oscura	42
1.4. La química del esmalte: Composición inorgánica	45
1.5. Fases en la formación de la hidroxiapatita	49
1.5.1. Fosfato de calcio amorfo (ACP)	50

1.5.2. Fosfato dicálcico deshidratado (DCPD)	51
1.5.3. Fosfato dicálcico anhídrido (DCP o DCPA)	52
1.5.4. Fosfato octocálcico [OCP, Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₅ H ₂ O].....	52
1.5.5. Fosfato tricálcico (β-TCP).....	53
1.5.6. Hidroxiapatita (HPA)	54

2. EL ESMALTE Y LA CONDUCCIÓN EN MATERIALES DIELECTRICOS

2.1. Propiedades dieléctricas del esmalte dental.....	58
2.2. Efecto de la temperatura	62
2.3. Proceso de relajación de Arrhenious	62
2.4. Conductividad iónica de las cerámicas	63

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

3.1. Tipos de corriente.....	67
3.1.1. Corriente directa	67
3.1.2. Corriente alterna	67
3.2. Circuito Eléctrico	69
3.2.1. Elementos constitutivos de un circuito	69
3.3. Espectroscopía de impedancias	71
3.4. Representación por circuitos del valor de la impedancia	73
3.4.1. Circuitos en serie	73
3.4.2. Circuitos en paralelo	74

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Propiedades dieléctricas	75
4.1.1. Analizador de impedancias	77

4.2. Microscopía electrónica	78
4.2.1. Muestras para microscopía electrónica de barrido	78
4.2.2. Muestras para microscopía electrónica de transmisión	79
4.3. Difracción de rayos X	79
4.4. Calentamiento de muestras en Horno Zeyco	80
5. RESULTADOS DEL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO-CONDUCTOR	
DEL ESMALTE DENTAL HUMANO	
5.1. Microscopía electrónica	81
5.2. Fractales	85
5.3. Resumen del análisis térmico	89
5.4. Espectroscopía de impedancia.....	90
5.5. Espectroscopía de Rx	93
5.6. Degradación del esmalte	97
6. DISCUSIÓN	
6.1. Estructuras fractales	100
6.2. Microscopía Electrónica de transmisión	102
6.3. Espectroscopía de Impedancias	103
6.4. Difracción de rayos X	104
7. CONCLUSIONES	105
8. PERSPECTIVAS DEL TRABAJO	105
BIBLIOGRAFÍA	106
CURRICULUM VITAE	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1	Distribución de los elementos químicos del esmalte dental humano.....	16
Fig. 2	Granos del esmalte dental humano observados por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	18
Fig. 3	Granos del esmalte dental humano observados por microscopía electrónica de transmisión (MET).....	19
Fig. 4	Grano del esmalte dental humano observado por microscopía de alta resolución a lo largo del eje [0001].....	20
Fig. 5	Detalles de los fractales. Crecimiento de los fractales sobre la superficie del esmalte durante el calentamiento de éste.....	22
Fig. 6	Celda unitaria de la hidroxiapatita (HPA) vista en las direcciones: [222], [002], [210], y [211].....	31
Fig. 7	Celda unitaria de la HPA vista en las direcciones: [112], [411], [202], y [301].....	31
Fig. 8	Arreglo de los átomos de Ca, P, O e H en la celda unitaria de la HPA.....	33
Fig. 9	Energía de formación de un núcleo en función de su radio	36
Fig. 10	Modelo del crecimiento del cristal del esmalte por medio de una dislocación en hélice.....	36
Fig. 11	Prisma de esmalte de niño en corte transversal.....	37
Fig. 12	Prisma de esmalte de niño en corte longitudinal	38
Fig. 13	Agujeros del esmalte dental.....	38
Fig. 14	Canales del esmalte dental humano.....	39
Fig. 15	Prisma del esmalte de adulto.....	40
Fig. 16	Trayecto de las filas del esmalte.....	41
Fig. 17	Imágenes de MET de los granos del esmalte dental. Se indica la posición de la línea oscura.....	43

Fig. 18 Diagrama de la fase del sistema binario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	49
Fig. 19 Fases en equilibrio para el sistema $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ con altas temperaturas con ausencia de agua y presión parcial de agua de 500 mmHg.....	55
Fig. 20 Pérdida de la humedad conforme la hidroxiapatita es calentada a niveles bajos de presión de vapor de agua.....	56
Fig. 21 Diagrama de fase de solubilidad para el sistema $\text{Ca(OH)}_2 \text{H}_3 \text{PO}_4 \text{H}_2\text{O}$ a 25°C con diferentes grados de pH y diferentes concentraciones de calcio.....	57
Fig. 22 Esquemmatización de un dieléctrico.....	61
Fig. 23 Representación del vector de impedancia z en un sistema cartesiano en coordenadas polares.....	72
Fig. 24 Representación del valor de la impedancia por circuito en serie.....	73
Fig. 25 Representación del valor de la impedancia por circuitos en paralelo.....	74
Fig. 26 Analizador de impedancias.....	78
Fig. 27 MEB. Topología del esmalte dental joven, zona interproximal.....	81
Fig. 28 MET. Campo claro de los granos del esmalte dental humano.....	82
Fig. 29 Calentamiento del esmalte a 500°C (1hr) durante 50 ciclos, con una hora de enfriamiento a temperatura ambiente. Trayecto ondulante de los prismas dentales a 500°C y dejadas a enfriar una hora.....	83
Fig. 30 Evolución del proceso de dilusión y difusión iónica de los prismas hacia su fase líquida y vitrificación	84
Fig. 31 Campo claro del esmalte con partículas de carbón y calentadas a 200°C , que en conjunción con el haz electrónico producen las estructuras fractales y en el área no incidente del haz a 250°C y 400°C no aparecen los fractales.....	85

Fig. 32	Evolución del crecimiento de los fractales, 200 y 240°C.....	86
Fig. 33	Evolución de los fractales a altas temperaturas, 350, 400 y 520°C.....	87
Fig. 34	Inicio, crecimiento y evolución de los fractales sin presencia de carga.....	88
Fig. 35	Área selecta del patrón de difracción del esmalte y de los fractales dentales que corresponden a moléculas hidrocarbonadas.....	88
Fig. 36	Respuesta de la impedancia del esmalte dental a 314°C.	
Fig. 37	Esquemmatización de Arrhenious para valores recíprocos obtenidos de las resistencias, transición observada a los 350°C.....	91
Fig. 38	Circuito RC, datos simulados y obtenidos durante el experimento.....	92
Fig. 39	Difractograma comparativo del esmalte vs. hidroxiapatita.....	93
Fig. 40	Difractograma característico del esmalte inorgánico a 25°C.....	94
Fig. 41	Difractogramas de niño, joven y anciano a 25°C.....	95
Fig. 42	Difractogramas del experimento in- situ del polvo del esmalte a 350°C y 500°C. Indexación concordante a la estructura hexagonal.....	96
Fig. 43	Comparación de los patrones de difracción antes y después del calentamiento que muestran degradación del material, su anillo más intenso cambia de 0.28 nm a 0.26 nm.....	98
Fig. 44	Alta densidad de agujeros nanométricos del esmalte dental calentado.....	99

RESUMEN

Cuando el esmalte dental humano se somete a un tratamiento térmico, ya sea en el aire, atmósfera controlada o en el vacío, presenta cambios drásticos en la conducción iónica y eléctrica así como en sus propiedades estructurales. En este trabajo se reporta la transición dieléctrico-conductora, la cual se presenta en el esmalte dental humano a 350°C aproximadamente, entonces este presenta conducción y su resistencia eléctrica disminuye de 10^{15} a $10^5 \Omega$. Esta transición se ha observado en experimentos de calentamiento in-situ en el microscopio electrónico; se determina por la técnica de espectroscopía de impedancias y se caracteriza en función de la frecuencia del voltaje aplicado y la temperatura, estructural y química. El esmalte se analizó mediante técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X y electrones.

Palabras clave: esmalte, conductividad, microscopía electrónica, espectroscopía de impedancias.

ABSTRACT

When human tooth enamel is heated either in vacuum or air, it presents drastic changes in ionic and electrical conductivities and structural properties. In this work we report a dielectric-conductive transition which is observed around 350°C, where enamel conductivity changes drastically and its electrical resistance goes down from $10^{15} \Omega$ to $10^5 \Omega$. This conductivity behavior in tooth enamel was evidenced by electron microscopy observations, and now completely determined by the impedance spectroscopy technique and its characterization was carried out as a function of the frequency of applied voltage and temperature. Techniques of electron microscopy and X-ray and electron diffraction were used for structural and chemical characterization of enamel during this behavior.

Key word: enamel, conductivity, electron microscopy, impedance spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

En los estudios estructurales del esmalte dental humano realizados anteriormente^{1, 2, 3} se tomó en cuenta la no conductividad de éste, lo cual condujo a obtener un método más específico para la preparación de muestras en las que se incrementara su conductividad eléctrica y nos permitiera observarlo, tanto por microscopía electrónica de barrido (MEB), como por microscopía electrónica de transmisión (MET). Esto se realiza cubriendo el esmalte con una película delgada de carbón o de un metal altamente conductivo; por ejemplo, oro.

Después de los primeros resultados en la caracterización de la estructura cristalográfica del esmalte dental,⁴ se decidió caracterizar las transiciones de fases de la hidroxiapatita. Muestras de esmalte se sometieron a procesos de calentamiento a diferentes temperaturas sin cubrirlas con carbón para evitar alguna posible contaminación por difusión de éste hacia el interior del esmalte.

Al realizar el experimento mencionado, se notó que al aumentar la temperatura de la muestra por arriba de 400°C se podía observar la muestra de la misma forma que si tuviera la película delgada de carbón, dando indicios en ese momento de que la muestra conducía la corriente de manera eficiente. A partir de ese momento, se decidió determinar los procesos de conducción que presentó el esmalte dental humano durante su calentamiento a temperaturas por arriba de 350°C. Estos resultados se presentan en este trabajo de tesis doctoral.

ANTECEDENTES

El esmalte dental humano es la zona más mineralizada del cuerpo humano; está compuesta, como se aprecia en la figura 1, de 97% de material inorgánico, 2% de agua y menos de 1% de material orgánico, del cual 58% son proteínas (amelogeninas, enamelinas, tuftelinas, fosfoproteínas, etc.), 40% son lípidos y el resto son azúcares, citratos y lactatos.

Al investigar el esmalte dental mineral en realidad se hace referencia a la hidroxiapatita, la cual pertenece a la familia de los fosfatos de calcio, como puede observarse en la tabla 1. La hidroxiapatita es muy importante para la ciencia de los biomateriales, ya que es el componente principal de dientes, huesos y cementos.⁴

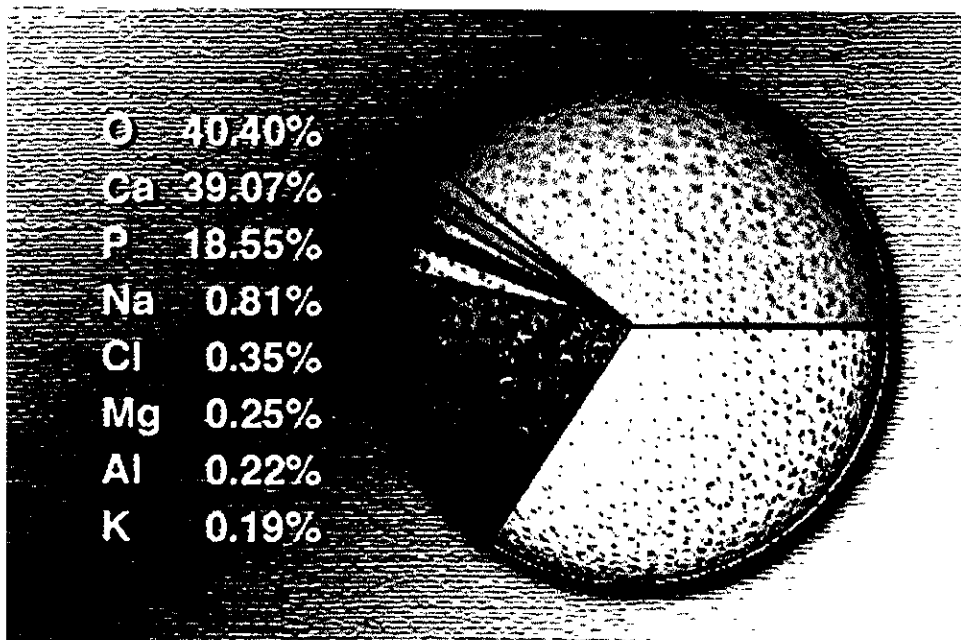


Fig.1 Distribución de los elementos químicos del esmalte dental humano.⁴

FOSFATO DE CALCIO	FÓRMULA QUÍMICA	PRESENTE EN
Apatita	$(Ca, Z)_{10}(PO_4, Y)_6(OH, X)_2$	Esmalte, dentina, hueso, Cálculos dentales, piedras, Calcificaciones en tejidos Suaves
Octocálcicos	$Ca_8H_2(PO_4, Y)_6(OH, X)_2$	Centro de los prismas, Prismas, cálculos dentarios y urinarios
Dicálcico	$CaH PO_4 \cdot 2H_2O$	Cálculos, condrocalcinosis, Descomposición de huesos
Tricálcico	$(Ca, Mg)_9(PO_4)_6$	Cálculos, caries dentinal, Cartílago artrítico, Calcificaciones suaves
Amorfo	$(Ca, Mg) ?(PO_4, Y) ?$	Calcificaciones suaves
Pirofosfato	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	Fluido sinovial

Z= Na, Mg, K, Sr, etc. Y= CO₃, HPO₄, X= Cl, F ; Y'= P₂O₇CO₃

Tabla1. Principales fosfatos de calcio relacionados con el esmalte dental.⁶

El material inorgánico es precisamente hidroxiapatita,^{5, 6} Cuando se observa con el microscopio electrónico de barrido [MEB] (fig. 2), así como con el microscopio electrónico de transmisión [MET] (fig. 3), el esmalte muestra un contraste que consiste en pequeños granos cristalinos.^{7, 8, 9}

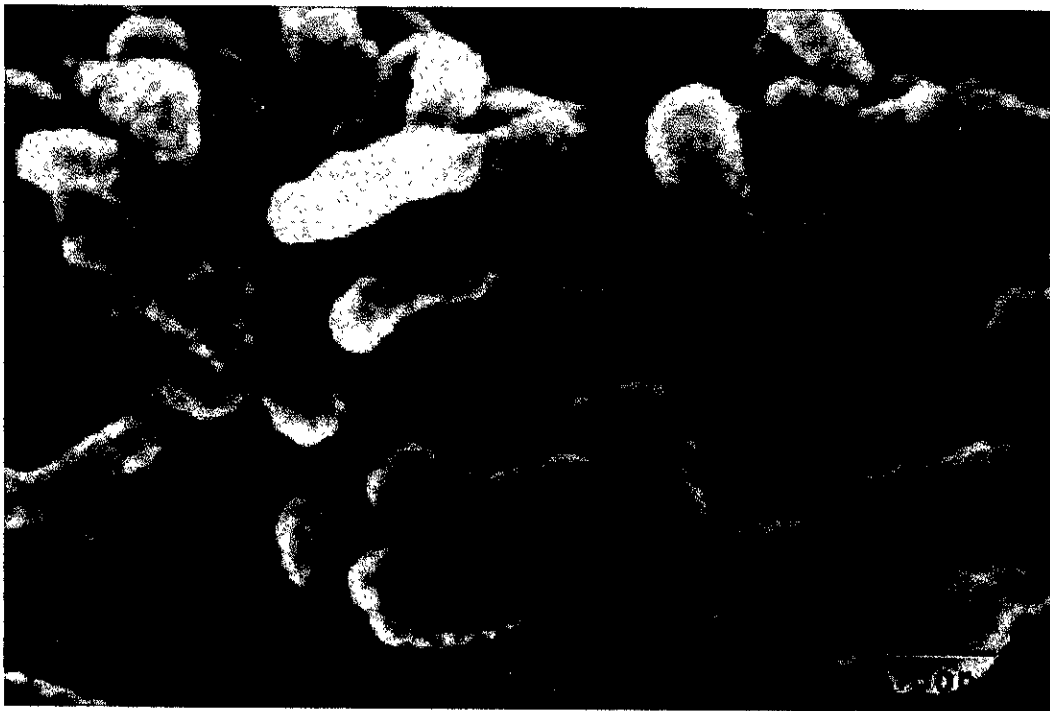


Fig. 2 Granos del esmalte dental humano observados por MEB.

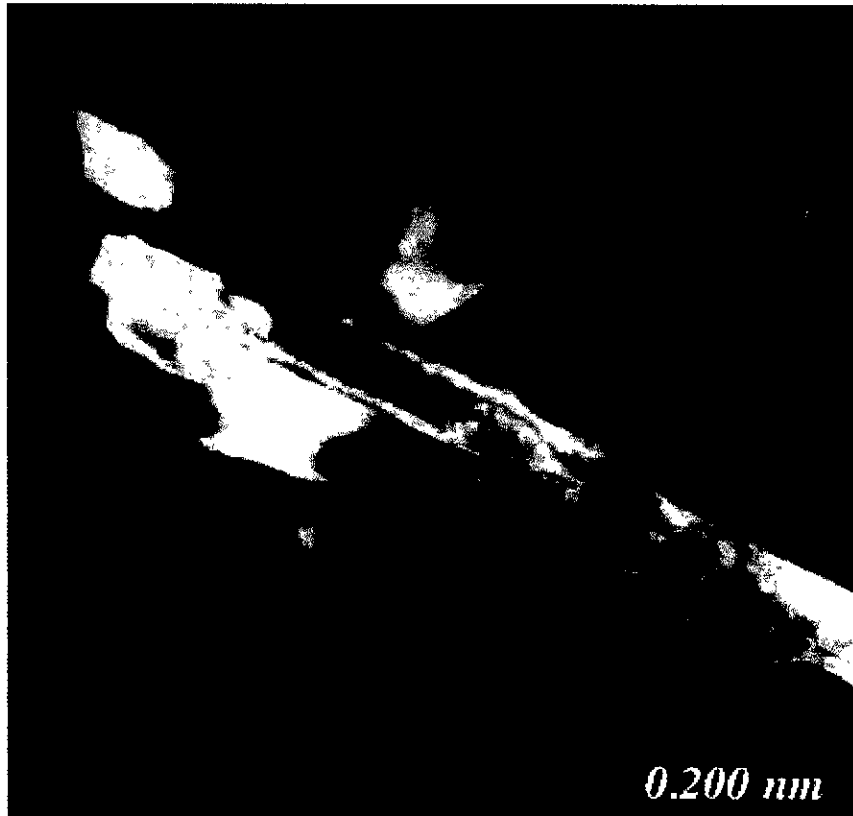


Fig. 3 Granos del esmalte dental humano observados por MET.

Cuando se observaba por medio del microscopio electrónico de alta resolución (fig.4), su contraste muestra planos paralelos de aproximadamente 9.4\AA de diámetro, que en ciertas zonas se transforma en material amorfo como resultado de la interacción del haz electrónico con los granos del esmalte.

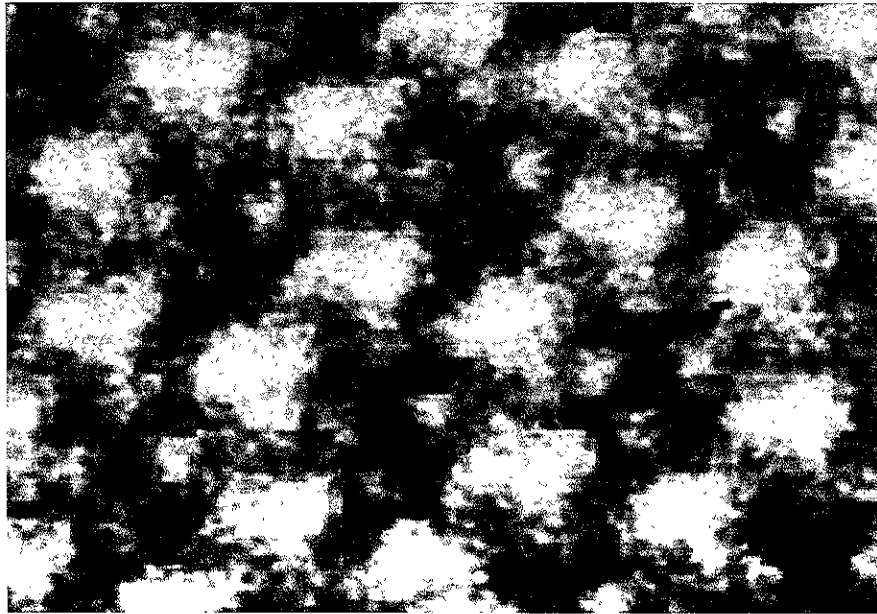


Fig. 4 Grano del esmalte dental humano observado por microscopía electrónica de alta resolución a lo largo del eje [0001].

Durante el calentamiento en experimentos *ex-situ*, el esmalte dental muestra interesantes comportamientos. Por ejemplo, cuando el esmalte es calentado con irradiación láser, presenta una reducción en la desmineralización o disolución de la superficie al exponerse a ácidos en una simulación de un proceso carioso.^{10, 11, 12, 13} Los experimentos también muestran que existe una correlación entre la reducción de la solubilidad y la temperatura inducida de la muestra donde existe un cambio químico o de fase.^{12, 13} Una característica general del calentamiento *ex-situ* del esmalte es la presencia de huecos cuando se alcanzan temperaturas de 200 a 650°C.^{13, 14} De 100 a 650°C existen cambios estructurales en el esmalte dental con una disminución en la solubilidad en soluciones ácidas; de 650 a 1100°C, esta solubilidad depende de la razón Ca/P, la cual determina las diferentes fases de las apatitas, como la β y la α del fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP); y

cerca de 1100°C se presentan las fases α -TCP y $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, las cuales presentan una marcada disminución de la solubilidad. Palmara y col. (1987) observaron que en el calentamiento ex- situ del esmalte, entre 200 y 600°C, hay empaquetamientos pobres en la formación de los cristales, cambios permanentes de signo en la birrefringencia (de negativo a positivo) y alteraciones en la morfología. A 400°C reportaron la formación de cristales de whitlockite (β -TCP) que se incrementan en tamaño y número a 500°C.¹⁵

En este trabajo, cuando se realizó el calentamiento in- situ en el microscopio electrónico, otras características importantes fueron observadas: formación de estructuras arborescentes o fractales perpendiculares a la superficie del esmalte dental, como se observa en la figura 5. La observación de los fractales ha sido reportada previamente en otros materiales dieléctricos, tal es el informe de Banhart en 1994, y quien observó por MET muestras de vidrio a diferentes temperaturas por medio del bombardeo electrónico.¹⁶

Las señales electroquímicas son vitales para el desarrollo del cuerpo humano y el esmalte dental no es la excepción.¹⁷ La respuesta eléctrica de los sólidos policristalinos, como el esmalte dental humano, es modificada por su complicada microestructura: el tamaño de grano (200 nm), la frontera de grano aún desconocida y los portadores de carga, entre otros factores.¹⁸

En los primeros estudios de los años 40, Leichester y Björn encontraron que la resistencia del diente es alta, pero coexiste con zonas de baja resistencia, no así en zonas de hipomineralización.^{19, 20}

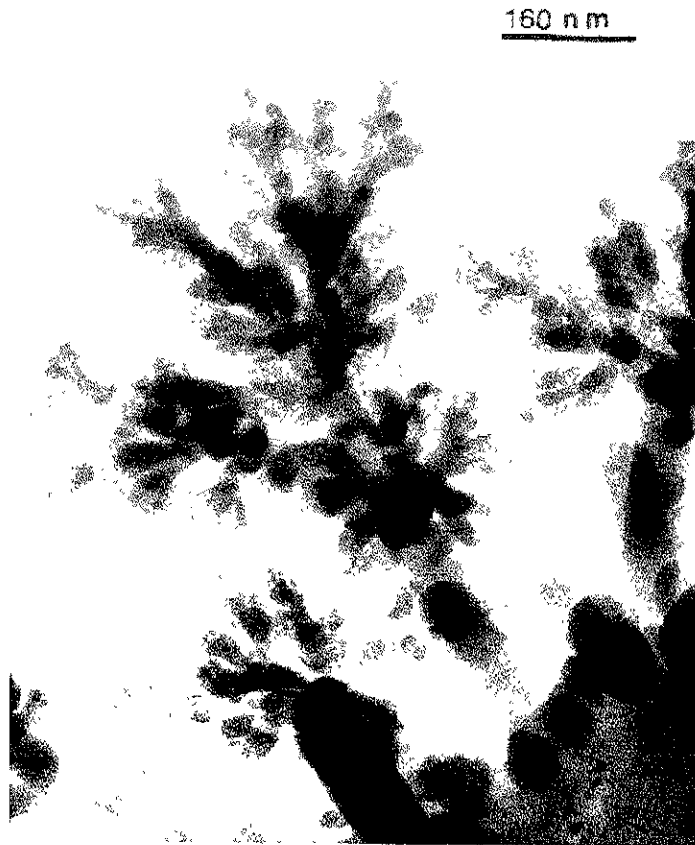


Fig. 5. Detalles de los fractales. Crecimiento de los fractales sobre la superficie del esmalte durante el calentamiento de éste.

Posteriormente, Pincus sugirió en 1951, el estudio de la conducción eléctrica para la detección de caries.²¹ En 1971, Murakami y col. observaron que el esmalte dental es muy resistente a la conducción eléctrica, mientras que la dentina tiene una resistencia constante independientemente de la profundidad del diente.²² Williams y col. concluyeron que la resistencia es sensible a los defectos de los biomateriales en donde existe un incremento de la conducción iónica.²³ Aoki midió la impedancia del esmalte dental, utilizando un

PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

Es un hecho que el esmalte dental humano presenta conductividad cuando se somete a diferentes temperaturas; el problema es establecer si la conducción que presenta el esmalte dental es eléctrica, o es iónica, o una combinación de ambas. Si la conducción fuese eléctrica, los electrones de las capas más externas de los átomos del material se degradarían, lo cual significaría que el material no se desgastaría con facilidad; si la conducción fuera iónica, algunos átomos se pondrían en movimiento iniciando lo que llamamos conducción iónica, y significaría que el material estaría sujeto al desgaste.

JUSTIFICACIÓN

Se ha trabajado sobre la premisa comprobada de que el esmalte dental tiene capacidad de conducción; pero hasta el momento no se ha determinado si esta capacidad es de origen eléctrico o iónico; además, el hecho de que el esmalte dental presente conductividad iónica en función de la temperatura, lo convierte en un material de estudio con potencial tecnológico. Por lo tanto, iniciar investigaciones sobre estos fenómenos permitirá, en primera instancia, sentar precedente en el campo de la odontología que lleve al conocimiento científico de los diferentes aspectos de la estructura del esmalte dental aún no identificada completamente. En segunda instancia, si se comprueba que el esmalte dental humano tiene capacidad de conducción, parte de los componentes de éste podrían utilizarse posiblemente en la industria electrónica, como en el caso de los termistores. La hidroxiapatita empleada adecuadamente se puede utilizar como material sustituto en

hueso y cartilago; en recubrimiento de implantes, así en las áreas de odontología, otorrinolaringología, cirugía maxilofacial, cirugía reconstructiva, y en ortopedia, por mencionar solo algunas.

HIPÓTESIS

Hipótesis de trabajo 1

Las temperaturas mayores de 350°C están asociadas con la presencia de conducción iónica en el esmalte dental humano.

Hipótesis alterna

Las temperaturas mayores de 350°C están asociadas con la presencia de conducción eléctrica en el esmalte dental humano.

Hipótesis de trabajo 2

La contaminación con moléculas de carbón del vacío del MET y la no conductividad del esmalte dental humano en presencia de temperaturas no mayores de 200°C producen las estructuras fractales.

OBJETIVO GENERAL

Determinar los mecanismos y las propiedades de la conducción del esmalte dental humano (iónico y/o eléctrico) en función de la temperatura así como establecer los cambios estructurales debidos a dichos eventos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar si el esmalte dental tiene capacidad de conducción iónica significativa.
2. Determinar si el esmalte dental tiene capacidad eléctrica significativa.
3. Establecer si existe desmineralización o desgaste del material con tratamiento térmico.
4. Identificar los cambios estructurales que se suscitan en el esmalte dental en presencia de temperatura.
5. Identificar los cambios que se efectúan en las estructuras fractales por la presencia de carbón sometidas a diferentes variaciones de temperatura.

I. ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ESMALTE

El componente inorgánico del esmalte dental humano (EDH) es hidroxiapatita (HPA), posee una estructura hexagonal cuyos parámetros de red son: $a = 0.9441$ nm, $c = 0.6880$ nm, mientras que la dentina presenta: $a = 0.9419$ y $c = 0.6880$, y el hueso: $a = 0.9417$ nm y $c = 0.6880$; en cuanto a la medida del eje c , en las tres estructuras es la misma. El eje a del esmalte comparado con la HAP pura es de 0.9441 contra 0.9422 nm, respectivamente; esto puede atribuirse a la sustitución de CO_3 por radicales OH ,²⁵ mientras que cuando el CO_3 es sustituido por PO_4 o Na por Ca puede causar contracción.²⁶ La expansión del eje a también puede atribuirse al HPO_4^{2-} ^{27, 28} y al Cl^- ²⁹, así como efectos combinados con Sr^{2+} , K^+ que substituyen al Ca .

Las distancias interatómicas del esmalte dental (tabla 2) en comparación con las de la hidroxiapatita sintética tienen excelente correspondencia. Sus parámetros cristalográficos se reportan en la tarjeta de rayos-X de la HAP sintética expuesta a continuación.³⁰

HIDROXIAPATITA

Sys. Hexagonal $\frac{1}{2}$ [Ca(OH) 2.3Ca 3(PO4) 2 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

S.G $P6_3/m$

HIDRÓXIDO DE CALCIO OCTOFOSFATO					
D Å	l/l	hkl	d Å	I/T	hkl
8.17	12	100	2.262	20	31
5.26	6	101	2.228	2	221
4.72	4	110	2.148	10	311
4.07	10	200	2.134	4	302
3.88	10	111	2.065	8	113
3.51	2	201	2.040	2	400
3.44	40	002	2.000	6	203
3.17	12	102	1.943	30	222
3.08	18	210	1.890	6	312
2.814	100	211	1.871	6	320
2.778	60	112	1.841	40	213
2.720	60	300	1.806	20	321
2.631	25	202	1.780	12	410
2.528	6	301	1.754	16	402, 303
2.296	8	212	1.722	20	004, 411

Tabla 2 Tabla de rayos X de la hidroxiapatita

I.I. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA HIDROXIAPATITA (HPA)

La estructura de las apatitas fue determinada por primera vez por Náray y Szabo³¹ y por Mehmel³² independientemente en 1930. Posteriormente fue reexaminada en detalle por Hendrick y col.,³³ Beevers y col.,³⁴ Posner y col.,³⁵ Kay y col.,³⁶ Sudarsan y col.,³⁷ Elliot y col.,³⁸ Hughes y col.³⁹ y Sãnger y col.⁴⁰ Por lo general hacen referencia a aspectos como los siguientes:

1. Si la HPA se somete a altas temperaturas, su estructura puede cambiar a monoclínica $P2_1/b$, y cuando se enfría a temperatura ambiente, lo hace de manera idéntica a la cloroapatita.³⁸
2. Su grupo espacial, que es $P6_3/m$, describe el espacio/tiempo de la HPA.⁴⁰
3. Por carácter de unión iónico, se producen paquetes de iones de oxígeno que resultan en un sistema hexagonal.⁴¹
4. Existe una transición de fase a 200°C probablemente por el orden-desorden de la orientación de los iones OH^- a lo largo de eje c.^{41, 42}

La parte inorgánica del EDH es un material policristalino cuyos elementos constitutivos se repiten de forma ordenada, de tal manera que su distribución en el espacio muestra ciertas relaciones de simetría.⁴ El esmalte dental pertenece al sistema hexagonal aunque algunos autores afirman que también pertenece al sistema monoclínico o pseudo-hexagonal cuando no existen vacancias.³⁸ Un sistema es un conjunto de redes que poseen los mismos elementos de simetría. Estas maneras de asociación fueron descritas por Hessel en 1830, y fueron redescubiertas por Bravais en 1849. Desde un punto de vista

matemático, estas asociaciones pueden constituirse en grupos llamados puntuales o clases cristalinas; es decir, en simetrías alrededor de un punto que dejan invariante la estructura. Existen 32 grupos puntuales en 3 dimensiones y 10 en 2 dimensiones.⁴³ El EDH pertenece al grupo espacial $P6_3/m$,⁴ caracterizado por un eje de simetría 6, a lo largo del eje c y tres ejes equivalentes en el eje a con ángulos de 120° entre ellos. Su celda unitaria en diferentes direcciones (figs. 6 y 7) contiene 4 $Ca^{2+}(I)$, 6 $Ca^{2+}(II)$, $6PO_4^{3-}$ y $2OH^-$; la designación de Ca (I) y Ca (II) son descritos de acuerdo al medio que los rodea. La posición Ca I se encuentra en los niveles $Z = 0$ y $Z = \frac{1}{2}$; los que están en la posición II están en $z = \frac{1}{4}$ y $z = \frac{3}{4}$ en conjunto de 3. Los iones OH localizados en las esquinas de la celda están rodeados por dos conjuntos de átomos de calcio Ca (II) en arreglo triangular en niveles $z = \frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$; por dos conjuntos de tetraedros PO_4 también con arreglo triangular en los niveles $z = \frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$, con un arreglo hexagonal de átomos de calcio. Las posiciones respectivas de los grupos OH son: O en las posiciones $z = 0.2$ o 0.3 y 0.7 o 0.8 ., e H en las posiciones $z = 0.06$ o 0.44 y 0.56 o 0.94 .² El volumen de la celda fundamental para una red hexagonal es: $V = abc \sin \gamma$ donde $\gamma = 120^\circ$,⁴³ el volumen de la celda para las hidroxiapatitas es 52.92 nm^3 , el de la fluorapatita es de 52.13 nm^3 , y el de la cloroapatita de 54.52 nm^3 .³⁵ También es muy importante conocer las diferentes orientaciones de los materiales debido, ya que sus propiedades pueden cambiar de una dirección a otra; por tal motivo, se presentan algunas de las posiciones más representativas de la HPA.

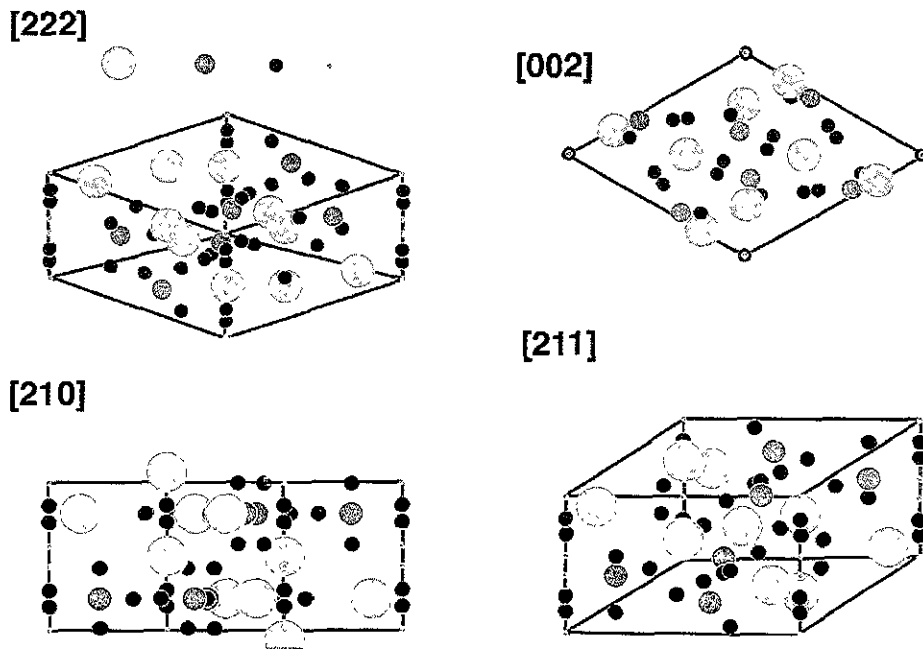


Fig. 6 Celda unitaria de la HPA vista en las direcciones [222], [002], [210], [211]

1

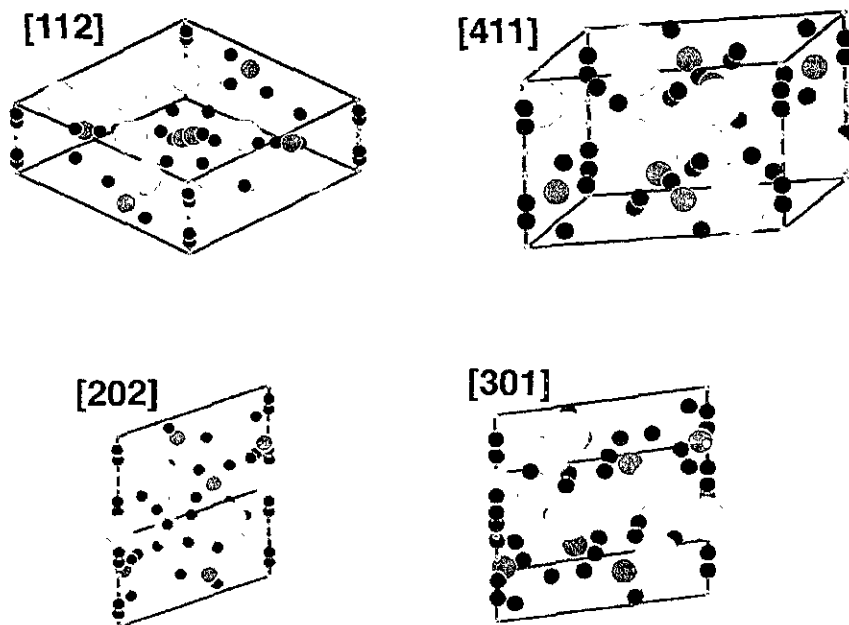


Fig. 7 Celda unitaria en diferentes direcciones [112], [411], [202], [301]

Ca (verde), Fe (morado), O (uniradio) e H (amarillo)

con aniones monovalentes como OH^- o F^- , y, por otro lado, los iones de Na^+ , de Ca^+ y de K^+ pueden favorecer al equilibrio eléctrico.⁴³

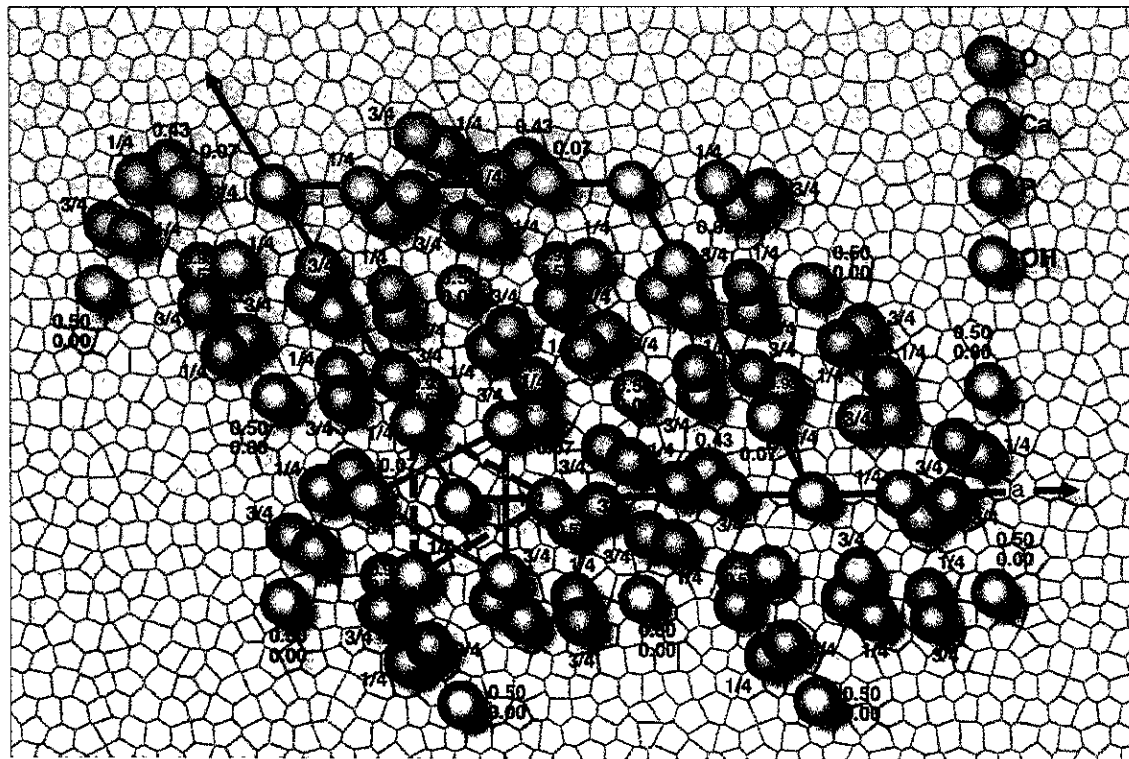


Fig. 8 Arreglo de los átomos de Ca, P, O e H en la celda unitaria de la HPA.

1.2. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DEL ESMALTE DENTAL

1.2.1. NUCLEACIÓN

Para que exista crecimiento de un cristal es necesario un núcleo capaz de crecer. Se entiende como núcleo al conjunto de partículas estructurales (átomos, iones o moléculas) ordenadamente dispuestas para formar “la semilla” que crecerá. Es posible distinguir dos tipos principales de nucleación: la nucleación homogénea, en la que las partículas se unen por fluctuaciones o por asociación de una partícula de impureza o una superficie que actúa como centro de nucleación, y la nucleación heterogénea, más común que la anterior, consistente en que aun bajo condiciones óptimas de manejo, siempre existen partículas impuras para producir la nucleación. La estabilidad del núcleo depende de cierto tamaño llamado “crítico” que es del orden de unas cien celdas elementales de lado, de 0.5 a 2 nm. Si las partículas están en tamaño crítico tienen la misma posibilidad a dispersarse o a seguir creciendo, mientras que las que tienen un tamaño menor se dispersan. Cuando el núcleo alcanza el tamaño de varios centenares de átomos, la presión de vapor y su punto de fusión formarán el nuevo cristal. Una vez formado el núcleo de radio r , formado por n átomos, con tensión superficial γ , se requiere para su crecimiento cierta energía dada por:

$$U_n = 4\pi r^3 \gamma / 3$$

La velocidad de formación para dichos núcleos por unidad de volumen es de:

$$dN / dt = C e^{-U_n / KT}$$

donde C es una constante que corresponde al volumen crítico por el número de átomos de dicho núcleo, y es del orden de 10^{24} .

Se debe tomar en cuenta que las colisiones de los iones no son simultáneas sino que se efectúan gradualmente; por ejemplo, no se puede afirmar que la hidroxiapatita contiene 18 iones en su fórmula, sino que para precipitarse necesita una fase intermedia de CaHPO_4 , que contiene menos iones. La HPA casi siempre se precipita por medio de un intermediario amorfo, para que la solución se sature es indispensable que se supere cierta barrera energética como se ilustra en la fig. 9. El mecanismo de nucleación del esmalte se desconoce con exactitud; pero existe evidencia de que células mesenquimatosas llamadas ameloblastos participan en la matriz para llevar a cabo la mineralización, estos ameloblastos crecen, polarizan sus organelos, crecen prolongaciones llamadas “Fibras de Tomes” que participarán en las orientaciones de las futuras filas o franjas del esmalte. Los primeros indicios de la mineralización son la presencia de pequeños gránulos secretorios electro-densos distales a las terminaciones de las fibras de Tomes, los cuales poseen diferentes morfologías y tienen una longitud de 2 a 3 μm aproximadamente. Se ha sugerido que su crecimiento ocurre vía fusión de sitios preexistentes que dependen de una serie de interacciones entre el epitelio y el mesénquima.

Durante el proceso de nucleación se espera que determinado número de iones en solución se agrupen para formar los primeros cristales.

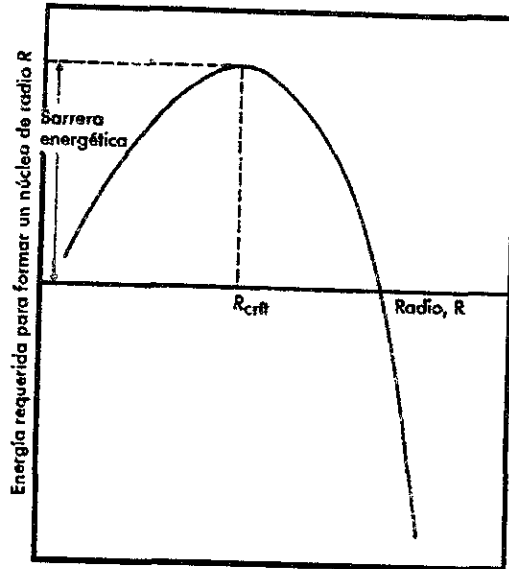


Fig. 9 Energía de formación de un núcleo en función de su radio. ⁴⁴

1.2.2. CRECIMIENTO DE LOS CRISTALES

El crecimiento cristalino de la HPA se lleva a cabo por medio de una supersaturación muy baja, y se realiza mediante un mecanismo en el cual interviene una dislocación en hélice (fig.10), en la que la capa va llenándose gradualmente. Durante el crecimiento, se agrega material en los extremos de manera que se pueda formar la siguiente capa y así sucesivamente hasta formar el prisma del esmalte.

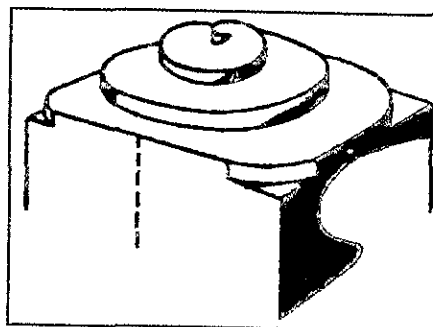


Fig 10 Modelo del crecimiento de un cristal por medio de una dislocación en hélice.

1.2.3. MORFOLOGÍA CRISTALINA

Las propiedades mecánicas se afectan considerablemente por el tamaño y la forma de los cristales. La forma más estable será aquella que utilice la mínima energía. La morfología en ocasiones depende de la incorporación de iones o adsorción de los mismos, así como de su medio ambiente. Los cristales del esmalte tienen un origen ectodérmico y el conjunto de éstos (~1000) forman los llamados “prismas del esmalte” (fig.11) que en comparación con los de la dentina o los del hueso son más alargados; esta diferencia se atribuye a la naturaleza y composición de su matriz orgánica. Los prismas (fig. 12) se extienden desde la dentina en dirección a la superficie externa del esmalte, es decir, son paralelos mediiodistalmente al diente, con esmalte nudoso cerca de la unión amelodentinaria.

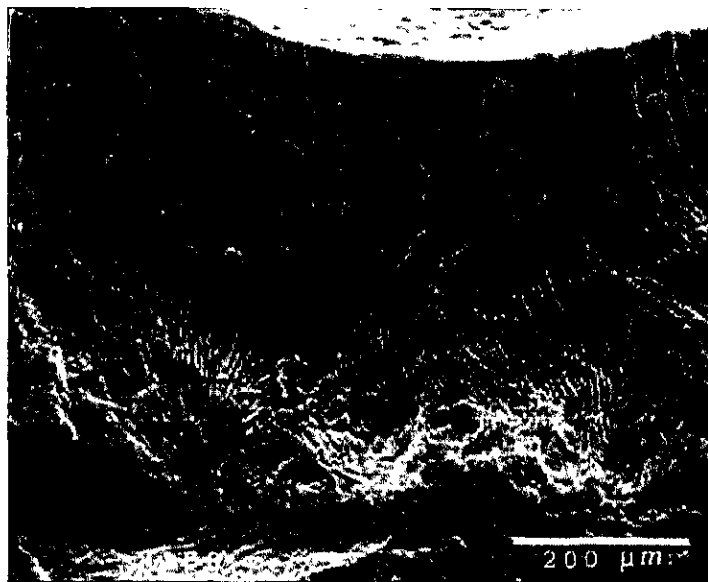


Fig.11 Prismas de esmalte de niño en corte trans versal.

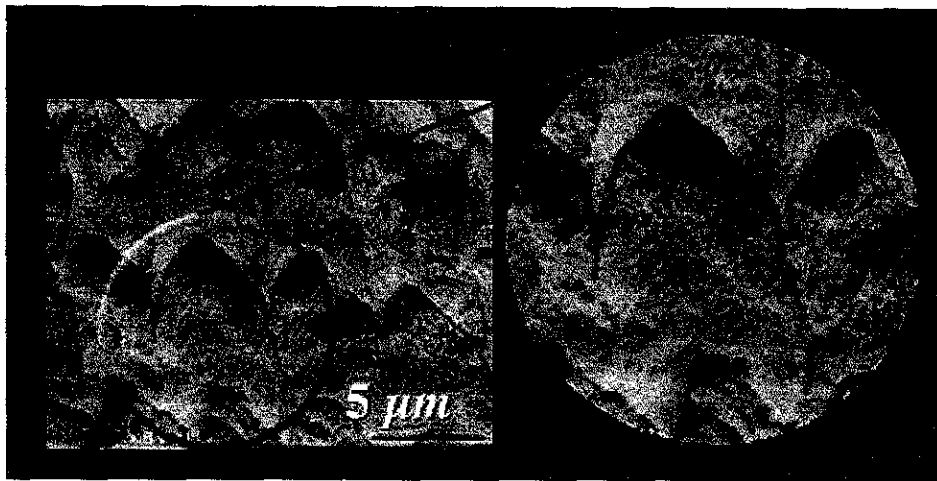


Fig.12 Prismas de esmalte de niño corte longitudinal.

En las filas del esmalte existen agujeros (fig.13) a lo largo de éstas, probablemente participen en la conducción iónica, como lo demuestran los canales en el esmalte y no en la dentina (fig.14a y 14b). Entre las filas, también existen separaciones por donde también circula material orgánico.

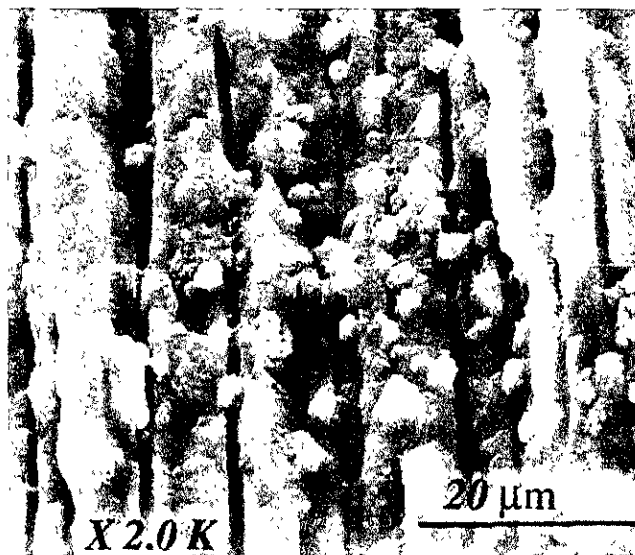
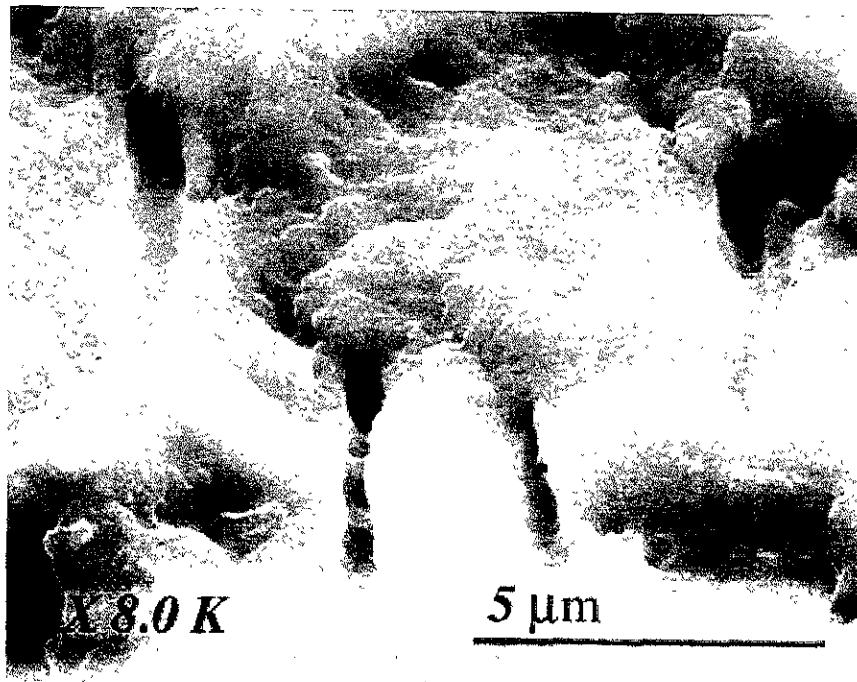


Fig.13 Agujeros del esmalte dental.



Figs.14 a y b . Canales en el esmalte dental humano.

Con MEB, observamos que en cortes transversales los prismas tienen forma de “ojo de cerradura”(fig.15) y corren paralelos a la sección, los cuales tienen una periodicidad de 4 a 8 μm . Algunos investigadores, como Dalcusi y Kerebel,⁴⁵ reportan valores de 68 μm de ancho (A) y 26 μm de espesor (E); Orams y col. (30 a 90 μm A, 20 a 60 μm E) y lo reporta respecto al esmalte humano,⁴⁶ y Frazier (86 a 101 μm A) respecto al de las ratas.⁴⁷

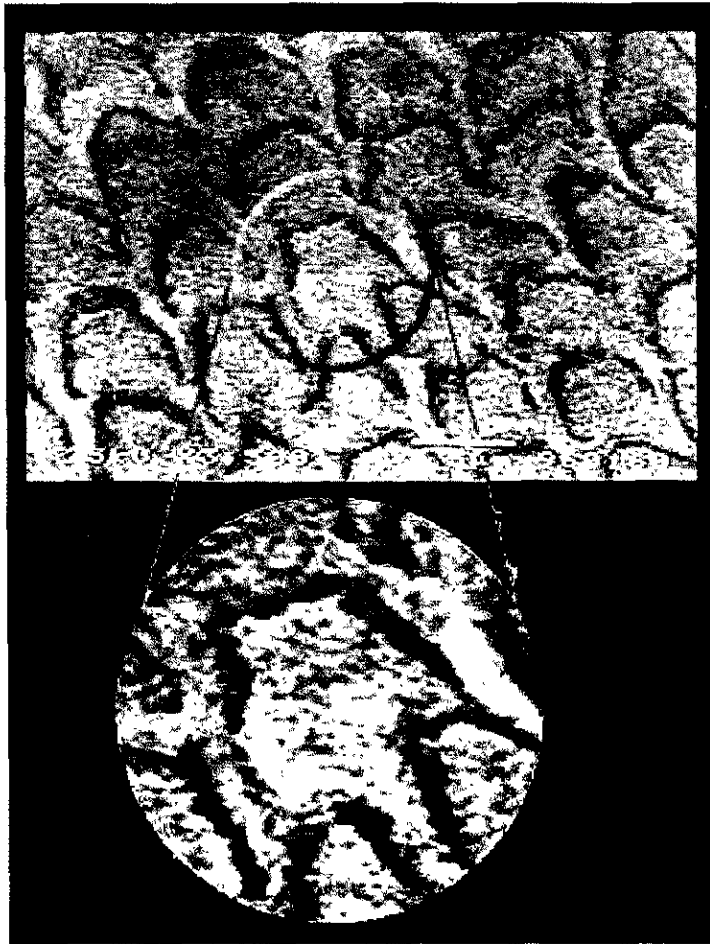


Fig.15. Prisma de esmalte de adulto.

En cortes longitudinales se observan franjas de esmalte (fig.16) que van de la unión amelodentinaria a la superficie del diente; también existen otras estructuras llamadas Bandas de Hunter-Schreger. El espesor del esmalte varía de un diente a otro y de un sitio a otro. También en cortes longitudinales podemos observar las “Estrías de Retzius”, las cuales corren oblicuas a la superficie del diente, así mismo, las periquimatas que corren paralelas al diente

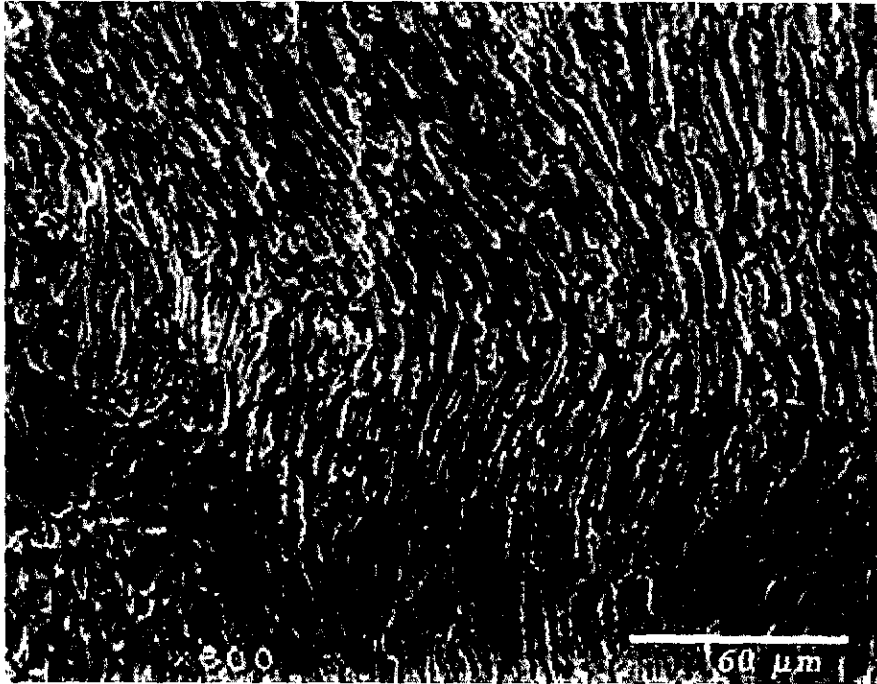
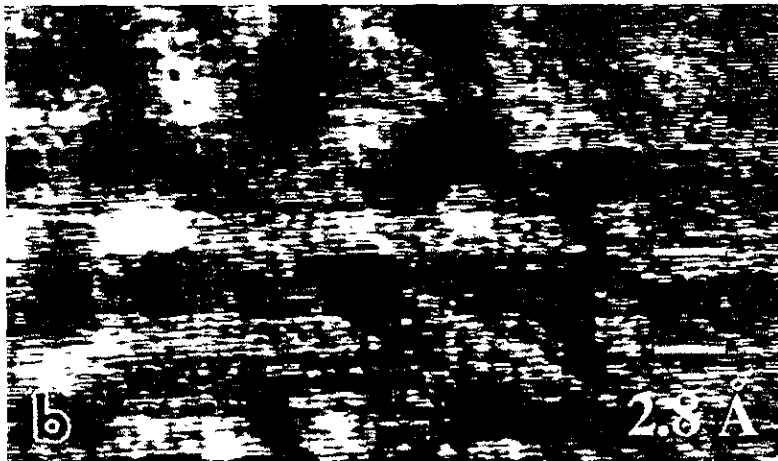
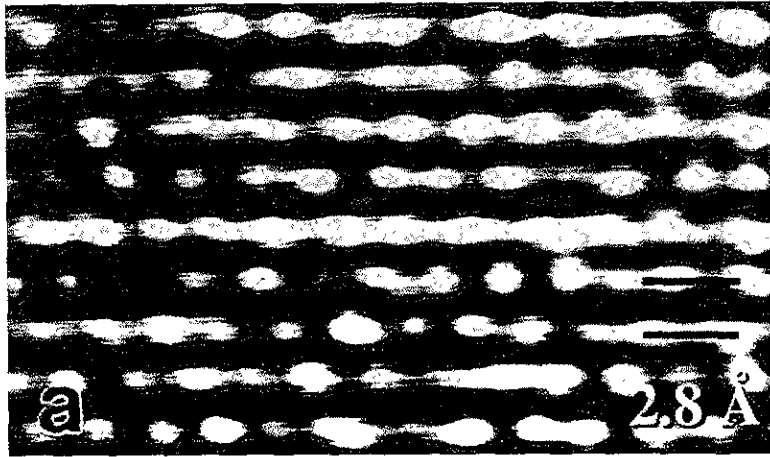


Fig. 16. El trayecto de las filas del esmalte.

que producía una fase discontinua en los cristales, o que probablemente se trataba de una unión de granos.⁵⁰



Figs.17 a y b. Imágenes de MET de granos del esmalte dental humano. La flecha indica la posición de la línea oscura

Otras opiniones fueron las de Brown y col. (1965), que sugirió la posibilidad de una variación química como el fosfato octocálcico,⁵⁷ y de Hirsch y col. (1977), que introduce el fenómeno de defecto lineal o desplazamiento en la red puntual paralela a la distorsión.⁵⁸ En

1971, Arend y col. señalaron que se trataba de una dislocación en forma de tornillo.⁵⁹ Para 1985, Nelson y col. dirían que consistía en una expansión de la red de aproximadamente 20%, que podía observarse a través del plano (300) y del (600), con espacios interplanares de 0.27nm y 0.31 nm, respectivamente. Él sugería cuatro modelos: en el primero, se trataba de vacancias de calcio. El segundo consistía en fallas de apilamiento como resultado del vector $(\frac{1}{4}, 00)$. En el tercero explicaría que existen capas deficientes derivadas del OCP con ancho de 0.51 nm; y en el cuarto, que eran capas deficientes carentes de desplazamiento, pero con vacancias que podrían contraer la estructura.⁶⁰ En otras investigaciones, como la de Thoda y col. (1987), se decía que era producto del daño producido por el haz electrónico durante la observación;⁶¹ incluso Warshasky y col. llegaron a afirmar que el centro del cristal estaba hueco y que no existía ninguna zona llamada línea oscura.⁶² Posteriormente, en el grupo de Reyes-Gasga, 1996, se realizaron estudios de microscopía electrónica para la detección de las líneas oscuras y análisis químicos de las zonas que rodean estas líneas. Como resultado se pudo constatar que estaban presentes en todos los cristales y que consisten en fosfatos octocálcicos, $\text{Ca}_8 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_6 \cdot n 5\text{H}_2\text{O}$, los cuales pertenecen al sistema triclinico, con espacio grupal P1, el cual tiene parámetros de red $a = 1.987 \text{ nm}$, $b = 0.963 \text{ nm}$ y $c = 0.687 \text{ nm}$. Y las líneas han sido propuestas como una fase precursora de la HA durante la nucleación y crecimiento del esmalte dental humano.⁴

1.4. Química del esmalte : composición mineral

La parte inorgánica del esmalte dental humano pertenece al grupo de las apatitas, y éstas no solo se refieren a la fase de los fosfatos de calcio, sino al grupo de compuestos $M_{10}(XO_4)_6Z_2$, cuyos radicales M, X y Z pueden presentar varias substituciones para esos grupos. M es el calcio (Ca^{2+}), X es fósforo (P^{5+}) y Z es el radical hidroxilo (OH). A esta apatita se le denomina hidroxiapatita estequiométrica. La relación (Ca/P) para el esmalte es de 2:00, para el hueso esta relación es de 1:7 y en la HPA sintética es de 1:67. Esta diferencia se atribuye principalmente a que el fósforo se encuentra unido a otros cationes.

La HAP deficiente, como en el caso del esmalte dental, es aquella donde los radicales fosfatos (PO_4^{3-}), así como las fases carbonatadas, son sustituidos por radicales HPO_4^{2-} . Y a pesar de que la HAP estequiométrica se utiliza como modelo del mineral de estos compuestos, las hidroxiapatitas biológicas presentan deficiencias cristalográficas y composicionales, ya que contienen no sólo iones radicales, sino también iones como CO_3 , Mg, Na, etc.⁶³

La composición inorgánica del esmalte dental humano⁶⁴ fue reportada por Patel y Brown (1975). Estudios inmunológicos indican que el Ca puede encontrarse en las membranas lateral y distal del ameloblasto durante la etapa secretoria y madurativa del esmalte.^{65,66,67} Uno de los elementos importantes es el H, que se une al O para formar agua y el radical OH en el HPO_4^{2-} .⁶⁹ En cuanto al P, el 5% se encuentra integrado, en el esmalte maduro, al radical HPO_4^{2-} .⁶⁸ Por las evidencias de estudios en apatitas sintéticas y biológicas, es generalmente aceptado que las apatitas biológicas son descritas como hidroxiapatita carbonatada y no como hidroxiapatita pura. El CO_3 se clasifica en el tipo A y

B: en el tipo A CO_3 substituye al OH ; y en el tipo B se efectúa una doble substitución, el CO_3 substituye a PO_4 y el Na substituye al Ca. En el tipo A existe una expansión del eje a y una contracción del eje c, mientras que en el tipo B es al contrario existe una contracción del eje a y una expansión del eje c.⁷⁰ De los dos tipos, el que tiene más similitud con las apatitas biológicas es el B.⁷¹

El CO_3 substituye principalmente a PO_4 , lo que causa cambios en los parámetros de red, contracción del eje a y expansión c;⁷² existe reducción del cristal y cambios en su forma, decrece el contenido de fósforo y se incrementa la solubilidad.⁷³ Se encuentra asociado a la fase CaCO_3 ⁷⁴ o a la fase dolomita $(\text{Ca}, \text{Mg}) (\text{CO}_3)_2$.⁷⁵ El tamaño del cristal puede atribuirse parcialmente al contenido de carbonato; en el esmalte es 3.5, en dentina es 5.7 y en el hueso 6.4 % wt. Además, la solubilidad también puede estar relacionada con la concentración de CO_3 .⁴ El carbonato es probablemente endógeno y disminuye conforme se aproxima a la superficie, y se encuentra influido por los cambios metabólicos de los ameloblastos durante su maduración.⁶⁸ Otro de los elementos químicos importantes en campañas de prevención contra la caries es el flúor, que incrementa la estabilidad estructural de las apatitas,⁷⁶ participa en la remineralización y calcificación *in vitro*.⁷⁷ Otros efectos se muestran en la tabla 3.

PROPIEDADES EFECTOS

PARÁMETROS DE RED	
Eje a	Disminuye
Eje c	no cambia
Tamaño del cristal	Aumenta
Estabilidad térmica	Aumenta
Solubilidad	Disminuye
Alto contenido de F	disminuye la caries
CON OTROS IONES	
HPO ₄	Disminuye
Cl	Disminuye
Sr	no cambia
CO ₃	no cambia pH neutro
Mg	Aumenta
Ca/ P	Aumenta
Ácido bacteriano	Disminuye
(F,OH)AP	Promueve la formación de caries
Deficiencia de Ca	promueve la formación de caries
CO ₃ y bajo contenido de F	aumenta la caries

Tabla 3. Algunos efectos del flúor en la estructura del esmalte dental.⁵

Se ha establecido que el F^- puede adquirirse en la etapa de erupción por medio de los fluidos bucales,^{68,78} o puede ser ingerido durante el desarrollo.⁷⁹

Más de 40 elementos se han reportado sistemáticamente entre los elementos espureos del esmalte dental. Por ejemplo el Cl, que substituye al OH en las apatitas biológicas, hace que presente una expansión del eje a y una contracción de c.⁸⁰ Se ha detectado Cl tanto en esmalte como en dentina, y como puede disolverse en agua, se cree que el origen pudiera estar en el tejido tisular; la concentración en el esmalte externo tiene un promedio aproximado de 0.6%, disminuye hasta 0.1% en su punto medio, permanece constante en la mitad interna y se encuentra presente durante la formación del diente⁸¹ así como en su etapa madura.⁸² Otro elemento de interés general es el magnesio; su concentración aumenta desde 0.45% en la capa externa del esmalte hasta 0.7% en el interior de éste.^{82,83} Con su incorporación disminuye el eje a, disminuye la cristalinidad y aumenta el contenido de HPO_4 .⁸⁴ El carbonato y el magnesio son elementos minoritarios muy importantes en el desarrollo del proceso carioso⁸⁵ durante los estadios tempranos de la lesión cariosa.⁸⁶ También se ha detectado la presencia de muchos elementos, como el Zn y Si, que se encuentra en muy pequeñas cantidades.⁶⁸ Otros autores han encontrado iones como F^- , Cl, Si (como SiO_4^{4-}) y Zn^{2+} en grandes concentraciones cerca de la superficie; mientras que los iones como CO_3^{2-} , Na^+ y Mg^{2+} se incrementan dependiendo de la profundidad en el esmalte.^{68, 78} Otros iones, como el K^+ , ocasionalmente se encuentran en el esmalte⁷⁸ Muchos factores pueden influir en la composición del mineral, sobre todo en lo que respecta a impurezas del material, y los elementos con mayor porcentaje de concentración deben ser considerados en correlación con las fases que formen en su conjunto.

1.5 FASES EN LA FORMACIÓN DE LA HIDROXIAPATITA

Las fases químicas en la formación de las apatitas biológicas aún están en discusión.^{87,88, 89} La hidroxiapatita también pertenece al sistema binario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ y la región de interés se encuentra entre el 70-80 mol % de CaO alrededor de los 1000°C , como se observa en el círculo mayor de figura 18. El número de moléculas de agua también desempeña un papel importante en la formación de estas fases.⁹⁰ Existen fases estables en altas temperaturas que, al entrar en contacto con el cuerpo humano, se transforman en HAP,⁹¹ como el fosfato tricálcico y el tetracálcico, y a bajas temperaturas sólo son estables el fosfato dibásico y la HAP.⁹²

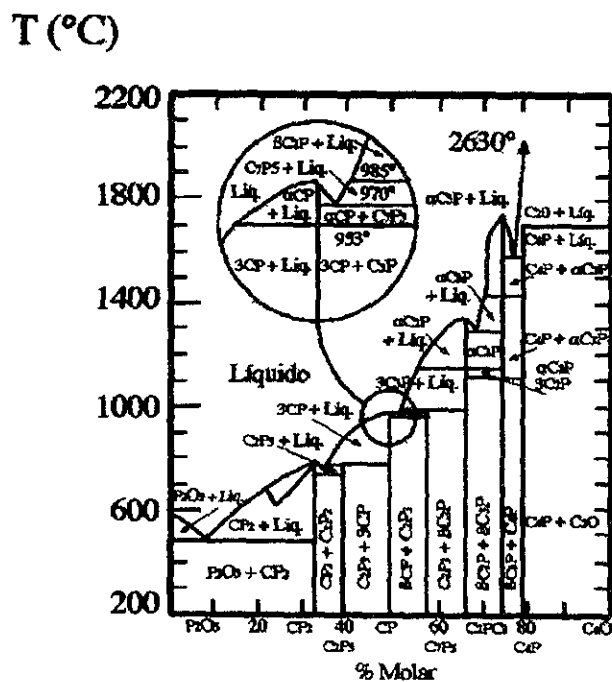


Fig.18 Diagrama de fase del sistema binario $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$

Una de las características principales de este sistema es la aparición de equilibrios metaestables dinámicos interfásicos, por lo que esa fase puede adaptarse a la vida orgánica.⁹³ Las fases relevantes en los sistemas biológicos que promueven o inhiben la formación in vivo de los fosfatos de calcio son: ACP, DCP, DCPA, OCP, β -TCP, AP.⁶

1.5.1. FOSFATO DE CALCIO AMORFO (ACP)

Contiene calcio y fósforo, principalmente (HPO_4^{2-} y PO_4^{2-}), con una relación Ca/P de 1.5.⁹⁴ Se presenta en las calcificaciones patológicas; el ACP que contiene magnesio, carbonato o pirofosfato⁹⁵ se ha reportado como precursor de las apatitas biológicas.^{96, 97} El ACP se transforma en fosfato amorfo AP pasando por OCP^{96, 97, 98, 99} también puede transformarse a DCPD cuando se acerca al pH neutro o cuando iones de Mg^{2+} están presentes.^{100, 101} Puede transformarse en sustituto de magnesio fosfato tricálcico, es decir β -TCP, cuando contiene en su solución Mg .^{102, 103} Iones como Co^{2+} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ y Mg^{2+} son incorporados para estabilizar el ACP y no se haga amorfo en AP;^{104,105} también se agregan otros iones como el Mg-ACP, el cual es más estable que $\text{Co}_3\text{-ACP}$, que a la vez es menos estable que $\text{P}_2\text{O}_7\text{-ACP}$. Un importante factor en las transformaciones es el pH de las soluciones: con pH de 6.8, el Mg-ACP en 24hrs, se transforma en DCPD; con pH de 8.4, éste se hace amorfo.¹⁰⁶

1.5.2. FOSFATO DICÁLCICO DESHIDRATADO (DCPD)

Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La estructura del DCPD fue establecida por Curry y col. En 1967. Pertenece a la estructura monoclinica, con grupo espacial C2/c, y cuyos parámetros de red son: $a = 0.5182 \text{ nm}$, $b = 1.518 \text{ nm}$ y $c = 0.623 \text{ nm}$.^{151,107} El DCPD puro puede ser obtenido con una relación Ca/P de 1.0; también ha sido propuesto como precursor en las apatitas biológicas^{89,108} e incluso está presente en ciertas patologías de calcificación.⁴ El crecimiento y disolución de este compuesto tiene interés en el desarrollo de la caries dental y en muchas ocasiones lo utilizan en cementos dentales.¹⁰⁹ Uno de los factores que influyen en la conversión de DCPD en HPA es la disolución debido a su relación morfológica con los fosfatos de calcio biológicos.⁸⁹ El DCP y DCPD son muy similares en cuanto a solubilidad.¹¹⁰

La cinética de la disolución de DCPD fue descrita por Nancollas y col. (1971)¹¹¹ y Christoffersen y col. (1988),¹¹² ésta ha demostrado ser un problema del control de difusión.¹¹¹ La disminución de la solubilidad obedece tanto al gradiente de concentración entre la superficie de los cristales de DCPD y la solución del volumen, además del crecimiento de la HAP. Otros estudios han demostrado que la reacción entre DCPD y fosfato tetracálcico aumenta cuando se le incorporan soluciones de fosfato de sodio.¹¹³ En presencia de bajos niveles de P_2O_7 , la morfología cambia de plana a pequeñas agujas.¹¹⁴

La presencia de otros elementos, como Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} puede alterar la morfología del DCPD; pero otros la favorecen, como el OCP o Ca-P a expensas de DCPD. También se ha reportado la formación de DCPD en polvo de esmalte y hueso¹¹⁵ también ha sido reportada o por medio de semilla de DCPD,¹¹⁶ o por medio de OCP.¹¹⁷

1.5.3. FOSFATO DICÁLCICO ANHÍDRIDO (DCP o DCPA)

Monetita. CaHPO_4 . Pertenece al sistema triclinico, con grupo espacial $P1$, cuyos parámetros de red son $a = 0.691\text{nm}$, $b = 0.663\text{ nm}$ y $c = 0.699\text{ nm}$, cuya relación Ca/P es de 1.0. Se especula que pudiera presentarse en las lesiones cariosas; posee dos diferentes grupos de fosfatos; la mitad de los hidrógenos de los fosfatos se encuentran unidos a HPO_4 y la otra mitad forman un puente de hidrógeno.^{107, 118} El DCP se transforma en apatita al hidrolizar soluciones de OH^- y Ca^{2+} ; cuando se presentan iones como: Cl^- , F^- , OH^- y CO_3^{2-} , forma la apatita,^{119, 120, 121} y de igual modo cuando es substituido el Ca por Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} y/o PO_4^{3-} , MgO_4 , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Muchos son los iones que pueden incorporarse al DCP,¹²² su reacción es inhibida en presencia de citratos, Al^{3+} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ o Sn^{2+} .¹²³

1.5.4. FOSFATO OCTOCÁLCICO [OCP $\cdot\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_5\text{H}_2\text{O}$]

El fosfato hidrogenado octocálcico pentahidratado, conocido como fosfato octocálcico, está compuesto de capas de apatitas hidratadas. Se localiza en el centro de los prismas del esmalte, en las llamadas líneas oscuras, y se dice que el OCP es un precursor junto con DCPD en la formación de las apatitas biológicas.^{88, 124, 125, 126} El OCP muy similar estructuralmente en ciertas zonas de la celda unitaria, a la celda de la HPA, su morfología exhibe cristales largos como en el esmalte, pero en forma de aguja. Muchos factores pueden influir en la formación del OCP, como el grado de acidez y la temperatura, entre otros, es muy resistente en medios ácidos; en presencia de F^- , promueve la formación de fluorapatitas; con oxalatos, la formación de oxalato de calcio con OCP; con $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, se realiza una cristalización pobre. La transformación de OCP en apatita ocurre cuando se

hidroliza en presencia de iones como: CO_3^{2-} , F^- , Ca^{2+} o Na . El Mg en grandes cantidades así como citratos y pirofosfatos inhiben la formación de este compuesto.¹²⁷

1.5.5. FOSFATO TRICÁLCICO (β -TCP)

Whitlockite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. La estructura cristalina fue determinada por McKay (1958),¹²⁸ con sustituto de Mg, y por Dickens y Brown (1977),¹²⁹ y fue obtenida con mayor pureza por Schroeder y col. (1977),¹³⁰ la cual no se encuentra en estructuras biológicas, pero sí en forma de β -TCP con sustituto de Mg, β -TCP, $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$, como se ha observado en los cálculos dentales. El Mg actúa estabilizando la estructura.^{131,132} El $\text{Ca}_{15}\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{12}$ posee una estructura hexagonal, cuyos parámetros de red son: $a = 1.032 \text{ nm}$ y $c = 3.700 \text{ nm}$, y se caracteriza por tener el eje a-c pequeño comparado con el β -TCP puro ocasionado por la sustitución de Mg por Ca.^{131, 133} Puede prepararse por varios métodos: En sistema acuoso,^{70, 84, 134, 135, 136} por sistema gel,¹³⁷ crecimiento por siembra,¹³⁸ por reacción térmica.^{70,139}

La monetita y la brushita son solubles en agua, mientras que el fosfato monocálcico es biodegradable en tejido humano. El α -fosfato tricálcico se encuentra más relacionado con la hidroxiapatita que con otros compuestos, pero en presencia de agua es inestable.¹⁴⁰ A pesar de que el α -fosfato tricálcico y la whitlockita tienen la misma fórmula química, no poseen semejanza cristalográfica. Al fosfato tricálcico puede considerársele como una HAP defectuosa.¹⁴¹ El α -fosfato tricálcico y la hidroxiapatita parecen diferentes pero interactúan de forma similar en el cuerpo humano.¹⁴²

1.5.6. HIDROXIAPATITA (HPA)

En condiciones ambientales la hidroxiapatita es estable hasta los 1200°C. A temperaturas entre 1200-1700°C permanece estable, siempre y cuando esté presente el vapor de agua. Entre 900- 1200°C, la hidroxiapatita se descompone en fosfato tricálcico, óxido de hidroxiapatita y óxido de calcio, que a su vez forman fosfato tetracálcico y óxido de calcio. En atmósfera seca los grupos hidróxidos salen después de 1200°C gradualmente, pasando por oxapatita $[Ca_{10}(PO_4)6O]$, y cerca de los 1450°C se descompone en fosfato dicálcico ($Ca_2P_2O_7$), fosfato tricálcico $[Ca_3 (PO_4)_2]$, y fosfato tetracálcico ($Ca_4 P_2 O_9$). Entre 1400 y 1480°C existe pérdida de los grupos hidróxidos.

Además, es conveniente hacer notar que durante el proceso de transformación provocado por el aumento de temperatura, pasa del sistema óxido de calcio y pentóxido de fósforo y agua ($CaO-P_2 O_5- H_2O$) al sistema óxido de calcio y pentóxido de fósforo ($CaO-P_2O_5$), y que para cada uno hay un número considerable de combinaciones.¹⁴³

Otro aspecto que debemos considerar en la estabilidad de los fosfatos de calcio es la presión parcial de vapor de agua durante las reacciones, su equilibrio puede cambiar considerablemente. En la figura 19 se ilustra el diagrama de equilibrio de fases en presencia y en ausencia de agua.¹⁴⁴

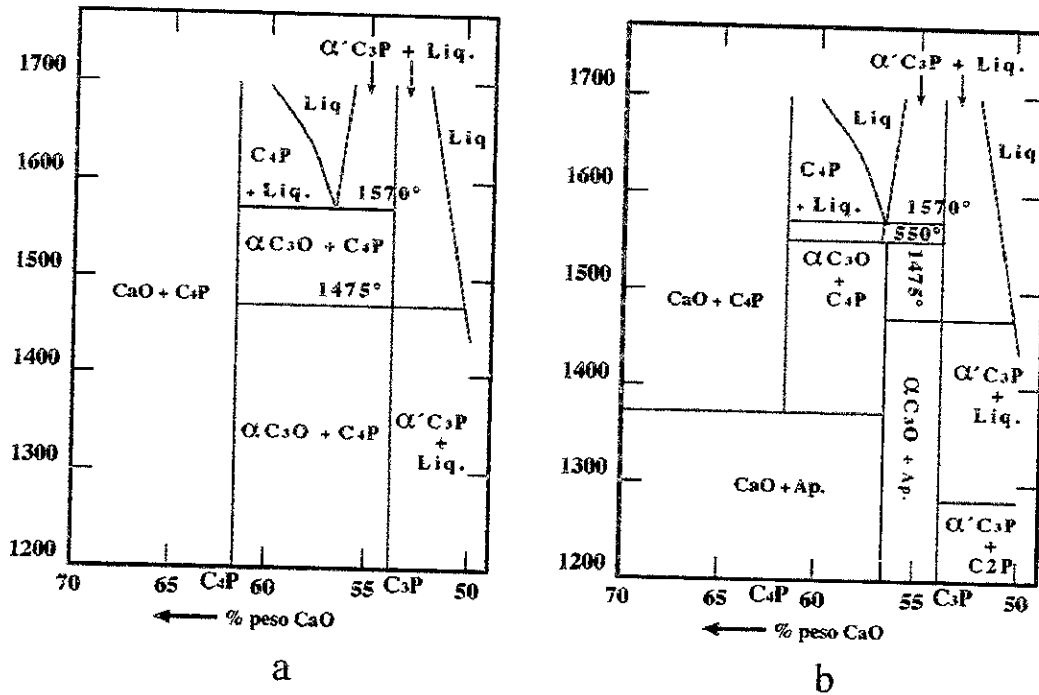


Fig. 19. Fases en equilibrio para el sistema CaO-P₂O₅ con altas temperaturas, a) en ausencia de agua y b) con presión parcial de agua, de 500mmHg (Groot et al., 1990)

También se ha investigado la deshidratación de la hidroxiapatita¹⁴⁵ cuando se somete a tratamientos térmicos en ausencia de agua como se ilustra en la fig. 20.

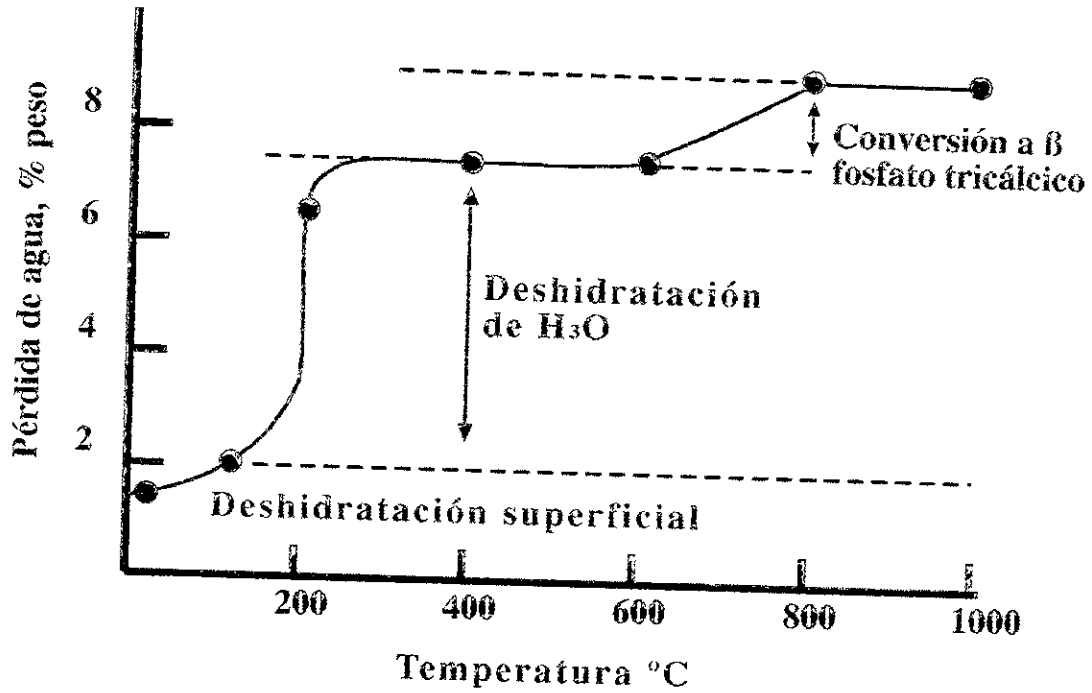


Fig. 20 Pérdida de la humedad conforme la hidroxipatita es calentada a niveles bajos de presión de vapor de agua (Neuman y Neuman, 1958).

Otro factor que interviene en la estabilidad de los fosfatos de calcio es el grado de pH como lo muestra la figura 21. El grado de saturación de la saliva con respecto a los diferentes tipos de Ca/P se puede afectar por los diferentes cambios de pH salival, los cuales pueden causar cambios en su composición.^{60,298}

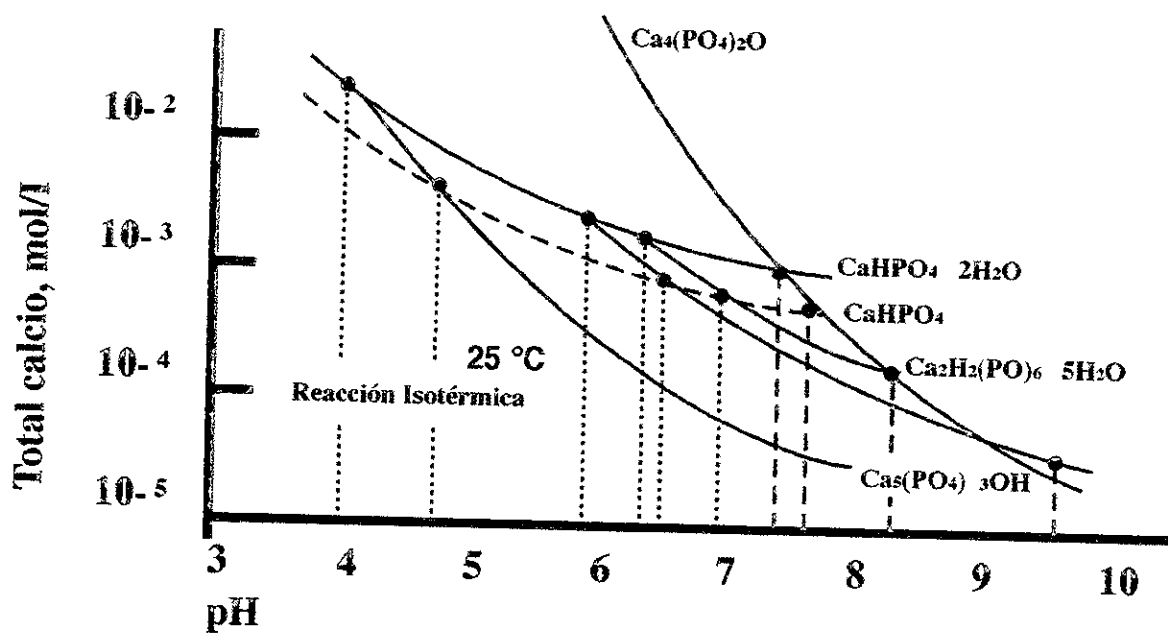


Fig. 21 Diagrama de fase de solubilidad para el sistema: $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C a diferentes grados de pH y diferentes concentraciones de calcio.

2. EL ESMALTE DENTAL Y LA CONDUCCIÓN EN MATERIALES DIELECTRICOS

El esmalte dental es un material dieléctrico o aislante a temperatura ambiente tal y como lo son, por ejemplo, las cerámicas y algunos tipos de vidrios. Por lo tanto, en este capítulo revisaremos la forma de comportamiento de estos materiales bajo la acción de campos eléctricos y la manera en que éstos se vuelven conductores, con la idea de compararlo, de analizar este tipo de comportamiento con el que podría presentar el esmalte dental humano.

2.1. PROPIEDADES DIELECTRICAS DEL ESMALTE DENTAL

Cuando a un material dieléctrico como el esmalte dental se le coloca en un campo eléctrico E externo (por ejemplo, cargas situadas a determinada distancia del dieléctrico), varios efectos pueden presentarse, de tal manera que dichos efectos tenderán a modificar el campo dentro del dieléctrico. El efecto relevante es la polarización, que consiste en que las cargas tanto positivas como negativas del interior del esmalte (es decir, los núcleos, los electrones, o los iones) tienden a desplazarse relativamente entre sí de manera que el sistema adquiere un momento dipolar eléctrico.

Existen varios mecanismos de polarización: la polarización inducida o electrónica, la orientacional y la iónica. En la polarización inducida, antes de aplicar el campo, el núcleo se encuentra eléctricamente neutro, la nube de electrones está dispuesta de manera simétrica y el átomo no tiene momento dipolar. Cuando el campo eléctrico E es aplicado, el núcleo y los electrones se desplazan entre sí y el átomo adquiere un momento dipolar P que es proporcional a E :

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

donde α es la capacidad de polarizarse del átomo (se le denomina polarización eléctrica o inducida).

En la polarización de orientación, la disposición de los átomos dentro del material ya presenta un momento dipolar permanente y un campo eléctrico externo tenderá a alinear estos dipolos del material. Debido a las vibraciones térmicas, este tipo de polarización es más favorecida en dieléctricos polares a altas temperaturas. A bajas temperaturas se puede conseguir un comportamiento dieléctrico constante, debido a que algunas moléculas están tan fuertemente unidas que no responden a un campo eléctrico externo a temperatura ambiente.

En la polarización iónica, los iones son los que tienden a separarse bajo la acción de un campo eléctrico; el campo tenderá a alargar los enlaces entre ellos, lo que hará cambiar el momento de la molécula.¹⁴⁸ La polarización iónica no puede ser determinada directamente, sino a través de ciertas relaciones. La ecuación de Clausius-Mosotti relaciona la polarizabilidad α molecular y la constante dieléctrica k del medio:

$$\alpha = 3V / (k-1) / (k+2)$$

donde V es el volumen de la molécula en la celda elemental. La polarización de la molécula es la suma de las polarizaciones que constituyen la molécula, átomos o iones, es decir:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = 3v / (k-1) / (k+2)$$

donde α_1 y α_2 serán la polarización iónica.¹⁴⁹

Desde un punto de vista más práctico, el interés principal en la teoría de los dieléctricos se debe al hecho del valor de la constante dieléctrica, que es la relación entre la permitividad relativa del material (capacidad de polarizarse y almacenar carga) y la del vacío 8.85×10^{-14} F/cm, que varía con la frecuencia del campo aplicado y que a determinadas frecuencias se disipa energía del dieléctrico. Algo de energía se pierde como calor cuando un material se polariza, y a esta fracción de energía que se pierde cada vez que se invierte un campo eléctrico se conoce como factor de pérdida dieléctrica, ϵ'' .¹⁵⁰

Una constante dieléctrica dependiente de la frecuencia ocurre solamente en moléculas polares; si se orienta un dipolo permanente en un campo eléctrico y luego se desplaza, las moléculas vibrarán alrededor de la dirección del campo, pero finalmente se relajarán a su posición original. El tiempo de relajación (fig. 22) es una magnitud utilizada para medir la interacción entre el dipolo y el sistema al que se está transfiriendo la energía. La forma y los valores absolutos son característicos del material y el reflejo del fenómeno interno de polarización.

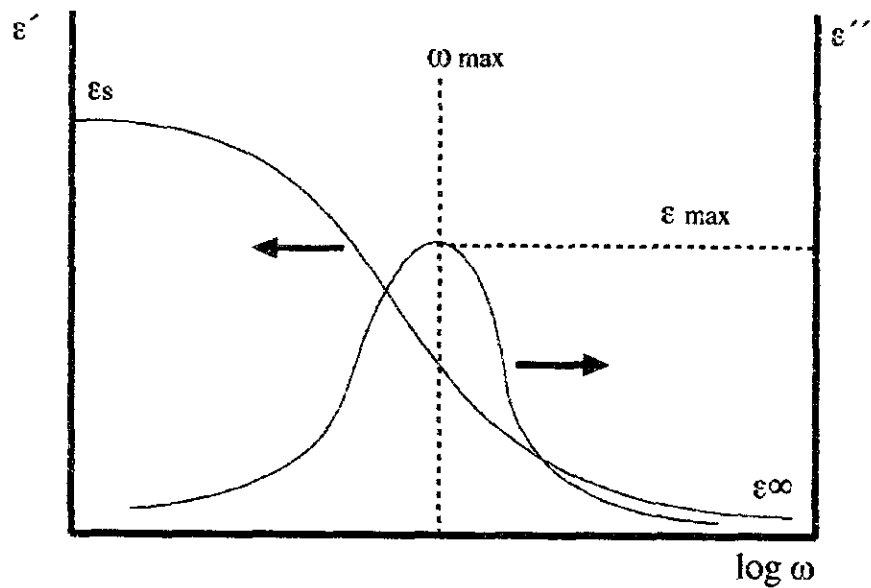


Fig. 22 Esquematización de la relajación de un dieléctrico. ϵ_s es la permisividad antes de la transición, ϵ_∞ es la permisividad después de la transición, ω_m es la frecuencia y el máximo es ϵ'' . La relajación puede ser definida como: $\tau = 1/\omega_m$, donde τ es el tiempo.

Muchos investigadores a través del tiempo han tratado de explicar este fenómeno y cada uno han elaborado diferentes ecuaciones:

1) Deba (1929)¹⁵¹
$$\epsilon' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

2) Fuoss- Kiekwood (1941)¹⁵²
$$\epsilon'' = \frac{\beta(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau^\beta}{1 + \omega^2 \tau^{2\beta}}$$

3) Cole-Cole (1941)¹⁵³
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$$

donde α es un parámetro ($0 < \alpha \leq 1$)

4) Havriliak and Negami (1966)¹⁵⁴
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^b]^c}$$

donde los parámetros son: b y c ($0 < bc < 1$) y $\Delta\epsilon$ está dado por.

$$\Delta\epsilon = 2/\pi \int_0^\infty \epsilon'(\omega) d(\ln\omega)$$

Los diferentes parámetros se calculan experimentalmente obteniendo $\epsilon''(\omega)$ para la selección de la función. La constante dieléctrica se calcula a partir de las curvas de impedancia, donde la capacitancia C es el máximo de la curva.

2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En los materiales dieléctricos puede conocerse el efecto de la temperatura por medio del espectro de permisividad y pérdida como función de la frecuencia y la temperatura. Si se reconoce el dato de la frecuencia para las diferentes temperaturas, es posible identificar factores para una relajación de la frecuencia dominante que podrían ser representadas en gráficas por medio de curvas (ambiente permisivo para determinada temperatura). Estas curvas representarían el ambiente de relajación para temperaturas o frecuencias (tiempo) que no son medidas directamente, sino que se usa el siguiente proceso.¹⁵⁵

2.3. PROCESO DE RELAJACIÓN ARRHENIOUS

El proceso de relajación puede ser descrito en forma termodinámica. Si consideramos que existen dos estados A, antes, y B, después, de la transición respectiva, separados por una barrera energética de potencial ΔU_{Δ} , la concentración de carga de las moléculas en el estado A (C_A) puede ser descrita por la ecuación cinética:

$$-dC_A/dt = K_A C_A$$

donde la constante cinética (K_A) depende de la temperatura descrita como la de Arrhenious:

$$K_A = K \exp(-\Delta U_A / kT)$$

donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta y K es una constante independiente de la temperatura.

La relajación con el factor tiempo (τ) puede ser identificada como el inverso de la constante cinética como:¹⁵⁶

$$\tau = (1/C_0) \exp(\Delta U_A / kT) = \Delta U_A / kT + \text{const.}$$

Donde la energía de activación puede ser calculada por lo menos por los cuadrados del inverso de la temperatura absoluta del logaritmo natural del proceso de relajación del dato experimental.

2.4. CONDUCTIVIDAD IÓNICA DE LAS CERÁMICAS

Si una partícula posee una carga, puede desplazarse no sólo por su gradiente de concentración, sino por la acción de un campo eléctrico. En tal caso, el movimiento de partículas da origen a una corriente eléctrica iónica, debido a que los portadores de carga son los iones y no los electrones.¹⁵⁷

En los conductores iónicos, los iones se mueven a través de los defectos del cristal, y la movilidad se expresa en función de la temperatura como:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_m / RT)$$

donde E_m es la energía de activación para la migración de vacancias catiónicas y la conductividad para dichos sistemas está dada por la ecuación de Arrhenious :

$$\sigma = A \exp(-E_a / RT)$$

donde E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y A es un factor el cual es función de la frecuencia vibracional del potencial del

movimiento iónico. En la tabla 4 se muestran los valores típicos de la conductividad específica para los materiales electrónicos y iónicos.¹⁵⁸

CONDUCCIÓN	MATERIAL	CONDUCTIVIDAD
	Cristales iónicos	$< 10^{18} - 10^{-4}$
	Electrolitos sólidos	$10^{-3} - 10^1$
IÓNICA	Electrolitos líquidos	$10^{-3} - 10^1$
	Metales	$10^1 - 10^5$
ELECTRÓNICA	Semiconductores	$10^5 - 10^2$
	Aislantes	$< 10^2$

Tabla 4. Valores típicos de la conducción iónica y electrónica para diferentes materiales

Cuando la conductividad iónica se presenta, el material exhibe cierta conductividad eléctrica, la cual es la superposición de todos los portadores de carga involucrados como:

$$\sigma = \sum_i N_i q_i z_i u_i$$

donde N_i es el número de iones i por unidades de volumen, $q_i z_i$ es la carga y u_i es la movilidad del ion. Para los electrones, el comportamiento es semejante y la expresión anterior es también aplicable. La contribución de cada ion a la conducción total se expresa como el número de transportadores individuales que cumple con: $\sum t_i = 1$

La conductividad del ion se puede expresar como:

$$\sigma = \frac{N \cdot z_1 \cdot q_1 \cdot D}{K.T}$$

K.T

Esto permite estudiar el movimiento iónico en términos de ciertos defectos durante la difusión. Los defectos cristalinos desempeñan un papel importante en el desplazamiento de los átomos o de los iones que constituyen el cristal; estos pueden dar origen o mantener una corriente o carga dentro de él en general. La existencia de los defectos estructurales es lo que finalmente permite que los iones de un cristal puedan desplazarse como respuesta a un campo eléctrico. Debido a que los cristales perfectos no existen, todos presentarán algún tipo de imperfección, defecto, o desorden, como función de la temperatura por encima del cero absoluto. Hay imperfecciones que alteran filas, hileras o planos atómicos en el cristal y son termodinámicamente inestables.

La conductividad iónica tiene como consecuencia transiciones de fases o reacomodo de planos, y provocan un desorden en el cristal. Debido a que la conductividad proviene de la presencia de defectos generados térmicamente, la movilidad en consecuencia se debe al aumento de temperatura, en este caso, la conductividad será el resultado del desorden estructural, situación que provoca una gran concentración de iones ligeramente ligados a la estructura y que pueden moverse a través de canales. En los enlaces iónicos las fuerzas que intervienen son las de interacción electrostática entre los iones de cargas contrarias. Para que un cristal pueda permanecer unido, las fuerzas atractivas deberán predominar sobre las repulsivas. Para calcular la energía de interacción electrostática en el cristal debe tomarse en cuenta la acción de cada uno de los iones entre sí: se toma un ion central y se calcula su interacción con todos los demás iones. La distancia del ion central a cualquier otro puede expresarse en función de la distancia entre vecinos más próximos, de acuerdo a la

superposición de fuerzas coulombianas. La energía electrostática total es la suma de todas las contribuciones y el resultado permite conocer la energía de amarre de los iones en el cristal. Por lo tanto, en los materiales dieléctricos, como el esmalte dental humano, en ciertas condiciones, como lo son el aumento de la temperatura o la aplicación de un campo eléctrico externo, es posible dar origen y mantener una corriente o carga dentro de él. En general esta, conductividad será del tipo iónico.

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por Oliver Heaviside en la penúltima década del siglo XIX. El principio básico de la técnica consiste en la respuesta del sistema eléctrico cuando se aplica un voltaje dependiente de la frecuencia. La espectroscopía de impedancias ha sido ampliamente utilizada en los últimos tiempos para caracterizar el comportamiento eléctrico de diversos materiales: iónicos, semiconductores, electrónicos e incluso dieléctricos¹⁵⁷ (como el esmalte dental) mediante la aplicación un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable.

3.1 TIPOS DE CORRIENTE

3.1.1. Corriente directa

Los voltajes y las corrientes en un circuito eléctrico pueden permanecer constantes o variar en el tiempo. Cuando la corriente no cambia debido a que el voltaje es constante, se llama corriente directa (c.d.) y su polaridad no cambia con el tiempo. Si, además de la dirección, la magnitud es constante, se dice que la corriente es continua, como en el caso producido por las baterías. Las mediciones para materiales policristalinos con c.d. son difíciles de realizar e insuficientes para caracterizar el material.¹⁵⁹

3.1.2. Corriente alterna

La corriente alterna es la que cambia de polaridad en forma armónica y no es dependiente del tiempo, sino de la frecuencia; es la que suministran las compañías eléctricas para hacer funcionar los aparatos electrodomésticos (60 Hz en México y Estados

Unidos). La corriente alterna (c.a.) es más utilizada que la directa debido a que puede transmitirse a distancia con ayuda de los transformadores, y es muy importante para la tecnología moderna.¹⁵⁹

La corriente alterna ha sido utilizada desde los años 20 para investigar propiedades eléctricas de la materia; por ejemplo: en el estudio de las propiedades de transporte de iones, en semiconductores, en materiales electrónicos, dieléctricos, y en electrolitos. También permite investigar el comportamiento de granos, así como la transferencia de carga en interfaces electrodo/muestra. Se utiliza en medidas de difusión de conductores,¹⁶² en materiales ferroeléctricos; así mismo, se tiene un gran potencial en el estudio de los sensores y los sistemas electroquímicos.¹⁵⁷

En nuestro estudio utilizamos la corriente alterna porque nos proporcionó información sobre las propiedades eléctricas mediante de la respuesta conductiva del esmalte. Una de las características importantes de la conducción en sólidos, como en el caso de los conductores iónicos, es que presentan una gran dispersión de la conductividad y su comportamiento es tal que a bajas frecuencias se observa una conductividad constante, mientras que a altas frecuencias la conductividad es altamente dependiente de la frecuencia.

En cuanto a la temperatura, existe una dependencia entre ésta y la conductividad para la c.d; la dependencia sigue la ecuación de Arrhenious mientras que la conductividad en c.a. tiene una dependencia mucho menor respecto la temperatura y es casi independiente de ésta cuando la temperatura tiende a cero.

3.2. CIRCUITO ELÉCTRICO

Un circuito eléctrico es una trayectoria cerrada a través de la cual pueden moverse cargas eléctricas. Todos los circuitos constan de una o más fuentes de poder (fem) que suministran la energía para mantener el movimiento de las cargas que van a dar a los receptores de energía, que pueden ser: resistencias, condensadores, bobinas, motores, etc., en los cuales, dicha energía se puede transformar en otra. La fem es la energía eléctrica generada por un dispositivo en el cual la energía química, la energía mecánica o cualquier otro tipo de energía se transforma en energía eléctrica. Estas fuentes electromotrices se simbolizan como ε , con abreviatura fem.¹⁵⁹

3.2.1. ELEMENTOS CONSTITUTIVOS DE UN CIRCUITO

En un circuito de corriente continua en su estado estacionario, la impedancia (Z) o dificultad que presenta el sistema para el establecimiento de la corriente está representada por la resistencia. En c.a., los componentes elementales de un circuito eléctrico son: resistencia (R), capacitancia (C) e inductancia (L). Cuando se aplica un voltaje, el circuito establece una resistencia R , la corriente $I(A)$ pasa a través de la resistencia que está gobernada por la ley de Ohm:

$$R = V/I$$

donde $V = V_{o,c} e^{i\omega t}$ es el voltaje, $I = |\phi|^2 = 0$ es la corriente.

La corriente está en fase cuando es aplicado voltaje es aplicado. Su impedancia o relación entre el voltaje y la corriente será la resistencia. La admitancia, es un término utilizado para definir la carga en un sistema, y es el inverso de la impedancia, su símbolo es $Y^* = -j / \omega C$ donde C es la capacitancia y sus valores están representados en la tabla 5.

La capacitancia y la inductancia de los circuitos son proporcionados fundamentalmente por los condensadores y la bobina. En un capacitor ideal, la corriente es proporcional en magnitud a la frecuencia cuando se aplica el voltaje, y la intensidad no está en fase con el potencial, sino que se encuentra desfasada por $\phi = \pi / 2$

FENÓMENO ASOCIADO	CAPACITANCIA Fcm
Grano	1×10^{-12}
Fase secundaria	1×10^{-11}
Frontera de granos	$1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$
Ferroelectrico	$1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-9}$
Capa superficial	$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$
Interfase muestra-electrodo	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$
Reacciones electroquímicas	1×10^{-4}

TABLA. 5 Valores de la capacitancia e identificación de componentes

La impedancia o reactancia del capacitor podría definirse para la corriente alterna de frecuencia como $\omega j = \sqrt{-1}$ donde la reactancia capacitiva es

$$Z_c = j\omega C \text{ que crece con la frecuencia. Su admitancia es: } Z_I = 1/j\omega C$$

En un inductor ideal, su efecto depende de la frecuencia de c.a. que pasa a través del circuito; la inductancia es de magnitud ωl , la cual se define para un circuito como: $Z = R + j(\omega l - 1/\omega C)$ y la magnitud es $Z = \sqrt{R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2}$

Su impedancia o reactancia inductiva es la misma que la admitancia capacitiva:

$Z_I = 1/j\omega C$; disminuye con la frecuencia es inversamente proporcional a la frecuencia. Su admitancia es igual que la resistiva:

$$-j / \omega C$$

La fase entre la corriente y el voltaje es $\phi = -\pi / 2$ ¹⁵⁷

3.3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

La espectroscopía de impedancias es una buena técnica para la caracterización de propiedades eléctricas de materiales amorfos y policristalinos, como el esmalte. La respuesta eléctrica se encuentra asociada a los componentes estructurales y fisiológicos del sólido. La respuesta de los sistemas ante la técnica de espectroscopía de impedancias se puede correlacionar con ciertas variables, como: el transporte de masa, reacciones químicas, desmineralización o corrosiones, propiedades dieléctricas, defectos, microestructura y conductividad. La relación entre el voltaje y la corriente se define como “impedancia”, pero puede ser definida convencionalmente por la medida de tres términos: $Z(\omega) \equiv v(\tau)/i(\tau)$, donde τ es el tiempo. La magnitud o el módulo $|Z(\omega)| = V_m/I_m(\omega)$ y el ángulo de fase es $\theta(\omega)$, donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. La magnitud y la dirección pueden expresarse por la suma del vector de los ejes a y b, donde $Z = a + jb$. El número imaginario es $j \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(j\pi/2)$, donde $\pi/2$ se relaciona con el eje x. La parte real de Z' , a, es la dirección real del eje x, el eje y, o la parte imaginaria Z'' , que se representa por b. La impedancia $Z(\omega) = Z' + jZ''$ es una cantidad vectorial y puede representarse mediante un rectángulo o mediante coordenadas polares (fig.23) cuyos valores son:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\theta) \quad \text{y} \quad \text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin(\theta)$$

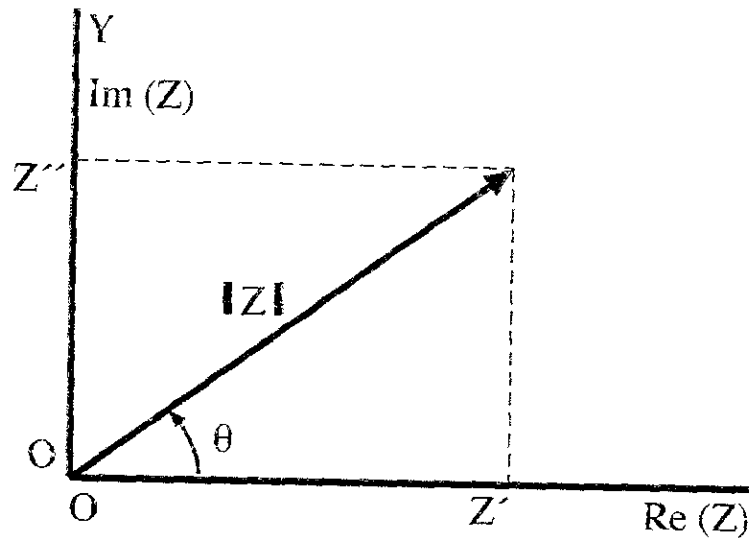


Fig. 23 Representación del vector de impedancia z en un sistema cartesiano en coordenadas polares.

el ángulo de fase es:

$$\theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

y el módulo es:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

Para el caso de electrodo/electrolito sólido/electrodo, la impedancia total estará dada como:

$$Z^*_{\text{total}} = Z^*_{\text{granos}} + Z^*_{\text{fronteras de grano}} + Z^*_{\text{electrodos}}$$

y expresado matemáticamente:

$$Z^* = [1/R_g + j\omega C_g]^{-1} + [1/R_{fg} + j\omega C_{fg}]^{-1} + [1/R_{el} + j\omega C_{el}]^{-1}$$

donde R_g es la resistencia del grano, R_{fg} es la resistencia de la frontera de grano y R_{el} es la resistencia del electrodo; C_g , C_{fg} , C_{el} , son la capacitancia del grano, la frontera del

grano y del electrodo, respectivamente. Por otro lado si los electrodos son idealmente polarizados, el término $1/Rel$ tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por $-j / \omega C_{el}$.¹⁵⁸

3.4. REPRESENTACIÓN POR CIRCUITOS DEL VALOR DE LA IMPEDANCIA

3.4.1. CIRCUITOS EN SERIE

Un circuito en serie (fig.24) es la conexión de elementos de tal manera que la salida de corriente de cada uno está conectada con la entrada del siguiente. La ley de Ohm es aplicable tanto a un circuito completo como a cada elemento por separado. La rapidez con la que carga una sección transversal de un circuito resistivo es la misma con la que sale, por lo tanto, la intensidad es la misma en cualquier sección transversal de un circuito en serie. La resistencia total es la equivalente a la suma de las resistencias componentes.

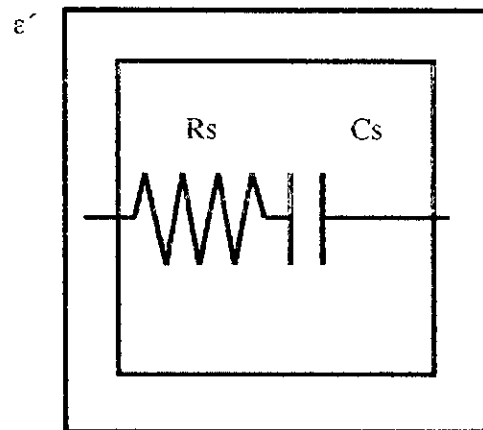


Fig. 24 Representación del valor de la impedancia por un circuito en serie.

3.4.2 CIRCUITOS EN PARALELO

Si dos o más elementos de un circuito se encuentran conectados a un punto común y las salidas a otro punto, el circuito se llama en paralelo y el esquema se muestra en la fig. 25. El punto donde se unen dos o más componentes se le denomina nodo. La resistencia total equivalente de cualquier número de resistencias en paralelo siempre es menor que las resistencias individuales conectadas, mientras que en la conexión en serie ocurre lo contrario. Para calcular las corrientes que pasan por cada una de las resistencias es necesario conocer los extremos, o sea, la caída de potencial; la suma de las corrientes en paralelo es igual a la corriente total. Toda fuente ofrece cierta resistencia al paso de la corriente, por lo que ocurre cierta caída del potencial; en cambio, en un nodo en el que se unen tres o más elementos, la suma de las intensidades que entran es igual a las que salen. Si las intensidades que entran son de signo positivo, las que salen son negativas, es decir, la suma de las corrientes es igual a cero según las reglas de Gustav R. Kirchhoff (1824-1887). Esta regla obedece al principio de que la carga se conserva y no puede acumularse en ningún punto del circuito.¹⁵⁹

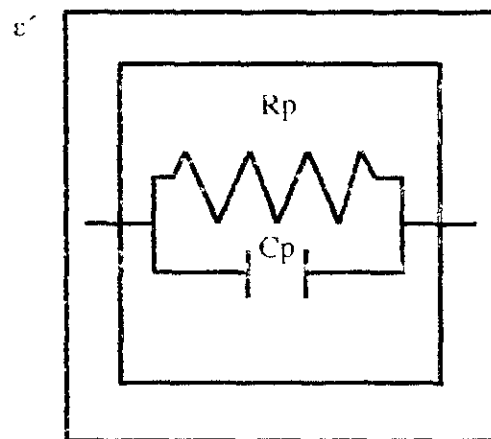


Fig.25. Representación del valor de la impedancia por circuitos en paralelo

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. PROPIEDADES DIELECTRICAS

Las propiedades dieléctricas del esmalte dental en función de la temperatura fueron medidas por medio de corriente alterna usando el método de espectroscopía de impedancias. Se midió la conducción eléctrica, que de acuerdo con la ley de Ohm representa el voltaje para cada una de las frecuencias utilizadas dentro del rango 5Hz a 13 MHz. Se utilizó un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4192 A.

Para este experimento se obtuvieron diez dientes extraídos por motivos ortodóncicos, parodontales de la clínica de exodoncia de la Facultad de Odontología de la U.N.A.M; se excluyeron los que estuvieran cariados, obturados o con alguna malformación y los dientes contaminados o de procedencia desconocida fueron eliminados. Los dientes se cortaron en capas de 3 x 3 mm hasta lograr espesores de 250 a 500 μm .

Nuestro estudio se basó en el modelo de barras; en él se presupone que la muestra está constituida por un gran número de barras delgadas (prismas del esmalte) acomodadas en forma compacta, las cuales están formadas por fronteras de grano donde la constante dieléctrica de las diferentes regiones que conforman el material son idénticas.

Ya que la medición de las propiedades eléctricas involucra la colocación de electrodos, el efecto de estas interfases debe ser considerado. En la interfase electrodo/sólido, por lo general la superficie no es tan tersa y uniforme como se quisiera,

y por lo común presenta pequeños defectos; además, hay que tomar en cuenta que una mala posición del electrodo podría llegar a variar los resultados.

La impedancia macroscópica depende del grado de distribución de la reacción; así, la interfase es medida tomando en cuenta el porcentaje de todo el electrodo, en este caso utilizamos electrodos de oro, y tomamos en cuenta una sola dirección, perpendicular a los electrodos. Las propiedades del material son por lo general distribuidas en rangos de valores mínimos y máximos; entonces activamos térmicamente la muestra. En este caso, lo colocamos en el aparato durante 2 horas a 200°C , con una desviación estándar de 3°C . La temperatura fue registrada por un multímetro a través de un termopar de rodio-titanio, por ciclos entre $25-550^{\circ}\text{C}$, incrementando el paso aproximadamente cada 20°C . Para cada temperatura se dejó estabilizar la temperatura una hora antes de cada medición.

Al aplicar el campo eléctrico por medio de los electrodos, se observan diversos fenómenos de polarización dentro de cada región; la conducta eléctrica fue modelada por medio de un circuito equivalente. En general, la respuesta eléctrica de una muestra puede ser descrita por una combinación en serie de los elementos RLC conectados en paralelo. El circuito equivalente de la muestra consistía en la unión de dos mallas RC en paralelo: $R_g C_g$ para los granos y $R_{fg} C_{fg}$ para las fronteras aun no determinadas, donde la resistencia R_g describe el proceso de transferencia de carga o trayectorias de conducción, y C_g , la acumulación de carga de las fronteras. Los elementos capacitivos pueden ser asociados tanto a la polarización de carga espacial como a procesos de electrocristalización de los electrodos; R_{fg} indica la transferencia de portadores entre granos vecinos, y C_{fg} , la capacitancia producida por el almacenamiento de carga en la periferia de los granos.

4.1.1. ANALIZADOR DE IMPEDANCIAS

El analizador es un modelo HP 4192 A, diseñado para la medición de impedancias de granos, fases y grupos de impedancias complejas; se basa en el puente de Wheatstone para medir corriente alterna. Contiene un programa diseñado por Esteban Amano Toyomoto, del Instituto de Materiales, que realiza una gran variedad de mediciones eléctricas y magnéticas. Se utiliza en un rango de frecuencia de 5,000 Hz a 13,000 MHz, con 1mHz de resolución máxima. El puente universal consiste en cuatro cilindros básicos, sus interruptores, detectores de c.a. y c.d., generadores de c.a. y c.d. y patrones de impedancia.

La capacitancia se mide en términos de un condensador estándar; la resistencia posee cuatro ramas con medios para determinar las pérdidas en el condensador desconocido. La configuración de Maxwell se usa para la medición de inductancias de bajo Q, donde Q es el factor de calidad de una bobina, y el puente para la inductancia con una Q por encima de diez. El intervalo para Q medio es $1 < Q < 10$. Para la resistencia en c.d. se utiliza un galvanómetro de suspensión. Un amplificador opera un tubo de rayos electrónicos que se utiliza como indicador de cero para las mediciones de c.a. Posee terminales para la conexión de detectores cero de c.a. y c.d.; audífonos de alta impedancia que también pueden ser utilizados como detector de c.a. El generador de c.a. consiste en un oscilador que emplea una red RC para la selección de frecuencia, con una frecuencia de 10 KHz como patrón.¹⁶⁰

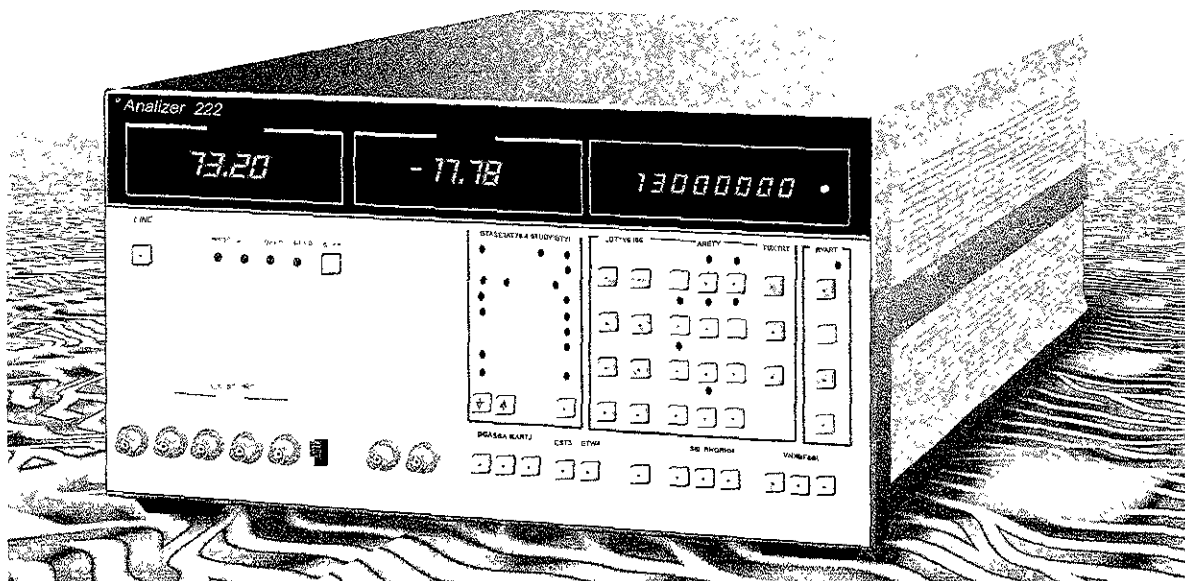


Fig. 26 Analizador de impedancias

4. 2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

4.2.1. MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Todas las muestras empleadas para los diferentes experimentos procedieron de extracciones recientes; se lavaron con agua destilada hasta eliminar todo residuo de sangre y se colocaron en frascos de vidrio para evitar cualquier tipo de contaminación. Posteriormente fueron cortadas en capas de 3 x 3 mm para poder ser examinadas por el MEB, tipo 5400, Marca JEOL. Para poder observar las muestras es necesario que el material sea conductor, de manera que se deposite una fina capa de oro sobre la muestra; de lo contrario, las muestras presentan efectos de carga que distorsionan la imagen. En este equipo pueden ser utilizados tanto electrones secundarios para las superficies, como electrones retrodispersados, que permiten captar también imágenes de la subsuperficie.

Su resolución máxima es de 3 nm aproximadamente. Las muestras para MEB fueron necesarias para las observaciones topológicas de las muestras.

4.2.2. MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para las observaciones con TEM, se obtuvieron capas de esmalte de 0.3 x 0.3 cm, pulidas y adelgazadas hasta 60 μm . Posteriormente se produciría una concavidad en el centro de la muestra con el dimpler FISHIONE hasta obtener un espesor de 10 μm . El desgaste final es producido por medio del GATAN-600 ion mill, hasta lograr un pequeño orificio en el centro de la concavidad, requisito para poder observar las muestras, pero en este caso no las recubrimos con metal. Las diez muestras fueron calentadas en un portamuestras especial para este tipo de experimentos y observadas por MET en un Jeol-100CX, que tiene una resolución de 2.8 Å.

4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son difractados por electrones de los átomos del cristal. Las propiedades físicas y químicas de los materiales dependen de sus arreglos atómicos. Para analizar la estructura del esmalte durante el calentamiento en los rangos de temperatura de interés, el estudio del calentamiento in-situ del esmalte fue realizado por medio del difractómetro de rayos X, SIEMENS D-5000 en forma de polvo. La muestra estándar fue la de aluminio con dimensiones de 3 cm de diámetro y 2mm de espesor. Para el análisis se utilizó como parámetro una radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ con un rango 2θ entre 2 a 65°, el rango de temperatura fue de aproximadamente 20°C - 100°C con incrementos de 10°C/min con una hora de estabilización antes de tomar los difractogramas para cada caso.

4.4. CALENTAMIENTO DE MUESTRAS EN HORNO ZEYCO

También se efectuó el calentamiento de 15 muestras en un horno marca Zeyco cuyo rango de temperatura llegó a 500°C y se dejaron enfriar una hora. Se corrieron durante 50 ciclos, con el objetivo de determinar cambios en la estructura de las muestras. Posteriormente se tomaron fotografías en MEB para observar los cambios, así como difractogramas de rayos X.

5. RESULTADOS DEL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO-CONDUCTOR DEL ESMALTE DENTAL HUMANO

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El contraste normal observado en el esmalte dental con MEB permite observar cristales alargados de ~200-500 nm (fig.27) y dentro de éstos se pueden observar pequeños granos nanométricos. Los granos pueden unirse en un aparente desorden, su apariencia es similar a los corales de mar.



Fig. 27 MEB. Topología del esmalte dental joven, zona interproximal.

Cuando se observa por medio de MET (fig. 28), el contraste granular nuevamente se observa; también se muestran los límites entre granos (frontera de granos), entre éstos existen zonas amorfas, probablemente remanentes de material orgánico.

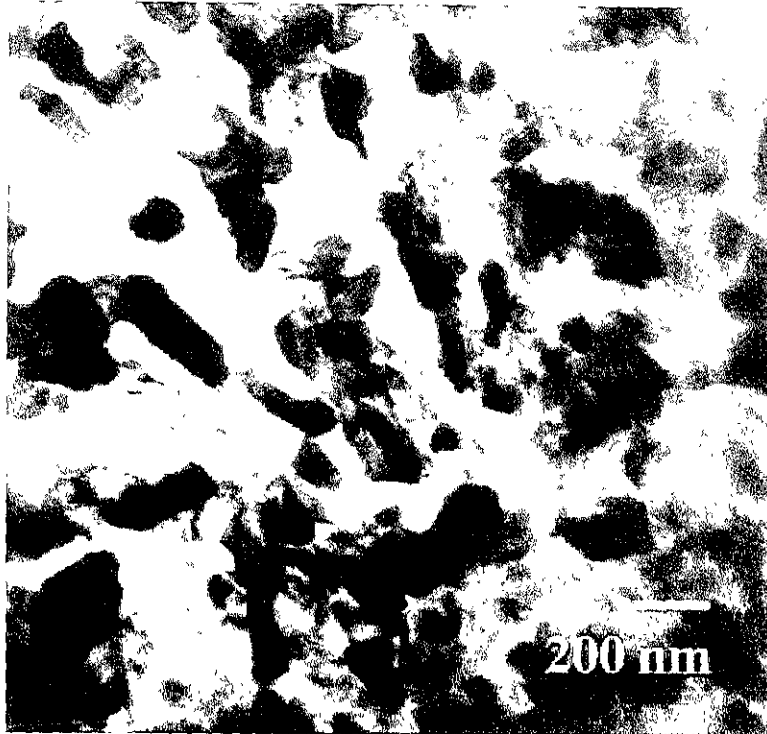


Fig. 28 MET. Campo claro. Nótese el contraste de los granos.

Al calentar las muestras durante 50 ciclos de calentamiento a 500°C, observamos la trayectoria ondulante de los prismas del esmalte dental semejante a un panal de abejas (fig. 29a); y en la figura 29b nótese cómo los prismas se entrelazan formando concavidades.

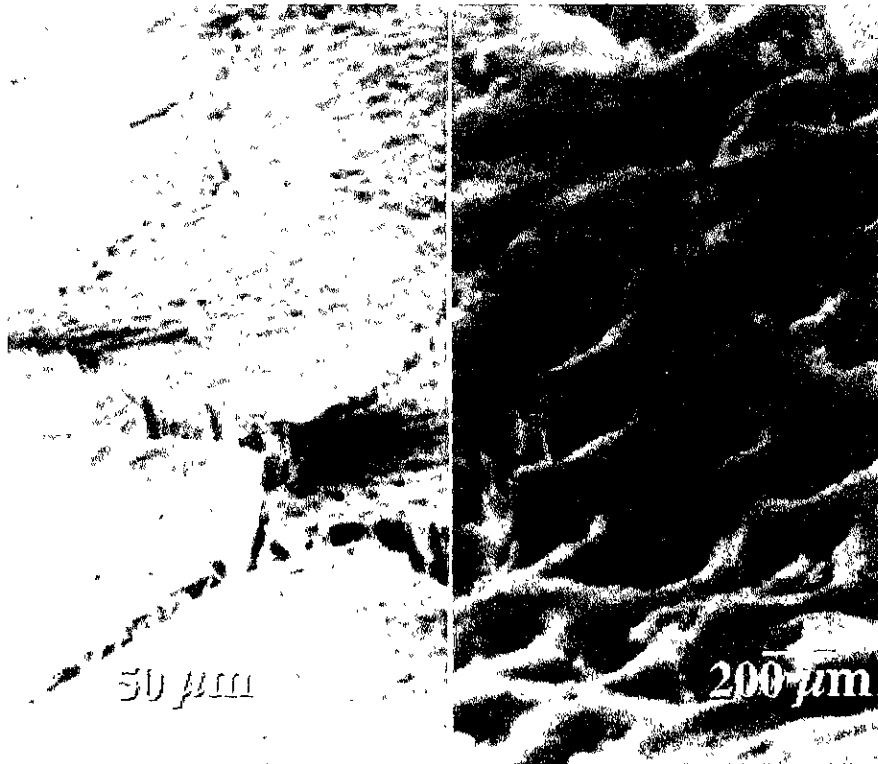


Fig. 29 (a) Calentamiento del esmalte 500° (1hr) durante 50 ciclos, con una hora de enfriamiento a temperatura ambiente; (b) Trayecto ondulante de los prismas dentales a 500°C y dejados enfriar una hora.

Cuando el esmalte se calienta durante 40 minutos a 300°C en un horno al vacío, se observa una rápida degradación del material orgánico, pérdida gradual de agua y alta resistencia a la degradación del material inorgánico. La capa superficial del esmalte (fig. 30a) es ligeramente más resistente a la dilución que la subsuperficie del esmalte. Y cuando se incrementa el tiempo, el grado de dilución va aumentando y comienza a fundirse el esmalte (fig. 30b), hasta que se funde (fig.30c) en su totalidad durante el proceso de difusión

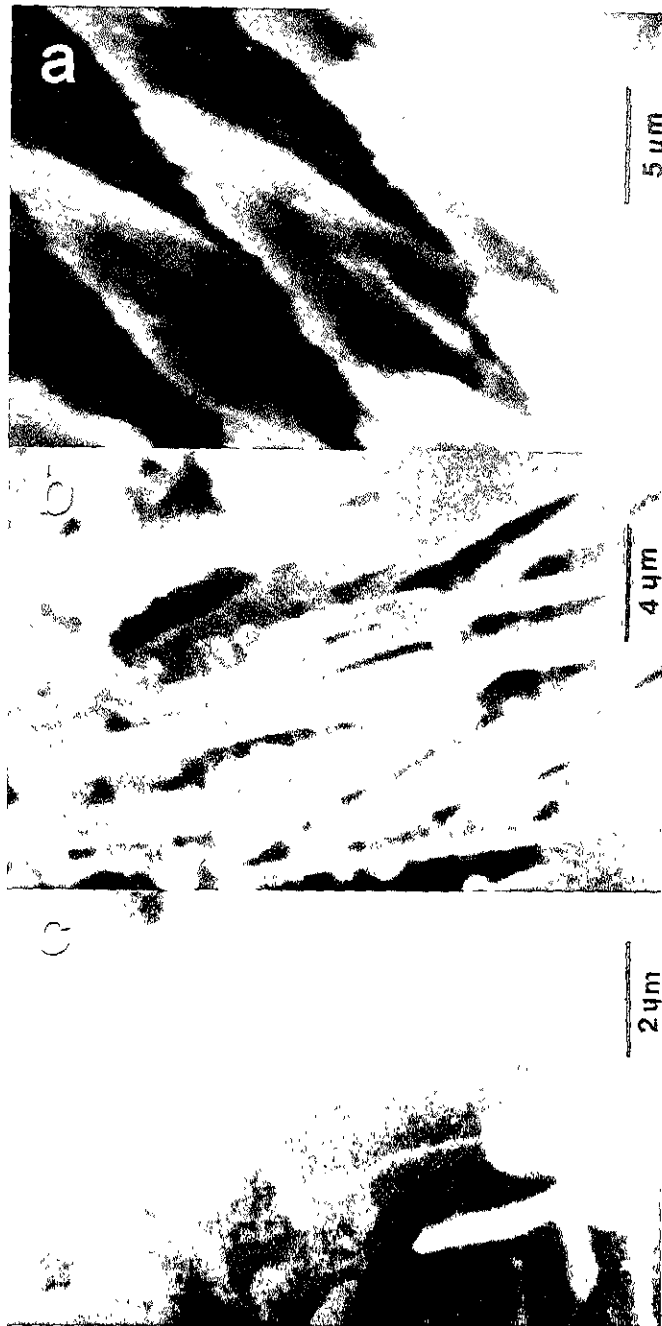


Fig. 30 Evolución del proceso de difusión: (a) disolución de la capa externa del esmalte; (b) difusión iónica de los prismas hacia su fase líquida; (c) vitrificación después de su fase líquida.

5.2. FRACTALES

Cuando el experimento de calentamiento es observado por MET en conjunción y simultáneamente con el haz electrónico in-situ, y la muestra ha sido cubierta previamente con carbón, muchos fractales se presentan a 200 °C sobre la superficie del esmalte (fig. 31a) Nótese que en áreas donde el haz electrónico no está presente, no se desarrollan estas estructuras (fig. 31b). La temperatura se incrementó a 400°C pero sin el haz incidente no aparecen los fractales (fig. 31c)

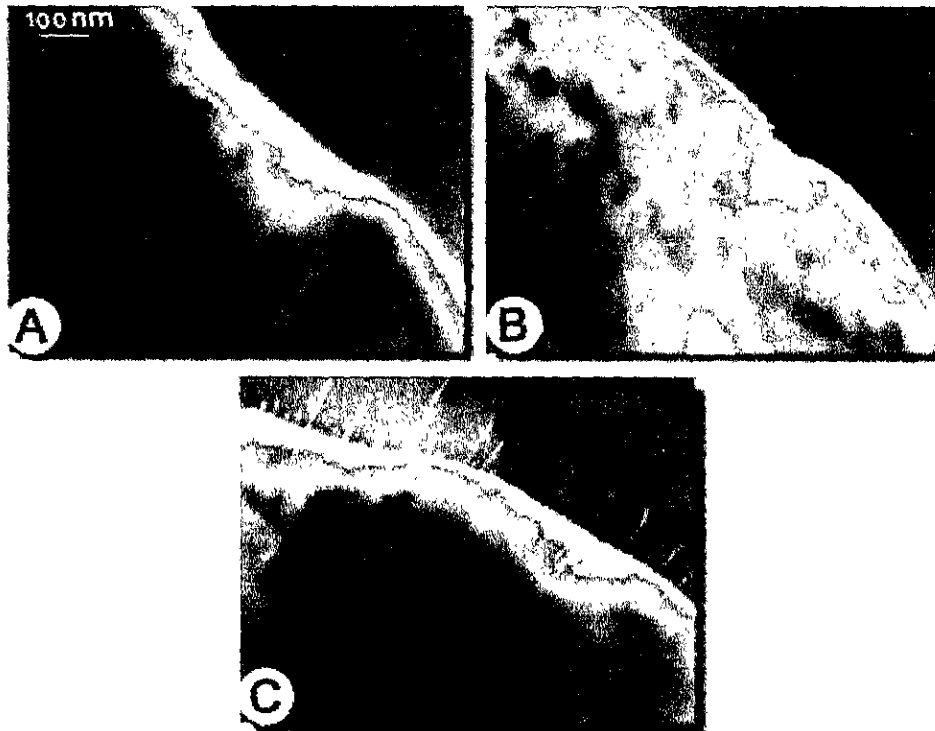


Fig. 31 a) Campo claro de una muestra de esmalte recubierta con carbón y calentada a 200°C que en conjunción con el haz electrónico producen las estructuras fractales; b) Diferente área donde no incidió el haz calentada a 250°C; c) 400°C, sin incidencia del haz.

Los fractales tomaron diferentes formas, pero siempre perpendiculares a la superficie, para que crezcan estas estructuras (fig.32) y para que este fenómeno ocurra, es necesario cierto tipo de conducción, y las muestras fueran recubiertas previamente con carbón.

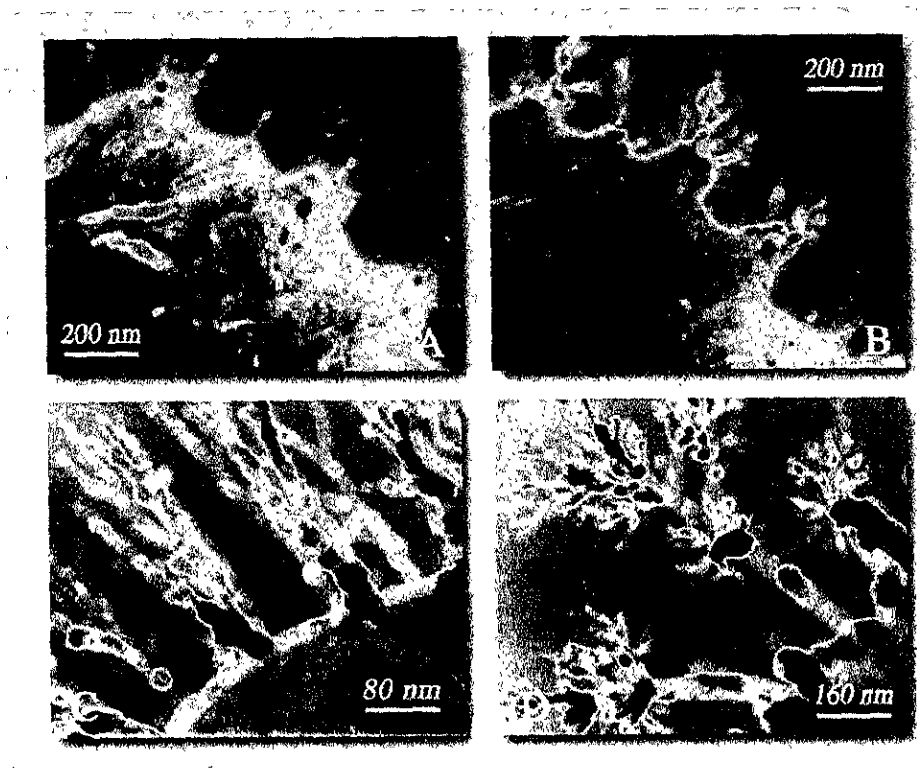


Fig. 32 Evolución del crecimiento de los fractales (a) 200°C, (b) 240°C, (c) 240°C

Los fractales se inician con filamentos muy delgados, los cuales se engruesan a medida que la temperatura se eleva, formando esferas negras a 500°C (fig. 33)

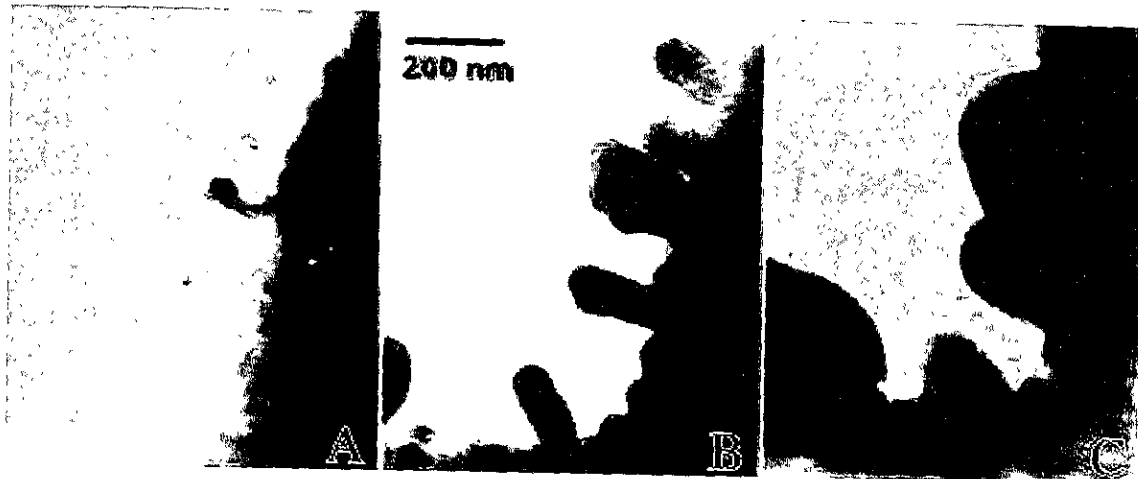


Fig. 33 Evolución de los fractales a altas temperaturas: (a) 350°C; (b) 400°C; (c) 520°C.

Cuando las muestras son calentadas y observadas in-situ en el microscopio electrónico, exhiben una transición de material dieléctrico a conductor. La conductividad se hace evidente con el microscopio electrónico debido a que los electrones que colisionan con la muestra que inicialmente es dieléctrica y son absorbidos no encuentran un camino fácil para desplazarse como lo hacen en las muestras conductoras, de manera que las muestras presentan efectos de carga (fig. 34a).

Las muestras de esmalte continúan calentándose gradualmente se observa que a 200°C aparecen los fractales, y cerca de los 350°C los problemas de carga desaparecen (fig. 34b); entonces los fractales siguen su crecimiento sin los estos problemas de carga (fig. 34c).



Fig. 34 (a) Inicio del experimento y presencia de carga; (b) crecimiento de fractales; (c) evolución de los fractales sin presencia de carga.

El crecimiento fractal sobre el esmalte corresponde a hidrocarburos provenientes del carbón depositado sobre la muestra, cuya distancia interatómica es de 0.178 nm en 1 y 0.101nm en 2, y esto puede ser corroborado con los patrones de difracción presentados en la figura 35.

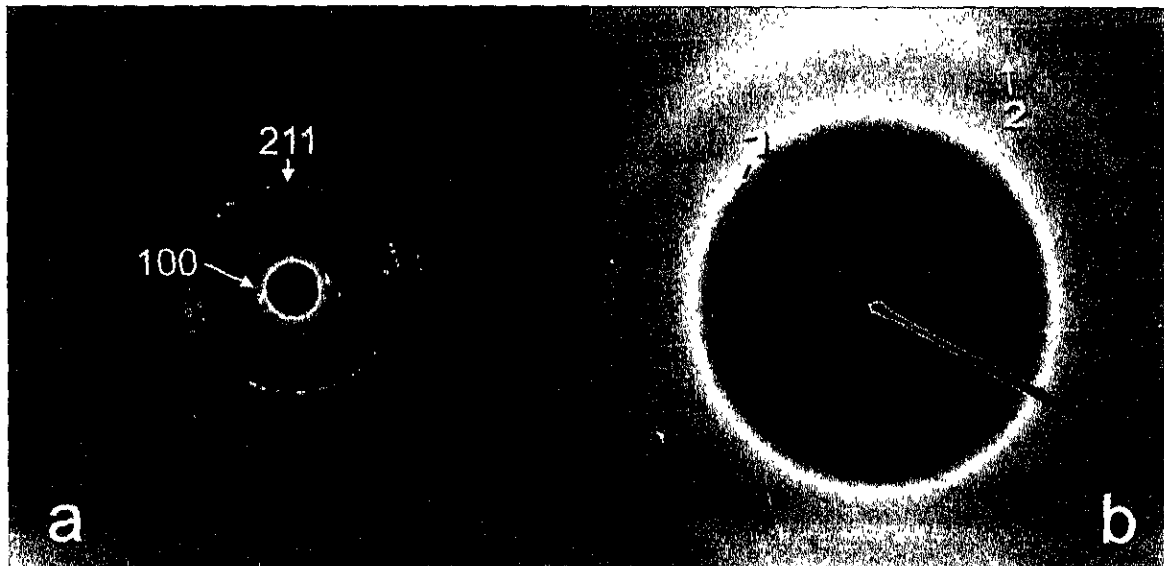


Fig. 35 Área selecta del patrón de difracción. (a) Esmalte dental, (b) Fractales que corresponden a moléculas de hidrocarburo.

5.3. RESUMEN DEL ANÁLISIS TÉRMICO

Con el análisis termográfico realizado pudimos obtener los siguientes datos:

TEMPERATURA	OBSERVACIONES
100°C	Disminución en cuanto a la dilusión- simulando la caries
200°C	Poca cristalinidad en el material y aparecen los fractales Efectos de carga con la muestra sin recubrimiento
275-400°C	Existe un incremento en el orden estructural
300-400°C	El material muestra birrefringencia
350°C	Se produce la transición de aislante a conductor
400°C	Presencia de cristales largos, cambio de contraste
500°C	Continúa el crecimiento de los fractales y pasan de verticales a redondos.
600-900	De acuerdo con los patrones de difracción, no hay cambio total en la estructura; solo se observa reacomodo de planos.
Enfriamiento	El material regresa a su fase inicial y de los fractales solo quedan pequeñas esferitas.

Tabla 6 Análisis térmico del esmalte dental

5.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Los resultados de impedancia muestran una biestabilidad eléctrica reversible de aislante ($\sim 10^{15} \Omega$) a conductor iónico ($\sim 10^5 \Omega$) con temperatura crítica de $350 \pm 10^\circ\text{C}$. La respuesta eléctrica por la técnica de impedancias (fig. 36) fue ajustada reproduciendo los semicírculos al encontrar valores de las resistencias apropiados, encontrando que las resistencias muestran un gran cambio en magnitud, de un estado aislador (estado cero), con $\sim 10^{15} \Omega$ a $\sim 25^\circ\text{C}$, a un régimen de baja resistencia de $\sim 10^5 \Omega$ llamado “estado conductor o estado 1” a 350°C . Esta transición aparece como función de la temperatura y no de la frecuencia del voltaje. La capacitancia también se calculó y fue $C \sim 10^{-8} \text{ F}$, con lo que es posible asociar la respuesta eléctrica al efecto de la frontera de granos.

La muestra mantendrá el estado “1” si la carga de la muestra está entre 350°C y 410°C . La muestra puede recuperar su estado “0” cuando la temperatura está por debajo de 350°C . La biestabilidad eléctrica puede ser repetida varias veces con el mismo procedimiento. Si la temperatura se incrementa por arriba de 450°C , se produce una corriente iónica que induce la degradación del material. Por lo general, la estabilización eléctrica se mantuvo entre los 350°C y los 360°C .

La gráfica de Arrhenious, construida para los valores recíprocos de las resistencias, es muestra en la figura 37. La energía de activación para ambos estados fue: para el estado “0” ($T < 350^\circ\text{C}$) $E_a = 1.2 \text{ eV}$, mientras que para el estado 1, ($T < 350^\circ\text{C}$) $E_a = 126 \text{ meV}$ (valor típico de un conductor iónico). Los resultados de impedancia sólo indican que la resistencia del esmalte a temperatura ambiente es de aproximadamente $10^{17} \Omega \text{ cm}$ (valor típico de un buen aislante). A 350°C la resistencia decrece a $10^5 \Omega$.

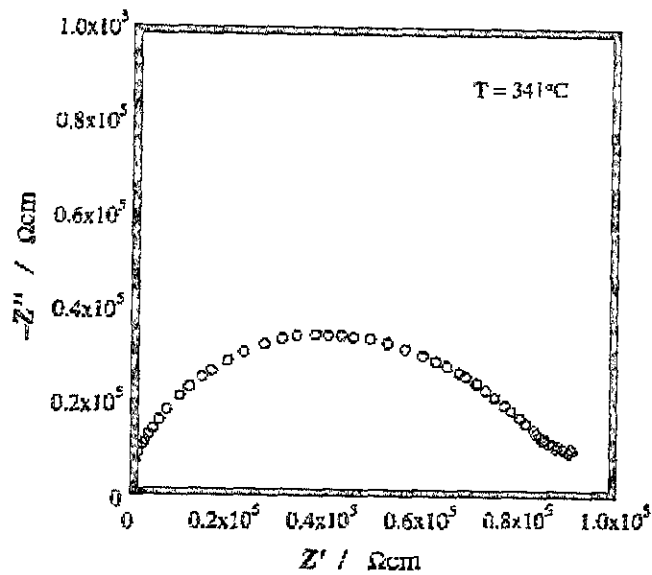


Fig. 36 Representación de la respuesta de impedancia de esmalte dental a 341°C .

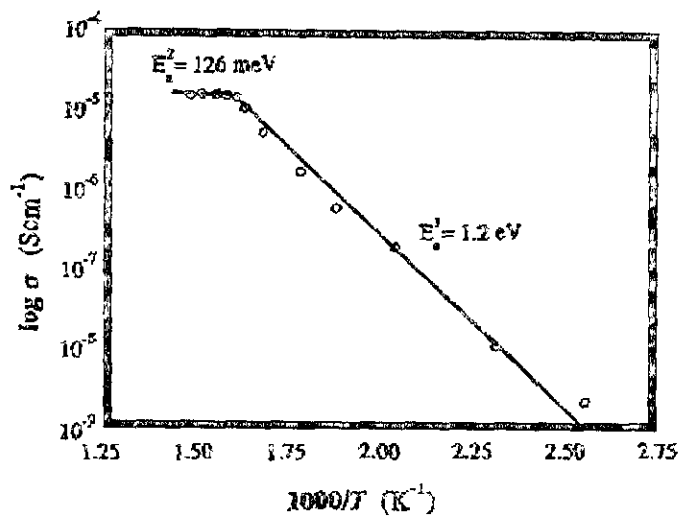


Fig. 37 Esquematación de Arrhenius para los valores recíprocos obtenidos de las resistencias. La transición fue observada a 350°C .

Como se mencionó anteriormente las propiedades eléctricas de la mayoría de los materiales pueden ser descrita por circuitos equivalentes, mediante la combinación de elementos RC en serie y/o en paralelo. Los componentes RC se interpretan como el proceso microscópico que involucra el transporte de carga en inhomogeneidades de la estructura y

el efecto de interfase electrodo/sólido del sistema de medición. La respuesta conductora de las muestras, en este experimento, fue simulada mediante un circuito que utilizó un software Boukamp RC, el cual ajusta los valores de R y C para reproducir los semicírculos observados. La respuesta por medio de la técnica de impedancia puede observarse en la figura 38, donde los círculos abiertos muestran los datos simulados y los asteriscos (*) que están sobre éstos muestran los datos experimentales; observamos que tienen buena correspondencia.

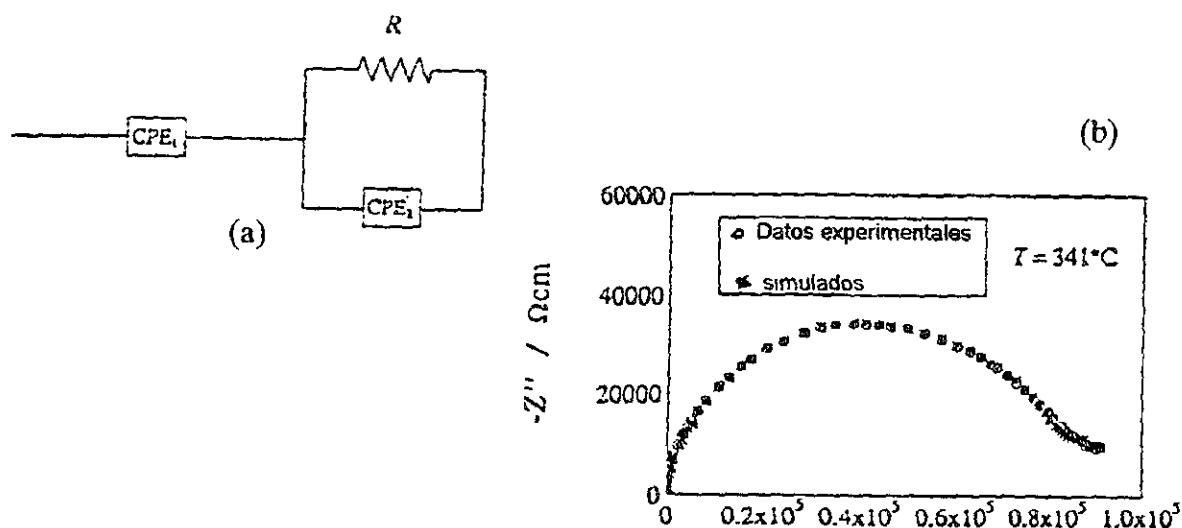


Fig. 38 (a) Circuito RC utilizado para el experimento; (b) Datos simulados o/y datos obtenidos durante el experimento (*) a $T = 341^{\circ}\text{C}$.

5.5. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS -X

Con esta técnica pudimos constatar que el esmalte mineral humano concuerda en sus picos perfectamente con la hidroxiapatita sintética a temperatura ambiente (fig.39), e

5.5. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS -X

Con esta técnica pudimos constatar que el esmalte mineral humano concuerda en sus picos perfectamente con la hidroxiapatita sintética a temperatura ambiente (fig.39), e incrementando la temperatura a valores 114°C, 213°C, 500°C y 1030°C por 30 minutos en cada caso se obtuvieron valores similares a los de la temperatura ambiente.

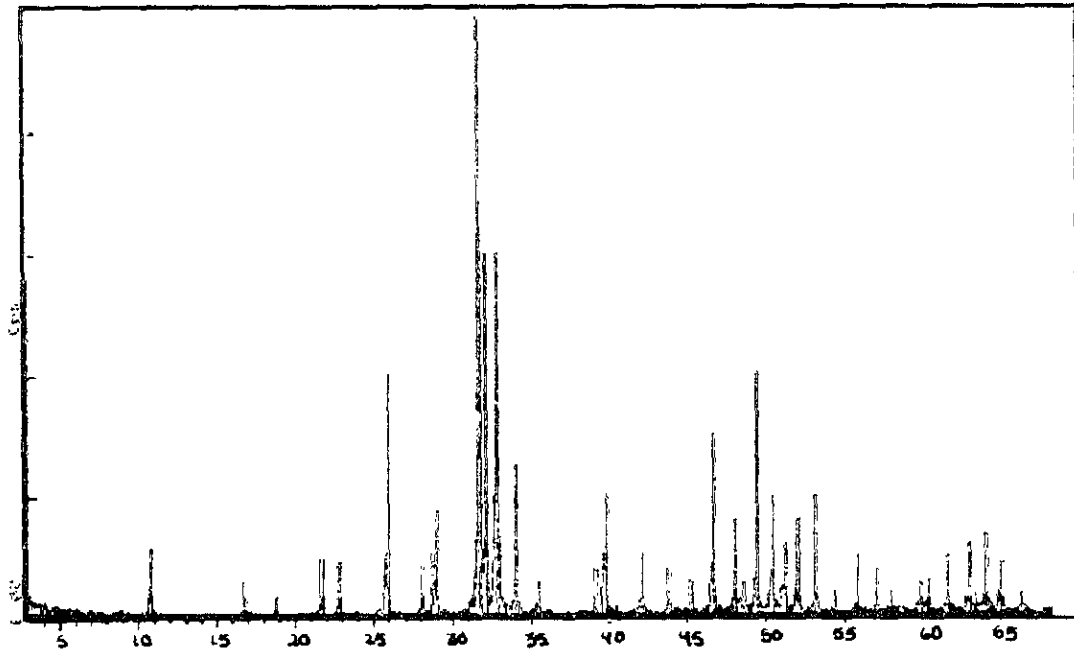


Fig.39 Difractograma comparativo del esmalte (línea roja) vs. hidroxiapatita (línea negra).

A temperatura ambiente (25°C) podemos observar en la figura 40, el patrón característico del esmalte dental humano y sus principales planos. El patrón de referencia utilizado fue el $K\alpha$ de cobre con longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Los planos observados (fig. 41) de esmalte infantil, de joven y de anciano fueron. (0002), (3120), (2131).

edad donde no existen cambios muy significativos exceptuando el pico (3140) en la muestra de esmalte anciano.

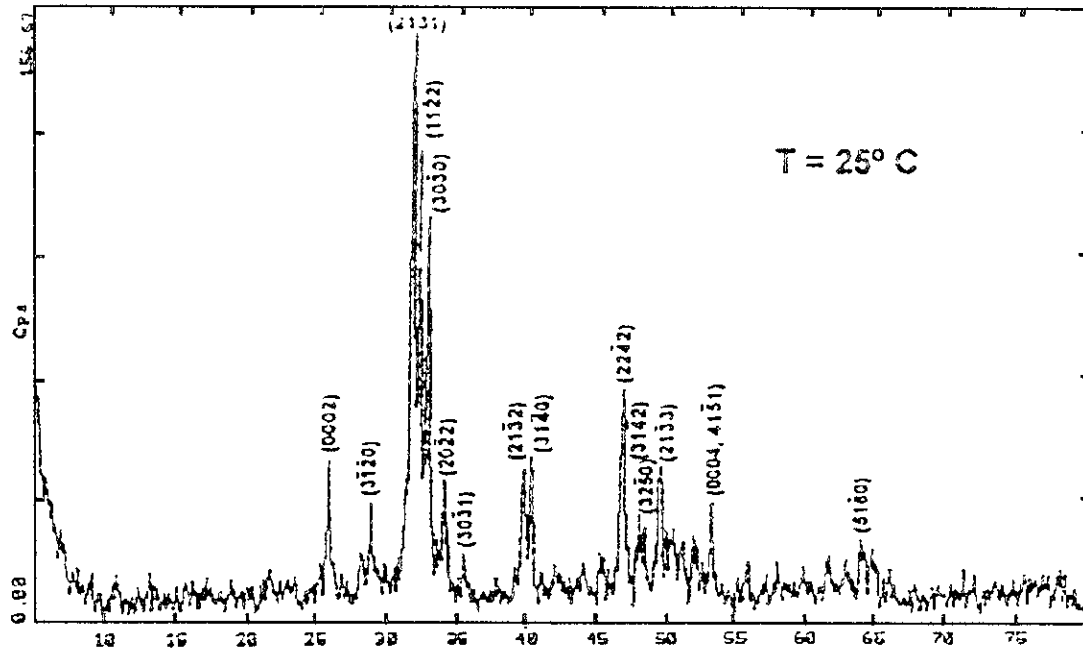


Fig.40 Difractograma característico del esmalte inorgánico T= 25°C.

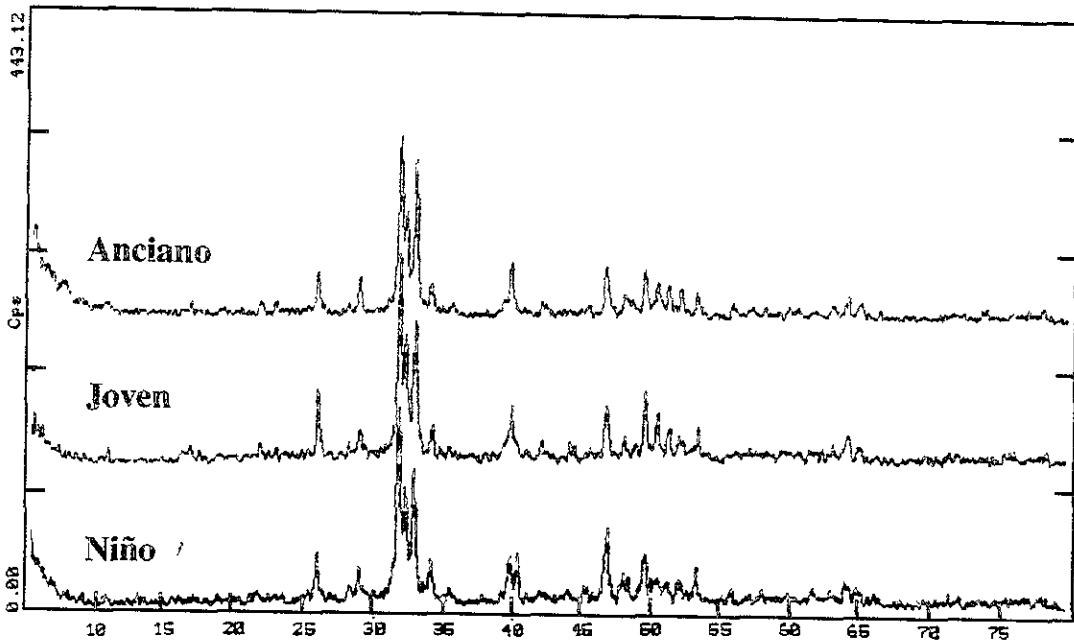


fig.41 Difractogramas de niño, joven y anciano T= 25°C

Con los valores de temperatura: 20°C, 114°C, 213°C, 350°, 500°C y 1030°C (figs. 42, 43), en cada caso los planos fueron los mismos exceptuando el (211) que disminuía gradualmente y otros se incrementaban pero la posición cristalográfica no cambio en este rango de temperatura. Conforme los ciclos se van repitiendo los picos son mejor definidos. La única diferencia entre los picos es el cambio de intensidad de algunos picos.

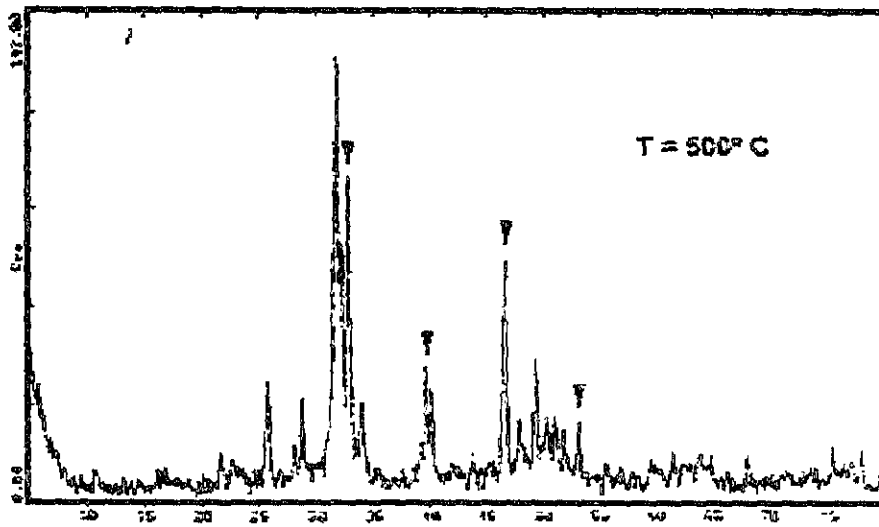
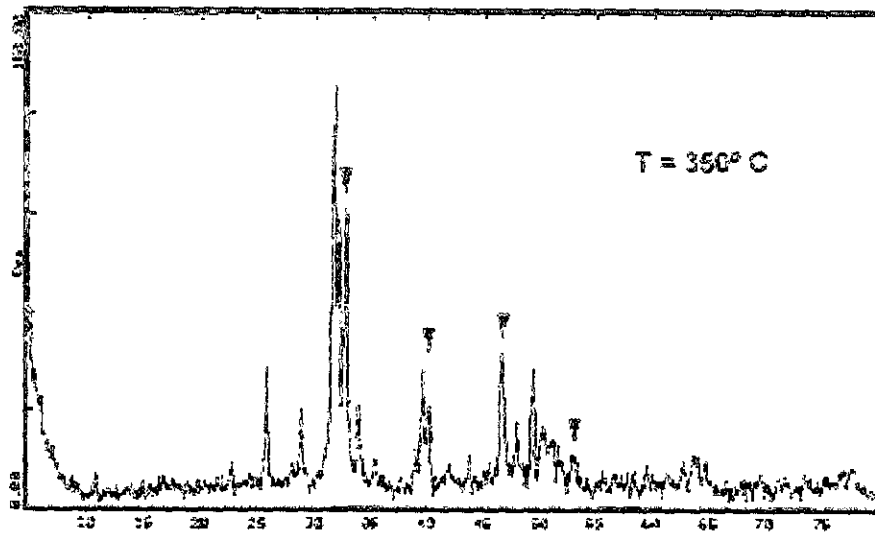


Fig. 42 y 43 Difractogramas del experimento in- situ del polvo del esmalte 350°C y 500°C . La indexación concuerda con la estructura hexagonal de la estructura.

5.6. DEGRADACIÓN DEL ESMALTE

En experimentos con aire caliente, las muestras utilizadas en experimentos de impedancia se volvían tan frágiles que se rompían con la mínima presión; según el patrón de difracción de la última muestra (fig. 44a), se muestra la celda unitaria del esmalte, y en (fig. 44b) se nota que hay pérdida de casi todos los iones de oxígeno, de manera que los anillos se vuelven más débiles. El anillo más intenso, cuya distancia es de 0.26 nm, nos da una idea de que probablemente existe un cambio en el tipo de fosfato de calcio.

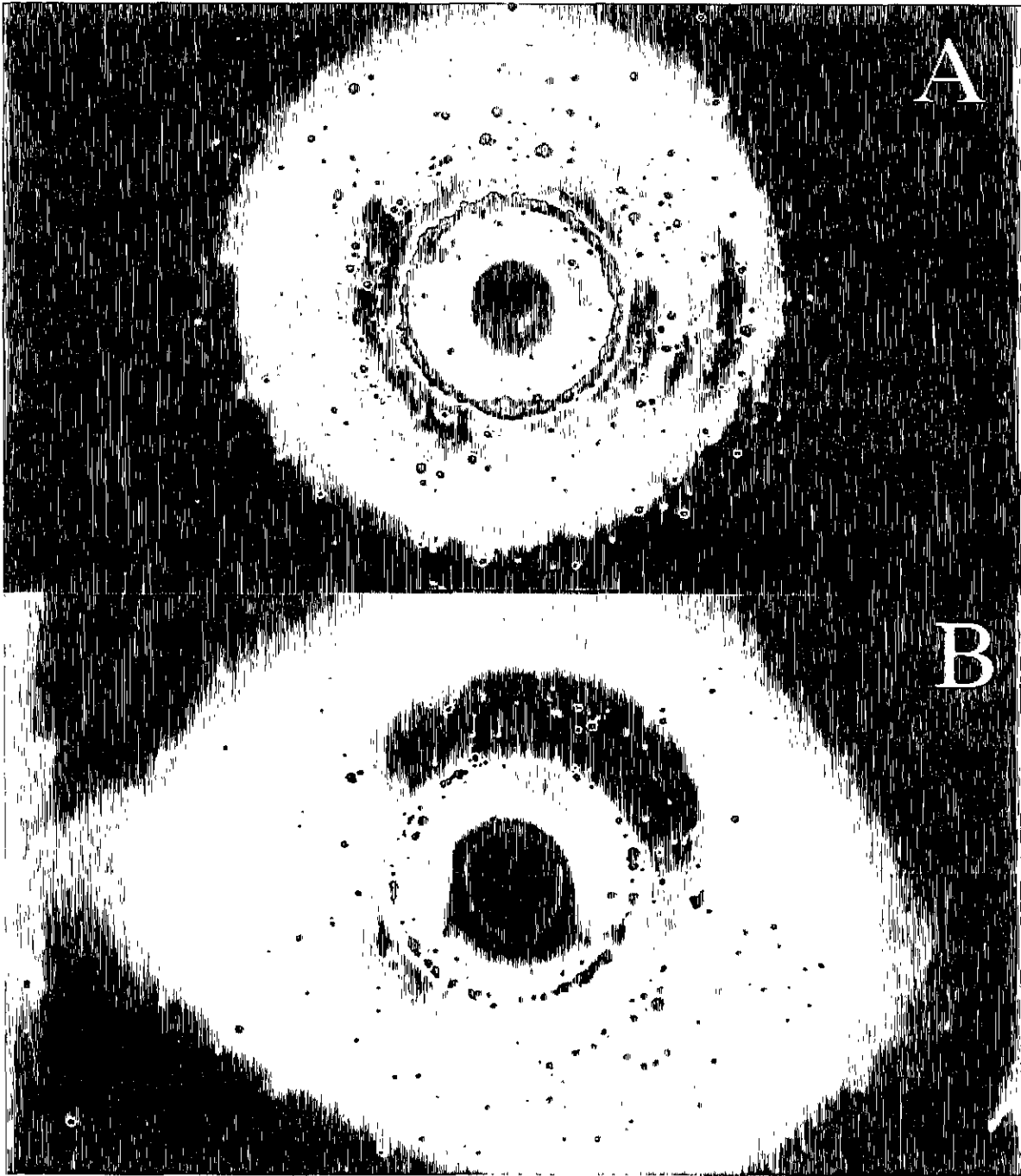


Fig. 44 Comparación entre los patrones de difracción del esmalte dental: (a) experimento antes del calentamiento; (b) degradación de la muestra al calentarse después de varios ciclos. Nótese el anillo más intenso en este patrón de difracción, que ha cambiado de 0.28 nm a 0.26 nm.

Después de repetir los calentamientos de la muestra arriba de 800°C y dejándolos enfriar a temperatura ambiente varias veces, el esmalte dental comienza a mostrar una especie de agujeros o canales nanométricos como se muestra en imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión (fig.45). En este caso, las muestras utilizadas para mediciones de impedancia comenzaron a pulverizarse lo que indicó la existencia de un proceso de difusión producido por los ciclos del calentamiento.

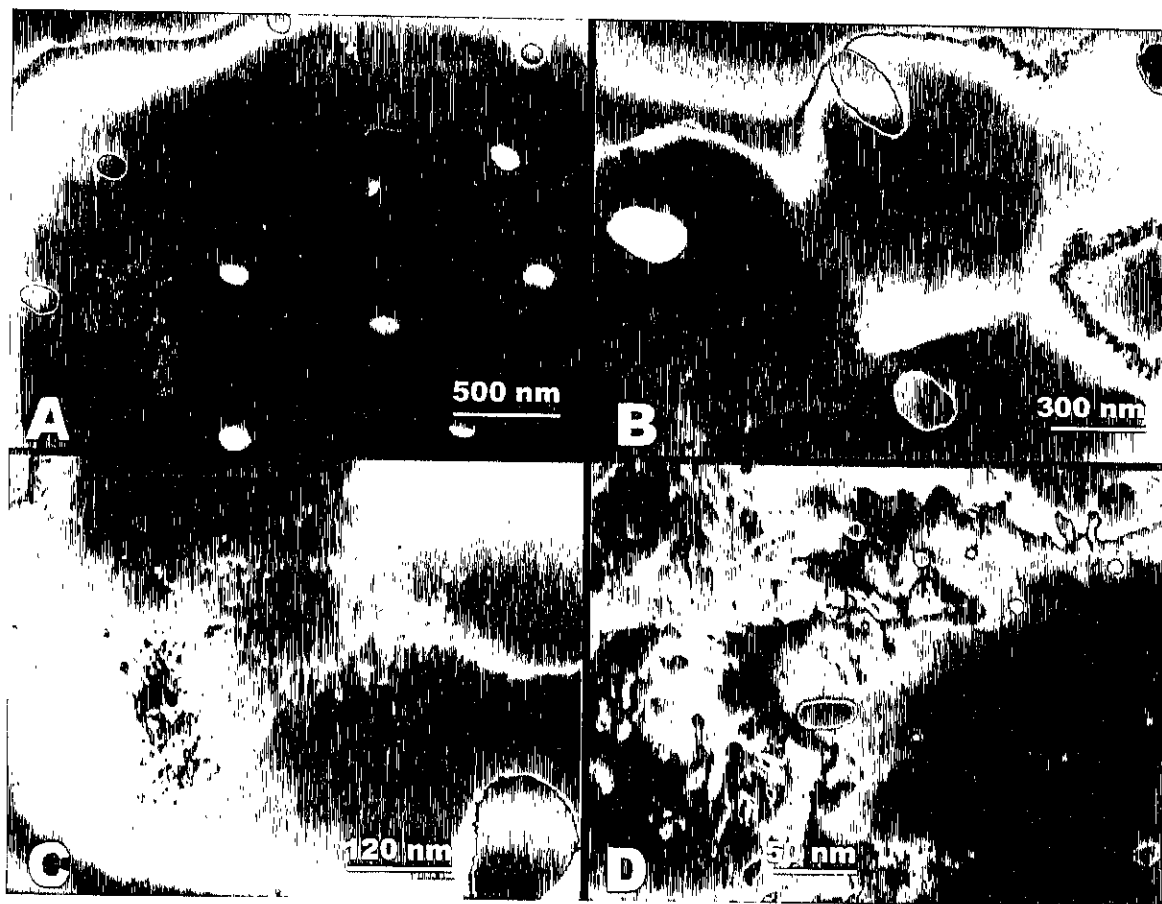


Fig. 45 Después de 2 semanas de haberse efectuado el calentamiento, las muestras presentan una alta densidad de agujeros nanométricos. (a)- (d) Diferentes ampliaciones de las áreas situadas alrededor de los agujeros

6. DISCUSIÓN

6.1. ESTRUCTURAS FRACTALES

La teoría fractal^{161, 162, 163} la han aplicado en diversos estudios de la naturaleza. En 1994 se reportaron filamentos de carbón con arreglo arborescente o fractal sobre materiales dieléctricos.¹⁶ En aquel caso, como en el experimento descrito en el presente trabajo de tesis, el fenómeno aparece como resultado del arreglo filamentario de moléculas de hidrocarburos en un campo eléctrico cuando las muestras se observan por MET. La contaminación de las muestras con carbón e hidrocarburos es una característica común en observaciones con el MET.^{164,165,166} En muestras con mayor conductividad, como los semiconductores, la contaminación por carbón aparece como manchas negras cuando incide el haz electrónico en una determinada área por largo tiempo. En el caso de muestras dieléctricas, como el caso del esmalte, éstas son cargadas negativamente por el haz electrónico. Por otro lado, debido a la emisión de electrones secundarios y a la polarización o ionización de las moléculas hidrocarbonadas, éstas quedan cargadas positivamente cuando colisiona el haz electrónico del MET. De hecho, ésta es una de las razones por las cuales las muestras dieléctricas se recubren con carbón.

Los filamentos de impurezas disminuyen con la conductividad y disminuye también efecto de carga en este tipo de muestras al ser observadas con MET. El arreglo en filamentos de moléculas de hidrocarburos sobre la superficie de los materiales dieléctricos depende del potencial eléctrico creado por el haz electrónico durante la interacción con la muestra. Puesto que la muestra dieléctrica es cargada a un potencial ϕ y existe un campo eléctrico de acuerdo con la ecuación de Laplace $\nabla^2 \phi = 0$, cuando las moléculas de hidrocarburos son

hidrocarburos son ionizadas por el haz electrónico o son polarizadas por el campo eléctrico, se ven atraídas hacia la superficie. En las muestras, las moléculas de hidrocarburos se depositan sobre la superficie siguiendo las líneas del campo eléctrico que establecerán diferentes morfologías. Si E es el campo eléctrico cerca de la superficie y V_n es la velocidad en que se depositan estas moléculas hidrocarbonadas a lo largo del vector normal de la superficie de la muestra se tiene:

$$V_n \propto (E \cdot N)^n$$

donde n es el vector normal de la muestra sobre la superficie y n es el exponente de crecimiento, el cual tiene un ambiente no lineal.^{167, 168, 16} Cuando la muestra es dieléctrica, las líneas del campo eléctrico forman diferentes estructuras, como filamentos y formas fractales. Cuando la muestra es semiconductor, las líneas del campo eléctrico son paralelas al vector normal n de la superficie, mientras que las moléculas de hidrocarburos se depositan linealmente, produciendo capas de crecimiento cuyas observaciones son muy comunes y ya han sido consideradas y analizadas en detalle previamente.^{164, 165}

En muestras conductoras, no se observan estos efectos, puesto que en estas muestras cualquier efecto de carga es descargado a tierra por los mismos electrones de la muestra.

6.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Por las observaciones reportadas en la sección anterior, los procesos que ocurren cuando el esmalte dental se calienta en el intervalo de 20 a 700°C son:

1) El calentamiento de la muestra del esmalte dental observado in -situ en el MET indica que el estado conductor se hace evidente a 350°C, cuando el haz colisiona con la superficie de la muestra y las imágenes se observan sin ningún efecto de carga.

2) Los crecimientos perpendiculares de los fractales demostraron la existencia de un campo eléctrico, al igual que en el caso del calentamiento de un dieléctrico como el vidrio.

3) El cambio de aislante a conductor en función de la temperatura es debido al movimiento de iones, principalmente los cationes presentes en la HPA. Esta propiedad nos permite entender que al calentar en el MET la HPA y al observarla in -situ mientras se varía la temperatura arriba de 350°C, los electrones del haz son transportados fácilmente, evitando la acumulación y consecuentemente los efectos de carga.

Por lo tanto, no hay duda de la existencia de un cambio de conductividad en el esmalte dental humano, que pasa de aislante a conductor alrededor de los 350°C. Éste es un resultado importante desde el punto de vista científico y tecnológico.

Por otro lado, es un hecho que la nucleación y el crecimiento de las estructuras fractales no son más que el resultado de la contaminación de hidrocarburos del vacío del microscopio electrónico de transmisión, la cual, por efectos de la interacción del haz electrónico con la muestra, produce que se depositen moléculas de carbón sobre la superficie de la muestra.

6.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Los resultados de espectroscopía de impedancias demuestran que ante un voltaje aplicado a la muestra, la respuesta de conductividad se debe al movimiento de los iones, incluyendo aquellos efectos que se dan a través de los granos y de las fronteras de grano.

En ambos casos, el MET y la espectroscopía de impedancia, la transición de aislante a conductor es un proceso reversible, y la degradación de la muestra así como el desplazamiento de iones durante la conducción son procesos eminentes.

La conducción en los materiales cerámicos es producida por el movimiento iónico vía defectos del material; el cambio de aislante a temperatura ambiente del esmalte dental a conductor se da a través del movimiento de iones de oxígeno, además de los cationes presentes en el material.

En experimentos de impedancia con c.a., la transición debe ser producida por la degradación de la matriz orgánica sin afectar la HPA. La degradación de la matriz orgánica induce incrementos de población iónica, por lo que la corriente iónica se incrementa; por tal motivo, pudimos efectuar las observaciones de la transición conductiva. Con los experimentos de c.a. no pudimos observar cambios drásticos de aislante a conductor debido a la ausencia de material orgánico, en tal caso será la normal para materiales cerámicos.

Si se toman en cuenta los resultados de MET y los de impedancia, es fácil observar que la transición de aislante a conductor también depende de la presión del ambiente. Se observa a 350°C a presión atmosférica, mientras que disminuye a 200°C con 10^{-7} torr. Esto también es observado en el proceso con MET, con el haz de electrones en espectroscopía de impedancias cuando el voltaje es aplicado; pero en ambas técnicas el efecto es el mismo. Con la tecnología láser utilizada en algunos tratamientos dentales, puede ser

posible que estos rangos de temperatura se alcancen para puntos específicos, así como lo hace la pieza de mano al rotar sobre el diente; de aquí que los aspectos de conducción del esmalte dental deban ser considerados.

La degradación de la muestra ocurre tanto por el desplazamiento iónico como por el electrónico durante su conducción. Sin embargo, la componente iónica es mucho mayor que la componente eléctrica. Por lo tanto, podemos asegurar que el esmalte dental humano presenta conducción iónica por arriba de 350°C, y esta transición dieléctrica es completamente reversible: al aumentar la temperatura, el esmalte se comporta como conductor, pero al disminuir la temperatura, vuelve a su estado no conductor.

6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De acuerdo con los patrones de difracción electrónica y de rayos X obtenidos del esmalte dental y de la muestra de HPA, a medida que se calentaba la muestra no se observó cambios en su estructura antes de alcanzar los 1200°C; sólo recorrido de planos.

Después de esta temperatura, el material se transformó en la fase octocálcico.

Los resultados experimentales para XDR y MET no pudieron detectarse directamente de la matriz orgánica a 200°C, pero si indirectamente por la evidencia de los picos con XRD, y fueron claramente observados en los granos del esmalte con este rango de temperatura. Por lo tanto, no se observa cambio estructural cuando el esmalte pasa de aislante a conductor; la estructura de la HPA en el esmalte dental se mantiene y, por lo tanto, la HPA natural no es la responsable de la transición aislante-conductor que se observa, es decir, la transición se produce por efectos eléctricos y no por efectos estructurales

VI . CONCLUSIONES

- El esmalte presenta conductividad super-iónica significativa por arriba de los 350°C. Su resistencia disminuye de $10^{15}\Omega$ a $10^5 \Omega$.
- Los fractales aparecen como resultado del vacío no tan limpio del MET, y la interacción del haz electrónico-muestra. El haz electrónico ioniza las moléculas de hidrocarburos, las cuales, por efectos electrostáticos, se depositan en la superficie del esmalte.
- No hay cambios en la estructura de la HPA cuando el esmalte experimenta la transición de aislante-conductor; por lo tanto, la conducción se debe a fenómenos eléctricos y no estructurales.
- El mecanismo de degradación del esmalte dental se encuentra asociado al desplazamiento iónico dentro de la estructura, que es dependiente del control de difusión.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

La observación de la transición dieléctrico-conductor en el esmalte dental abre un nuevo campo en el estudio y el tratamiento clínico de éste. Ha quedado establecido en este trabajo de tesis que el esmalte es conductor por arriba de 350°C, temperaturas que podrían ser alcanzadas en puntos específicos del esmalte durante determinados tratamientos dentales, como el uso de la técnica láser. Por lo tanto, se debe estudiar el efecto de la temperatura cuando se utiliza esta técnica.

Por otro lado, la transición dieléctrico-conductor abre grandes expectativas en la utilización del esmalte y la HPA sintética en el campo industrial.

VI . CONCLUSIONES

- El esmalte presenta conductividad super-iónica significativa por arriba de los 350°C. Su resistencia disminuye de $10^{15}\Omega$ a $10^5\Omega$.
- Los fractales aparecen como resultado del vacío no tan limpio del MET, y la interacción del haz electrónico-muestra. El haz electrónico ioniza las moléculas de hidrocarburos, las cuales, por efectos electrostáticos, se depositan en la superficie del esmalte.
- No hay cambios en la estructura de la HPA cuando el esmalte experimenta la transición de aislante-conductor; por lo tanto, la conducción se debe a fenómenos eléctricos y no estructurales.
- El mecanismo de degradación del esmalte dental se encuentra asociado al desplazamiento iónico dentro de la estructura, que es dependiente del control de difusión.

PERSPECTIVAS DEL TRABAJO

La observación de la transición dieléctrico-conductor en el esmalte dental abre un nuevo campo en el estudio y el tratamiento clínico de éste. Ha quedado establecido en este trabajo de tesis que el esmalte es conductor por arriba de 350°C, temperaturas que podrían ser alcanzadas en puntos específicos del esmalte durante determinados tratamientos dentales, como el uso de la técnica láser. Por lo tanto, se debe estudiar el efecto de la temperatura cuando se utiliza esta técnica.

Por otro lado, la transición dieléctrico-conductor abre grandes expectativas en la utilización del esmalte y la HPA sintética en el campo industrial.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alcántara-Rodríguez, C.: *Caracterización del esmalte dental por microscopía electrónica de transmisión*, tesis, Fac. de Odontología, UNAM, 1993.
2. González-Trejo, A.M. y Madrigal-Colín, A.: *Análisis estructural y químico del esmalte dental humano por técnicas de microscopía electrónica*, tesis, U.N.A.M. 1994.
3. Hernández, G.M.J.: *Proceso de dilución in vitro del esmalte dental humano por MET*, tesis, Fac. de Odontología, 1994.
4. Vargas - Ulloa, L.E.: *Análisis estructural y químico de la línea oscura de los granos del esmalte dental humano por microscopía electrónica*, tesis de Maestría., Fac. de Odontología, 1997.
5. Moss, S.: *Dental and Oral Tissue*, Lea and Tebiger, Phyladelphia (ed.), Londres. 1990, 234-258.
6. Le Geros, R. Z. : *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, Howard M.(ed.), San Francisco, California, 1991.
7. Grove, C. A., G.Judd, y G. S. Ansell: "Determination of Hydroxyapatite Crystalline Size in Human Dental Enamel by Field Electron Microscopy", *J.Dent. Res.*, 1972, 51, 22-29.
8. Eanes, F.D.: "Enamel Aapatite: Chemistry, Structure and Properties", *J.Dent.Res.*, 1979, 58(b), 829-834.
9. Marshall, A. D., y K. R. Lawless: "TEM Study of the Central Dark Line in Enamel Crystallites", *J.Dent. Res.*, 1981, 60: 1773-1782.
10. Stern, R.H., y R.F.Sognaes: "Laser Inhibition of Dental Enamel Caries Suggested by First tests in vivo", *J. Am. Dental Assoc.*, 1972, 85, 1087-2177.
11. Yamamoto, H., y K. Sato: "Preventions of Dental Caries by Nd: YAG Laser Irradiation", *J. Dent.Res.*, 1980, 59, 2171.
12. Sato, K.: "Relation Beetween Acid Dissolution and Histological Alteration of Heated Tooth enamel", *Caries Res.*, 1983, 17, 490-495.
13. Nelson, D.G.A., M. Shariati., R. Glena., C. Shields, y Featherstone: "Effect of Pulsed Low Energy Infrared Laser Irradiation on Artificial Caries-like Lesion Formation", *J.D.B. Caries. Res.*, 1986, 20, 289-299.
14. Fowler, B.O., y Kuroda: "Changes in Heated and Laser-irradiated Human Tooth Enamel and their Probable Effects on Solubility", *Calif. Tissue. Int.*, 1986, 38, 197-208.
15. Palmara, J., P P. Phakey, W.A. Rachinger y H.J.Orams: "Ultrastructure of the Intact Surface Zone of White Spot and Brown Spot Carious Lesion in Human Enamel", *J. Oral Path.*, 1986, 15, 28-35.
16. Banhart, F.: "Fractal Carbon Filaments Grown on Insulators under Irradiation in Electron Microscope", *Phil. Mag. Lett.*, 1994, 69, 45.
17. Agmar-Massorff, B., y J J Ten Bosh: "Advances in Methods for Diagnosing Coronal Caries". *Adv. Dent.Res* 1993, 7, 70-79.
18. Powers, R. W y Mittof: *Electrochem Sci. Tech.*, 1975, 122, 226.
19. Leicherter, H. M.: *Biochemistry of tooth*, Mosby Co., St. Louis, 1941, 43
20. Björn, H.. *Svensk, Tandläk Tijdsk*, 1946, 39, 625.

21. Pincus, P.: "A New Method of Examination of Molar Grooves for the Presence of Dental Caries", *J. Physiol.*, 1951, 113,13-14.
22. Murakami, T., E. Abe., K. Katsunuma., y T. Kobaysashi: "Measurement of Resistance of Teeth Employing the Conserectrometer", *Odont.*, 1971, 59, 84-90.
23. Williams, D.L.A., Tsamtsouri y G.E. White: "Electrical Resistance Correlation with Tactile Examination on Occlusal Surfaces". *J. Dent. Res.*, 1978, 57(1), 31-35.
24. Aoki, E.: "Tooth Impedance Diagrams at Time of Maximum Potencial in the Rest Condition Applied by Finite sine Alternating Current", *Shigaku* 1985, 72, 1338-1347.
25. Elliot J.C.: *The Cristalographic Structure if Dental Enamel and Related Apatites*, Ph.D. thesis, in University of London, 1984.
27. Le Geros, R.Z., R. Le Geros, y G. Bonel: "Types of H₂O in Human Enamel and in Precipited Apatites", *Calif. Tissue Res.*, 1978, 26, 111-116
28. Le Geros, R.Z., G. Quirolgico, y D.J. Le Geros: "HPO₄²⁻ Effect on Properties of Apatites", *J. Dent.Res.*, 1982, 61, 232, abstr 486.
29. Le Geros, R.Z.: "The Unit Cell Dimensions of Human Enamel Apatite: Effect of Chloride Incorporation", *Arch. Oral Biol.*, 1974, 20, 63.
30. ICDD, *Fowder Diffraction File*, Int. Center for Diffraction Data, Setembre, 9-432.
31. N ray-Szobo, S.: "The Structure of the Apatite (CaF) Ca₄(PO₄)₃", *Zeit. Zrit.*, 1932, 81, 352.
32. Mehmel, M.: "Uber die Strucktur des Apatits", *Zeit. Krist.*, 1930, 75, 323-331.
33. Hendricks, S.B., M.E. Jefferson, y V.M. Mosley: "The Crystal Structures of some Natural and Synthetic Apatite-like Substances, " *Zeit. Krist.*, 1932, 81,352.
34. Beevers, C.A, y D.B.McIntyre: "The Atomic Structure of Fluoro-apatite and Its Relation to that of Tooth and Bone Material," *Miner.Mag.*,1946, 27, 254-257.
35. Posner, A.S., A. Perloff, y A. F.Dioro: "Refinement of the Hydroxyapatite Structure" *Acta Cryst*", 1958,11, 308-309.
36. Kay, M.I., R.A. Young, y S.A. Posner: "Crystal Structure of Hydroxyapatite, " *Nature* 1964, 204,1050-105.
37. Sudarsan, K., P.E Mackie, y R.A. Young: "Comparison of Synthetic and Mineral Fluorapatite, Ca₅(PO₄)₃F, in Crystallografic Detail", *Mater.Res. Bull.*, 1973, 7, 1331-1338.
38. Elliot, J. C., P.E.Mackie, y R.A. Young: "Monoclinic Hydroxyapatite", 1973,180,1055-1057.
39. Huges, J.M., M.Cameron, y K D.Crowley: "Structural Variations in Natural F, OH, and Cl Apatites", *Am.Miner.*,1989, 74, 870-876
- 40 Sanger, A.T., y W F Kufs: "Structural Disorder in Hydroxyapatite", *Zeit. Krist.*, 1992, 199,123-148.
- 41 Elliot, J. C. "The Problems of the Composition and Structure of the Mineral Components of the Hard Tissue", *Clin. Ortho. Relat. Res.*, 1973, 93, 313-345.
42. Van Ress, H.B., M.Mengeot, y E. Kostiner. "Monoclinic-Hexagonal transition in Hydroxyapatite and Deuterohydroxyapatite Single Crystals", *Mat. Res. Bull.*, 1973, 8, 1307-1310.

43. Amoros, J.L.: *El Cristal, morfología, estructura y propiedades físicas*, 4a.ed. Atlas, Madrid.
44. Young, R.A.: "Implications of Atomic Substitution on Other Structural Details in Apatites, *J. Dent. Res.*, 1974.
45. Dalcusi, G., y Kerebel: "High Resolution Electron Microscope Study of Human Enamel Crystalites, Size, Shape and Growth", *J. Ultrastruct Res.*, 1978, 65,163.
46. Orams, H.J., Zybert, J. J., Phakey, P., y Rachinger, W.A.: "Ultrastructural Study of Human Dental Using Selected Area Argon Ion Beam Thinning", *Arch. Oral Biol.*, 1976, 21, 663.
47. Frazier, P.D.: "Adult Human Enamel, An Electron Microscopy of Crystallite Size and Morphology" *J. Ultrastruct. Res.*, 1968, 22, 1.
48. Hammarlud-Essler: "A Microradiographic-Microphotometric and X-ray Diffraction Study of Human Enamel", trans. R. School of Dentistry, *Stockholm and Umea*, 1985,19, 253-266.
49. Crabb, H.S.M.: "The Pattern of Progressive Mineralization of Human Dental Enamel", *Proc. Roy. Soc. Med.*, 1959, 52, 118-122.
50. Nylen, et al.: "Crystal Growth in Rat Enamel", *J. Cell Biol.*, 1963, 18, 109-123.
51. Brés, et al.: "Theoretical Detection of a Dark Contrast Line in Tinned Apatite Bicrystals and Its Possible Correlation with the Chemical Properties of Human and Enamel Crystals", *J. Biophys.*, 1986, 50, 1185-1193.
52. Dalcusi, G., y B.Kerebel: "Some Structural Aspects of Biological Apatite and Possible Role of Dislocation", *J. Biol. Buccale.*, 1977, 5,1185-1193
53. Driessen et al.: "Mineral Caries and Strontium" en *Tooth Development and caries*, Boca Ratón CRC. Press, 1986, 116-126.
54. Le Geros, R.Z.: "Microbeam Electron Diffraction and Lattice Fringes Studies of Defect Structures in Enamel Apatites", *Calif. Tissue Int.*, 1985, 37, 651-658.
55. Marshall, et al.: "TEM Study of Central Dark Line in Enamel Crystallites", *J. Dent. Res.*, 1981, 60(10), 1773-1782.
56. Rönholm: "The Amelogenesis of Human Tooth as Revealed by Electron Microscopy II. The Development of Enamel Crystallites", *J. Ultrastruct. Res.*, 1962, 227-238.
57. Brown, W.E.: "Mechanisms for Growth of Apatite Crystals", en: *Tooth enamel*, (ed.) M V. Stack y R.W. Fearned (ed.) Wright Bristol 1965, 11-14.
58. Hirth, J.P. y J. Lothe: *Theory of dislocations*. 2nd ed. 1982. Nueva York.
59. Arend J., B.S.H. Royce., A.G.S. Welch, y R. Smeluchowski: Int Symp. on Structural Properties of Hydroxyapatite, Young (ed.), 1971.
60. Nelson, D G A , G.J. Wood, y J.C. Barry: "The Structure of (100) Defect in Carbonated Apatite Crystallites. A High Resolution Electron Microscope Study", *Ultramicroscopy*, 1986, 19, 253-266
61. Thoda, H., S. Takuma, y W. Tanaka "Intracrystalline Structure of Enamel Crystals Affected by Caries", *J. Dent. Res.*, 1987, 66, 1647-1653
62. Warshasky : "External Shape of Enamel Crystals", *Scanning Microscopy.*, 1987, 1(4), 1913-1923.

63. Van Raemdonck, W. P. Ducheyne, y P. De Masteer: *Calcium phosphates ceramics. In: Metal and Ceramic Biomaterials.*, II, CRC Press, Boca Ratón, 1984.
64. Patel, P.R., y W.E. Brown: "Thermodynamic Solubility Product of Human Tooth Enamel, Powdered Sample", *J.Dent Res.*, 1975, 54, 728-736.
65. Takano, Y., H. Ozawa, y M.A.Crenshaw: "Ca-ATPase and Al Fase Activities at the Initial Calcification Sites of Dentin and Enamel in Rat Incisor", *Cell Tissue Res.*, 1986, 243, 91-99.
66. Salama, A.H., A.E. Zaki, y D.R. Eisenmann: "Cytochemical localization of Ca²⁺-Mg Adenosine Triphosphatase in Rat Incisor Ameloblast During Enamel Secretion and Maturation", *J. Histochem Cytochem.*, 1987, 35, 471-482.
67. Borke, J.L., Zaki, A.E., D.R. Eisenmann., S.H. Ashrafi., S.S. Ashrafi, y J.T.Penniston: "Expression of Plasma Membrane Ca⁺⁺ Pump Epitopes Parallels the Progression of Enamel and dentin mineralization in rat incisor", *J. Histochem Cytochem.*, 1993, 41,175-181.
68. Weatherell, J.A., y C.Robinson: *Biological Mineralization*, John Wiley and Son, 1973 Nueva York.
69. Arends, J., y C.L. Davidson: "The HPO₄²⁻ Content of Sound and Calcified Enamel", *Calcif.Tiss. Res.*, 1975, 18, 65-79.
70. Elliot, J.C.: *The Crystallographic Structure of Dental Enamel and Related Apatites*, Ph.D. Thesis, University of London.
71. Le Geros, R.Z.: *Crystallographic Studies of the Carbonate Substitution in Apatite Structure*; Ph.D. tesis, Universidad de Nueva York, 1967.
72. Le Geros, R.Z., T. Sake., C.Bautista., M. Retino., y J.P. Le Geros.: "Magnesium and Carbonate in Enamel and Synthetic Apatites", *Adv. Dent. Res.*, 10(2) 225-231.
73. Gruner, J.W., D. McConnell, y W.D. Armstrong: "The Relationship Between Crystal Structure and Chemical Composition of Enamel and Dentin", *J. Biol Chem.*, 1937, 121, 771-781
74. Prener, J.S.: "The Growth and Crystallographic Properties of Calcium Fluor- and Chlorapatite Crystals", *J.Electrochem Soc.*, 1967, 114, 77-83
75. Driessens, F C.M., y R.M.H. Veerbick: "Dolomite as a Possible Magnesium-Containing Phase in Human Tooth Enamel", *Calif. Tissue Int.*, 1985, 37, 376-380.
76. Young, R.A.: "Biological Apatites vs. Hydroxyapatite at the Atomic Level" *Clin. Orthop.*, 1975, 13, 249-256
77. Knuttila, M., R. Lappalainen, y V. Knotturinarhi: "Effect of Zn and Mg on the Formation of Whitlockite in Human Subgingival Calculus", *Scand. J. Dent. Res.*, 1980, 88, 513-516
78. Zipkin, I.: *Biological calcification*, Schraer H (ed.), 1973. Nueva York 43-7
79. Frazier, P.D.: "Adult Human Enamel", *Arch.Oral. Biol.*, 1967, 12, 35-42.
80. Dykes, E., y Elliot: "The Occurrence of Chloride Ions in Apatite Lattice of Holly Spring Hydroxyapatite and Dental Enamel", *Calif. Tissue Res.*, 1971, 7, 241-248

81. Soremark, R. y P.Gron: "The Chloride Ions in Human Dental Enamel", *Arch. Oral. Biol.*, 1966, 11: 861-866.
82. Besic, F.C., *et al.*: "Detailed Electron Probe Micro-Analysis of Three Teeth Sections with Early Enamel Caries", *J.Dent. Res.*, 1969, 49,111.
83. Shaw, J.H., y P.K.Yen.: "Sodium, Potassium and Magnesium Concentrations in Enamel Dentine of Human and Rhesus Monkey Teeth". *J. Dent Res.*, 1972, 51, 95.
84. Le Geros, R.Z.: *Incorporation of Magnesium in Synthetic and Biological Apatites: en* R.W. Feardnhead y S. Suga (eds.) *Tooth enamel*, vol IV. Elsevier, Amsterdam., 1984, 32-36.
85. Hallsforth, A.S., C.Robinson, y J.A.Wheathell: "Mineral and Magnesium Distribution within the Approximal Carious Lesion of Dental Enamel", *Caries Res.*, 1972, 6, 156-168
89. Francis, M.D., Y N.C. Weeb: "Hidroxyapatite Formation from a Hydrated Calcium Mono-Hydrogen Phosphate Precursor", *Calif. Tissue. Res.*, 1971, 6, 335-342.
90. Williams, D.F.: *The Biocompatibility and Clinical Uses of Calcium Phosphate Ceramics in Biocompatibility of Tissue Analog*, vol.II, CRC Press.
91. De Groot, K., C.P.A.T. Klein., J.G.C. Wolke, y J.M.A. Blicck-Hogervorst: *Chemistry of Calcium Phosphates Ceramics*, vol.II, Yamamuro, L.L.Hench y J.Wilson, (eds.) Handbook of Bioactive Ceramics, CRC Press, Boca Ratón.
92. Newman, W.F., y M.W. Newman: *The Chemical Dynamics of Bone Mineral*. The University of Chicago Press.
93. Gómez-G.G.: *Síntesis y caracterización de la hidroxiapatita*, tesis de Maestría. Escuela Superior de Física y Matemáticas, 1997.
94. Heughebaert, J.C., y G. Montel: "Conversion of Amorphous Tricalcium Phosphate into Apatitic Tricalcium Phosphate", *Calif. Tissue Int.*, 1984, 34,103-108.
95. Le Geros, R.Z., W.P.Shirra., M.A.Miravite, y J.P. LeGeros: Amorphous Calcium Phosphates : Synthetic and Biological, Coll. Int. CNRS No 230, *Physico-Chimie et Cristallographie des Apatites Dintéret Biologique*. Paris, CNRS, 1973, 105-115.
96. Eanes, D.E., J.D.Terminé., y M.U. Nylén: "An Electron Microscope Study of Formation of Amorphous Calcium Phosphate and Its Transformation to Crystalline Apatite", *Calif. Tissue Res.*, 1973, 12,143-158.
97. Meyer, J.I., y E.D. Eanes: "A Thermodynamic Analysis of Amorphous to Crystalline Calcium Phosphate Transformation", *Calif. Tissue. Res.*, 1978, 25, 59-68.
98. Brecevic, L., y H. Furedi-Milhoffer.: "Precipitation of Calcium Phosphates from Electrolyte Solutions II. The Formation and Transformation of Precipities", *Calcif. tissue Res* , 1972, 10, 82-90
99. Eidelman, N, L.C.Chow., y W.E Brown: "Calcium Phosphate Phase Transformation in Srum" *Calcif. Tissue Int.*, 1987, 41,18-26.
100. Le Geros, R.Z., R. Kijkowska., T Abergas., y Orly, I.: "The Role of Solution Mg/Ca on the Formation of Calcium Phosphate", *Proc. 5th Int. Magnesium Symposium* en prensa

101. Wuthier, RE., G.S.Rice., J.E.B.Wallace., R.L.Weaver., R.Z. Le Geros, y E.D.Eanes: "In Vitro Precipitation of Calcium Phosphate under Interceular Conditions: Formation of Brushite Forms an Amorphous Precursor in the Absence of ATP", *Calcif. Tissue Int.*, 1981, 37, 401-410.
102. Cheng, P.T., J.J.Grabher, y R.Z. Le Geros: "Effect of Mg on Calcium Phosphate Formation. Magnesium," 1988, 7,123-132.
103. Le Geros, R.Z., et al.: "Phosphate Ceramics. Biodegradation-Bioresorption (A Task Force Report) en: P.Ducheyne y J. Lemous (eds.), Bioceramics : Material characteristics versus in vivo behavior. Nueva York Acad. Sci., 1988, 523, 268-271.
104. Boskey A.L., y A.S. Posner: "Magnesium Stabilization of Amorphous Calcium Phosphate " A Kinetic Study. *Mater Res. Bull.*, 1974, 9, 907-916.
105. Greenfield, D.J., J.D.Termin, y E.D.Eanes: "A Chemical Study of Apatites Prepared by Hydrolysis of Amorphous Calcium Phosphate in Carbonate-Containing Solutions". *Calcif. Tissue Res.*, 1974, 14,131-139.
106. Le Geros R.Z., M.A.Miravite., G. Quiroigico, y M.E.J.Curzon: "The Effect of Some Trace Elements on the Lattice Parameters of Human and Synthetic Apatites". *Calif. Tissue Res.*, 1977, 22, 362-367.
107. Curry. N.A., W.A.Denne, y D.W. Jones: "Hydrogen Location in Dicalcium Phosphate Structures", *Coll. Int. sur les Phosphates Minéraux Solides.*,1967,102-104.
108. Pak, C.Y.C: "Potential Etiologic Role of Brushite in Formation of Calcium (Renal) Stone", *J. Chystal Growth*, 1981, 53, 202,208.
109. W.E. Brown and L.W. CHOW, in: *Cements Research Progress - 1987* edited By P.W.Brown (American Ceramics Society, Westerville, OH. 1988, 351-87.
110. Elliot, J.C. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates* Elsevier, Amsterdam,1994.
111. Nancollas, G.H., y R. W. Marshall.: "Mineralization on Kinetics: A Contact Composition Approach." *Science*. 1971 : 50, 1268.
112. Christoffersen, M R., y J.Christoffersen: "Possible mechanism for growth of the biomaterial calcium hydroxyapatite microcrystals". *J. Cryst. Growth.*, 1988 , 87, 51.
113. Fulmer,M y P.W Brown: Effect of Na_2HPO_4 and NaH_2PO_4 on Hydroxyapatite Formation. *Biomed.Mater.*,1993, 27, 1095
114. Le Geros, R.Z., S.R. Contigulia., y A C.Alfred: Pathological Calcifications Associated with Uremia.Two Types of Calcium Phosphate Deposit. *Calif. Tissue Res.* 1973,13,173-185.
115. Le Geros RZ, Lee D. Quiroigio, Shirra WP, Reich L. : "In Vitro Formation of Dicalcium Phosphate Dihydrate, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD)". *Scan. Electron. Microsc.*, 1984, IV, 1771-1777.
- 116 Leughebaert, J C., J.F De Rooiji, y G.H Nacollas: "The Growth of Dicalcium Phosphate Dihydrate on Octacalcium Phosphate at 25°C", *J. Crystal Growth.*, 1986, 77, 192-198.
117. Shyu, L.J., L. Pérez., S J.Zawacki , J C Heughebart y G.H Nacollas: "The solubility of Octacalcim Phosphate at 37°C in System $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", *J Dent Res.*, 1983, 62, 398-400.

118. Young, R.A., y W.E. Brown: "Structure of biological minerals" en G.H. Nancillias (ed.), *Biological Mineralization and Desmineralization*. Berlin, Springer.,1982, 101-141.
119. Collins, R.L.: "Strontium-Calcium Hydroxyapatite Solid-Solutions Preparation and Lattice Constants Measurements". *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 5067.
120. Le Geros, R.Z: "Apatites from Aqueous and Non-Aqueous System", Relation to biological apatites, *Proc. Crystal Growth Charact.*, 1981, 4, 1-45.
121. Le Geros, R.Z.: "Ultrastuct properties of human enamel apatite ", en E.P. Lazzar (ed.) Handbook of Experimental Aspects of Oral Biochemistry. Boca Raton,CRC Press,1983, 159-179.
122. Le Geros, R.Z., L.M.Silverstone, G. Dalcusi y L.M. Kerebel : "In Vitro Caries-Like Lesion Formation in F- Containing Tooth Enamel", *J. Dent. Res.*, 1983, 62, 138-144.
123. Le Geros, R.Z: "Apatites in Biologycal System", *Prog. Crystal Growth Charact.*, 1981, 4,1-45.
124. Brown, W.E., y L.C.Chow : "Chemical Propierties of Bone Mineral". *Ann. Res. Mater Sci.*, 1976, 6,213-226.
125. Brown, W.E., M. Matthew, y M.S.Tung : "Crystal Chemistry of Octacalcium Phosphate". *Prog. Crystal Growth Charact.*, 1981, 4, 59-87.
- 126 Brown, W.E., N. Eidelman, y B.Tomazic: "Octocalcium Phosphate as Precursor in Biomineral Formation". *Adv. Dent. Res.* , 1987, 1, 4, 59-87.
127. Le Geros, R.Z., R.Kijkowska, y J.P Le Geros: "Formation and transformation of octacalcium phosphate, OCP . A peliminary report" ., *Scan Electron Microsc.*, 1984, IV, 1771-1777.
128. McKay, A.L. : "A Preliminary Examination of the Structure of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ " *Acta Crystalogr.* 1958, 6, 774-745
129. Dickens, B., y Brown, W.E: "The Crystal Structure of $\text{Ca}_7\text{Mg}_9(\text{Ca, Mg})_2(\text{PO})_{12}$ ", *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 1977, 16, 79-104.
130. Schroeder L.W., B.Dickens, y W.E. Brown: "Crystallographic Studies of the Role of Mg as A Stabilizing Impurity in $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. II. Refinement of Mg-containing $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ", *J. Solid. State Chem.*, 1977, 22, 253-262.
- 131 Le Geros, R Z .: "Variation in the Crystalline Components of Human Dental Calculus. I. Crystallographic and Spectroscopic Method of Analyses". *J. Dent. Res.*, 1974, 53, 45-50
- 132 Rowless, S.L.: "The Precipitation of Whitlockite from Aqueous Solutions". *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 1798-1802.
133. Roy D.M., y S.A. Linnehan : "Hydroxyapatite Formed from Coral Skeleton Carbonate by Hydrothermic Exchange" *Nature.*, 1974, 247, 220-227.
- 134 Dalcusi, G., R Z Le Geros, A.Jean y B Kerebel: "Possible Physicochemical Processes in Human Dentin Caries" *J. Dent. Res.*, 1987, 66, 1356-1359
135. Le Geros, R.Z , P Go., K.H Vandemaele y D.J Le Geros. "Transformation of Calcium

- Carbonates and Calcium Phosphates to Carbonate Apatites: Possible Mechanism for Phosphorite Formation”, *Proc. 2nd Int. Congr. on Phosphorous Compound*, Boston 1980, 41-53.
135. Rowles, S.L.: “The Precipitation of Whitlockite from Aqueous Solutions”, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 1798-1802.
137. Le Geros, M. P.: “Renal Stone Crystals Grow in gel system”, *Invest. Urol.*, 1973, 11, 12-20
138. M. Hamad., J.C.Heughbaert: “The growth of whitlockite”, *J. Crystal Growth.*, 1986, 79,192-197.
139. Terpstra R.A.: Thermodynamic Stability and Crystal Morphology of some Calcium Phosphates, Ph.D. thesis, University of Nijmegen, 1985.
140. Kamikura, K., T. Yoko., K.Tanaka, y J Fijiyama: “Growth of Fibrous Hydroxyapatite in Gel System”, *J. Mater. Sci.: Mater in Medicine*.1989, 24,827.
141. Jarcho, M., C.H. Bolen., M.B.Thomas., J.Bobick., J.Kay., y R.H.Doremus:”Hydroxyapatite-Synthesis and Characerization in Dense Polycrystalline Form”, *J. Mater Sci.*, 1976,11, 2027.
142. De Groot, K. : *Degradable ceramics*, in *Biocompatibility of clinical Implants Materials*, Vol.1,Williams,D.F. Eds.CRC Press 1983, 99 U.S.A.
143. Gómez, G.G.: Síntesis y Caracterización de Hidroxiapatita. Tesis de Maestría. Escuela Superior de Fis. Y Mat. 1997.
144. De Groot, K.,C.P.A.T. Klein., J.G.C.Wolke y J.M.A. Blicck-Hogervorst: *Chemistry of Calcium Phosphate Ceramics*, en: *Handbook of Bioactive Ceramics*, II, CRC.Press. Boca Ratón.1990.
145. Newman, W.F y M.V.Newman: *The chemical dynamics of bone mineral*. The University of Chicago Press.1958. Chicago.
146. Dawes, C · “The Effects of Flow Rate and Duration of Stimulation on the Concetrations of Protein and the Main Electrolytes in Human Submandibular Saliva”, *Arch. Oral Biol.* 1974; 19, 887-896.
147. Lasen M.J.. “Degrees of Saturation with Respect to Apatites in Parotid Saliva at Various pH Values”, *Scand. J.Dent.Res.*1975, 83, 7-12
- 148 Rosenbrg, M H.: *El estado sólido*. Alianza Editorial.1991, 245-261
149. Robert, S.. “Dielectric materials”. *Phy.Rev.*,1949, 76, 1215.
150. Paul, A : *Chemistry of Glass*, Reinhold Publishing Comporation. 1945, Nueva York.
- 151 Deby: *Electrical Properties of Polymers* .Cambridge University Press. 1979
152. Fuoss-Kiekwood: *Electrical Propertues of Polymeric Materials*: The Institute of London 1973.
153. Havrilak.S. y S Negami: “A Complex Plane Analysis of α Dispersion in some Polymer Systems”, *Sci. P.T.C.* 1966, 14, 99-117.
154. Schosser, E , y A. Schönhal. “Recent Developments in Dielectric Relaxation”. *Spectroscopy of Polymer Colloid y Polym Sci* ,1989(a), 267, 963-969.
155. Hedvig, P.: *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Adam Higer Ltd.1977.
- 156 Bazán, J.C : *Química de los sólidos*. OEA Washington, D C 1984

157. Chávez-Carvayar, J.A.: *Synthehsis and characterization of new calcium-ferrite based phases*. Thesis doctoral. Univesrity of Aberden.1995.
158. Macdonald, J.R y W.B. Jonhson: *Fundamentals of Espectroscopy Impedance*, Wilson (ed.),1994
159. Galán, G.I.: *Electricidad y Magnetismo*, ed. Limusa 1988.
160. Guevar,P,F.:*Caracterización de las propiedades dieléctricas de vidrios basados en SiO2 usando el método de espectoscopia de impedancias*. Thesis, UNAM, 1997.
161. Mandelbrot, B.: *The fractal Geometry of Nature*, San Francisco California, Freeman 1981.
162. Sander, L.M., and Grier,D.G.: *Fractals, Physical Origin and Properties*, Nueva York, Pietronero (ed.), 1988.
163. Bunde,A. y Havlin,S.: *Fractals and Disordered System*, Berlin,1991.
164. Hirsch,P.B., Howie,A., Nichelson,R.B., Pashley,D.W. y Whean,M,J.: *Electron Microscopy of thin Crystals*. London: Butterworth 1971.
165. Hren,J.I., Goldstein,J.I., and Joy,D.C.: *Introduction to Analytical Electron Microscopy*. Nueva York 1979,481.
166. Nieyer,L., Pietronero,L., y Weisman,H., *J.Phys. Rev.Lett.* 1984, 52 1033.
167. Sander, L.M.: *Scaling Phenomena in Disordered Systems*, R.Pynn y Skjeltorp (eds.) Nueva York. 1985, 31.

CURRICULUM VITAE

NOMBRE COMPLETO: LAURA ESTHER VARGAS ULLOA

LUGAR Y FECHA DE NACIMIENTO: México D. F. 12 de Enero

NACIONALIDAD : Mexicana.

RESIDENCIA: México D.F.

TELÉFONO: 55-59-21-59

ESTUDIOS PROFESIONALES Y DE POSGRADO

Licenciatura: Cirujano Dentista
Universidad Latinoamericana y
Facultad de Odontología
Universidad Autónoma de México y
1983-86

Especialidad : En Ortodoncia.
Universidad Nacional Autónoma de
México. Campus Cuernavaca, Mor.
1989-90.

Maestría : Maestra en Odontología
Facultad de Odontología
Universidad Nacional Autónoma de
México. 1993-95.

Doctorado : Doctorado en Odontología
Facultad de Odontología
Universidad Nacional Autónoma de
México. 1997-2000

Experiencia docente: Hospital Infantil "Federico Gómez"
Profesora titular
Área de Ortodoncia
1992-1994.