



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Médicas, Odontológicas y de la Salud

Facultad de Odontología

Desarrollo de un adhesivo para brackets base Trimetilolpropano trimetacrilato

TESIS

Que para optar por el grado de:

Doctor en Ciencias Odontológicas

PRESENTA:

Eira López Palacios

TUTOR: Dr. Gabriel Sáez Espínola (Facultad de Odontología).

Comité tutor: Dra. S. Aída Borges Yáñez (Facultad de Odontología).

Dr. Carlos Andrés Álvarez Gayosso (Facultad de Odontología).

Dr. Miguel Ángel Araiza Téllez (Facultad de Odontología).

México, DF. Junio 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Índice	Páginas
Índice de Tablas	I
Índice de Figuras	II
Índice de Gráficas.....	III
Introducción.....	1-2
Capítulo I Fundamento teórico.....	3-18
➤ Adhesión.....	3
➤ Esmalte.....	5
➤ Grabado Ácido.....	6
➤ Sistemas adhesivos en Odontología.....	9
➤ Fase Orgánica.....	10
➤ Monómeros.....	10
➤ Sistema iniciador.....	11
➤ Activador o Acelerador.....	12
➤ Disolvente.....	12
➤ Fase inhorgánica.....	13
➤ Sistemas adhesivos en odontología.....	14
➤ Aditamentos ortodóncicos.....	16
Capítulo II Diseño Experimental.....	19-22
Planteamiento del problema.....	19
Justificación.....	20
Objetivo.....	20
Objetivos específicos.....	20
Hipótesis.....	21
Capítulo III Metodología.....	23-27
Tipo de estudio.....	53

Población de estudio.....	53
Grupos control.....	53
Identificación de variables.....	55
Definición de variables-.....	55
Capítulo IV Materiales y Método.....	28-59
Materiales para determinar las condiciones de trabajo de los adhesivos...28	
Materiales para obtención de ácido grabador experimental.....28	
Materiales y reactivos para preparación de mezclas.....29	
Materiales para determinar tiempo de endurecimiento.....30	
Materiales para realizar prueba de adhesión.....31	
Materiales para determinar tipo de falla (ARI).....33	
Materiales para determinar sorción y solubilidad.....33	
Materiales para determinar fluidez.....34	
Materiales para determinar espesor de película.....35	
Materiales para determinar estabilidad térmica.....36	
Materiales para determinar estabilidad en almacenamiento.....36	
Desarrollo: Procedimientos para:	
Determinar condiciones de trabajo de los adhesivos.....38	
Obtener ácido grabador experimental.....39	
Determinar el pH de ácidos grabadores.....39	
Obtener mezclas adhesivas experimentales.....40	
Determinar tiempo de endurecimiento.....43	
Resistencia al desprendimiento.....44	
Determinación del tamaño de muestra.....48	
Determinar el sitio de falla de acuerdo al índice ARI.....49	
Determinar pH de mezclas adhesivas.....50	
Determinar sorción y solubilidad.....58	

Capítulo V Resultados.....	60-81
Medición de temperatura del esmalte dental y la humedad relativa de la boca.....	61
Medición de pH de ácidos grabadores.....	61
Determinación de máximo esfuerzo de adhesión y módulo elástico.....	61
Sitio de falla.....	65
Determinación de pH de adhesivos experimentales.....	68
Determinación del tamaño de muestra.....	69
Prueba de adhesión con 30 especímenes por grupo.....	70
Sitio de falla.....	71
Sorción y solubilidad.....	72
Fluidez.....	75
Fluidez con sustratos a diferente temperatura.....	76
Espesor de película (pasta adhesiva).....	77
Espesor de película total de los sistemas adhesivos.....	78
Estabilidad térmica.....	79
Estabilidad de almacenamiento.....	80
Prueba de adhesión con brackets plásticos.....	81
Capítulo VI Discusión.....	82-129
Capítulo VII Conclusión.....	130-133
Referencias.....	134-143

Índice de Tablas

Páginas

Tabla 1: Contenido de mezclas experimentales.....	42
Tabla 2: Determinación del tamaño de muestra.....	48
Tabla 3: Índice de ARI.....	50
Tabla 4: Contenido porcentual de formulaciones experimentales adhesivas.....	63
Tabla 5: Resultados de tiempo de endurecimiento y adhesión de adhesivos experimentales con diferente protocolo de adhesión.....	66
Tabla 6. Sitio de falla de adhesivos comerciales.....	66
Tabla 7. Sitio de falla de adhesivos experimentales sin <i>primer</i>	67
Tabla 8. Sitio de falla de adhesivos experimentales con <i>primer</i> experimental.....	67
Tabla 9. Sitio de falla de adhesivos experimentales con <i>primer</i> de autogabado...	68
Tabla 10: Determinación del tamaño de muestra.....	69
Tabla 11. Sitio de falla de adhesivos ortodóncico.....	71
Tabla 12: Sorción y solubilidad de adhesivos ortodóncicos a diferente pH.....	119

Índice de Figuras	Páginas
Figura 1. Esquema básico de unión adhesiva.....	3
Figura 2 A) Esmalte dental humano, B) Bracket metálico.....	5
Figura 3 A: Patrón tipo I.....	6
Figura 3 B: Patrón tipo II.....	6
Figura 3 C: Patrón Tipo III.....	6
Figura 4: Método para evaluar temperatura y %H.R.de la superficie de trabajo del adhesivo.....	38
Figura 5: Procedimiento de mezcla de ácido fosfórico.....	39
Figura 6: Potenciómetro	40
Figura 7: Sustancias buffer.....	40
Figura 8: Método para evaluar tiempo de endurecimiento de los adhesivos.....	43
Figura 9: Copa de hule y pasta profiláctica.....	44
Figura 10: Sistemas adhesivos comerciales.....	44
Figura 11: Protocolos de adhesión 2 al 4.....	45
Figura 12: Moldes de PVC.....	46
Figura 13: Fijación de las muestras.....	46
Figura 14: Carga por cizalla a) antes y b) después del desprendimiento.....	47
Figura 15: Base de bracket.....	48
Figura 16: Imagen típica de falla tipo 2.....	50
Figura17: Molde para sorción y solubilidad.....	51

Figura 18: Método para determinare sorción y solubilidad.....	53
Figura 19: Método para medir fluidez.....	55
Figura 20: Procedimiento para determinar Espesor de película.....	56
Figura 21: Espécimen a) antes y b) después de desmoldar.....	57
Figura 22: 4 fragmentos.	58
Figura 23: Molienda lijera.	58
Figura 24: Pulverizado.....	58
Figura 25: Termobalanza Toledo.....	58
Figura 26. Mezcla adhesiva a) sin separación y b) con separación de fases...59	
Figura 27. Pasta adhesiva de 1 solo paso.....	92
Figura 28: Pasta sistema adhesivo experimental.....	92
Figura 29: Procedimiento clínico para la descementación.....	111
Figura 30: Método de prueba resistencia al desprendimiento.....	112
Figura 31: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con adhesivo Transbond LV posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X.....	113
Figura 32: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con Adhesivo Enlight,posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X.....	113
Figura 33: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con Adhesivo Enlight,posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X.....	113

Índice de gráficas	Página
Gráfica 1. Promedios de tiempo de endurecimiento de adhesivos ortodóncicos.....	62
Gráfica 2. Medianas de máximo esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos.....	70
Gráfica 3. Promedios de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos.....	71
Gráfica 4. Medianas de sorción acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 6.8.....	72
Gráfica 5. Medianas de solubilidad acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 6.8.....	73
Gráfica 6. Medianas de sorción acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 7.7.....	74
Gráfica 7. Medianas de solubilidad acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 7.7.....	74
Gráfica 8. Medianas de fluidez de adhesivos ortodóncicos.....	75
Gráfica 9. Promedios de fluidez de adhesivos ortodóncicos con sustrato a diferente temperatura.....	76
Gráfica 10. Promedios de espesor de película de sistemas adhesivos ortodóncicos.....	77
Gráfica 11. Porcentaje de pérdida de masa de adhesivos ortodóncicos.....	78
Gráfica 12. Medianas de máximo esfuerzo de adhesivos ortodóncicos con diferente sustrato.....	80
Gráfica 13. Tiempos totales de endurecimiento de sistemas adhesivos ortodóncicos.....	89
Gráfica 14. Promedios de esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos con diferentes protocolos de adhesión.....	98
Gráfica 15. Promedios de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos con diferentes protocolos de adhesión.....	102
Gráfica 16. Comparación de esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos con grupos de diferente tamaño de muestra.....	108
Gráfica 17. Comparación de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos con grupos de diferente tamaño de muestra.....	109
Gráfica 18. Promedios de módulo de elástico de sistemas adhesivos.....	110

Introducción:

El descubrimiento del grabado ácido¹ y la adhesión a esmalte²; permitieron convertir la ortodoncia de multibandas empleada hasta los años 70 en ortodoncia adhesiva, centrando el éxito de los tratamientos en la adhesión de la aparatología al esmalte dental; a partir de ésta década, la ortodoncia buscó mayor adhesión, higiene, estética y comodidad tanto para el clínico como para el paciente.

El desarrollo del BisGMA (bisfenol A glicidil metacrilato)³, permitió a la industria odontológica ofertar adhesivos ortodóncicos que en su mayoría tienen como base éste monómero y combinaciones con otros para mejorar su desempeño; como el TEGDMA (trietilenglicol dimetacrilato) y UDMA (dimetacrilato de uretano)^{4,5}. Sin embargo en algunas investigaciones, éste monómero ha mostrado ser mutagénico y carcinogénico^{6,7} y otros autores encontraron presencia de Bisfenol A en pozo salival.⁸ A pesar de esto, no existió hasta ahora ningún adhesivo ortodóncico libre de éstos tres monómeros.

Los investigadores sobre adhesivos ortodóncicos tradicionalmente han mostrado interés únicamente por la resistencia al desprendimiento.^{6,9-13} En los últimos tiempos, han realizado intentos por obtener adhesivos libres de BisGMA, el más reciente por Papaconstantinou.¹⁴ Sin embargo realizó mezclas de los mismos monómeros TEGDMA y UDMA con valores de hasta 30MPa, lo cual puede ser dañino para el esmalte del paciente al momento de desprender la aparatología.

La presente investigación se refiere al desarrollo de dos adhesivos ortodóncicos empleando un monómero diferente a lo que hasta hoy se oferta en el mercado: Trimetilolpropano trimetacrilato. (TMPTMA, $C_{18}H_{26}O_6$, es un monómero con alto potencial para la formación de cadenas entrecruzadas, no requiere comonómeros para disminuir la viscosidad, presenta mayor fluidez, tensión superficial y menores: modulo elástico, sorción, solubilidad, espesor de película y ángulo de contacto que el BisGMA, TEGDMA y UDMA).

Tomando en cuenta las necesidades de los especialistas en ortodoncia; se caracterizaron y compararon los adhesivos experimentales con tres de los adhesivos ortodóncicos comerciales más empleados en México (elegidos por encuesta realizada a diez instituciones de enseñanza de ortodoncia). Dicha caracterización se basó en las siguientes pruebas: Resistencia al desprendimiento con la que se determinó máximo esfuerzo de adhesión, módulo elástico y tipo de falla mediante el índice ARI, sorción y solubilidad a pH 6.8, sorción y solubilidad a pH 7.7, fluidez, fluidez a diferentes tiempos, fluidez con sustratos a diferente temperatura, espesor de película, estabilidad térmica de 25 a 60° C y estabilidad de almacenamiento; Se determinó que uno de los adhesivos experimentales, llamado de un solo paso presenta esfuerzo de adhesión semejante a los mejores adhesivos comerciales manteniendo la integridad del esmalte sin ocasionar dolor al retiro de la aparatología. Otro adhesivo experimental, llamado sistema adhesivo experimental, presenta menor adhesión pero la establecida por algunos expertos^{13,15-18} para soportar la biomecánica ortodóncica sin dañar el esmalte. Ambos adhesivos presentaron mayor fluidez por lo que penetran tanto en las retenciones del bracket como en las creadas al esmalte; no sufren sorción para respetar la prescripción del sistema; no solubilizan evitando desprendimientos prematuros, microfiltración, lesiones en la periferia y debajo del bracket y son estables al someterlos a temperaturas en que fluctúa la boca durante la ingesta.

El desarrollo de estos adhesivos de acuerdo al desempeño presentado permitió solicitar la patente en trámite MX/a/2013/006893, hoy en día inscrita en la WIPO (World Intellectual Property Organization) con la aplicación internacional PCT/MX2014/000092. Lo cual representa el desarrollo mexicano de un adhesivo ortodóncico con adecuado desempeño competitivo en el mercado nacional e internacional que además es libre de compuestos carcinogénicos, dado que de acuerdo a la OSHA (Occupational Safety and Health Administration) e IARC (International Agency for Research on Cancer) el monómero TMPTMA está considerado como no carcinogénico.

Adhesión en ortodoncia:

Se puede definir adhesivo¹⁹ como aquella sustancia que aplicada entre las superficies de dos materiales permite una unión resistente a la separación. Se denomina sustratos o adherentes a los materiales que se pretende unir por mediación del adhesivo. El conjunto de interacciones físicas y químicas que tienen lugar en la interface adhesivo/adherente recibe el nombre de adhesión (Figura 1).



Figura 1. Esquema básico de unión adhesiva.

En el caso de ortodoncia, que es el área que compete a ésta investigación, un sustrato es el esmalte dental humano y el otro sustrato son los aditamentos ortodóncicos (brackets, botones y tubos) como se ejemplifica en la figura 2.

Cuando se habla de adhesión en odontología se debe entender que existen dos sustratos diferentes, el esmalte que contiene mínima o casi nula humedad no es considerado un sustrato polar a diferencia de la dentina que contiene 11% de agua y 20% de material orgánico es considerada como sustrato polar lo que permite formen enlaces de hidrógeno con las moléculas que contienen grupos polares como hidroxilo, amina, amida y grupos carboxilo.²⁰

Desde que se crearon los adhesivos ortodóncicos, se ha determinado el éxito de éstos materiales valorando su fuerza de adhesión, un ensayo de

compresión en el cual se desplaza un bracket hasta su desprendimiento durante un periodo relativamente corto, es la más útil de todas las pruebas empleadas para evaluar las propiedades mecánicas de los adhesivos; en ella, la muestra se desplaza a una velocidad de deformación constante. Con los resultados de desplazamiento se puede graficar una curva de esfuerzo contra deformación;²¹ de ésta forma se evalúa el esfuerzo de adhesión de acuerdo a ISO11405²² que es la fuerza máxima por unidad de área requerida para romper la unión ocurriendo fractura cerca de la interface adhesivo/ adherente.

Teóricamente para que ocurra ésta retención, como se mencionó anteriormente, es necesario acondicionar la superficie del esmalte frotando ácido grabador para crear una superficie irregular con cavidades, lavar para remover el ácido y secar el esmalte para aumentar la energía superficial del sustrato; al colocar el adhesivo (*primer* del sistema adhesivo) penetre fluyendo por las micro-retenciones creadas; la función del disolvente contenido en el *primer* es “arrastrar” (llevar) al polímero (*primer*) por toda la superficie y posteriormente evaporarse garantizando una capa homogénea del monómero en el área de adhesión que al polimerizar forme retenciones en forma de espiga²³ ésta capa inicial promueve la adhesión con el adhesivo en pasta que será colocado en la base de los aditamentos y unido al *primer* después de ser polimerizado.²⁴

Para que se produzca la adhesión mecánica depende de la penetración del adhesivo en las cavidades de superficie áspera depende de diferentes factores tales como la fluidez, tensión superficial y viscosidad del adhesivo, la energía superficial del adherente, el ángulo de contacto entre ellos, y la forma, profundidad, y diámetro de las cavidades, así como otros factores.²⁵

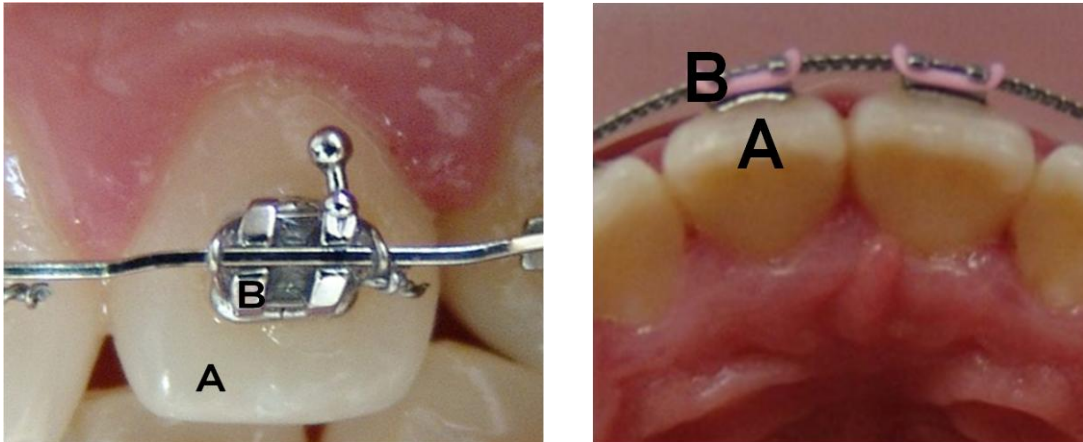


Figura. 2 A) Esmalte dental humano, B) Bracket metálico

Los adhesivos ortodóncicos son básicamente un medio de unión entre la superficie del esmalte dental¹ y los aditamentos pasivos (brackets, botones o tubos), para éste proceso el principal mecanismo de unión es la micro-retención que se obtiene después de desmineralizar el tejido dental y las diferentes retenciones en la base del bracket.

Esmalte:

Es el tejido calcificado de mayor dureza en el cuerpo humano; su composición y propiedades son diferentes a las de la dentina, el cemento y tejido óseo. El esmalte consiste en 97% de tejido mineral, 1% material orgánico y 2% de agua en peso. Presenta dureza de cinco a siete en la escala de Mohs, su dureza decrece desde la superficie oclusal a la unión amelo-dentinaria y está en relación directa con el grado de mineralización. Los cristales están distribuidos paralelos entre sí y perpendiculares a la línea amelo-dentinaria.²⁶ Presenta escasa elasticidad (ya que ésta depende de la cantidad de agua y de sustancia orgánica). Por ello es un tejido frágil, con tendencia a las macro y microfracturas.²⁷

El mayor componente del esmalte es hidroxapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$]; Su carácter iónico la hace una cerámica dura, refractaria, le proporciona la capacidad de la sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar. Cuando el pH es inferior a 5.5, la hidroxapatita comienza a disolverse.²⁵

Ese mineral, muy poco soluble, se disuelve en ácidos, porque tanto el PO_4^{3-} como el OH^- reaccionan con H^+ :

Grabado Ácido:

Desde 1955, Buonocore¹ sugirió crear retenciones micromecánicas sobre el esmalte atacándolo con ácido para obtener adhesión clínicamente durable entre la estructura dental y el metacrilato polimerizado. En su momento, Buonocore utilizó ácido fosfórico al 85%, posteriormente otros autores intentaron realizar grabado empleando ácido acrílico, clorhídrico, nítrico, láctico, cítrico, pirúvico o ácido etilen diamino tetraacético (EDTA) para el acondicionamiento de la superficie dental.^{35, 38}

Se han identificado tres patrones morfo-estructurales posterior al tratamiento de la superficie del esmalte con grabado ácido, permitiendo eliminar placa dentobacteriana y descalcificar el esmalte a una profundidad de +/- 10 μm , facilitando la adhesión en odontología restauradora y ortodoncia.²⁷

Patrones de grabado:²⁸

- Tipo I: El centro del prisma parece erosionado permaneciendo insoluble la periferia, muestra una apariencia de panal (Figura 3A).
- Tipo II: Las regiones periféricas de los prismas se disuelven dejando los núcleos de los prismas relativamente intactos (Figura 3B).
- Tipo III: Se produce una erosión generalizada y se configuran imágenes que vagamente recuerdan la morfología prismática en escamas de pescado o en ojo de cerradura es un más patrón grabado no estructurada (Figura 3C).²⁹



Figura 3

A) Patrón tipo I ,B) Patrón tipo II C: Patrón Tipo III

La existencia de estos patrones no está claramente explicada, se relaciona con la composición química y disposición de los prismas. Durante un tiempo se pensó que el acondicionamiento del esmalte debía ser en el intervalo de 20 a 40 segundos.³⁰ Otras investigaciones más recientes cuestionan estos tiempos de grabado considerándolos demasiado largos y hoy en día se prefieren tiempos de 5 a 10 segundos buscando obtener patrones de grabado tipo II.³⁰ También existe controversia en cuanto al manejo de la placa dentobacteriana previo al tratamiento con ácido, existe quienes sugieren realizar profilaxis antes del grabado para eliminar la película de placa bacteriana y quienes creen suficiente la aplicación de ácido para eliminar esta placa y al mismo tiempo crear micro-retenciones en la superficie del esmalte entre 2 y 10 micrómetros.

Los adhesivos dentales contienen monómeros también llamados matriz funcional, actúa como una columna vertebral estructural que proporciona las propiedades mecánicas. Los monómeros por lo tanto, son considerados como los componentes más importantes del adhesivo porque son los principales agentes de unión que deben cumplir con los siguientes requisitos:³¹

1. Alta formación de radicales libres, para facilitar la reacción de polimerización ya sea homopolimerización o co-polimerización.
2. Estabilidad de los monómeros y del polímero formado. Ya que la estabilidad del monómero no sólo comprende la estabilidad contra la polimerización

prematura sino también contra la degradación por el oxígeno, el calor, la luz y durante el almacenamiento.

3. Mínima sorción y solubilidad acuosa, para mantener la estabilidad del polímero.
4. El grado de conversión por polimerización debe ser el mayor posible para tener suficiente resistencia mecánica en la capa adhesiva³².
5. Baja contracción por polimerización para reducir el encogimiento y el esfuerzo mecánico en la capa del adhesivo.
6. Baja toxicidad y citotoxicidad oral de los monómeros y que no produzcan ningún efecto metabólico mutagénico o cancerígeno antes y después de ser polimerizados.

Estos requisitos generales se pueden cumplir seleccionando monómeros que contengan la combinación de uno o más grupos polimerizables. Entre los diversos grupos polimerizables el metacrilato muestra la suficiente reactividad y biocompatibilidad;³³ son menos sensibles a la inhibición por oxígeno aunque vulnerables a la hidrólisis³⁴.

Los monómeros funcionales pueden formar polímeros lineales o de cadenas cruzadas. En comparación con los polímeros lineales, los de cadenas cruzadas han demostrado tener mejor resistencia mecánica, por lo que el entrecruzamiento en el polímero es importante para reforzar un adhesivo de resina.³⁵⁻³⁷

El grado de conversión es un factor importante que determina las propiedades físico-mecánicas del polímero, cuando los polímeros presentan mayor grado de conversión permitirá que presente menor solubilidad del polímero evitando liberación de monómero residual. Sin embargo en los compuestos y adhesivos dentales, la conversión rara vez es completa, en general, es baja lo que produce baja resistencia mecánica, presentan permeabilidad, sorción, microfiltración, degradación en la unión al diente y presencia de monómeros no polimerizados.³⁸⁻

Sistemas adhesivos en odontología:

Los sistemas adhesivos en odontología están formados por 2 partes:

1) *Primer.*

- ❖ Fase orgánica: monómeros, iniciador, activadores.
- ❖ Disolvente.
- ❖ Fase inorgánica: Material de relleno (menos del 10%).

2) Adhesivo en pasta.

- ❖ Fase orgánica: monómeros, iniciador, activadores.
- ❖ Fase inorgánica: Material de relleno (del 30 a 50%).

Fase orgánica

Monómeros:

Proporcionan resistencia mecánica al sistema adhesivo por formación de enlaces poliméricos cruzados; la cantidad de éstos compuestos tiene influencia en la viscosidad del adhesivo no polimerizado y sobre las propiedades mecánicas del adhesivo polimerizado.⁹ El Bisfenol A glicerolato dimetacrilato o 2,2-bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloxypropoxy)phenylpropane (BisGMA) no polimerizado es muy viscoso, ofrece menor contracción por polimerización y endurecimiento rápido; presenta dos anillos aromáticos que lo hacen rígido, es necesario combinarlo con otros monómeros de menor peso molecular. Como diluyente se emplea el Trietilenglicol di(metacrilato) o TEGDMA, debido a que tiene mayor flexibilidad.^{21,37,3844}

Existe controversia acerca de la biocompatibilidad de estos dos monómeros por la citotoxicidad que presenta el BisGMA. Además, algunos estudios indican efectos adversos de ambos BisGMA y TEGDMA, sobre la fertilidad de ratones^{26, 27} Se ha especulado que el BisGMA, puede ser metabolizado por combinación hidrolítica y degradación enzimática formando bisfenol A, un compuesto con actividad estrogénica. La liberación de bisfenol A, a partir de resinas BisGMA sigue siendo motivo de controversia. Algunos autores^{6,7} han demostrado su presencia en la saliva, mientras que otros llegaron a la conclusión de que la cantidad liberada de bisfenol A es insignificante.^{21,45}

El BisGMA también se ha combinado con di(metacrilato de uretano),UDMA buscando mayor compatibilidad con humedad; éste último presenta mayor rigidez y peso molecular que el TEGDMA.

Importancia del Bisfenol A:

El BisGMA ha mostrado ser mutagénico y carcinogénico, su estructura química tiene dos enlaces reactivos en ambos extremos de la molécula. Estudios demuestran que la síntesis de DNA se ve afectada en presencia de BisGMA a concentraciones de 5 μ mol por litro.²¹

El BisGMA es la base de resinas, selladores de foseas y fisuras y durante las últimas tres décadas el BisGMA ha sido empleado para fabricar adhesivos ortodóncicos. Olea⁹ reportó niveles detectables de Bisfenol A en la saliva de pacientes tratados con selladores de foseas y fisuras, en estudios posteriores Fung⁸ determinó en el 2000 los niveles detectables en saliva estuvieron por debajo de los niveles reportados por Olea. La administración a corto plazo de BisGMA y/o de Bisfenol A en animales o en cultivos celulares puede inducir cambios en órganos o células, considerando las dosis y las rutas de administración se podría deducir que los efectos al usar resinas dentales que contienen o se basan en BisGMA es insignificante.

Trimetilolpropano trimetacrilato:

El Trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA, C₁₈H₂₆O₆) también conocido como: 1,1,1-Trimetilolpropano trimetacrilato; 1,3-Propanediol, 2-etil-2-(hidroximetil)-, trimetacrilato; 2-Etil-2(hydroxymetil)-1,3-propanodiol trimetacrilato; ATM 11; Acriester TMP; Blemmer PTT; ácido Metacrílico, 1,1,1-trihidroximetil propano triester; TMPT (agente entrecruzador); 2- ácido propenónico, 2-metil-, 1,1'-(2-etil-2-(((2-metil-1-oxo-2-propen-1-il)oxi)metil)-1,3-propanediil) ester; 2- ácido propenónico, 2-metil-, 2-etil-2-(((2-metil-1-oxo-2-propenyl)oxi)metil)-1,3-propanediyl ester; ácido metacrílico, triester 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol, es un monómero con alto potencial para la formación de cadenas entre cruzadas.

Mynhye⁴⁶ como co-polimero recomienda emplear entre el 15 y el 80% mol para obtener adecuada densidad de cadenas cruzadas y tener mayor resistencia mecánica, pero no requiere co-monómeros para disminuir la viscosidad.

Es un monómero color amarillo claro translucido, punto de inflamación a 113°C, densidad de 1.06g/mL a 25 °C, dosis toxica en cavidad oral (determinado en rata): 5,999.6 mg/kg, dosis tóxica en piel (determinada en conejo): 16,960mg/kg y ninguno de los componentes del monómero se considera carcinogénico por la Occupational Safety and Health Administration (OSHA), International Agency for Research on Cancer (IARC) ni por la American Conference of Industrial Hygienists (ACGIH)²⁴

En un estudio previo²⁵ se demostró que presenta mayor fluidez, tensión superficial y menores: modulo elástico, sorción, solubilidad, espesor de película y ángulo de contacto que el BisGMA, TEGDMA y UDMA.

Sistema iniciador:

Generalmente los iniciadores son moléculas con uniones atómicas de baja energía. La cantidad de iniciador está directamente relacionada con la resistencia mecánica⁴⁷ ya que cuando se tiene polimerización incompleta se presenta monómero residual y las propiedades mecánicas del adhesivo polimerizado son menores. Los radicales pueden ser producidos por una variación térmica, fotoquímica y métodos de óxido reducción. La elección entre la foto y la quimipolimerización depende de la finalidad del sistema adhesivo; la principal ventaja de la polimerización iniciada por irradiación es el fácil control sobre el inicio de la reacción. La camforoquinona, es un fotoiniciador que absorbe a través de una amplia gama de longitudes de onda (360 a 510nm) con un máximo en 468nm. Cuando se disuelve en agua, su absorción máxima se traslada a 457nm, mientras que en sustancias polares, como el TEGDMA, se traslada a 474nm. Mezclada con TMPTMA es de 467nm⁴⁸. Su amplio espectro de absorción es una ventaja. A temperatura ambiente es un polvo cristalino, limitadamente soluble en agua. Uno de sus principales inconvenientes al preparar resinas de restauración, es su inherente color pardo-amarillento, sin embargo, para el adhesivo ortodóncico no es

necesario obtener un color específico. Este iniciador, normalmente se usa en cantidades bajas (0.03-0.1%).⁴⁹

Activador o acelerador:

N, N-dimetil-p-toluidina se utiliza como catalizador de la polimerización por intermedio de acrilato. Puede ser utilizado como endurecedor de los cementos y adhesivos dentales mejor llamado acelerador de la reacción de polimerización²⁶

Disolventes:

En el caso de los adhesivos los disolventes son empleados como vehículo para transportar la mezcla polimérica hacia el interior de las retenciones en los adherentes o sustratos, posteriormente éstos disolventes deben evaporarse para garantizar que en el área de adhesión únicamente exista monómero que posteriormente será fotopolimerizado. Ya que de existir disolvente presente en ésta área se comprometería el esfuerzo de adhesión disminuyendo la adhesión.

El mejor disolvente será aquel que presente la diferencia entre los parámetros de solubilidad (δ) tendiendo a cero:

$$\delta = \delta_1 - \delta_2$$

Donde δ_1 es el parámetro de solubilidad del disolvente y δ_2 es del monómero.^{25,41}

Los adhesivos ortodóncicos comerciales han empleado disolventes como la acetona o el alcohol etílico. La acetona o 2-propanona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) de alto momento dipolar en combinación con su relativa baja constante dieléctrica, permite disolver tanto compuestos polares como no polares. Por esta razón, la acetona es una buena elección para los adhesivos que combinan componentes hidrófobos con hidrófilos. Una de las principales ventajas es su alta presión de vapor, aproximadamente cuatro veces mayor que la del etanol. Sin embargo, su alta volatilidad también puede conducir a reducir la vida útil de los adhesivos, por la rápida evaporación de éste a 20° C.⁵⁰ Los sistemas Wetbonding (unión en

presencia de humedad) suelen contener acetona para facilitar la eliminación de agua.⁵¹

El etanol o alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 78°C . Al mezclarse con agua en cualquier proporción, da una mezcla azeotrópica; es miscible en agua en todas las proporciones y también en la mayoría de los disolventes orgánicos, su temperatura de evaporación es de 35°C . El alcohol isopropílico también llamado isopropanol, 2-propanol o propan-2-ol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, es un líquido incoloro, inflamable, de olor intenso y miscible en agua, es el ejemplo más sencillo de alcohol secundario donde el carbono del grupo alcohol está unido a otros dos carbonos.

En un estudio previo se estableció que para adhesivos fabricados con BisGMA mezclado con TEGDMA o UDMA, el mejor disolvente es la acetona o el alcohol etílico; para el caso de adhesivos base TMPTMA el mejor disolvente es el Isopropanol.²⁴

El TMPTMA al ser mezclado con isopropanol como vehículo presenta tensión superficial de 41mJ/m menor a los adhesivos base BisGMA mezclados con etanol (45mJ/m) o acetona (46mJ/m).²⁴

Fase inorgánica:

Varios autores^{22,52} han sugerido que el relleno fortalece la capa adhesiva, sin embargo, esta adición en adhesivos ortodóncicos es controversial, porque sólo se añade una pequeña concentración del material de relleno. En segundo lugar, los fabricantes añaden partículas de relleno para modificar la viscosidad de los adhesivos. Además, su efecto impide demasiado adelgazamiento o engrosamiento de la capa adhesiva.⁶¹ Si la capa adhesiva es demasiado delgada puede sufrir una polimerización incompleta debido a la inhibición por oxígeno. Las capas gruesas de adhesivo también pueden proporcionar mayor contracción por polimerización, por lo que se debe buscar el mínimo grosor de película. Con respecto al contenido

y tamaño de relleno, los adhesivos difieren en dos aspectos de las resinas compuestas. Primero, se añaden cantidades bajas de relleno, con el fin de no comprometer la humectación de la unión al sustrato por su viscosidad. Algunas resinas adhesivas pueden contener hasta un 50% en peso.²³ En segundo lugar, el tamaño de las partículas de relleno es un factor clave porque permite la penetración del adhesivo en las retenciones tanto del esmalte como de los aditamentos ortodóncicos. El que se emplea más frecuentemente es sílice (dióxido de silicio), de origen coloidal, sólo se pueden añadir pequeñas concentraciones de relleno (del 10 al 30%).^{25,26}

Sistemas adhesivos en ortodoncia:

En la década de los 70 se aprovechó la adhesión a esmalte gracias al grabado y se comenzó a emplear la aparatología ortodóncica adhesiva empleando resinas acrílicas base poli(metacrilato de metilo) quimipolimerizable como Super C-ortho™.²⁸ Posteriormente en los 80 se comenzó a emplear resinas quimipolimerizables de dos pasos y dos consistencias como Concise™ empleando como base BisGMA desarrollado por Bowen desde 1956⁴. Autores como Vicente⁵³, Justus⁵⁴ y Lofty⁵⁵, determinaron que el manejo de éste tipo de adhesivo es complicado porque el sistema presenta varios pasos, demorando la adhesión de la aparatología y determinando que la adhesión no es suficiente. Wilson y Kent en 1978⁸ desarrollaron un Ionómero de vidrio modificado con resina quimipolimerizable buscando mayor resistencia al desprendimiento basados en la adhesión química y proporcionando liberación sostenida de ion flúor. En los 90s surge el cemento de Ionómero de vidrio modificado con resina activado por luz (GC Fuji Ortho LC) manteniendo las mismas características que el quimipolimerizable pero aminorando aún más el tiempo de colocación de la aparatología. También se desarrollaron los adhesivos fotoactivados como los utilizados en la actualidad (Transbond XT, o Enlight)^{15-17,39} éstos adhesivos suelen presentarse en forma de sistemas adhesivos porque requieren emplear varios pasos para lograr la adhesión (ácido grabador lavado y secado, *primer* y pasta adhesiva). A pesar de seguir empleando éste tipo de materiales base BisGMA

durante las tres últimas décadas, en las investigaciones del área ortodóncica no se han estudiado las propiedades físicas de los adhesivos, únicamente se centran en la resistencia al desprendimiento.

Los productos más resientes ofertados por las casas comerciales han cambiado los sistemas adhesivos tradicionales; sustituyendo el ácido grabador fuerte (fosfórico)⁵⁶ por un ácido débil (cítrico y maléico)¹⁵⁻¹⁷ incorporado al *primer* o resina fluída, con lo que ofrecen disminuir el número de pasos y mejorar la adhesión. Autores como Scougall-Vilchis¹⁸ refiere que el problema de adhesión es por el tipo de grabado ácido, reportando que los adhesivos de dos pasos son los que mejor desempeño presentan.

Desde los años 80 a la fecha los cambios a los sistemas adhesivos han sido únicamente en la fase orgánica, por ello Minick⁵⁷ en el 2009, Reicheneder⁵⁸ y Lijima⁴ en el 2010 estudiaron los adhesivos base BisGMA combinados con un dimetacrilato de uretano, monómero diluyente más hidrofílico como solución para lograr mayor resistencia al desprendimiento en presencia de humedad; sin embargo otros autores como Amra¹² y Grubisa⁵⁹ mostraron mayor importancia por el aspecto biológico intentando obtener menor resistencia al desprendimiento para que al momento de la descementación al final del tratamiento no se dañe estructuralmente al esmalte.⁶⁰ De acuerdo a algunos autores⁶¹⁻⁶⁵ la fuerza que se requiere para la biomecánica ortodóncica no es tan grande como para requerir valores muy elevados de resistencia al desprendimiento. Reynolds,¹³ basado en que no existe una norma específica para valorar los adhesivos ortodóncicos sugiere que los valores de adhesión para aditamentos ortodóncicos sean de 5.9 a 7.9 MPa para no dañar la estructura del esmalte.

A lo largo de la historia en ortodoncia se ha determinado que se requiere un adhesivo que además de disminuir el tiempo de sillón, sea:

1. De fácil manipulación.
2. Que le permita tiempo de trabajo suficiente para colocar la aparatología sobre la superficie del esmalte en su posición final.

3. Con la fluidez necesaria para mantenerlo sobre la superficie del diente en lo que éste es polimerizado.
4. Que penetre tanto en las retenciones creadas en el diente como en las de la base de los aditamentos ortodóncicos.
5. Con mínima sorción acuosa y mínimo espesor de película para respetar la prescripción del sistema.
6. Fácil identificación y remoción de excedentes.
7. Que no solubilice para evitar la microfiltración y así disminuir el riesgo a desarrollar lesiones debajo del bracket evitando el desprendimiento prematuro de la aparatología.
8. Que tenga estabilidad dimensional.
9. Con la suficiente resistencia al desprendimiento para soportar la biomecánica ortodóncica evitando desprendimientos involuntarios.
10. Con módulo elástico bajo que le permita absorber las fuerzas para disiparlas al diente.
11. Que no sea tóxico.
12. Que al desprender la aparatología el 100% de adhesivo permanezca unido al diente para no desprender prismas.
13. Que sea estable en las condiciones de ingesta del paciente.

Aditamentos ortodóncicos:

Desde que la ortodoncia cambió de multibandas a completamente adhesiva las bases de los aditamentos comentables han evolucionado; los brackets metálicos pueden ser fabricados por diferentes métodos: fresado, fundido (vaciado), soldados o por inyección, en cuanto a la manufactura se prefieren los vaciados o por inyección que son “de una sola pieza” porque durante la aplicación de fuerza el cuerpo y la base pueden fallar por concentración de esfuerzos separándose quedando la base adherida al esmalte; la parte del bracket o aditamentos que se involucra en la adhesión es la base porque es la que funciona como adherente, por ello existen diferentes diseños que buscan mejor retención

para el adhesivo, dentro de los que se encuentran las mallas, cavidades, perforaciones, surcos o postes entre otras.⁶⁶

En cuanto a el diseño de la malla Matasa en 2003 afirmó que el calibre y diámetro del alambre del tejido es lo que más influye en la adhesión, a partir de ahí los desarrollos de las casas comerciales se han centrado en realizar tratamientos de superficie al metal por medio de grabado ácido, LASER o arenador.

Mizrahi en 1969 introdujo la primera malla soldada a bandas, el tamaño se calcula contando los alambres por pulgada línea. Los tamaños de malla que se han empleado son 40, 60, 80, y 100. Durante mucho tiempo la más utilizada fue la malla de calibre 100 que permite emplear adhesivos con material de relleno de hasta 155 micras.⁶⁷

Los brackets plásticos fueron introducidos en los 70 buscando estética, presentan como retención surcos o canaladuras, pero su tendencia a sufrir fluencia (deformación durante la transferencia de cargas) y decoloración no les permitió permanecer exitosamente en el mercado.^{68,69} Por ello surgen los brackets cerámicos quienes para la retención normalmente emplean la adhesión química promovida por la aplicación de silanos en la superficie de la base (uno de los más usados es el metacriloxipropil-trimetoxisilano quien por la orientación del silanol promueve el reticulado con los grupos metacrilicos) o retención mecánica de diferentes tipos como cristales que sobresalen, ranuras, superficies porosas o partículas de vidrio esféricas. Otro tipo de retención mecánica es la llamada “micro-retención” que se emplea en los brackets policristalinos con cristales soportados de alúmina afilados y orientados o esferas al azar.⁷⁰

Debido a las demandas estéticas a las que nos enfrentamos hoy en día, ya que la aparatología cerámica resulta muy costosa, han salido al mercado brackets de materiales poliméricos como el policarbonato, quienes pueden ser completamente plásticos o bases plásticas con la ranura metálica, buscando mejor desempeño de la biomecánica. Dado que los brackets metálicos son los más empleados actualmente y aún existe controversia en cuanto a cuál malla es mejor si 80 o 100, Cucu⁶⁸ en el 2002, y Bishara⁶⁹ en el 2004 demostraron que no existe

diferencia estadísticamente significativa entre ellas y quizá lo importante sea determinar la relación que guardan las características de los adhesivos que se emplean con cada tipo de retención, para éste estudio se decidió emplear malla 80.

Diseño experimental

Planteamiento del problema.-

El éxito de la ortodoncia adhesiva se debe a que existe una relación directa entre la resistencia al desprendimiento y el tiempo que permanece adherida la aparatología al esmalte dental; esto debido a las propiedades físicas del adhesivo: ya que se aplica fuerza durante el tratamiento ortodóncico para lograr movimiento dental, aunado a la aplicada durante la masticación.

A mayor resistencia al desprendimiento, los aditamentos permanecen más tiempo adheridos, sin embargo esto no es del todo deseable; ya que los tratamientos ortodóncicos tienen durabilidad aproximada de 20 a 24 meses y al momento de retirar la aparatología se puede ocasionar daño estructural al esmalte, con la posibilidad de desprender prismas resultando quizá en dolor por sensibilidad en el paciente.

Si el adhesivo no es lo suficientemente fluido para que el material sea capaz de penetrar tanto en las retenciones del bracket como del diente, puede haber menor adhesión o quedar una capa muy gruesa y al igual que si el adhesivo sufriera sorción puede alterar la prescripción del sistema, si solubiliza puede haber desprendimientos prematuros, ocasionar microfiltración, lesiones en la periferia y debajo del bracket así como retener placa dentobacteriana propiciando enfermedad periodontal.

Las casas comerciales ofertan en el mercado adhesivos de diferente naturaleza, a base de Poli(metacrilato de metilo), Ionómero de vidrio y Bis(fenol glicidilmetacrilato) o (BisGMA), éste último se ha tomado como parámetro de investigación en las tres últimas décadas; sin embargo, presenta alta viscosidad por lo que requiere de un monómero diluyente para disminuirla, generando copolimerización; en algunas investigaciones ha mostrado ser mutagénico, carcinogénico; y en valoraciones de máximo esfuerzo, durante la última década han mostrado valores hasta de 36MPa, lo cual es demasiado y ha propiciado que los clínicos nuevamente empleen ionómero de vidrio que presenta valores más bajos, pero éste solubiliza.

Existe un monómero de la misma familia del BisGMA (metacrilato), el Trimetilolpropano trimetacrilato que podría ser utilizado como adhesivo.

Justificación.-

El Trimetilolpropano trimetacrilato por sus características químicas, es más fluido que el BisGMA y no requiere emplear un monómero diluyente, presenta bajo ángulo de contacto, bajo módulo elástico y menor sorción y solubilidad acuosa que los adhesivos base BisGMA. Además puede ser mezclado con dióxido de silicio para formar una pasta adhesiva con mayor área de humectación siendo éste una alternativa al BisGMA para usarse como adhesivo en ortodoncia.

Objetivo:

Obtener un adhesivo ortodóncico base trimetilolpropano trimetacrilato. Que incremente el esfuerzo máximo de adhesión y la fluidez y menor y disminuya el módulo elástico, la sorción, la solubilidad, y el espesor de película respecto a tres adhesivos comerciales base BisGMA (Transbond XT™, Transbond Supreme LV™ y Enlight™), con estabilidad térmica en el rango de temperatura bucal durante la ingesta (de 25 a 60° C).

Objetivos específicos:

- 1) Determinar el porcentaje y tipo del contenido de dióxido de silicio de los adhesivos para que adhieran un bracket a esmalte dental humano, comparando el máximo esfuerzo de adhesión y módulo elástico de los adhesivos experimentales con el de tres adhesivos comerciales, (empleando como adherente bracket y como sustrato esmalte humano. mediante el método de ISO 11405).²²
- 2) Determinar el sitio y tipo de falla de los adhesivos experimentales de acuerdo al índice ARI, y compararlo con el de tres adhesivos comerciales base BisGMA.⁷¹

- 3) Comparar la sorción y solubilidad en inmersión a pH 6.8 de los adhesivos experimentales con la de tres adhesivos comerciales, mediante el método de ISO 4049.⁷³
- 4) Comparar la sorción y solubilidad en inmersión a pH 7.7 de los adhesivos experimentales con la de tres adhesivos comerciales, mediante el método de ISO 4049.⁷³
- 5) Comparar la fluidez de los adhesivos experimentales con la de tres adhesivos comerciales empleando el método de ISO 6876.⁹³
- 6) Comparar el espesor de película de los adhesivos experimentales con el de tres adhesivos comerciales mediante el método de la norma ISO 9017.⁷⁵
- 7) Determinar si los adhesivos experimentales sufren pérdida de masa en el rango de temperatura bucal durante la ingesta al calentarlos de 25 a 60°C/5°C por minuto) y compararlo con el de tres adhesivos comerciales, mediante termogravimetría.
- 8) Identificar cuál es el tiempo que el adhesivo experimental permanecerá sin modificaciones de fluidez, color y que no presente separación de fases, mantenido a 22±1° C y 65% de humedad relativa, en condiciones de almacenamiento (vida de anaquel).

Hipótesis general:

H₁) El adhesivo experimental formulado con TMPTMA, presentará mayor: esfuerzo máximo de adhesión, fluidez y menor: modulo elástico, sorción, solubilidad, y espesor de película que tres adhesivos comerciales base BisGMA (Transbond XT™, Transbond Supreme LV™ y Enlight™) y presentará estabilidad térmica en el rango de temperatura bucal durante la ingesta, al ser calentado de 25 a 60° C.

H₀) El adhesivo experimental formulado con TMPTMA, presentará menor o igual resistencia al desprendimiento, esfuerzo máximo, fluidez y mayor o igual: modulo elástico, sorción, solubilidad, y espesor de película que tres adhesivos comerciales

base BisGMA (Transbond XT™, Transbond Supreme LV™ y Enlight™) y no presentará estabilidad térmica en el rango de temperatura bucal durante la ingesta, al ser calentado de 25 a 60° C.

Metodología:

Tipo de estudio: Experimental.

Población de estudio:

- 1) Adhesivo experimental para brackets ortodóncicos, base TMPTMA.

Grupos control:

- 1) Transbond XT™ (Light cure paste, 3M Unitek Orthodontic Products, Monrovia California, USA).
- 2) Transbond Supreme Low Viscosity™ (Light cure paste, 3M Unitek Orthodontic Products, Monrovia California, USA).
- 3) Enlight™ (Light cure adhesive, Ormco Corporation, Genoa California, USA).

Los adhesivos comerciales, Transbond XT™ y Enlight™ fueron determinados como grupos control debido a que en un estudio previo, (80)¹²⁵ una encuesta a profesores y alumnos de algunas escuelas de enseñanza de la especialidad en ortodoncia a nivel estatal y privado en México, resultaron como los más empleados; además Transbond™ XT ha sido tomado como parámetro de comparación en estudios de resistencia al desprendimiento en ortodoncia.

Durante el desarrollo del presente estudio surgió al mercado en México Transbond™ LV, (aunque en Estados Unidos de América fue durante el 2008). En las instrucciones del fabricante dirigidas al país antes mencionado sugiere la opción de emplearlos con primer Transbond™ XT o *Primer* Transbond Plus (autograbante); sin embargo en el mercado mexicano se encuentra a la venta con *Primer* Transbond.

Identificación de variables:

Variables independientes: Nominales

1. Adhesivo experimental base de TMP TMA.
2. Adhesivo Transbond XT.
3. Adhesivo Transbond LV.
4. Adhesivo Enlight.

Variables dependientes: Cuantitativas, continuas.

1. Condiciones de trabajo de los adhesivos ortodóncicos.
 - a) Temperatura [$^{\circ}$ C].
 - b) Humedad relativa [%].
2. Adhesivo experimental:
 - a) Tiempo de endurecimiento [segundos].
 - b) Tiempo de estabilidad de almacenamiento [meses].
3. Comportamiento mecánico de los adhesivos: Resistencia al desprendimiento.
 - a) Módulo Elástico: [MPa]
 - b) Máximo Esfuerzo: [MPa]
 - c) Tipo de falla [% de casos].
4. Comportamiento físico de los adhesivos o caracterización física
 - a) Sorción: [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$].
 - b) Solubilidad: [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$].
 - c) Fluidez: [mm^2].
 - d) Espesor de película [μm].
5. Estabilidad térmica.
 - a) Porcentaje de pérdida de masa al ser calentados de 25 a 60 $^{\circ}$ C [%].

Recursos humanos: Tesista de doctorado.

Recursos financieros: Proyecto PAPIIT IT201612 “Desarrollo de adhesivos para ortodoncia y resinas compuestas para uso en odontología”.

Definición de variables:

Condiciones de trabajo de los adhesivos ortodóncicos:

Temperatura de trabajo del adhesivo: Temperatura del esmalte de los dientes del paciente en donde se van a colocar los adhesivos para pegar los brackets; se va a obtener usando un termómetro con infrarrojo, se reportará en grados Celsius [° C].

Porcentaje de humedad relativa de trabajo del adhesivo: Es el porcentaje de agua en el ambiente de la cavidad oral cuando al paciente se le coloca un retractor de carrillos y permanece con la boca abierta. Ésta medición se realizará con un higrómetro colocado dentro de la boca del paciente, sostenido por sus dientes; se reportará en porcentaje [%].

Caracterización física:

Tiempo de endurecimiento: Tiempo requerido para endurecer el material incidiendo luz azul colocando la punta de la lámpara de fotopolimerizado 3mm arriba del material no debe ser mayor a 15 segundos, el tiempo será medido con un cronómetro estandarizado.

Resistencia al desprendimiento: Es la máxima fuerza dividida entre el área de adhesión (área de contacto del bracket), que resistirá el bracket al ser despegado del diente. Se obtiene realizando un ensayo de compresión; será reportado en Mega Pascales [MPa].

- a) **Módulo elástico:** Es la relación numérica entre carga y deformación en la zona elástica del material que resulta después de realizar el ensayo de

compresión (resistencia al desprendimiento); será reportado en Mega Pascales [MPa].

- b) Esfuerzo Máximo:** Es la razón que se obtiene dividiendo la máxima carga soportada por la muestra entre el área de adhesión, después de realizar el ensayo de compresión (resistencia al desprendimiento); será reportado en Mega Pascales [MPa].

Sorción: Capacidad del adhesivo para absorber líquido, cuando está en inmersión. Se obtiene pesando una muestra antes y después de haberla sometido a inmersión. Se expresará en [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$].

Solubilidad: Capacidad del adhesivo a disolverse cuando está en inmersión. Se obtiene pesando una muestra antes y después de haberla sometido a inmersión en agua. Se reportará en [$\mu\text{g}/\text{mm}^3$].

Fluidez: Es el área de mojado después de colocar el adhesivo entre dos vidrios y aplicarle 120 gramos de fuerza durante un minuto, reportando el área en mm^2 .

Espesor de película: Grosor de la película del adhesivo colocado entre dos vidrios después de colocarle 15 kilogramos de fuerza por un minuto; medido con un tornillo micrométrico. Se reportará en micrómetros [μm].

Caracterización química:

Estabilidad térmica: Para ser estable, el peso de la muestra no debe cambiar cuando sea sometida a calentamiento de 25 a 60° C; esto será determinado por el análisis termogravimétrico o TGA (descrito en la metodología).

Tiempo de estabilidad de almacenamiento: Las mezclas experimentales una vez preparadas deben permanecer almacenadas sin sufrir cambios de color, fluidez y homogeneidad. Para determinar cambios de color se colocará una gota del adhesivo dentro de los moldes empleados para la prueba de endurecimiento, y tomará una fotografía digital (el método se describe más adelante). Para determinar cambios de viscosidad se empleará el ensayo de fluidez. La homogeneidad se determinará por la ausencia de formación de fases. La estabilidad será reportada en meses.

Materiales y reactivos

Materiales para determinar las condiciones de trabajo de los adhesivos: (temperatura del esmalte dental y la humedad relativa de la boca)

-Termómetro digital (High Temperature IR Thermometer, Extech Instruments, USA).

-Higrómetro.

-Retractor de carrillos y lengua.

-50 pacientes de la clínica de ortodoncia (edades entre 20-25 años) quienes aceptaron participar en el estudio.

Materiales para obtención de ácido grabador experimental:

-Vaso de precipitados.

-Pipeta.

-Agitador de cristal.

-Parrilla de calentamiento con agitador magnético (Thermolyne, Tipo 1000 stir plate, México).

-Agitador magnético.

-Frasco de vidrio ámbar.

-Frascos goteros de vidrio.

Reactivos:

-Agua destilada.

-Ácido fosfórico al 85%. (Aldrich).

Materiales y reactivos para preparación de mezclas:

- Cámara filtrante de luz.
- Vasos de precipitados.
- Pipeta.
- Vidrio de reloj.
- Agitador de cristal.
- Espátula para polvos.
- Parrilla de calentamiento con agitador magnético (Thermolyne, Tipo 1000 stir plate, México).
- Agitador magnético.
- Balanza analítica (OHAUS, G200, USA).
- Frascos de vidrio ámbar con tapa.
- Campana extractora.

Reactivos:

TMPTMA: Trimetilolpropano de trimetacrilato. “Monómero”

Laboratorio: Aldrich.

DMPT: N,N-Dimetil-p-toluidina. “Iniciador”.

Laboratorio: Aldrich.

CPQ: (1R) Camforoquinona. “Fotoactivador”

Laboratorio: Aldrich.

ISOH: 2-Propanol (alcohol isopropílico) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$. “Disolvente”

Laboratorio: Aldrich.

Aerosil R-972: Dióxido de silicio silanizado. “Material de relleno”

Laboratorio: Degussa AG, Germany.

Minusil μ 35: “Dioxido de silicio “Material de relleno”

Materiales para determinar tiempo de endurecimiento:

-Molde de acero inoxidable (4.43 mm de diámetro y 1.5mm de espesor).

-Vernier adaptado con punta (Electronic Digital Caliper, USA).

-Lámpara de fotopolimerizado Bluephase C8 (Ivoclar Vivadent, Bendererstrasse 2.9494 schaan. Principado de Liechtenstein).

-Radiómetro de curado Optilux (Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Radiómetro térmico modelo 200, (Heat/ Glare Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Cinta Mylar.

-Mezclas experimentales.

Adhesivos comerciales:

1) **Transbond™ XT** (Light cure paste, 3M Unitek Orthodontic Products, Monrovia California, USA. Lote:7YF2009-11).

a) Ácido fosfórico en gel al 37%.

b) Primer

c) Pasta (Metacrilato amonobenzoato, camforoquinona, BisGMA, TEGDMA, silano y sílice de cuarzo).

- 2) **Transbond™ Supreme Low Viscosity** (Light cure adhesive, 3M Unitek Orthodontic Products, Monrovia California, USA No lote 2985285).
 - a) Primer autograbante.
 - b) Pasta fluida: Metacrilato amonobenzoato, camforoquinona, BisGMA, TEGDMA, silano y sílice).
- 3) **Enlight™** (Light cure adhesive,Ormco Corporation, Glendora, California, USA No lote 81740).
 - a) Ácido fosfórico líquido al 37%.
 - b) Primer.
 - c) Pasta. (BisGMA, resina de alto relleno, no se especifica cuál, sílice ahumado).

Materiales para realizar la prueba de adhesión:

- Dientes humanos (premolares extraídos por indicaciones ortodóncicas mantenidos en inmersión de agua destilada a 5° C, durante 2 a 3 meses).
- Cureta (Hu-Friedy).
- Bases plásticas.
- Monómero de acrílico (Metilmetacrilato) Nic Tone cross linked, autocurable (MDC Mental, México).
- Polímero de acrílico, Quarz 62 cross linked, (MDC Mental, México).
- Cortadora. Hamco Machines, INC N.Y. USA.
- Disco de diamante.
- Gabinete trimodular.
- Copa de hule (Orophy tech, laboratorios Zeico, SA de CV, México).
- Pasta profiláctica (Prophy tech, Zeyco S.A de C.V.).

-Pinceles para aplicación de adhesivos (Degüsa- Tluisag, Geschäftsbereich Dental Postfach 1364. D-63403).

-Brackets metálicos (Econo line, prescripción: cero grados, ranura 0.022" x 0.025", malla 80, Ah-Kim-Pech).

-Brackets plásticos (Composite, prescripción Roth, ranura: 0.022" x 0.025", retención con rieleras, Ah-Kim-Pech)

-Pinza porta bracket (220, Dentronyx).

-Explorador (Q2, Hu-Friedy, USA).

-Lámpara de fotopolimerizado (Bluephase 8, Ivoclar Vivadent, Bendererstrasse 2.9494 schaan. Principado de Liechtenstein).

-Radiómetro de curado (100 Optilux Demetron Research Corporation, Danbury, Ct. USA).

-Radiómetro térmico (200 Heat/ Glare Demetron Research Corporation, Danbury, Ct. USA.).

-Moldes cilíndricos de PVC.

-Soporte para montar muestras en máquina universal de pruebas mecánicas.

-Máquina universal de pruebas mecánicas (Instron 5567, Instron, 825 University Avenue, Norwood, MA 02062-2643, USA).

Software SerialX de Instron, Versión 8.27.00.

Adhesivos experimentales:

-89 mezclas (tabla 3).

Materiales para determinar Tipo de falla:

-Microscopio óptico (20X) Carl Zeiss, Germany.

-Microscopio óptico digital (200X) Digimicro.

Materiales y reactivos para determinar valor de pH:

-Vasos de precipitados.

-Acetona.

-Agua destilada.

-Potenciómetro (OAKTON, Equipar SA de CV).

-Sustancias Buffer para calibración de potenciómetro.

-Pipeta.

Reactivos:

- Ácido fosfórico total etch (3M ESPE, Monrovia California)

-Ácido fosfórico (ORMCO, Monrovia , California)

-Ácido fosfórico experimental al 37%.

Materiales para determinar sorción y solubilidad:

-Molde de acero inoxidable (4.43 mm de diámetro y 1.5mm de espesor).

-Vernier (Electronic Digital Caliper, USA).

-Aceite de Silicón.

-Pincel.

-Lámpara de fotopolimerizado Bluephase C8 (Ivoclar Vivadent, Bendererstrasse 2.9494 schaan. Principado de Liechtenstein).

-Radiómetro de curado Optilux (Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Radiómetro térmico modelo 200, (Heat/ Glare Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Cinta Mylar.

-Desecador con sílica.

-Balanza Analítica (OHAUS, USA)

-Cámara ambientadora (Horno Felisa, México).

-Placa de vidrio.

-Pesa de 500 g.

-Mezclas experimentales.

-Adhesivos comerciales

-Agua desmineralizada (Golden Hills)

-Agua bidestilada (obtenida directamente en laboratorio)

Materiales para determinar Fluidéz

-Papel milimétrico

-Placas de vidrio (30 mm de ancho x 30 mm de largo y 5 mm de grosor).

-Pesa de 15g.

- Cámara filtrante a la luz.
- Cronómetro.
- Jeringa desechable.
- Cámara ambientadora (Horno Felisa, México).

Reactivos:

- Adhesivos experimentales.
- Adhesivos comerciales.

Materiales para determinar espesor de película:

- Vidrio de reloj.
- Cámara filtrante a la luz. (51 cm de largo, 35 cm de ancho y 36 cm de alto, color naranja)
- Cronómetro.
- Jeringa desechable.
- Balanza (OHAUS, 200)
- Dos placas de cristal cuadradas, (área se superficie: $200\text{mm}^2 \pm 25 \text{ mm}^2$; grosor uniforme: 5 mm).
- Micrómetro (Tornillo micrométrico, Mitutoyo Coolant Proof)
- Dispositivo de carga con el cual se le pueda aplicar a la muestra una fuerza vertical de 150 N. $\pm 2 \text{ N}$ (15 Kg).

Material para determinar Estabilidad térmica (Análisis termogravimétrico).

- Moldes de acero inoxidable (4.43 X 1.5mm).
- Microcepillo.
- Loseta de vidrio.
- Lámpara para fotopolimerizado (Bluephase C8, ivoclar vivadent, AG, Liechtenstein).
- Radiómetro de curado Optilux (Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)
- Radiómetro térmico modelo 200, (Heat/ Glare Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)
- Viales ámbar con cierre hermético.
- Mortero y pistilo de ágata.
- Balanza analítica (GA 200, OHAUS).
- Termobalanza (Mettler Toledo, 851è).
- Software STAR e 11.0.

Materiales para determinar estabilidad de almacenamiento.

- Adhesivos experimentales empacados en frascos ámbar.
- Moldes de acero inoxidable (4.43 X 1.5mm).
- Loseta de vidrio.
- Lámpara para fotopolimerizado (Bluephase C8, ivoclar vivadent, AG, Liechtenstein).

- Radiómetro de curado Optilux (Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Radiómetro térmico modelo 200, (Heat/ Glare Demetron Research Corporation. Danbury, Ct. USA.)

-Cámara fotográfica (Coplrix 520, Nikon).

Desarrollo experimental

Procedimiento para determinar las condiciones de trabajo de los adhesivos:

Se midió la temperatura de la superficie del esmalte de 50 pacientes empleando el termómetro digital con señalador infrarrojo para determinar la zona exacta sobre la que se midió la temperatura (centro de la corona anatómica del diente).

El termómetro fue colocado a 60cm de la boca del paciente, apuntando con el infrarrojo durante 5 segundos, realizando 10 repeticiones por paciente (2 centrales y 1 lateral superiores, 2 centrales y 1 lateral inferiores, 2 premolares superiores, 2 premolares inferiores). Para determinar el porcentaje de humedad relativa (%H.R.) se empleó un higrómetro sostenido por los dientes anteriores del paciente durante el proceso de prueba de medición de la temperatura, (Figura 4).



Figura 4: Método para evaluar temperatura y %H.R.

de la superficie de trabajo del adhesivo

La prueba se realizó en tres épocas del año (durante los meses de abril, julio y noviembre), para poder determinar la influencia de las condiciones ambientales sobre la temperatura del sustrato y el porcentaje de humedad relativa en las condiciones de adhesión de aditamentos ortodóncicos.

Método para obtener el ácido grabador experimental:

En un vaso de precipitados se vertieron 56.5 mL de agua destilada, se colocó sobre la platina con agitador magnético y se agregaron 43.5 mL de ácido fosfórico al 85% paulatinamente, agregando 11mL cada 10 segundos y 10.5 mL al final. Se dejó en agitación durante 5 minutos y fue vertido y etiquetado en un frasco ámbar, para realizar las pruebas de adhesión se envasó en frascos goteros vítreos transparentes (Figura 5) para facilitar la manipulación.

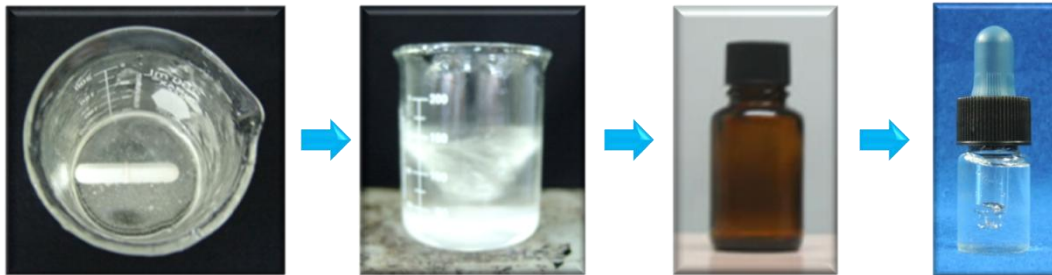


Figura 5: Procedimiento de mezcla de ácido fosfórico.

Como se obtuvo un ácido grabador específico para éste estudio y los sistemas adhesivos experimentales emplean vehículos diferentes para el grabador fue necesario determinar el valor de pH.

Procedimiento para medir el pH de ácidos grabadores:

Los vasos de precipitados se lavaron con acetona y secaron al ambiente. Bajo condiciones de temperatura y humedad controladas ($65\pm 2\%$, $21\pm 2^\circ\text{C}$), se hidrató el electrodo durante 10 minutos al agua corriente, posteriormente fue lavado con agua destilada. El potenciómetro fue calibrado (Figura 6) con sustancias buffer (ácida ($\text{pH } 1.68\pm 0.01$), neutra ($\text{pH } 7.01$) y básica ($\text{pH } 10.01\pm 0.01$) Figura 7) colocando 20 mL de cada sustancia en un vaso de precipitados de

50mL; se introdujo el electrodo a la sustancia buffer para homogeneizar el líquido, una vez tomada la lectura se lavó el electrodo con agua destilada, repitiendo este procedimiento cada vez. Los ácidos fueron mantenidos durante 24 horas a $65\pm 2\%$ HR. y $21\pm 2^\circ$ para ser atemperados; se vertieron 15 mL de cada ácido dentro diferentes vasos de precipitados para valorar el pH de cada uno, una vez que el marcador digital se estabilizó se reportó la lectura; se lavó la punta del potenciómetro agua destilada dejándolo secar al ambiente, repitiendo éste procedimiento por triplicado.



Figura 6: Potenciómetro



Figura 7: Sustancias buffer

Método para obtener las mezclas adhesivas:

Todas las mezclas fueron preparadas por un solo operador y almacenadas bajo condiciones de humedad y temperatura controladas ($65\pm 2\%$, $21\pm 2^\circ$ C).^{19,24}

Los reactivos fueron colocados en la cámara filtrante a la luz durante 24 horas a $65\pm 2\%$ HR. y $21\pm 2^\circ$ C antes de preparar las mezclas para que adquirieran la temperatura del laboratorio. Las mezclas se prepararon dentro de la campana extractora empleando la cámara filtrante a la luz, se mantuvieron tapadas durante todo el procedimiento para evitar evaporaciones e inhalación.

Se prepararon 89 mezclas (20 mililitros inicialmente) variando los porcentajes en peso de sus componente^{19,24} manteniendo constante la fase

orgánica (Fotoiniciador: Camforoquinona 0.3%, acelerador: Dimetil p-toluidina 0.03%), variando el tipo y porcentaje del material de relleno (Dióxido de silicio de tamaño nano y micrométrico), conforme a la Tabla 3 y bajo el siguiente procedimiento:

En la balanza analítica se pesaron por separado los componentes de las mezclas. Colocando el monómero dentro de un frasco de vidrio color ámbar sobre la platina con agitador magnético para incorporar el iniciador. Al transcurrir 2 minutos en agitación, se añadió foto-activador dentro de la cámara filtrante a la luz. Se pesó la mezcla (fase orgánica y aditivos) y en base a esto se determinó el peso equivalente al porcentaje de relleno requerido. Una vez obtenida una mezcla homogénea, se almacenó en el mismo frasco ámbar, etiquetado con el número de mezcla y fecha de elaboración.

Se realizaron 89 mezclas, manteniendo constante la fase orgánica y variando el tipo y porcentaje de material de relleno (Tabla 1). Para determinar cuáles mezclas iban a funcionar como adhesivo se consideró la consistencia que aunque es un método subjetivo es importante para el manejo clínico. Se sabe que es necesario que los adhesivos tengan fluidez para penetrar en las retenciones de la base de los aditamentos pero con suficiente viscosidad como para mantener la aparatología sobre el esmalte sin que ésta se desplace en lo que es fotopolimerizado.

Tabla 1: Contenido de mezclas

Contenido porcentual de la fase inorgánica						Contenido porcentual de la fase inorgánica					
Mezcla ID	Monómero	Fase Orgánica		Fase Inorgánica		Mezcla ID	Monómero	Fase Orgánica		Fase Inorgánica	
		Iniciador CQ	Acelerador DPT	Nanorelleno % R972	Microrelleno % M325			Iniciador CQ	Acelerador DPT	Nanorelleno % R972	Microrelleno % M325
1	TMPTMA	0.3	0.03	0	5	44	TMPTMA	0.3	0.03	2	48
2	TMPTMA	0.3	0.03	0	9	45	TMPTMA	0.3	0.03	1	49
3	TMPTMA	0.3	0.03	0	13	46	TMPTMA	0.3	0.03	1	50
4	TMPTMA	0.3	0.03	0	16	47	TMPTMA	0.3	0.03	1	51
5	TMPTMA	0.3	0.03	0	20	48	TMPTMA	0.3	0.03	1	52
6	TMPTMA	0.3	0.03	0	23	49	TMPTMA	0.3	0.03	1	53
7	TMPTMA	0.3	0.03	0	26	50	TMPTMA	0.3	0.03	1	54
8	TMPTMA	0.3	0.03	0	28	51	TMPTMA	0.3	0.03	5	4
9	TMPTMA	0.3	0.03	0	31	52	TMPTMA	0.3	0.03	5	9
10	TMPTMA	0.3	0.03	0	33	53	TMPTMA	0.3	0.03	5	12
11	TMPTMA	0.3	0.03	0	35	54	TMPTMA	0.3	0.03	5	16
12	TMPTMA	0.3	0.03	0	37	55	TMPTMA	0.3	0.03	5	19
13	TMPTMA	0.3	0.03	0	39	56	TMPTMA	0.3	0.03	4	22
14	TMPTMA	0.3	0.03	0	41	57	TMPTMA	0.3	0.03	4	25
15	TMPTMA	0.3	0.03	0	43	58	TMPTMA	0.3	0.03	4	27
16	TMPTMA	0.3	0.03	0	44	59	TMPTMA	0.3	0.03	4	30
17	TMPTMA	0.3	0.03	0	46	60	TMPTMA	0.3	0.03	4	32
18	TMPTMA	0.3	0.03	0	47	61	TMPTMA	0.3	0.03	4	34
19	TMPTMA	0.3	0.03	0	48	62	TMPTMA	0.3	0.03	4	36
20	TMPTMA	0.3	0.03	0	50	63	TMPTMA	0.3	0.03	3	38
21	TMPTMA	0.3	0.03	0	51	64	TMPTMA	0.3	0.03	3	39
22	TMPTMA	0.3	0.03	0	52	65	TMPTMA	0.3	0.03	3	41
23	TMPTMA	0.3	0.03	0	53	66	TMPTMA	0.3	0.03	3	43
24	TMPTMA	0.3	0.03	0	54	67	TMPTMA	0.3	0.03	3	44
25	TMPTMA	0.3	0.03	0	55	68	TMPTMA	0.3	0.03	3	46
26	TMPTMA	0.3	0.03	3	5	69	TMPTMA	0.3	0.03	3	47
27	TMPTMA	0.3	0.03	3	9	70	TMPTMA	0.3	0.03	3	48
28	TMPTMA	0.3	0.03	3	13	71	TMPTMA	0.3	0.03	3	49
29	TMPTMA	0.3	0.03	2	16	72	TMPTMA	0.3	0.03	3	51
30	TMPTMA	0.3	0.03	2	19	73	TMPTMA	0.3	0.03	3	52
31	TMPTMA	0.3	0.03	2	22	74	TMPTMA	0.3	0.03	3	53
32	TMPTMA	0.3	0.03	2	25	75	TMPTMA	0.3	0.03	3	54
33	TMPTMA	0.3	0.03	2	28	76	TMPTMA	0.3	0.03	3	55
34	TMPTMA	0.3	0.03	2	30	77	TMPTMA	0.3	0.03	2	56
35	TMPTMA	0.3	0.03	2	32	78	TMPTMA	0.3	0.03	2	57
36	TMPTMA	0.3	0.03	2	35	79	TMPTMA	0.3	0.03	3	56
37	TMPTMA	0.3	0.03	2	36	80	TMPTMA	0.3	0.03	2	58
38	TMPTMA	0.3	0.03	2	38	81	TMPTMA	0.3	0.03	8	4
39	TMPTMA	0.3	0.03	2	40	82	TMPTMA	0.3	0.03	7	8
40	TMPTMA	0.3	0.03	2	42	83	TMPTMA	0.3	0.03	7	12
41	TMPTMA	0.3	0.03	2	43	84	TMPTMA	0.3	0.03	7	15
42	TMPTMA	0.3	0.03	2	45	85	TMPTMA	0.3	0.03	7	18
43	TMPTMA	0.3	0.03	2	46	86	TMPTMA	0.3	0.03	6	21
44	TMPTMA	0.3	0.03	2	48	87	TMPTMA	0.3	0.03	6	24
45	TMPTMA	0.3	0.03	1	49	88	TMPTMA	0.3	0.03	6	27
						89	TMPTMA	0.3	0.03	6	29

Método para determinar tiempo de endurecimiento:

Se determinó el tiempo de endurecimiento del adhesivo colocando una gota de adhesivo dentro de un molde de acero inoxidable de 4 mm de diámetro y 1 mm de espesor con espátula de teflón hasta rasarlo; se irradió con una fuente lumínica (previamente valorada en cuanto a irradiación: 600 mW/cm^2) durante 5 segundos. Posteriormente se aplicó una fuerza de 130 gramos perpendicular a la película del adhesivo para penetrar el adhesivo empleando un tornillo micrométrico con un aditamento punzante. Si el adhesivo aún no endurecía, se empleó otro molde colocando otra gota de adhesivo dentro de él y fue fotopolimerizado durante 10 segundos y se realizó el procedimiento de indentación. El método se repitió hasta

lograr el endurecimiento del material inmerso en el molde incrementando el tiempo de fotopolimerizado 5 segundos cada vez. La Figura 8 muestra la secuencia de la prueba.



Figura 8: Método para evaluar tiempo de endurecimiento de los adhesivos.

Método para evaluar resistencia al desprendimiento: Esfuerzo de adhesión y módulo elástico.²⁴

30 dientes humanos por cada grupo, fueron lavados removiendo el ligamento periodontal con cureta, fueron almacenados en agua desmineralizada y mantenidos a $5\pm 2^\circ$ C hasta el momento de ser cortados.

Los dientes fueron montados en soportes plásticos con acrílico quimipolimerizable, fueron cortados con irrigación empleando disco de diamante

5mm apical de la línea de unión cemento esmalte para poder ubicar el centro de la corona anatómica al centro del cilindro (soporte de muestra).

Se realizó profilaxis sobre la cara vestibular de los dientes con copa de hule y pasta profiláctica libre de fluoruro (Figura 9), se lavó con agua a presión y se secó con aire a presión, libre de aceite.



Figura 9: Copa de hule y pasta profiláctica

Se realizaron 4 protocolos diferentes de adhesión:

1. Para los comerciales de acuerdo a las instrucciones del fabricante (Figura 10).
2. Sin primer (Figura 11).
3. Con primer experimental base TMPTMA (Figura 11).³⁴
4. Con primer de autograbado comercial (Figura 11)
5. Sin grabado ácido y sin primer (Figura 11)

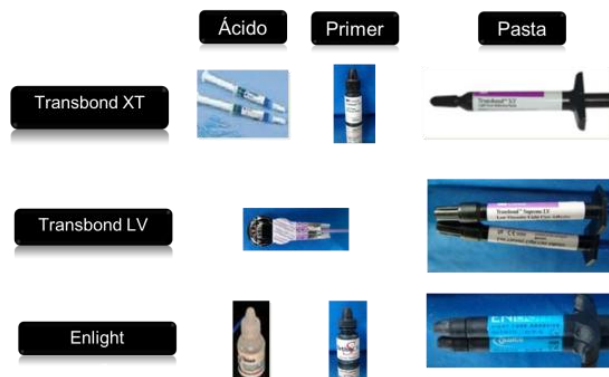


Figura 10: Sistemas adhesivos comerciales





















	Ácido	Lavado y secado	Primer	Polimerizado	Pasta	Polimerizado
Protocolo 2 Sin primer					Experimental 3 comerciales	
Protocolo 3 con primer experimental					Experimental 3 comerciales	
Protocolo 4 con primer autograbante					Experimental 3 comerciales	
Protocolo 5 Sin grabado y sin primer					Experimental 3 comerciales	

Figura 11: Protocolos de adhesión 2 al 4

Para los protocolos 1, 2 y 3 se aplicó ácido fosfórico al 37% con un micro cepillo se frotó durante 5 segundos sobre el área de adhesión; se lavó durante 15 segundos y secó durante 20 segundos. En los protocolos 1 y 4 se aplicó una capa homogénea de primer siguiendo las instrucciones de fabricante. Para Enlight y primer experimentales después de aplicar el primer se insufló aire libre de aceite durante 5 segundos y se fotopolimerizó incidiendo la luz de la lámpara durante el tiempo estipulado en la prueba de tiempo de endurecimiento con la lámpara de fotopolimerizado valorando su potencia previamente con el radiómetro de curado y con el radiómetro térmico. Se aplicó el adhesivo sobre el bracket y para los adhesivos experimentales también se colocó adhesivo en la superficie del diente empleando pinza porta bracket se colocó al centro de la corona anatómica del diente ejerciendo presión al centro del bracket para eliminar el excedente de adhesivo con un explorador. Se fotopolimerizó para los adhesivos comerciales siguiendo las instrucciones del fabricante y para las mezclas experimentales 10 y 15 segundos de acuerdo a lo determinado en la prueba “determinación del tiempo de endurecimiento” (inclinando la lámpara para irradiar a los cuatro lados del bracket).

Atendiendo al procedimiento de la especificación técnica ISO 11405,22 se obtuvieron moldes de PVC de 28 mm de diámetro externo y 10 mm de altura (Figura 12).



Figura 12: Moldes de PVC.2⁵

Los dientes con los brackets adheridos se fijaron a los moldes de PVC, ubicando el centro del bracket al centro de los moldes; estos fueron llenados con acrílico autopolimerizable mezclado en proporción volumétrica 3:1 de polímero-monomero de acuerdo a las instrucciones del fabricante. La mezcla fue vertida dentro de los moldes. Se dejaron polimerizar en condiciones ambientales para obtener los especímenes de carga (Figura 13).

Se obtuvieron 30 especímenes por cada grupo de adhesivos experimentales y los 3 controles comerciales. Las muestras fueron etiquetadas y almacenadas durante 24 horas a $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ dentro de una estufa.

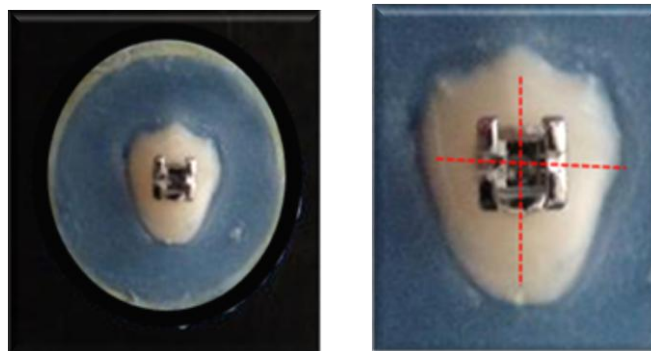


Figura 13: Fijación de las muestras

Los cilindros de PVC fueron instalados en un soporte sobre la máquina universal de pruebas mecánicas.

La punta del aplicador de fuerza (Figura 14) fue colocada paralela a la base del bracket y a una velocidad de carga de 1mm/ min. Se registraron los valores de fuerza de cada muestra.

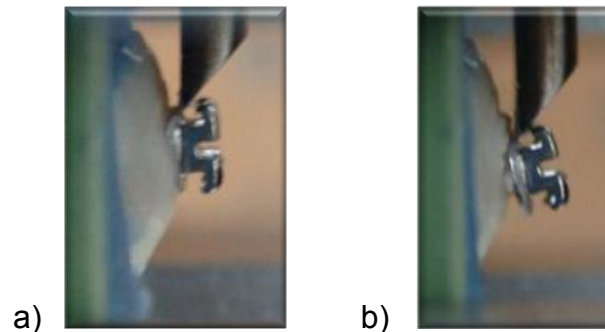


Figura 14: Carga por cizalla a) antes y b) después del desprendimiento.

Módulo elástico y máximo esfuerzo:

Se calculó el módulo elástico (E) y del máximo esfuerzo (R) soportado por el adhesivo:

$$E = \frac{\sigma_{\text{en la zona elástica}}}{\epsilon_{\text{en la zona elástica}}}$$

Donde σ es esfuerzo y ϵ es la deformación

$$R = \frac{\text{fuerza}_{\text{máxima}}}{A_{\text{original}}}$$

Donde A es el área de la base del bracket (Figura 15).



Figura 15: Base de bracket

Debido a que el material que se obtuvo es un adhesivo ortodóncico se estableció que la prueba determinante iba a ser la de resistencia al desprendimiento por ello después de obtener los resultados de la prueba de adhesión con 8 muestras se realizó una prueba estadística (ANOVA una vía) para determinar cuál sería el tamaño de muestra mínimo a emplear para éste estudio. Posteriormente se repitió la prueba de adhesión calculando el máximo esfuerzo y módulo elástico.

Determinación del tamaño de muestra:

Tabla 2: Determinación del tamaño de muestra.

Poder	Promedio		Total	Alpha	Beta	DE medias	DE	Efecto
	n	k	N			(Sm)	(S)	Tamaño
0.81811	11	8	88	0.05	0.18189	0.86	2	0.4299

Con esto se determinó, que el tamaño de muestra mínimo para cada grupo sería de 11 especímenes.

Se realizó análisis de varianza (ANOVA) y se aplicó la prueba de Tukey para determinar las diferencias entre grupos, encontrando que el adhesivo experimental 79 no presentó diferencias con los adhesivos comerciales y el adhesivo experimental 78 no mostró diferencias con el estándar de oro (Reynolds), por lo que se decidió únicamente seguir trabajando con estos dos adhesivos experimentales, que en lo sucesivo serán nombrados de un solo paso y el sistema adhesivo:

1).Adhesivo de un solo paso:

A. Fase orgánica: (Monómero: Trimetilolpropano trimetacrilato 40.67% w/w (TMPTMA), Fotoiniciador: Camforoquinona 0.3%, Acelerador: Dimetil p-toluidina 0.03%).

B. Fase inorgánica: Dióxido de silicio silanizado de tamaño de partícula manométrica (16 nm) 2% y 57% w/w de dióxido de silicio silanizado de tamaño de partícula micrométrica (325 μ m).

Éste adhesivo ID 79 (Tabla 1) funcionó semejante a los adhesivos comerciales cuando fue empleado después de haber realizado grabado ácido y sin primer presentando 9.5 ± 1.5 MPa, Transbond XT 10 ± 2.4 , Transbond LV: 9.5 ± 2 y Enlight 9.4 ± 0.8 . A éste adhesivo se le llamará de un solo paso porque únicamente se requiere realizar tratamiento en el área de adhesión con grabado ácido, lavar y secar para posteriormente colocar el adhesivo en pasta sobre la base del bracket y colocarlo sobre el esmalte para ser polimerizado: lo que permite eliminar un paso, la aplicación del primer.

2) Sistema adhesivo:

1)El primer está formado por dos fases:

A.-Fase orgánica: Monómero: Trimetilolpropano trimetacrilato 83.67% w/w, Solvente: alcohol isopropilico 10%, Fotoiniciador: Camforoquinona 0.3%, Acelerador: Dimetil p-toluidina 0.03%.

B.-Fase inorgánica: Dióxido de silicio silanizado de tamaño de partícula nanométrica (16nm) 6%.

2) La pasta fluida está formada por dos fases:

A.-Fase orgánica: Monómero: Trimetilolpropano trimetacrilato 40.67% w/w, Fotoiniciador: Camforoquinona 0.3%, Acelerador: Dimetil p-toluidina 0.03%.

B.-Fase inorgánica: Dióxido de silicio silanizado de tamaño de partícula nanométrica (16nm) 3% y 56% de dióxido de silicio silanizado de tamaño de partícula micrométrica (325 μm).

Método para determinar el sitio de falla de acuerdo al índice ARI: ⁹²

Todos los especímenes empleados para evaluar resistencia al desprendimiento (30 especímenes por grupo) independientemente de las condiciones a investigar, fueron examinados usando un microscopio con diferentes aumentos para determinar el tipo de falla (Figura 16) es decir, adhesiva, cohesiva o combinada. Empleando el índice ARI se determinó el sitio de falla.

Tabla 3 Índice ARI:

Índice ARI	
0	Sin adhesivo en el diente.
1	Menos del 50% de adhesivo en el diente.
2	Más del 50% de adhesivo en el diente.
3	El 100% de adhesivo en el diente.



Figura 16: Imagen típica de falla tipo 2.

Éstas observaciones se realizaron con los primeros 8 especímenes sometidos a la prueba de adhesión y posteriormente con los 30 especímenes empleados con brackets metálicos.

Procedimiento para determinar el valor de pH de adhesivos experimentales:

Una vez evaluadas las 89 mezclas en la prueba de resistencia al desprendimiento con los tres diferentes protocolos de adhesión se midió el pH del monómero experimental (TMPTMA), el primer experimental y las mezclas que se consideraron como adhesivos, siguiendo el mismo procedimiento que para determinar el valor de los ácidos.

Método para determinar sorción y solubilidad acuosa⁷³:

Se prepararon 50 especímenes de cada grupo utilizando un molde de acero inoxidable de 4.43 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor (Figura 17).²⁴ Se colocó una gota de adhesivo al centro del molde.



Figura 17: Molde para sorción y solubilidad.

Para polimerizar los especímenes se empleó una lámpara de fotopolimerizado, se valoró su funcionamiento en cuanto a irradiancia y calor generado. Se colocó la punta de la lámpara de fotopolimerizado sobre el centro

del adhesivo durante 5 o 10 segundos (tiempo determinado en la prueba de endurecimiento). Una vez polimerizados, fueron colocados dentro del desecador con sílica y éste dentro de la cámara de temperatura controlada a $37\pm 1^\circ\text{C}$. La sílica fue deshidratada previamente durante 5 horas a 130°C . Transcurridas 24 horas, las muestras se pesaron en una balanza analítica con una precisión de $\pm 0.2\text{mg}$ repitiendo este ciclo hasta que se obtuvo una masa constante, es decir hasta que la masa perdida de cada muestra no fuese mayor 0.2 mg en un periodo de 24 horas. Esta medición fue reportada como M_1 .

Una vez estabilizados los especímenes fueron colocados individualmente en recipientes herméticamente sellados con dos tipos de agua: grupo 1) agua desmineralizada y grupo 2) agua bidestilada. Los contenedores fueron almacenados a 37°C durante 7 días dentro de la cámara con temperatura controlada. Después de éste tiempo, se removieron los especímenes, se secaron con papel, se agitaron al aire durante 15 segundos y una vez transcurrido un minuto de haberlos retirado del agua, se pesaron para obtener (M_2).

Los especímenes fueron colocados en el desecador a 37°C , hasta que la pérdida de masa no fue mayor a 0.2 mg ; se reportó como M_3 . (Figura 18).

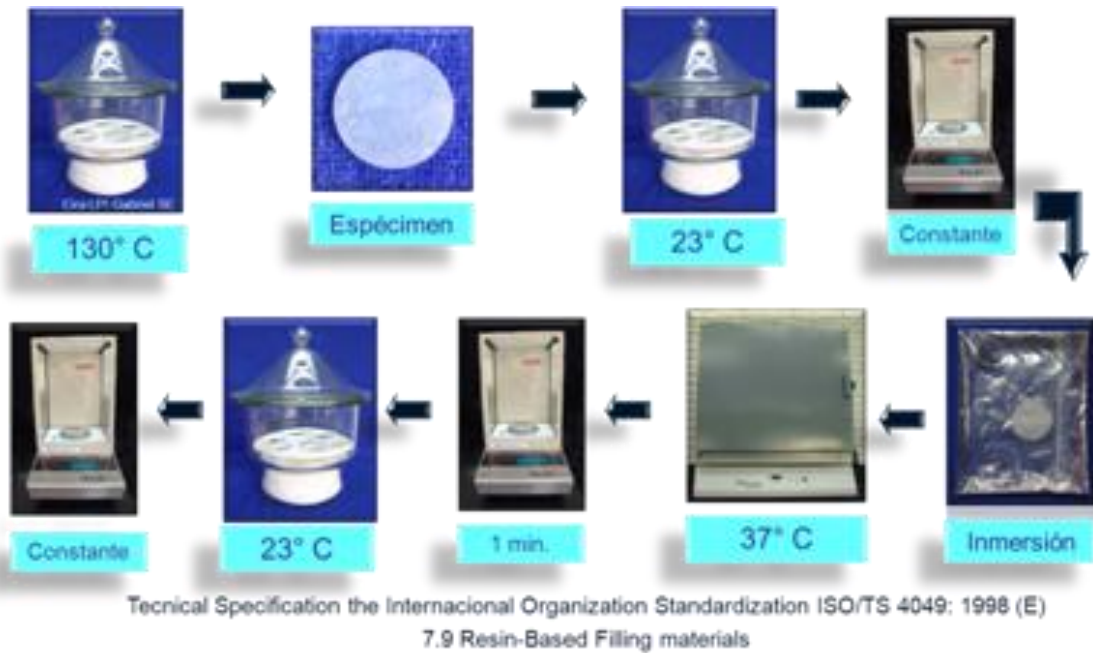


Figura 18: Método para determinar sorción y solubilidad.

Se midió el diámetro y el espesor de cada espécimen desde el centro de la circunferencia y hacia cuatro puntos ortogonales colocados a la misma distancia para calcular el volumen en milímetros cúbicos:

$$V = \frac{\pi D^2 h}{4}$$

Donde:

V= volumen del espécimen.

D= diámetro del espécimen.

H= espesor del espécimen.

Para calcular la sorción acuosa, S expresada en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, se empleó la fórmula:

$$S = \frac{M_2 - M_1}{V}$$

Donde:

M_1 = Es el peso de la muestra después de la primer desecación.

M_2 = Es el peso de la muestra después de 7 días de inmersión en agua.

Para la solubilidad, W_{s1} en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, para cada uno de los especímenes se utilizó la siguiente ecuación:

$$W_{s1} = \frac{M_1 - M_3}{V}$$

Donde:

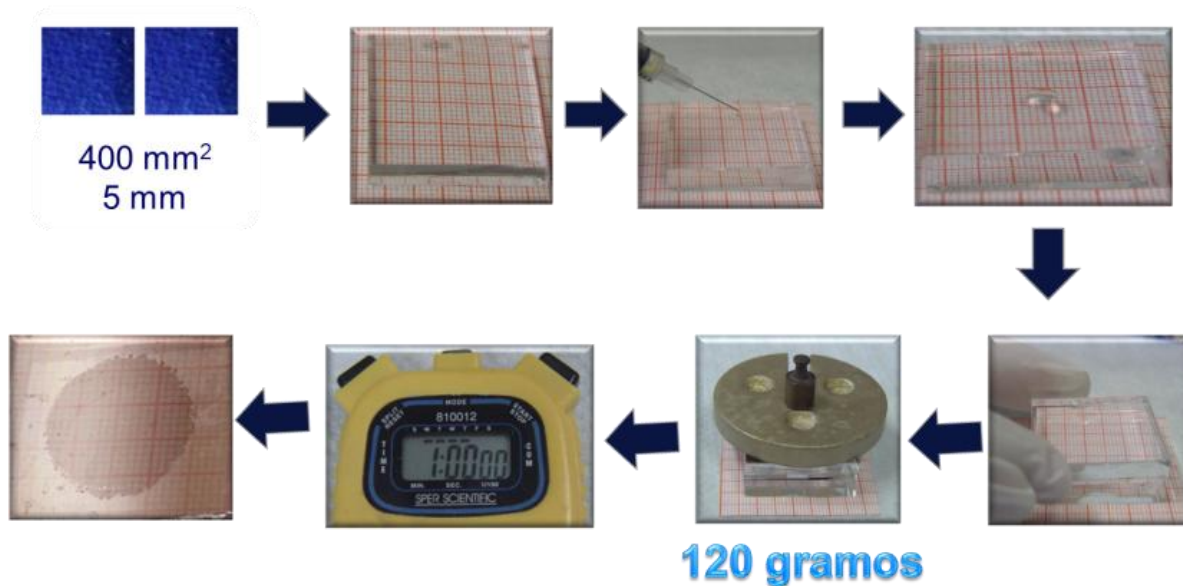
M_1 = Es el peso de la muestra después de la primer desecación.

M_3 = Es el peso de la muestra después de la segunda desecación.³³

Método para determinar fluidez⁷⁴:

Para valorar la fluidez de los materiales, atendiendo a ISO 6876⁹³ se colocó una hoja de papel milimétrico bajo la placa de vidrio (30 mm de ancho x 30 mm de largo y 5mm de grosor), se depositaron 0.5 mL de adhesivo, sobre la placa de vidrio, inmediatamente después el adhesivo fue cubierto con otra placa de vidrio de las mismas dimensiones y colocando sobre ellas y al centro, una pesa de 15 gramos para obtener un peso total de 120 g sobre el adhesivo. Se colocaron dentro de la cámara filtrante a luz durante 10 minutos debido a que las mezclas y

los adhesivos comerciales son fotopolimerizables; transcurrido éste tiempo, fue medido sobre papel milimétrico el diámetro menor y el diámetro mayor de cada muestra valorada por observación directa a través de los vidrios (Figura 19). Se reportó el promedio de las dos mediciones.



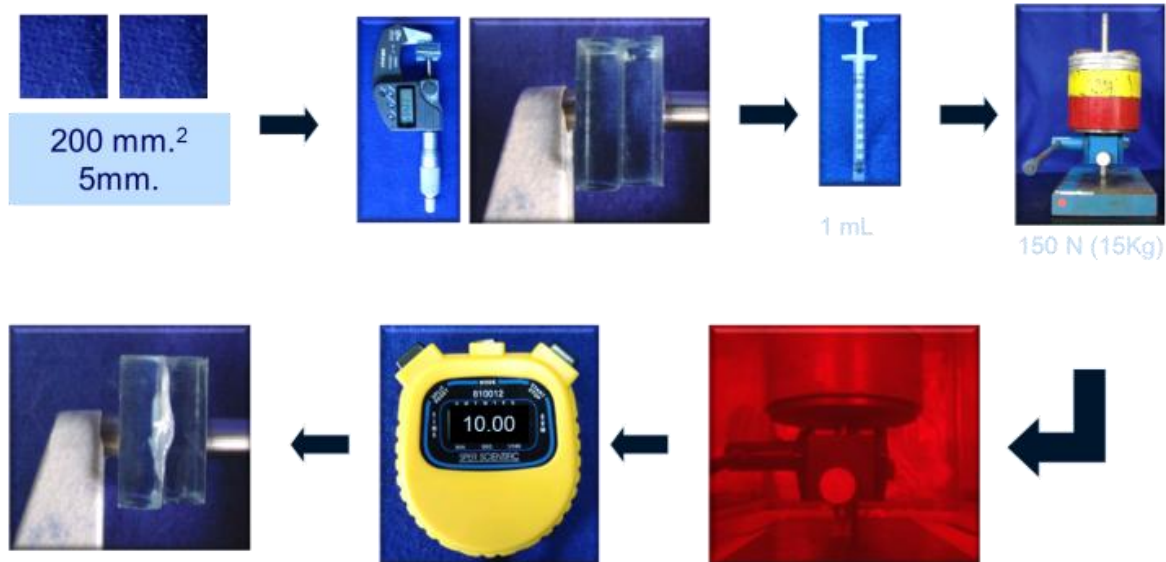
Technical Specification the Internacional Organization Standardization ISO/TS 6876: 1996, 7.6.
For endodontic filling materials

Figura 19: Método para medir fluidez.

Método para determinar Espesor de película⁷⁵:

La prueba fue realizada dentro de la cámara naranja para filtrar la luz y evitar la fotopolimerización de los adhesivos. Se emplearon dos placas de cristal cuadradas y planas, colocando una sobre otra, se midieron con el tornillo micrométrico; reportando ésta como lectura A. Se retiró el cristal superior, se colocó 0.2g de adhesivo colocándolo al centro de la placa, se colocó nuevamente el cristal superior en la misma posición que se realizó la primera medición. Se

colocaron centrados debajo del dispositivo de carga, previamente calibrado y se aplicaron 150 N (15 Kg) verticalmente de fuerza. Transcurridos 10 minutos, se retiró la carga (fuerza) y se midió nuevamente, registrando ésta medida como lectura B (Figura 20).⁷⁵



Technical Specification the International Organization Standardization ISO/TS 9917:1991, 7.2.
Dental Water Cements

Figura 20: Procedimiento para determinar Espesor de película.

Para reportar el grosor de película, se anotó la diferencia del grosor de las placas con y sin la película de adhesivo $E = (\text{Lectura B} - \text{Lectura A})$.

Método para determinar Estabilidad térmica:

Se utilizaron moldes de acero inoxidable (1mm de espesor x 4mm de diámetro) previamente lavados con acetona.

Para obtener los especímenes (3 por grupo), se llenaron los moldes con cada adhesivo, fueron razados y fotopolimerizados valorando previamente la

lámpara en cuanto a intensidad lumínica ($600\text{mW}/\text{cm}^2$) empleando un radiómetro de curado.

La luz se incidió sobre las muestras de los adhesivos experimentales durante 10 segundos (tiempo determinado previamente en la prueba de tiempo de endurecimiento); para los adhesivos comerciales se polimerizó de acuerdo a las instrucciones del fabricante: Transbond XT y Transbond LV durante 10 segundos y Enlight durante 15 segundos. Una vez fotopolimerizado el material fueron desmoldados (Figura 21).

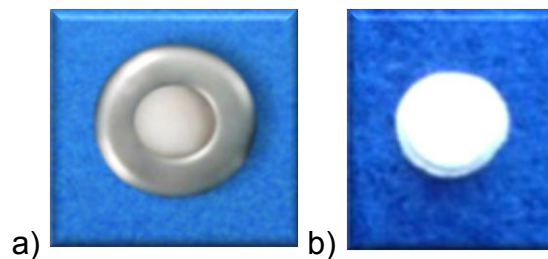


Figura 21: Espécimen a) antes y b) después de desmoldar

Una vez que se desmoldó el material se utilizó un mortero y pistilo de ágata para fragmentar el material, debido a que el material al ser procesado en la termobalanza tiene que introducirse en fragmentos pequeños, por cada grupo se prepararon 3 especímenes de prueba, con diferente tipo de molienda:

- 1) [*] Fragmentado en 4 (Figura 22).
- 2) [**] Molienda ligera (Figura 23).
- 3) [***] Pulverizado (Figura 24).



Figura 22: 4 fragmentos.

[*]



Figura 23: Molienda lijera.

[**]

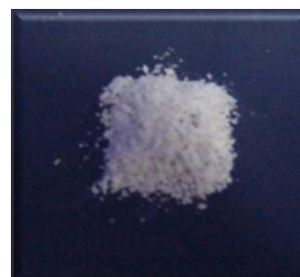


Figura 24: Pulverizado.

[***]

Una vez terminada la molienda, cada espécimen fue almacenado en un vial de vidrio ámbar, herméticamente sellado, marcado con fecha de elaboración, adhesivo y tipo de molienda.

Procedimiento:

Este estudio fue realizado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (U.S.A.I.), posgrado de Facultad de Química, UNAM.

Se calibró la termobalanza con temperatura y calibración total (Figura).

Se pesó cada muestra en celdas de alúmina de 70 μL (abiertas), en atmósfera ambiente, con intervalos de 25 a 60° C, con rampa de calentamiento de 5° C/min.^{76,77}



Figura 25: Termobalanza Toledo

Se determinó el porcentaje de pérdida de masa a diferentes temperaturas.

Método para determinar estabilidad de almacenamiento:

Para determinar si el adhesivo experimental se mantiene estable al permanecer almacenado, se tomaron fotografías digitales a los frascos ámbar que los contenían a temperatura ambiente con la única intención de determinar si las fases de los adhesivos se separaban (Figura 26).

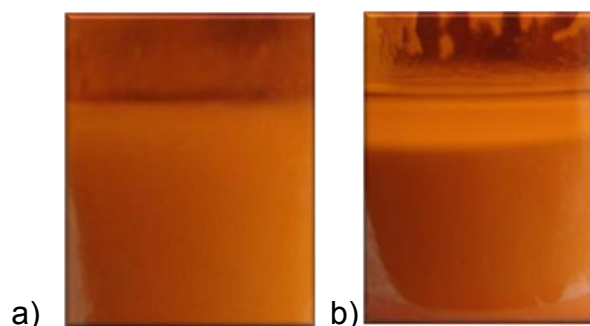


Figura 26. Mezcla adhesiva a) sin separación y b) con separación de fases

Se fabricaron muestras fotopolimerizadas semejantes a las obtenidas para la prueba de sorción y solubilidad y se compararon con las fabricadas inmediatamente después de haber obtenido las mezclas (abril del 2012), para determinar si los adhesivos habían presentado cambio de color.

Para determinar que la consistencia del adhesivo no cambiara se realizaron pruebas de fluidez cada 6 meses, empleando el método descrito para ésta prueba.

Resultados

A continuación se presentan las condiciones de trabajo de los adhesivos ortodóncicos determinadas directamente en paciente (Temperatura del esmalte y porcentaje de humedad relativa); posteriormente se presentan los resultados de valor de pH tomados a los ácidos grabadores que se emplearon para realizar adhesión de los adhesivos experimentales y comerciales. También se presentan los resultados de las pruebas de tiempo de endurecimiento, adhesión (esfuerzo máximo de adhesión, módulo elástico, sitio y tipo de falla), de las 10 mezclas que resultaron adhesivas de las 89 mezclas obtenidas, comparando los valores con tres adhesivos comerciales y el estándar de oro Reynolds (con 8 muestras por grupo).

Enseguida se presentan los resultados de 13 pruebas realizadas a los 2 mejores adhesivos experimentales (1 solo paso y sistema adhesivo) y a los tres adhesivos comerciales. Las pruebas realizadas fueron: esfuerzo máximo de adhesión (n:30), módulo elástico (n:30), sitio de falla (n:30), sorción y solubilidad a pH 6.8 (n:50), sorción y solubilidad a pH 7.7 (n:50), fluidez (n:50), fluidez a diferentes tiempos (n:20), fluidez con sustratos a diferente temperatura (n:50), espesor de película (n:50), estabilidad térmica de 25 a 60° C (n:6) y estabilidad de almacenamiento (n:10).

Los valores fueron tratados con Kolmogorov-Smirnov (KS) con corrección de Lilliefors para determinar la distribución de datos, Kruskal Wallis y Chi cuadrada como prueba de contraste.

Medición de temperatura del esmalte dental y la humedad relativa de la boca

La prueba se realizó en 50 pacientes, en tres épocas del año (durante los meses de abril, julio y noviembre), para poder determinar la influencia de las condiciones ambientales sobre la temperatura del sustrato y el porcentaje de humedad relativa en las condiciones de adhesión de aditamentos ortodóncicos.

Abril ($32.9 \pm 0.67^\circ \text{C}$ y $71.2 \pm 0.4\%$), Julio ($31.4 \pm 0.7^\circ \text{C}$ y $73.3 \pm 0.62\%$) y Noviembre ($31.8 \pm 0.9^\circ \text{C}$ y $71.3 \pm 0.62\%$). Se estableció como temperatura promedio $32 \pm 1.4^\circ \text{C}$ y humedad relativa $71.9 \pm 1.1\%$, reportando que existe influencia de las condiciones ambientales en la temperatura del esmalte donde se va a colocar el adhesivo.

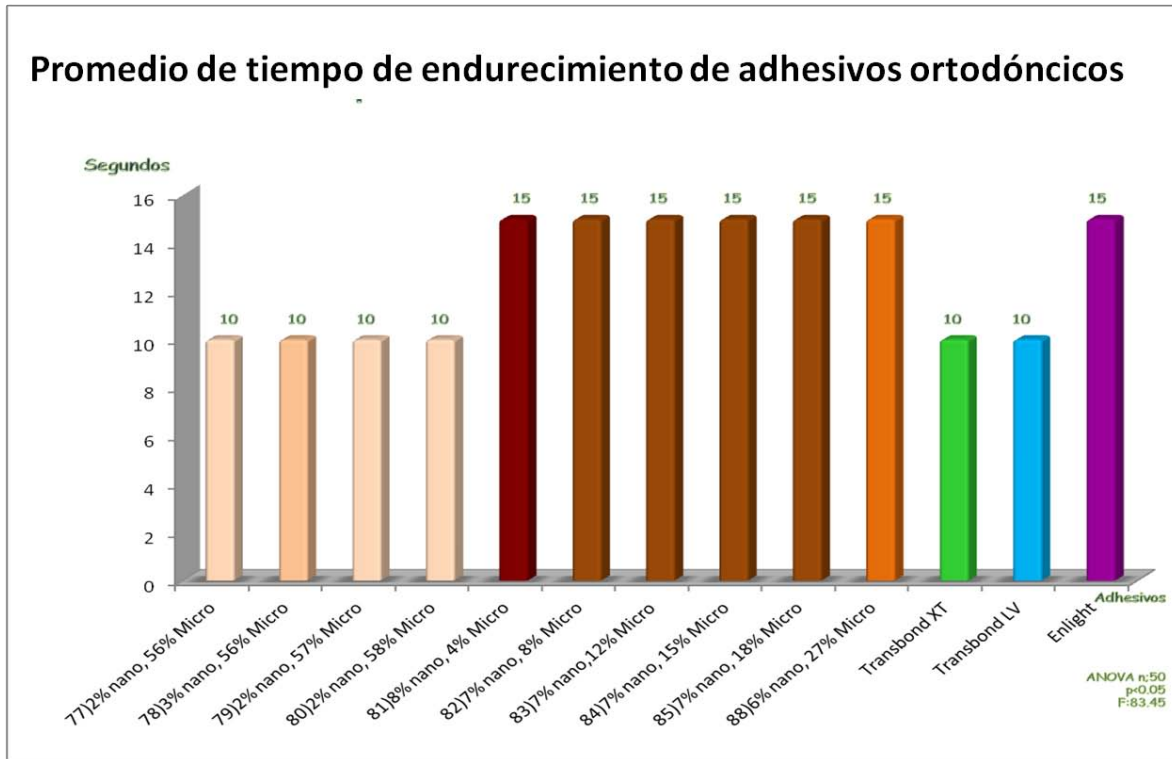
Medición de pH de ácidos grabadores:

Se determinó el pH de los ácidos fosfóricos al 37% experimental: 1.78, el comercial ORMCO empleado para Enlight: 1.74 y el comercial 3M UNITEK empleado para Transbond: 2.14, los dos primeros son en presentación líquida (emplean como vehículo agua y el último es en presentación de gel teniendo como vehículo carboximetil celulosa).

Determinación del tiempo de endurecimiento:

A continuación, se presentan los valores de tiempo de endurecimiento únicamente de las mezclas poliméricas que se comportaron como adhesivos (Gráfica1).

Gráfica 1. Promedios de tiempo de endurecimiento de adhesivos ortodóncicos



En éste gráfico se observa la influencia del material de relleno en el tiempo de endurecimiento de los adhesivos; porque cuando se analizaron los valores, los adhesivos agrupándolos por cantidad de relleno nanométrico, presentaron diferencias estadísticamente significativas. Para los adhesivos que contienen 2% de nanorelleno (77, 78, 79 y 80), aunque varía la cantidad de material de relleno micrométrico que contienen, no mostraron diferencias entre ellos (10 segundos).

Determinación de máximo esfuerzo de adhesión y módulo elástico:

Se registraron los valores de fuerza de cada muestra con 5 protocolos de adhesión: 1) Para los comerciales de acuerdo a las instrucciones del fabricante, 2) Sin *primer*, 3) Con *primer* experimental base TMPTMA, 4) Con *primer* de autograbado comercial (Transbond Plus) y 5) Sin grabado ácido y con *primer* de

cada sistema. Se calculó el máximo esfuerzo y módulo elástico (En la tabla 1 se muestra el contenido de las formulaciones que se comportaron como adhesivas).

Cuando se analizaron los adhesivos experimentales que contienen 6,7 y 8% de material de relleno de tamaño nanométrico sin tomar en cuenta la cantidad de material micrométrico (adhesivos experimentales 88, 82, 83, 84, 85 y 81), no mostraron diferencias estadísticas entre ellos (15 segundos) se observa que a mayor presencia de dióxido de silicio de tamaño nanométrico el tiempo de endurecimiento se incrementa.

Tabla 4. Contenido porcentual de formulaciones experimentales adhesivas.

Contenido porcentual de adhesivos experimentales					
Adhesivo ID	Fase Orgánica			Fase Inorgánica	
	Monómero	Iniciador % CQ	Acelerador % DMPT	Nono relleno % R972	Micro relleno % M325
77	TMPTMA	0.3	0.03	2	56
78	TMPTMA	0.3	0.03	3	56
79	TMPTMA	0.3	0.03	2	57
80	TMPTMA	0.3	0.03	2	58
81	TMPTMA	0.3	0.03	8	4
82	TMPTMA	0.3	0.03	7	8
83	TMPTMA	0.3	0.03	7	12
84	TMPTMA	0.3	0.03	7	15
85	TMPTMA	0.3	0.03	7	18
88	TMPTMA	0.3	0.03	6	27

En ésta tabla se muestra el contenido porcentual de las muestras que mostraron resistencia al desprendimiento, presentando algún valor de adhesión.

Tabla 5. Resultados de tiempo de endurecimiento y adhesión de adhesivos experimentales con diferente protocolo de adhesión.

Prueba de adhesión con diferentes protocolos												
Adhesivo	Endurecimiento segundos	Protocolo 1		Protocolo 2		Protocolo 3		Protocolo 4		Protocolo 5		
		Fabricante		Grabado y Sin primer		Grabado + primer exp		grabado + primer autograbante		sin grabado y con primer		
		M. Esfuerzo Mpa	Módulo elástico Mpa	Esfuerzo Mpa	Módulo Mpa	Esfuerzo Mpa	Módulo Mpa	Esfuerzo Mpa	Módulo Mpa	Esfuerzo Mpa	Módulo Mpa	
ID												
77	10			3.1±0.17	21.12±0.8	3.05±0.7	44±0.46	2.3±0.21	40±0.46	0.11±0.01	45±0.5	
78	10			3.1±0.32	38±0.78	5.93±1.4	34±0.7	2.3±0.83	37±0.53	0.02±0.01	39±0.5	
79	10			9.7±1.1	30±0.4	2.21±0.11	35±0.46	2.79±0.49	39±0.49	0.0±0.0	0	
80	10			3.27±0.87	27±0.8	1.7±0.1	38±0.7	3.1±0.014	44±0.51	0.01±0.0	37±0.6	
81	15			1.1±0.39	34±0.9	4.27±0.9	55±0.8	3.0±0.79	45±0.92	0.0±0.0	0	
82	15			0.7±0.18	36±0.7	1.5±0.2	30±1.8	1.3±0.64	45±0.46	0.0±0.1	±	
83	15			1.1±0.35	37±1.2	1.8±0.2	35±0.4	2.99±3.0	67±1.1	0.0±0.0	0	
84	15			1.27±0.16	36±1.4	0.35±0.01	52±0.1	4.9±1.1	42±0.46	0.0±0.0	0	
85	15			1.35±0.17	41±0.75	0.65±0.18	37±0.3	3.0±0.5	44±0.44	0.01±0.0	0	
88	15			1.48±2.6	38±0.64	1.79±0.98	39±0.2	1.4±0.30	45±0.47	0.0±0.0	0	
Transbond XT	10	9.27±2.1	44±0.46			8.2±1.9	55±0.9	13±0.5	49±0.5	0.0±0.1	48±0.5	
Transbond LV	10	8.9±2.4	45±0.51			7.6±1.3	44±0.5	10.6±1.8	49±0.5	0.0±0.0	0	
Enlight	15	9.35±0.8	52±0.83			6.9±0.4	45±0.3	11.9±0.10	50±0.4	0.0±0.0	0	
		χ^2 249	χ^2 0.095	χ^2 19.90	χ^2 64.6	χ^2 68	χ^2 69.64	χ^2 76.51	χ^2 46.31	χ^2 46.31	χ^2 0.097	χ^2 25.9
		sig. 0.000	sig. 0.954	sig. 0.000	sig. 0.000	sig. 0.000	sig. 0.000	sig. 0.000	sig. 0.000	sig. 0.997	sig. 0.000	

Para realizar la prueba de resistencia al desprendimiento se determinó el área de adhesión, calculando el área de la base del bracket metálico (malla). $A=8.3969\text{mm}^2$.

Al aplicar la prueba de contraste, se identificó que entre los adhesivos que contienen 2% de nanorelleno y los adhesivos comerciales Transbond XT y Transbond LV no existen diferencias. Sin embargo si existen con los adhesivos que contienen de 6 a 8% de material de relleno quienes no presentaron diferencias con el adhesivo comercial Enlight, quien a su vez si las presentó con los adhesivos experimentales con 2% de nanorelleno y los otros dos adhesivos comerciales de la casa 3M UNITEK (Transbond XT y Transbond LV).

Los adhesivos comerciales cuando fueron probados de acuerdo a las instrucciones del fabricante no mostraron diferencias significativas en cuanto al esfuerzo de adhesión pero al calcular módulo elástico: Enlight (esfuerzo:9.35MPa y módulo: 52MPa) si presentó diferencias con los adhesivos comerciales presentando el comportamiento más rígido; Transbond XT: (9.27MPa y 44MPa) y

Transbond LV: (8.9MPa y 44MPa), pero ninguno se parece al estar de oro, (Reynolds 6 ± 1 MPa).

Al aplicar el protocolo sin *primer*, el adhesivo 79, presentó diferencia estadística con el resto de los adhesivos experimentales con uno de los valores de módulo elástico más bajos: esfuerzo: 9.5MPa y 30MPa de módulo elástico.

Cuando se probaron los adhesivos con el *primer* experimental, el ID 78, presentó diferencias estadísticas con el resto de los adhesivos experimentales y comerciales, pero se parece al estándar de oro (6 ± 1 MPa).

Cuando se valoraron los adhesivos empleando *primer* autograbante, los valores de los adhesivos experimentales 77, 78, 82 y 86 no mostraron diferencias significativas entre ellos pero si con el resto de los adhesivos experimentales y comerciales. Los tres adhesivos comerciales no mostraron diferencias significativas entre ellos pero si con todos los adhesivos experimentales quienes en general mostraron valores bajos de adhesión, menores a los mínimos establecidos por el estándar de oro, con *primer* de autograbado los tres presentaron valores más elevados de esfuerzo de adhesión.

Cuando se probaron los adhesivos sin grabado ácido y colocando para los adhesivos experimentales *primer* experimental y cada comercial el *primer* indicado, no presentaron diferencias significativas entre ellos; y ningún adhesivo presentó valores importantes de adhesión.

Sitio de falla:

Los especímenes empleados para evaluar resistencia al desprendimiento (8 por grupo) independientemente de las condiciones a investigar, fueron examinados usando un microscopio óptico a 20 y 200 aumentos, para determinar el tipo de falla, empleando el índice ARI para determinar el sitio de falla: 0) Sin

adhesivo en el diente, 1) Menos del 50% de adhesivo en el diente, 2) Más del 50% de adhesivo en el diente y 3) El 100% de adhesivo en el diente.

Tabla 6. Sitio de falla de adhesivos comerciales

Sitio de falla de adhesivos comerciales					
	n	3	2	1	0
Transbond XT	8	7	1	0	0
Transbond LV	8	0	1	7	0
Enlight	8	0	6	2	0

El sitio de falla más deseable es el ARI 3, en donde el 100% de adhesivo permanece adherido al esmalte después de haber desprendido el aditamento durante la prueba de adhesión; ya que el adhesivo remanente se puede eliminar con un instrumento rotatorio de Tungsteno a baja velocidad (2500RPM). Se observa que quienes presentaron éste comportamiento en la mayoría de los especímenes fueron: el adhesivo comercial Transbond XT.

Tabla 7. Sitio de falla de adhesivos experimentales sin *primer*

Adhesivo ID	Sitio y tipo de falla de adhesivos ortodóncicos sin primer				
	n	3	2	1	0
77	8	8	0	0	0
78	8	8	0	0	0
79	8	8	0	0	0
80	8	8	0	0	0
81	8	6	2	0	0
82	8	1	7	0	0
83	8	7	1	0	0
84	8	1	7	0	0
85	8	8	0	0	0
88	8	8	0	0	0

En la tabla se observa que en general todos los adhesivos experimentales presentan el comportamiento deseado de ARI 3; sin embargo los adhesivos 82 y 84 presentaron más del 50% de adhesivo en el esmalte en la mayoría de los especímenes.

Tabla 8. Sitio de falla de adhesivos experimentales con *primer* experimental

Adhesivo	n	Índice ARI			
		3	2	1	0
77	8	7	1	0	0
78	8	8	0	0	0
79	8	7	1	0	0
80	8	6	2	0	0
81	8	8	0	0	0
82	8	0	8	0	0
83	8	7	1	0	0
84	8	1	7	0	0
85	8	8	0	0	0
88	8	8	0	0	0
Transbond XT	8	0	8	0	0
Transbond LV	8	0	1	7	0
Enlight	8	0	8	0	0

En ésta tabla se observa que al emplear *primer* experimental, el sitio de falla es diferente que cuando no se emplea *primer*, ya que mayor número de especímenes presentan ARI 2, incluyendo los tres adhesivos comerciales.

Tabla 9. Sitio de falla de adhesivos experimentales con *primer* de autograbado

Adhesivo	Sitio de falla de adhesivos ortodóncicos con primer autograbante				
	n	Índice ARI			
ID		3	2	1	0
77	8	2	6	0	0
78	8	1	7	0	0
79	8	8	0	0	0
80	8	0	8	0	0
81	8	1	7	0	0
82	8	7	1	0	0
83	8	0	8	0	0
84	8	0	8	0	0
85	8	7	1	0	0
88	8	8	0	0	0
Transbond XT	8	0	8	0	0
Transbond LV	8	0	1	7	0
Enlight	8	1	6	1	0

Cuando se empleó el *primer* de autograbado el sitio de falla de casi todos los adhesivos fue ARI 2, es decir más del 50% de adhesivo adherido sobre el esmalte, únicamente los adhesivos experimentales 79, 85 y 88 presentaron el comportamiento deseado de ARI 3-

Como no se registraron valores de adhesión con la prueba de adhesión sin grabado ácido, no se determinó el sitio y tipo de falla en esos especímenes.

Determinación de pH de adhesivos experimentales

Debido al comportamiento del sitio de falla, una vez evaluadas las 89 mezclas en la prueba de resistencia al desprendimiento con los tres diferentes protocolos de adhesión se midió el pH del monómero experimental (TMPTMA) por triplicado.

Resultados: 77:5.66, 78:6.06, 79:6.08, 80:6.07, 81:5.53, 82:5.55, 83:5.69, 84:5.74, 85:5.92 y 88:6.14.

Se observó la influencia del material de relleno (dióxido de silicio) ya que cuando se agruparon por porcentajes de cantidad de relleno, los adhesivos 78, 79 y 80 que en total contienen 59 y 60% de material de relleno no presentaron diferencias. Al ser incorporado mayor cantidad de dióxido de silicio en tamaño nanométrico, el pH se incrementó así como la diferencia estadística entre ellos.

Una vez realizadas las pruebas de adhesión y medido el pH de las pastas adhesivas, se valoró el pH del *primer* empleado para realizar adhesión con el sistema adhesivo experimental, empleando el mismo método anteriormente descrito por triplicado, reportándose pH de 5.29.

Determinación del tamaño de muestra:

Tabla 10: Determinación del tamaño de muestra.

Poder	Promedio		Total	Alpha	Beta	DE medias	DE	Efecto
	n	k	N			(Sm)	(S)	Tamaño
0.81811	11	8	88	0.05	0.18189	0.86	2	0.4299

Con esto se determinó, que el tamaño de muestra mínimo para cada grupo sería de 11 especímenes.

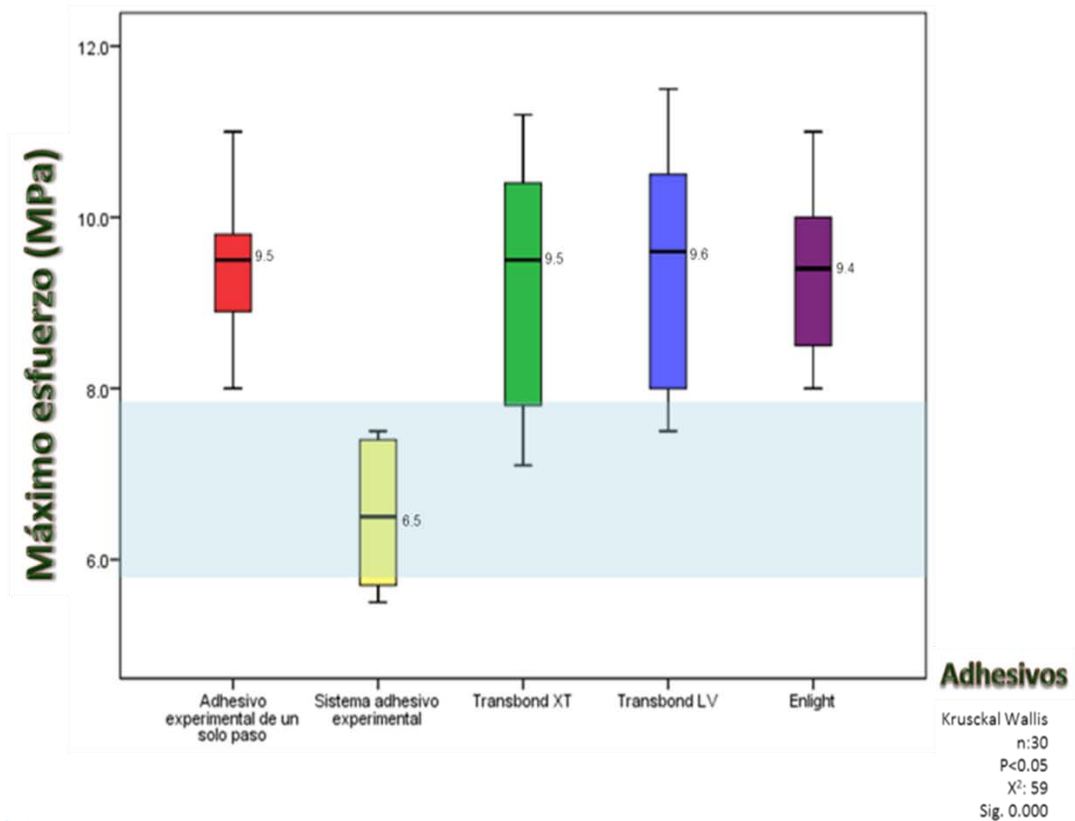
Se realizó análisis estadístico, encontrando que el adhesivo experimental 79 no presentó diferencias con los adhesivos comerciales cuando fue empleado sin *primer* y el adhesivo experimental 78 no mostró diferencias con el estándar de oro (Reynolds) cuando se empleó con *primer* experimental, por lo que se decidió únicamente determinar el comportamiento físico de estos dos adhesivos experimentales, que en lo sucesivo serán nombrados de un solo paso y el sistema adhesivo.

Prueba de adhesión con 30 especímenes por grupo:

Una vez elegidos los adhesivos experimentales con los que se iba a seguir trabajando, se repitió la prueba de adhesión con el mismo método empleado anteriormente pero en esta ocasión con 30 muestras por grupo, los resultados se muestran en la gráfica 2.

Gráfica 2. Medianas de máximo esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos

Medianas de máximo esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos

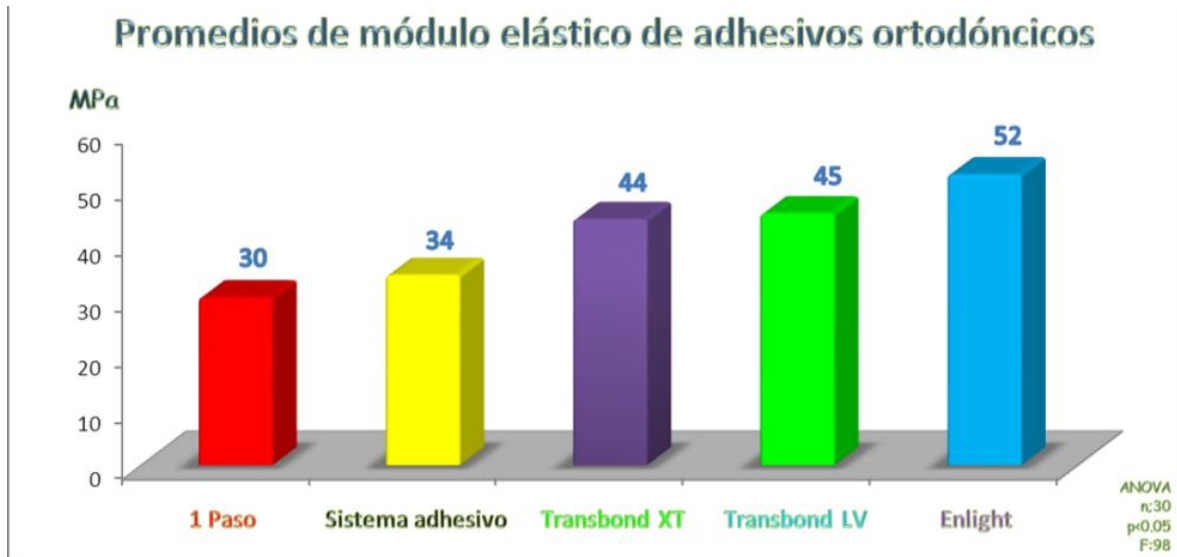


Reynolds 1975

En la gráfica 2 Se observa que el único adhesivo que presento valores dentro del estándar de oro fue el sistema adhesivo experimental (6.5 ± 0.78 MPa) reportando diferencia estadísticamente significativa con el adhesivo experimental

de un solo paso y los tres adhesivos comerciales quienes presentaron valores de medianas semejantes; Experimental de un paso: $(9.5\pm 1.0\text{MPa})$, Sistema adhesivo experimental: $(9.5\pm 1.3\text{MPa})$, Transbond XT $(9.5\pm 1.3\text{MPa})$, Transbond LV $(9.6\pm 1.5\text{MPa})$ y Enlight $(9.4\pm 1.6\text{MPa})$.

Gráfica 3. Promedios de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos



En ésta grafica se observan diferencias estadísticamente significativas entre el módulo elástico de los dos adhesivos experimentales (Experimental de un paso: (30 ± 0.4) , Sistema adhesivo experimental: (34 ± 0.4)) con los tres comerciales Transbond XT (44 ± 0.3) , Transbond LV (45 ± 0.3) y Enlight (52 ± 0.3) .

Sitio de falla:

Tabla 11. Sitio de falla de adhesivos ortodóncico

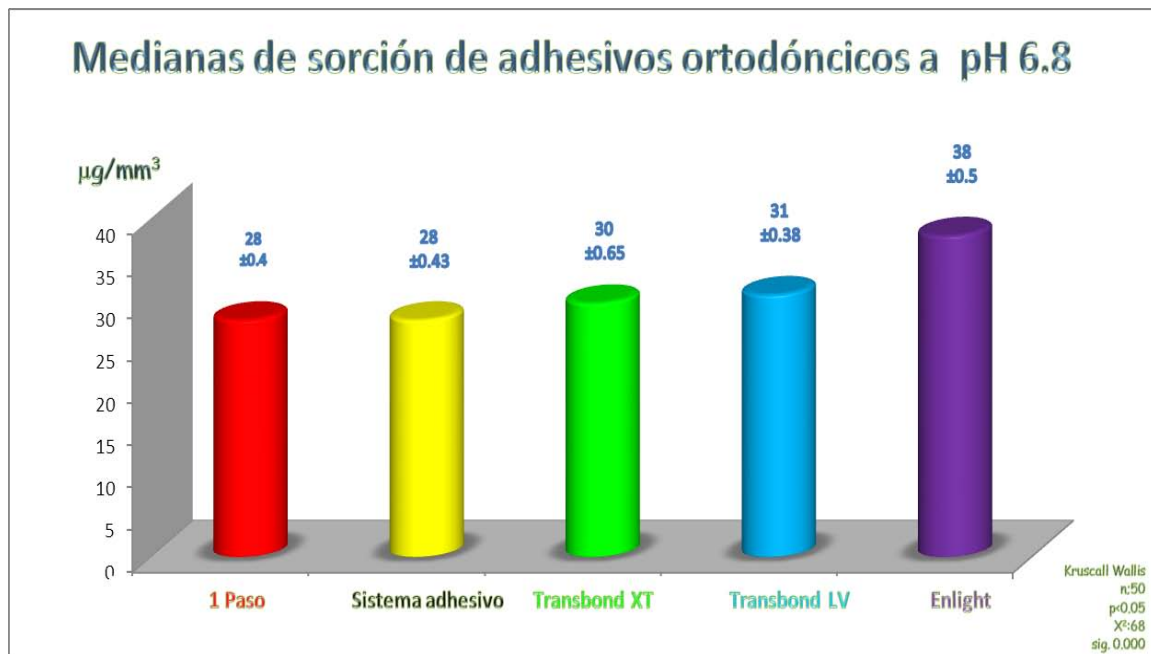
Adhesivo	Sitio de falla de adhesivos ortodóncicos				
	n	3	2	1	0
Experimental de 1 paso	30	29	1	0	0
Sistema experimental	30	28	2	0	0
Transbond XT	30	29	1	0	0
Transbond LV	30	0	3	27	0
Enlight	30	1	28	1	0

En ésta tabla se observa que para el sitio de falla no existen diferencias estadísticamente significativas entre los dos adhesivos experimentales y el comercial Transbond XT, pero si las presentan con Transbond LV y Enlight, quienes también las presentan entre sí.

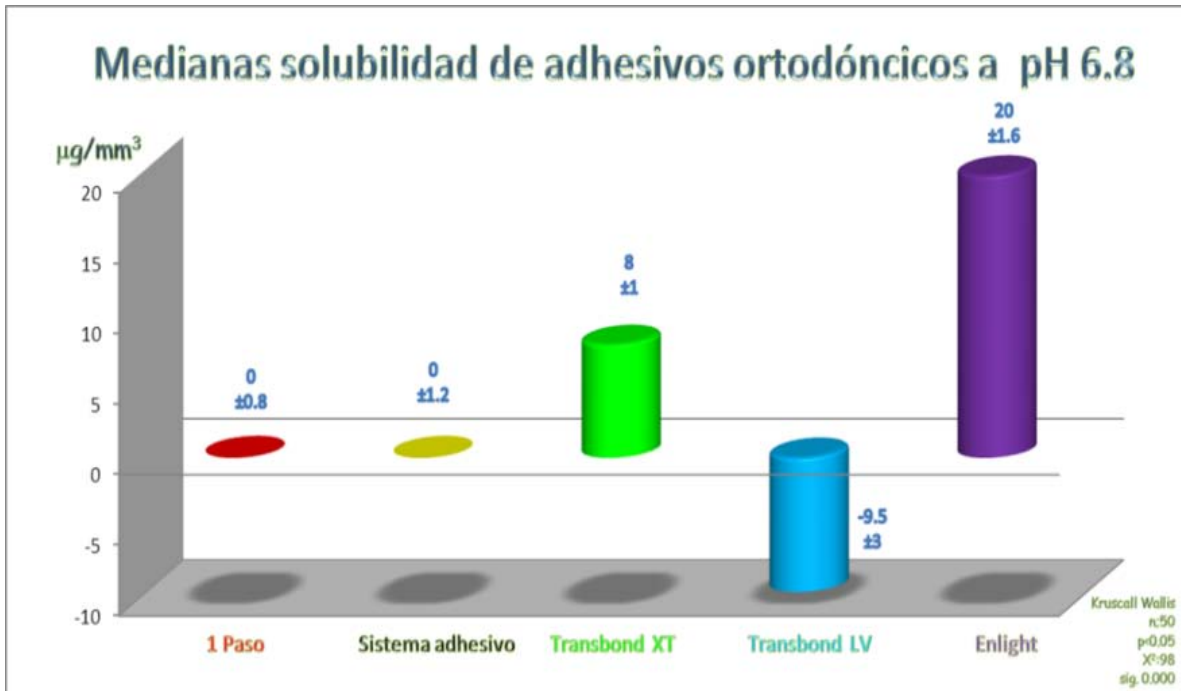
Sorción y solubilidad:

En las gráficas 4 a 7 se muestran los valores de sorción y solubilidad presentados por los adhesivos experimentales y comerciales a diferentes valores de pH.

Gráfica 4. Medianas de sorción acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 6.8

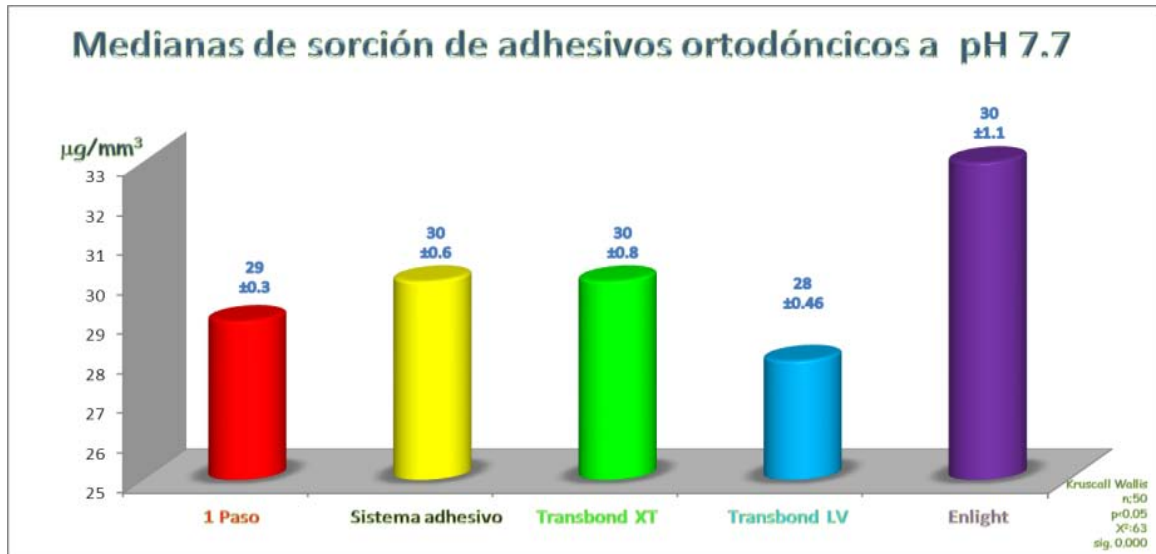


Gráfica 5. Medianas de solubilidad acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 6.8

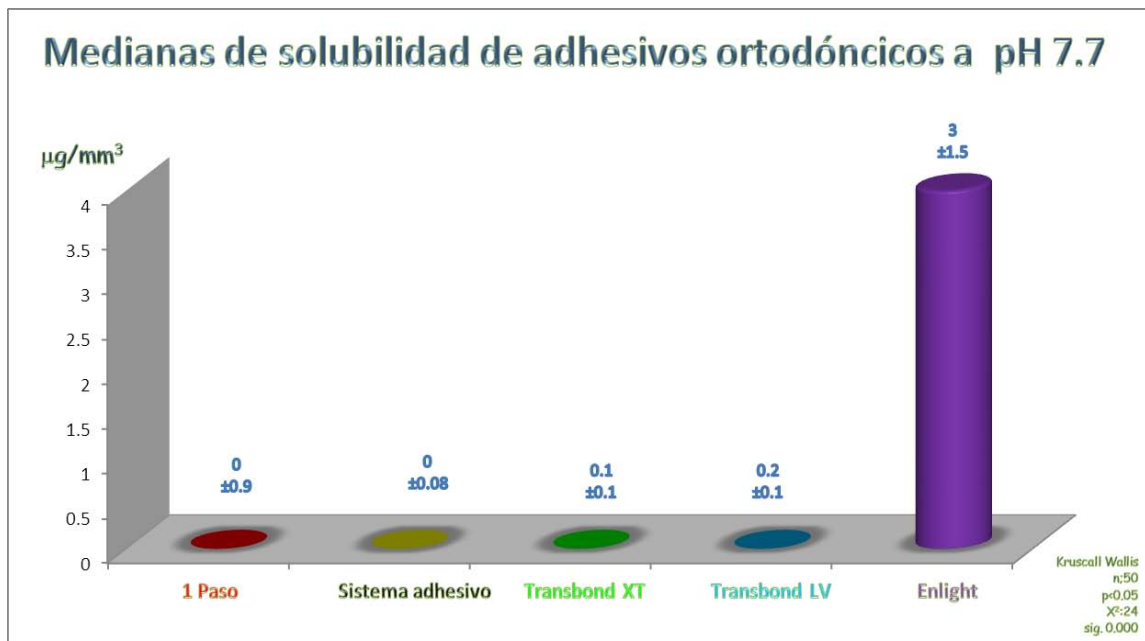


A pH más ácido, como se muestra en las gráficas 4 y 5, se observaron diferencias estadísticamente significativas entre las medianas, los dos adhesivos experimentales fueron quienes mejor desempeño mostraron porque presentaron menor sorción y casi nula solubilidad; experimental de un paso ($28,0\mu\text{g}/\text{mm}^3$), Sistema adhesivo experimental ($28,0\mu\text{g}/\text{mm}^3$), a diferencia de los comerciales, Transbond LV ($31,-9.50\mu\text{g}/\text{mm}^3$), presentó sorción más elevada que los experimentales, pero en vez de solubilizarse, presentó valor negativo, quiere decir que se hinchó y Enlight además de ser quién mayor sorción presentó también se solubilizó $20\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Gráfica 6. Medianas de sorción acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 7.7



Gráfica 7. Medianas de solubilidad acuosa de adhesivos ortodóncicos a pH 7.7

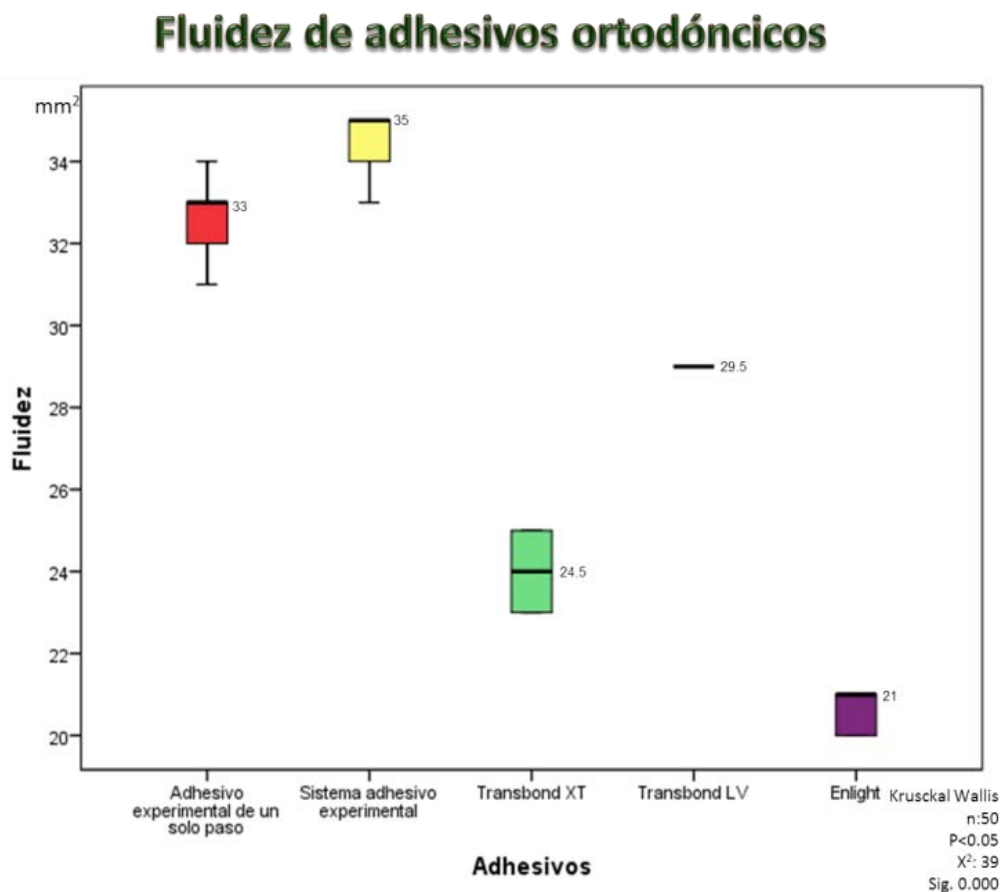


En pH más básico (gráficas 6 y 7), cuando se simuló el pH salival de los pacientes portadores de aparatología ortodóncica, aunque se observaron diferencias significativas entre las medianas grupales, en general todos los

adhesivos presentaron mejor desempeño. El comercial Transbond LV presentó menor sorción ($28\mu\text{g}/\text{mm}^3$) seguido del experimental de un paso(29) y Transbond XT y el sistema experimental ($30\mu\text{g}/\text{mm}^3$) y éstos cuatro adhesivos presentaron casi nula solubilidad. Quien presento mayor sorción y si presentó solubilidad fue Enlight ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$).

Fluidez:

Gráfica 8. Medianas de fluidez de adhesivos ortodóncicos

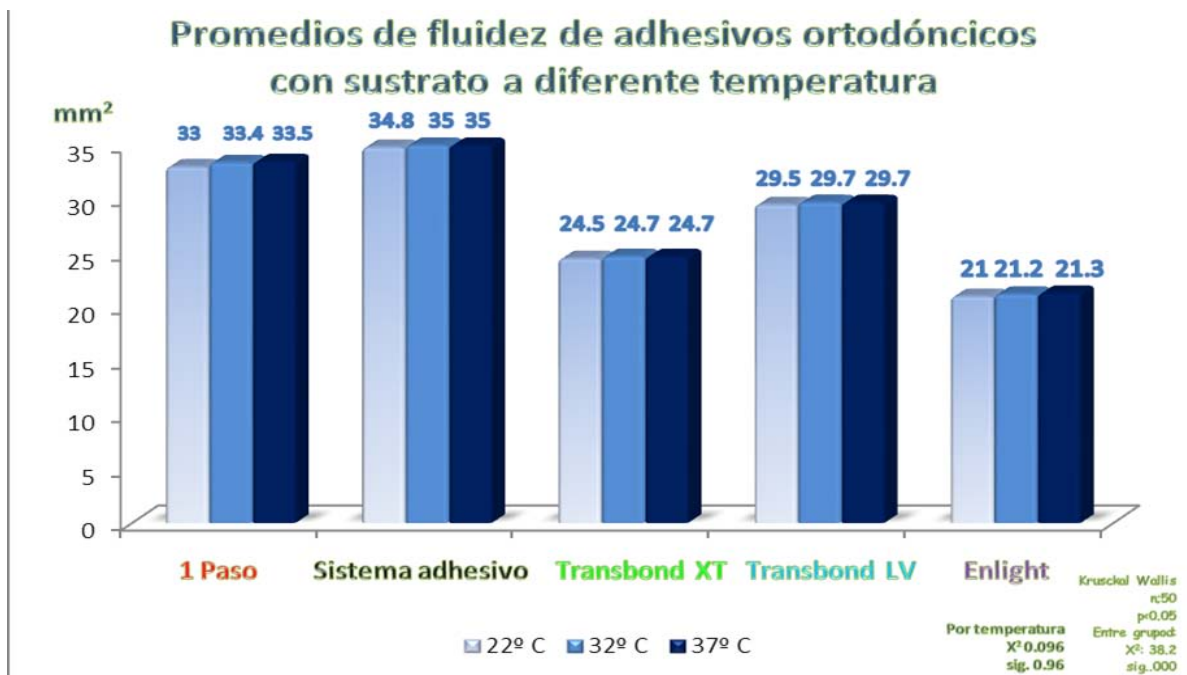


El adhesivo más fluido fue la pasta del sistema experimental ($35\pm 0.7\text{mm}^2$), seguido del experimental de un paso ($33\pm 0.1\text{mm}^2$) y Transbond LV ($29\pm 0.4\text{mm}^2$) y quienes menor fluidez presentaron fueron Transbond XT ($24.5\pm 0.6\text{mm}^2$) y Enlight ($21\pm 0.3\text{mm}^2$).

Fluidez con sustratos a diferente temperatura:

Empleando el mismo método descrito (78), se determinó la fluidez de los cinco adhesivos con 20 especímenes por grupo empleando los sustratos a diferente temperatura: 22°C (recomendado por ISO), 32°C (determinado en la prueba de temperatura de esmalte gráfica 9) y 37°C (temperatura bucal habitual).

Gráfica 9. Promedios de fluidez de adhesivos ortodóncicos con sustrato a diferente temperatura.



No se observaron diferencias estadísticas entre el comportamiento a diferente temperatura, pero cuando se compararon los adhesivos como grupos, existió diferencia entre todos los grupos.

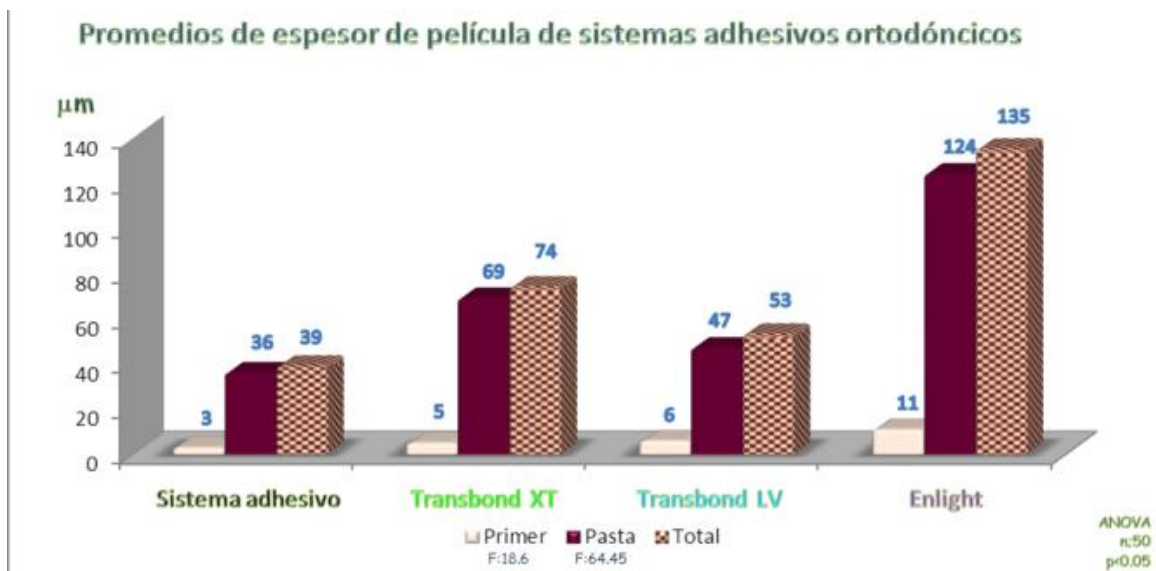
Espesor de película (pasta adhesiva)

Quien menor espesor presentó fue la pasta del sistema adhesivo experimental ($36\pm 0.6\mu\text{m}$), seguida del adhesivo experimental de 1 paso: ($39\pm 1.2\mu\text{m}$), posteriormente Transbond LV: ($47\pm 1.1\mu\text{m}$), y quienes mayor espesor de película presentaron fueron Transbond XT: ($69\pm 0.7\mu\text{m}$), y Enlight: ($124\pm 1.1\mu\text{m}$).

Espesor de película total de los sistemas adhesivos

En el caso de los sistemas adhesivos, es necesario tomar en cuenta el espesor del *primer* y de la pasta para determinar el espesor de película total del sistema:

Gráfica 10. Promedios de espesor de película de sistemas adhesivos ortodóncicos



En ésta gráfica, se observan diferencias estadísticamente significativas de los cuatro sistemas adhesivos. Sistema adhesivo experimental: ($3+36=39\mu\text{m}$),

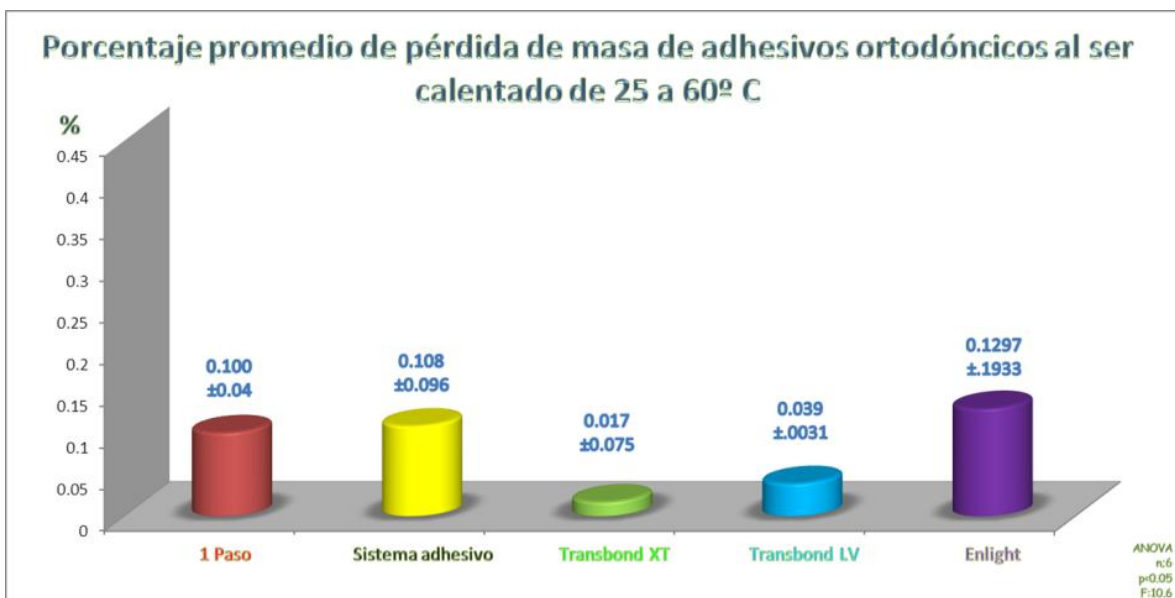
Transbond XT:(5+69=74 μ m), Transbond LV:(6+47=53 μ m) y Enlight: (11+124=135 μ m).

En ésta gráfica se observa que el sistema adhesivo experimental fué quien menor espesor de película presentó, semejante al adhesivo experimental de un solo paso, seguido de Transbond LV y quien presentó diferencia significativa fue Enlight con el triple de espesor que los experimentales 135 μ m.

Estabilidad térmica

En la gráfica 11 se analiza la estabilidad de los adhesivos a temperatura de ingesta del paciente (5 a 55° C), se realizó análisis termogravimétrico comenzando a temperatura ambiente (25° C) a cielo abierto hasta alcanzar temperatura de 60° C.

Gráfica 11. Porcentaje de pérdida de masa de adhesivos ortodóncicos



Cuando los adhesivos fueron calentados de 25 a 60° C, hubo pérdidas máximas de 0.1% de masa total y no existió diferencia estadísticamente significativa.

Estabilidad de almacenamiento:

Para determinar si el adhesivo experimental se mantiene estable al permanecer almacenado, se tomaron fotografías digitales a los frascos ámbar que los contenían a temperatura ambiente con la única intención de determinar si las fases de los adhesivos se separaban. Desde abril de 2012, en que se obtuvieron los adhesivos experimentales a octubre de 2013, no se ha presentado separación de fase para ninguno de los dos adhesivos experimentales.

Para determinar el cambio de color: se fabricaron muestras fotopolimerizadas semejantes a las obtenidas para la prueba de sorción y solubilidad y se compararon con las fabricadas inmediatamente después de haber obtenido las mezclas adhesivas y cada 6 meses para compararlas. Hasta octubre de 2013, no se ha presentado cambio de color entre las muestras.

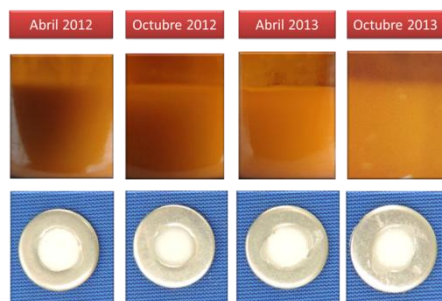


Figura 27. Pasta adhesiva de 1 solo paso

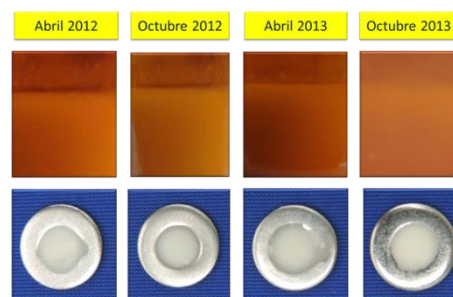


Figura 28: Pasta sistema adhesivo experimental

Para determinar que la consistencia del adhesivo no cambiara se realizaron pruebas de fluidez cada 6 meses, empleando el método descrito para ésta prueba. Resultados: Mayo 2012, noviembre 2012 y mayo 2012 (mm^2): Experimental de un paso (330, 330 y 331mm^2), sistema experimental (35, 34.9 y 35mm^2), Transbond XT (24.5, 24.6 y 24.5), Transbond LV (29.5, 29.5 y 29mm^2) Enlight (21, 20.9 y 20.5mm^2).

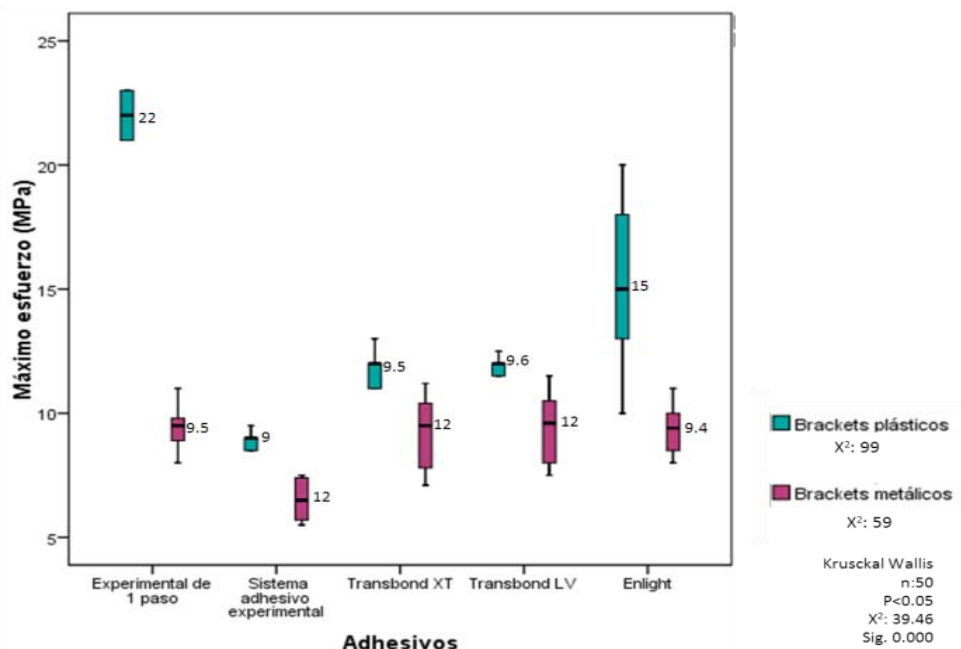
Prueba de adhesión con brackets plásticos:

En la ortodoncia actual, los pacientes exigen mayor estética en los tratamientos por lo que cada vez más se requieren emplear aditamentos ortodóncicos estéticos. De manera que una vez valorado el desempeño de los adhesivos ortodóncicos experimentales, se realizó la prueba de resistencia al desprendimiento empleando como sustrato esmalte dental humano y como adherente brackets plásticos de policarbonato; empleando el método descrito anteriormente con 30 especímenes por grupo.

Resultados: Máximo esfuerzo (MPa): Experimental de un paso: (22 ± 0.9), Sistema adhesivo experimental: (9 ± 0.35), Transbond XT (12 ± 0.71), Transbond LV (12 ± 0.325) y Enlight (15 ± 5). Módulo elástico (MPa): Experimental de un paso: (28 ± 0.46), Sistema adhesivo experimental: (34 ± 0.4), Transbond XT (50 ± 0.47), Transbond LV (51 ± 0.43) y Enlight (52 ± 0.45).

Gráfica 12. Medianas de máximo esfuerzo de adhesivos ortodóncicos con diferente sustrato

Medianas de máximo esfuerzo de adhesivos ortodóncicos con adherente de diferente material



En general el esfuerzo de adhesión con los brackets de policarbonato se incrementó en todos los adhesivos ortodóncicos, encontrando diferencia estadísticamente significativa en el desempeño de los adhesivos dependiendo del adherente.

El adhesivo experimental de un solo paso presentó diferencia significativa al presentar mayor incremento de adhesión de 9.5MPa con bracket metálico a 23MPa con brackets plásticos. Ambos adhesivos experimentales y el comercial presentaron módulo elástico similar con los dos sustratos, pero Transbond XT y Transbond LV incrementaron el módulo elástico.

Discusión

Cuando se habla de adhesión en ortodoncia, generalmente se piensa en resistencia al desprendimiento, son pocos los estudios que se han realizado respecto a las propiedades físicas de los adhesivos para brackets y no existe una norma específica que rijan a estos materiales en donde sugieran las condiciones de prueba para evaluarlos. En general las normas ISO^{22,71-75} proponen como condiciones estándar $23\pm 1^{\circ}$ C y $50\pm 5\%$ de humedad relativa (H.R.), en éste estudio se desarrolló un nuevo adhesivo para brackets por lo que fue importante conocer las condiciones reales de trabajo de éstos materiales para lograr el mejor desempeño.

Fue necesario determinar la temperatura a la que se encuentra la superficie vestibular del esmalte dental humano sobre la cual se va a colocar el adhesivo simulando las condiciones clínicas reales de trabajo de los adhesivos ortodóncicos, aislando el campo operatorio con abre bocas y retractor de lengua. Lo anterior debido a que algunas características reológicas de los adhesivos pueden ser modificadas por la temperatura del sustrato y humedad relativa de la cavidad bucal, dando como resultado que el comportamiento de los adhesivos durante las pruebas de fluidez y espesor de película sean diferentes en las condiciones que sugieren las normas ISO 6876⁷⁴ y 9917⁷⁵.

Con los valores obtenidos de temperatura del esmalte dental y humedad relativa bucal se determinó que las condiciones ambientales si influyen en la manipulación de los adhesivos ortodóncicos. De hecho, durante épocas de mayor calor como abril la temperatura del esmalte se incrementó presentando temperatura promedio de $33.3 \pm 1.4^{\circ}$ C y para las otras dos épocas del año estudiadas (julio y noviembre) no se presentó diferencia en cuanto a la humedad relativa reportada. Se debe considerar que durante el mes de julio cuando se tomaron las mediciones para este estudio fue época de lluvia se reportó como valor promedio $73.3\pm 1.1\%$ HR, encontrando diferencia con las otras dos épocas del año en las cuales no se encontró diferencia entre ellas reportando como valor

promedio 71.2% HR. Teniendo en cuenta éstas mediciones, se tiene que considerar las formulaciones de los adhesivos para su manipulación; porque el *primer* que se desarrolló para el sistema adhesivo experimental emplea como disolvente alcohol isopropílico, cuya temperatura de evaporación a una atmosfera de presión es de 37° C. Por lo cual se requiere insuflar aire a presión (en caso de hacerlo con la jeringa triple de la unidad dental, verificando que el aire sea libre de aceite), así se garantiza que en el área de adhesión exista una capa homogénea de polímero promoviendo mayor adhesión y al evaporarse cumple con la función de vehículo, arrastrando el polímero por todas las micro-retenciones creadas. De no haber evaporación completa del disolvente existirán “lagunas” de disolvente que pudieran interferir disminuyendo la adhesión.

Para el adhesivo Enlight, el instructivo del fabricante recomienda aplicar una capa homogénea de *primer* desde cervical a incisal y no requiere insuflar aire; en el caso del *primer* Transbond XT, el fabricante recomienda esperar 60 segundos antes de fotopolimerizar mientras que para el *primer* autograbante, se requiere insuflar aire o esperar 20 segundos para fotopolimerizar. Tomando en cuenta que los disolventes más comunes contenidos en los *primers* para adhesión en esmalte son acetona y etanol, de acuerdo a Abate⁷¹ y Pashley,⁷⁴ y teniendo que a una atmosfera de presión el alcohol etílico evapora a 35° C y la acetona a 20° C de manera que los *primers* que contengan etanol requerirán forzosamente insuflar aire. Lo anterior para garantizar la evaporación del disolvente y en caso de los que contengan acetona con esperar algunos segundos será suficiente. Por ello, se infiere que el *primer* Ortho Solo y el autograbante Transbond Plus emplean como disolvente acetona.

El esmalte, al ser un tejido 96% inorgánico²⁶, con dureza Mosh de 5 a 7 se requiere realizar en el área de adhesión, un tratamiento de superficie para crear micro-retenciones descalcificando la superficie. Hoy en día existen diferentes protocolos para realizar retenciones en esmalte como el ácido fosfórico^{15,16,18,56} ácidos débiles como el poliácido acrílico^{15,16,54} o *primers* autograbantes que emplean ácidos débiles.^{14,18} Ya que el objetivo de éste estudio fue obtener un

adhesivo para brackets base TMPTMA eliminando el BisGMA, se decidió emplear el método de grabado convencional. De acuerdo a Herrera,³⁷ Ratief,⁹⁸ y Gross⁶⁸ aseguran que actualmente se debe eliminar la sustancia interprismática aplicando ácido fosfórico al 37% de 5 a 10 segundos como máximo, lavar y secar para obtener un patrón de grabado tipo II. En este caso, las regiones periféricas de los prismas se disuelven dejando los núcleos de los prismas relativamente intactos con retenciones de 2 μ m, aproximadamente, esperando la superficie sea similar a la figura 3B.

El ácido fosfórico se oferta en el mercado básicamente en dos presentaciones; en líquido, empleando como disolvente agua, y en jeringas disueltas en carboximetil celulosa en presentación de gel; al no encontrarse reportes en la literatura respecto a cuál de los vehículos resulta más eficiente, para éste estudio, se decidió realizar tratamiento de la superficie del esmalte con ácido fosfórico diluido en agua destilada en concentración al 37%, para evaluar adhesión con los adhesivos experimentales.

Una de las razones para emplear el ácido en estado líquido fue por facilidad de manipulación, ya que cuando se aplica humedeciendo un micro-cepillo, permite controlar de manera certera el área de adhesión y al mismo tiempo se evitan residuos que puedan dañar los tejidos del paciente.

Debido a que fue un ácido grabador obtenido específicamente para éste estudio y empleando un vehículo diferente a uno de los comerciales, de acuerdo a Scougall-Vilchis,¹⁴ se observó la influencia del grabado ácido en la adhesión a esmalte haciendo énfasis en que a mayor grado de acidez mayor pérdida irreversible del esmalte. Fue importante determinar el valor de pH para cada uno de los ácidos empleados en éste estudio, encontrando, que los tres productos presentaron diferencias estadísticamente significativas. El grabador con pH menos ácido fue en Total etch, 3M ESPE con un valor de 2.1pH, mayor al comercial de la casa ORMCO quien presentó valor de 1.74 pH. El valor del ácido experimental se encontró con valor medio entre ellos, siendo de 1.78. Estas diferencias son

importantes pues aunque a simple vista parezcan semejantes, es prudente recordar que la escala de pH entre cada intervalo presenta 10 unidades, ya que es el logaritmo exponencial en base 10, por lo que entre el valor de ORMCO 1.74 y el valor de 2.1 de 3M realmente existen 27 unidades de mayor acidez para el grabador de ORMCO.

La razón por la que el pH del grabador Total Etch presentó un valor menos ácido se debe al vehículo empleado, ya que la carboximetil celulosa al ser un compuesto con pH que puede oscilar entre 7 y 10, al mezclarla con ácido fosfórico por su alta solubilidad en agua disminuye la acidez e incrementa también la viscosidad.

Sin embargo Poole³⁸ asegura que al exponer el esmalte a cualquier sustancia con pH menor a 5.5, la hidroxiapatita comienza a disolverse de manera irreversible.

Horiuchi⁷⁸ en 2012 valoró el pH de algunos ácidos; un ácido fosfórico al 37% (de origen japonés) presentó <1 a diferencia del presente estudio, en donde se tuvieron los valores de 1.74, 1.78 y 2.4pH. Un poliácido acrílico belga al 10% presentó 3pH y un ácido cítrico al 12% presentó valor de 1.5pH, que comparado con el valor del ácido grabador experimental obtenido para este estudio, resulta ser más bajo. Otra diferencia con el presente estudio es el método empleado por Horiuchi, en donde el ácido fosfórico lo emplea por 40 segundos, mientras que nosotros únicamente por 5 segundos, el poliácido acrílico y el cítrico los deja actuar 60 segundos.

- El objetivo de este estudio no es la determinación de la influencia del tratamiento de superficie en el sustrato, sin embargo se puede considerar como tema de trabajo en una futura investigación relacionada con los adhesivos base TMPTMA.

Tradicionalmente, desde las primeras aplicaciones del BisGMA en odontología, las resinas y cementos han empleado co-monómeros en las formulaciones. Sideridou⁹ y López²⁴ determinaron que el BisGMA es muy viscoso. Asmussen¹⁰ reportó que presenta endurecimiento rápido, por lo que de acuerdo a Venz⁴⁶ el BisGMA presenta dos anillos aromáticos que lo hacen muy rígido, aunado a que sus grupos metileno tienen dificultades para unirse porque se tardan en encontrar otro grupo metileno durante el polimerizado. Sin embargo ha resultado exitoso mezclarlo con monómeros de bajo peso molecular como el TEGDMA, que según Hayden²¹ de acuerdo con Ven³⁷ lo hace más flexible, disminuye el ángulo de contacto y la tensión superficial; de acuerdo con López,³⁴ quien valoró el ángulo de contacto empleando como sustratos de poli(metacrilato de metilo), el BisGMA presentó $144\pm 1^\circ$, mientras que TEGDMA $38\pm 1^\circ$, UDMA $85\pm 2^\circ$ y el TMPTMA $23\pm 1^\circ$ por lo que el Trimetilolpropano trimetacrilato presenta ángulo de contacto considerablemente menor.

A diferencia de como tradicionalmente se han realizado las formulaciones adhesivas en odontología, en éste estudio, para obtener las pastas adhesivas experimentales se empleó como base únicamente el monómero trimetilolpropano trimetacrilato. En un estudio previo,²⁵ en donde se valoró la densidad, ángulo de contacto, tensión superficial y fluidez del monómero, se concluyó que permite no utilizar co-monómeros por su adecuado desempeño al ser mezclado con dióxido de silicio. Minhye⁶⁸ determinó que éste monómero al ser empleado en cantidades de 15 a 88%mol, presentará propiedades físicas adecuadas, además de promover el entrecruzamiento.

Se decidió emplear los adhesivos activados por luz (fotopolimerizables) para controlar el tiempo de endurecimiento, permitiendo así colocar la aparatología en el sitio preciso, realizar presión para obtener el mínimo espesor de película posible y remover excedentes antes de que el adhesivo polimerice. Lo anterior, evita lesiones en la periferia del bracket, garantizando con esto mayor éxito del tratamiento cuando éste material sea aplicado clínicamente.

Las reacciones de radicales libres fotoiniciadas según Teshima⁸⁷ forman múltiples sitios de iniciación por la exposición a la luz, por lo que se produce polimerización heterogénea. Por lo anterior, es importante controlar la reacción de polimerización para intentar que exista menor cantidad de monómero residual, para evitar la formación de micro-geles y ciclación primaria que existen durante la polimerización. Las zonas de microgel son más reticuladas, ya que se crean en sitios de iniciación, donde existen zonas reticuladas y “lagunas” de monómero residual. Por ello, es importante establecer las proporciones de iniciador y acelerador.

Para este estudio, se empleó como fotoiniciador la camforoquinona(r) que de acuerdo a Abate⁵⁸ tiene una absorción máxima en agua de a 457nm. Mientras tanto, otras sustancias polares como el TEGDMA se ubican en 474nm; Gamez⁵² valoró el pico máximo de absorción del TMPTMA en 460nm. Motivo por el cual se decidió emplear una lámpara de fotopolimerizado que presenta espectro de absorbancia de acuerdo a Gámez⁴³ entre 404 y 457nm para garantizar la polimerización de los adhesivos.

Se realizaron 89 mezclas, manteniendo constante la fase orgánica, según las recomendaciones de Abate⁷¹ y López,²⁵ quienes han empleado como iniciador Camforoquinona (r) en cantidades de 0.3% en peso y como activador o acelerador N,N, Dimetil *p*-toluidina. En éste estudio se empleó el 0.03% en peso (Tabla 1), ya que, de acuerdo con Abate se recomienda el uso de iniciador entre 0.03 y el 1% y Pashley⁷⁴ asegura que cuando se emplean cantidades bajas de aceleradores la velocidad de polimerizado será menor, traduciéndose en mayor grado de polimerización encontrando en el producto final menor cantidad de monómero residual y en general mejor desempeño del material, presentando mejores propiedades físicas.

Otro punto importante para emplear estas proporciones fue porque si no se controla la velocidad de polimerizado y se tiene presencia de monómero residual,

se esperarán productos liberados a la cavidad oral por acción de la saliva solubilizando el polímero.²¹

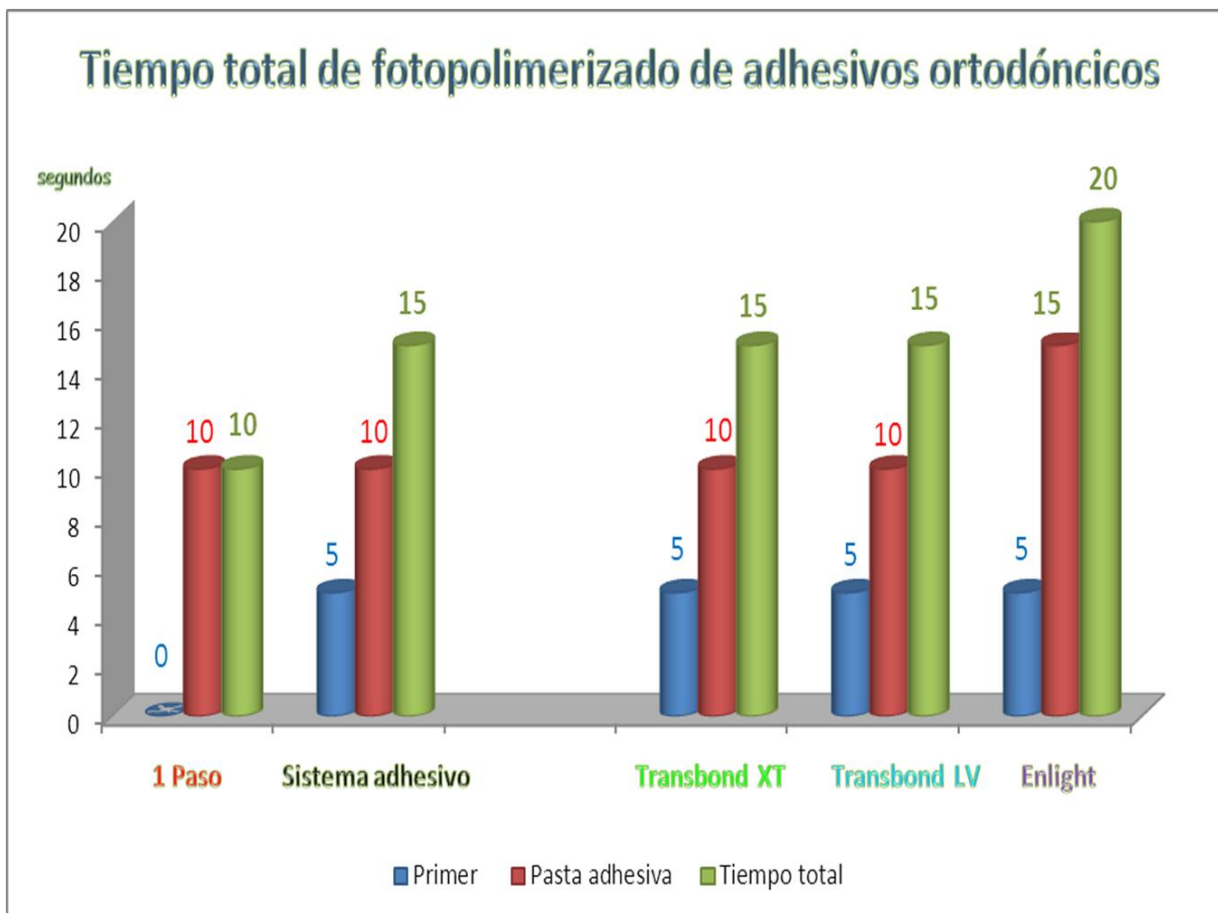
En las 89 mezclas adhesivas se varió la fase inorgánica, la cantidad de material de relleno, material que hasta el momento se ha reportado para resinas adhesivas entre el 50%⁶⁹ y 57%.¹⁴ De acuerdo a Pashley^{51,79} Sano,⁸⁰ Miyazaki⁸¹ y Kim,⁸² a mayor cantidad de relleno contenido en la formulación mejores serán las propiedades físicas. Así entonces, para éste estudio, se emplearon porcentajes de 5 a 60%, realizando combinaciones de dióxido de silicio de tamaño de partícula nano y micrométrico, empleando Aerosil R972³⁴ con tamaño de partícula de 19nm y Minusil M325 con tamaño de partícula 325nm.³⁴

Hoy en día, la casa comercial 3M sugiere que los adhesivos Transbond XT y Transbond Low Viscosity LV se apliquen clínicamente con tres opciones: 1) realizando grabado ácido con primer convencional y 2) aplicando *primer* MIP (presencia de humedad) y 3) con primer de autograbado.

El material adhesivo que se obtuvo en este estudio, funciona como película delgada atrapada entre dos superficies (sustrato y adherente, es decir esmalte y bracket). El material de relleno no requiere presentar unión fuerte con el monómero, sin embargo no es recomendable tener películas muy delgadas porque pueden sufrir polimerización incompleta. Las cantidades de material de relleno nanométrico para las mezclas fueron de 2 a 8%; para el material micrométrico empleando máximo 58%. En la tabla 2 se muestran las mezclas adhesivas iniciales que contenían 12, 15 22, 25, 33, 58, 59 y 60% de contenido de material de relleno en total; resultando como mezclas adhesivas exitosas con posibilidad de aplicación ortodóncica dos pastas adhesivas: 1) Adhesivo experimental de un solo paso: 3% nano y 56% microrelleno y 2) La pasta del sistema adhesivo experimental 2% de nano y 57% de microrelleno. En general, las dos contienen 59% en peso de material de relleno, pero siguen considerándose como materiales fluidos.

El tiempo de endurecimiento para las pastas adhesivas experimentales que contienen 2% de nanorelleno (R972). Como no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ellas y fue igual al de los controles comerciales Transbond XT y Transbond LV. Las pastas adhesivas con 6, 7 y 8% de material de relleno, no mostraron diferencias con Enlight. Esto hace suponer que Enlight contiene mayor cantidad de material de relleno que impide el paso de la luz demorando el tiempo de endurecimiento. Sin embargo cuando se emplean sistemas adhesivos, no solo se toma en cuenta el tiempo de endurecimiento de la pasta sino también el del *primer*, motivo por el cual a continuación se presentan los tiempos totales de polimerizado que requiere cada sistema para ser empleado en clínica:

Gráfica 13. Tiempos totales de endurecimiento de sistemas adhesivos ortodóncicos.



En esta gráfica se observa que en el caso del adhesivo experimental de un solo paso al no emplear *primer*, únicamente se toma en cuenta el tiempo requerido para endurecer la pasta adhesiva, a diferencia del resto de los adhesivos que si son considerados un sistema porque requieren dos pasos para el procedimiento de adhesión.

El sistema adhesivo experimental, al igual que en el comercial Transbond XT, se aplica una película de primer posterior al grabado ácido. En total, en estos sistemas, se requieren 15 segundos para endurecer, mismo tiempo que requiere Transbond LV. Sin embargo, este material difiere en su manipulación ya que no necesita grabado ácido pues el *primer* es autograbante. El adhesivo que más tiempo requiere para endurecer es el comercial Enlight, porque el tiempo que requiere la pasta es de 15 segundos; siendo el doble al comparar éste último con el experimental de un paso, probablemente esto se debe a que Enlight presenta mayor cantidad de material de relleno y el tamaño de partícula puede ser mayor, ya que en la gráfica 9 es quien menor fluidez presentó y en la gráfica 24 se observa que es quien presentó el mayor espesor de película, como se discutirá más adelante.

Aunque no es objeto de éste estudio, es importante pensar en la mercadotecnia que han empleado las casas comerciales, ya que la evolución de estos materiales adhesivos se ha debido en gran medida a intentar disminuir el tiempo de sillón de la ortodoncia. Si el tiempo de polimerizado por bracket es únicamente 10 segundos cuando se multiplica por 24 brackets y 4 tubos el tiempo total que requeriría el ortodoncista al emplear el adhesivo experimental de un solo paso serían 280 segundos, alrededor de 4 minutos y medio. Al compararlo con el sistema adhesivo experimental, Transbond XT y Transbond LV que emplea 7 minutos y Enlight 10 minutos, lo cual significa la reducción en el tiempo de la consulta para colocar aparatología traduciéndose en mayor comodidad para el paciente y el especialista.

Para realizar pruebas de adhesión se decidió emplear brackets metálicos con retención en la base con malla 80, ya que Cucu⁶⁸ y Bishara¹⁵ demostraron que no existe diferencia significativa en cuanto a la resistencia al desprendimiento de brackets adheridos a esmalte dental humano empleando malla 80 y malla 100, Actualmente, el tipo de malla más común es la 80, por eso se trabajó con este tipo de brackets.

Otro punto importante para decidir el tipo de aditamento a usar en la prueba de adhesión fue el mencionado por Tamisharashi,¹⁰⁵ quien menciona que una de las mejores evoluciones de los brackets ha sido en su manufactura, ya que los brackets vaciados de una sola pieza son más efectivos para y transmitir la fuerza al diente para lograr movimiento, en éste estudio se eligieron éste tipo de brackets para poder aplicar fuerza sobre la base, sin correr riesgos de desprendimiento de las aletas.

Reynolds¹³ desde los años 70's estableció que la fuerza ideal para mantener adherida la aparatología al esmalte dental humano era de 5.9 a 7.9 MPa, esperando con ello no ocasionar daños a la estructura del esmalte. Si se aplica mayor fuerza al desprender la aparatología al final del tratamiento ortodóncico sería más sencillo promover el desprendimiento de prismas, lo cual se podría traducir en sensibilidad para el paciente. Esta teoría fue apoyada por Canut,⁶¹ Davidovitch⁶²⁻⁶⁴ y Gianelly⁶⁵ quienes también demostraron que la fuerza requerida durante la biomecánica ortodóncica no es tan grande.

Durante algunos años, investigadores al evaluar los productos que contienen mayor cantidad de material de relleno, determinación que estaq otorga una ventaja mayor viscosidad en el adhesivo lo cual es benéfico para el operador porque le permite posicionar la aparatología sobre el esmalte sin que los aditamentos se deslicen, favoreciendo colocar mayor número de brackets y polimerizarlos al final. Por ello fue que durante algún tiempo se estuvieron reportando valores de esfuerzo de adhesión de hasta 36MPa,^{14,56,78} sin embargo no todos los métodos simulan las condiciones reales durante el desprendimiento

final de la aparatología. En el presente estudio se analizó el procedimiento de fuerza aplicado por las pinzas que el especialista emplea al remover los brackets (Figura 27), al ser un movimiento de corte el método de prueba que se aplicó en éste estudio fue siguiendo la recomendación de la ISO11405²² por cizalla con velocidad de cruceta de 1mm/minuto, Figura 28). Considerando siempre la colocación de la punta justo en la unión del aditamento y el esmalte.



Figura 27: Procedimiento clínico para la descementación



Figura 28: Método de prueba resistencia al desprendimiento.

Por ejemplo Hipólito⁸⁴ emplea adhesivos sobre esmalte, pero el método de adhesión no es comparable con el presente estudio, ya que no expone el esmalte a grabado ácido y posteriormente realiza la adhesión de los aditamentos, él corta el esmalte para obtener probetas con área de adhesión de 9mm^2 (similar a la obtenida en éste estudio para los brackets metálicos: $A=8.3969\text{mm}^2$). Al realizar éste procedimiento con disco y fresas se crean mayores retenciones mecánicas por lo que los valores de esfuerzo de adhesión son más elevados, y el método de carga es por tracción. Hipólito reporta valores desde $17.9\pm 5.03\text{MPa}$ hasta $24.11\pm 5.22\text{MPa}$, otra cosa que se ha de tomar en cuenta es que emplean 24 dientes distribuidos en 8 grupos de estudio, por lo que la desviación estándar tan

amplia que presentan para tres muestras por grupo no puede ser confiable, a diferencia del presente estudio en donde se emplearon 30 muestras por grupo.

Cabe mencionar que el hablar del área de la base de los aditamentos no es de mayor relevancia porque cuando se comparan esfuerzos de adhesión se reportan valores en Mega Pascales. Para lo anterior fue realizada la conversión de fuerza por unidad de área y eso permite comparar los valores de esfuerzo de adhesión sin tomar en cuenta que el área de adhesión (base de aditamentos) sea mayor o menor a menos que los autores únicamente mencionen la cantidad de fuerza soportada.

Recientemente Papakonstantinou¹⁴ en 2013, al igual que el presente estudio desarrolló adhesivos libres de BisGMA para ortodoncia; sin embargo lo que ella hace es realizar formulaciones adhesivas combinando porcentajes de UDMA y TEGDMA en proporciones: 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50, empleando también como grupo control a Transbond XT, reportando valores para los grupos experimentales desde 18.5 ± 3.9 a 27.1 ± 5.9 MPa, teniendo 5 grupos con 14 muestras cada uno, empleando como sustrato esmalte de incisivos mandibulares bovinos. Para el protocolo de adhesión realizó grabado con ácido fosfórico en gel al 40% durante 30 segundos, fotopolimerizando por 40 segundos y para la prueba de desprendimiento velocidad de cruceta a 0.5mm/min, pero no especifica si el método es por tracción o compresión. Las diferencias más importantes respecto al presente estudio es en primer lugar el sustrato, difiere al esmalte dental humano empleado por nosotros ya que puede existir diferencia en el efecto del grabado ácido por la disposición de los prismas y contenido inorgánico de los dientes bovinos. Aunque se ha empleado tradicionalmente como sustrato comparable al esmalte dental humano, su composición anisotrópica son diferentes. Respecto al tiempo de grabado ácido Papakonstantino graba 10 segundos más, con lo que existe diferencia en el patrón de grabado, el tiempo de polimerizado es 30 segundos mayor a lo recomendado por el fabricante y la velocidad de carga es la mitad y además en el método, no se especifica si es por tracción o compresión, por los que los estudios no son del todo comparables. El incremento en esfuerzo

de adhesión, puede deberse a la disminución en velocidad de la cruceta en 50%, ya que para el mismo adhesivo Transbond XT ella reporta valores de 30MPa comparado con los obtenidos por nosotros de 10MPa, esto es de suma importancia ya que los enlaces entre los grupos funcionales al ser sometidos a fuerzas más lentas le permiten irse desplazando y reacomodando (deslizándose) oponiendo mayor fuerza esto podría confirmarse con los valores de módulo elástico ya que debieran ser menores a los presentados en éste estudio, sin embargo ella no presenta éstos valores, para equipararlos.

Por otra parte, Hirouchi⁷⁸ valoró el pH de los ácidos grabadores previo a la prueba de desprendimiento reportando valores para el ácido fosfórico menores a 1pH, para poliácido acrílico(PAA) 3pH y para el cítrico de 1.5pH, los valores de esfuerzo de adhesión en dientes humanos con una resina fotopolimerizable diferente a las empleadas para este estudio (n:10); cementando brackets metálicos después del acondicionamiento de esmalte, con método de desprendimiento por cizalla a velocidad de cruceta de 1mm/minuto, reportando: con ácido fosfórico por 40 segundos 10.66 ± 1.68 MPa, con PAA al 10% durante 60 segundos 12.03 ± 2.1 MPa con ácido cítrico al 12% aplicado por 60 segundos 11.14 ± 1.9 MPa y con un primer autograbante colocado 60 segundos antes de polimerizar 9.078 ± 1.67 MPa. De acuerdo al presente estudio, los valores reportados para las muestras que fueron probadas con ácido fosfórico (experimental de 1 paso y controles comerciales Transbond XT y Enlight) fueron similares a pesar de que el tiempo de exposición al ácido fosfórico fue por 35 segundos más, porque en el presente estudio únicamente fue de 5 segundos. A diferencia nuestra Horuchi encontró que el adhesivo que empleó primer autograbante presentó valores de esfuerzo de adhesión más bajos; la diferencia en los resultados puede deberse a que en el presente estudio previo al acondicionamiento del esmalte con ácido fosfórico se realizó profilaxis, por lo que el ácido tiene primero que atacar a la placa dentobacteriana razón por la que al emplear el ácido por 40 segundos no hubo diferencia en los valores respecto al ácido fosfórico. Sin embargo, cuando se aplica primer autograbante, el ácido débil

contenido en la formulación no crea suficiente retención en el tejido y por ello disminuye el esfuerzo de adhesión.

En cambio hay otros autores que han buscado disminuir el esfuerzo de adhesión para no ocasionar daño al esmalte: Bishara^{14,17} ha empleado adhesivos para brackets de ionómero de vidrio, pues al igual que Justus⁶ al aplicar poli(ácido acrílico) al 20%, considerado como ácido débil, las micro-retenciones creadas permiten menor desmineralización del esmalte creando patrones de grabado I y II, semejantes a los obtenidos cuando se emplea ácido fosfórico al 37% durante 5 segundos como se aplicó en el presente estudio.

En concordancia con Bishara¹⁷ quien realizó prueba de esfuerzo de adhesión con método de cizalla a 5mm/min, con 23 muestras por grupo; empleando Transbond XT para cementar brackets metálicos posterior al grabado con ácido fosfórico al 37% como grupo control, Ionómero de vidrio Fuji Ortho LC posterior al tratamiento del área de adhesión con poliácido acrílico (PAA) al 20% y Transbond XT en combinación con primer auto gravante (Clearfil Liner Bond 2). Los valores que él presenta para Transbond XT posterior al ácido fosfórico, son similares a los obtenidos en el presente estudio, cuando obtuvimos el promedio con 8 muestras (Gráficas 6), Transbond XT presentó 10 ± 2.4 MPa, al ampliar la muestra a 30 (Gráfica 8), el valor reportado fue de 9.4 ± 1.8 MPa.

En el presente estudio también se valoró a Transbond XT en combinación con un primer autograbante, empleando Transbond Plus (el recomendado por la casa comercial) el valor obtenido por el presente estudio fue de 13 ± 0.6 MPa, incrementando el esfuerzo de adhesión; a diferencia del valor obtenido por Bishara en donde el esfuerzo disminuyó a 2.8 ± 1.9 MPa, esto pudiera deberse a que Bishara empleó una formulación diferente a Transbond y si la fase orgánica es diferente, la incompatibilidad de monómero contenido en el *primer* con el monómero de la pasta no forme una adecuada unión entre los materiales traduciéndose en menor esfuerzo de adhesión.²⁴

Prado⁷⁰ también evaluó Transbond XT, empleando profilaxis, grabado con ácido fosfórico en gel al 35% durante 45 segundos a velocidad de cruceta de 1mm/min empleando 40 muestras por grupo; los valores reportados para Transbond XT fueron de 13.51 ± 6.17 MPa, para Transbond XT con primer autograbante Transbond Plus 10.84 ± 4.35 y al valorar Fuji Ortho LC, pero aplicando PAA al 11.5% (mayor disolución que Bishara¹⁷) los valores fueron de 13.46 ± 6.75 MP los tres valores reportados son ligeramente más elevados que los encontrados por Bishara¹⁷ y éste estudio, presentando desviaciones estándar mayores; sin embargo los valores reportados por los tres autores entran dentro del mismo intervalo, la diferencia de valores puede deberse a que el método de montaje de muestras es diferente, el soporte no abraza completamente a la corona y raíz del diente Bishara¹⁷ y López únicamente dejan expuesto el bracket y la periferia de esmalte, Prado en cambio sujeta los especímenes de apical únicamente.

El valor reportado por Bishara¹⁶ para el ionómero de vidrio empleando tratamiento de superficie con poliácido acrílico fue de 6.5 ± 1.9 MPa, en el presente estudio se obtuvo un sistema adhesivo quien presentó valores de 5.6 ± 1 MPa (Gráfica 6) cuando el promedio fue con 8 muestras y de 6.5 ± 1 MPa el promedio de 30 muestras. De acuerdo a Bishara y Justus quienes prefieren emplear ionómero de vidrio pues los valores de esfuerzo de adhesión coinciden con los determinados por Reynolds¹³ el sistema adhesivo que se obtuvo en éste estudio muestra valores similares pero con la ventaja de que el TMPTMA no solubiliza²⁴ como el ionómero de vidrio modificado con resina como el Fuji Ortho LC.¹⁹

El motivo inicial para obtener un adhesivo en donde no se emplea *primer* de acuerdo al segundo protocolo de adhesión, fue para facilitar la manipulación del clínico, y eliminar la capa de contaminación o inhibición por oxígeno que se presenta cuando tradicionalmente se emplea un sistema adhesivo; esto sucede porque después de realizar el tratamiento con ácido sobre la superficie del esmalte se crean micro-retenciones, posteriormente se aplica una capa de *primer* que es una resina fluida la cual contiene disolvente y dependiendo de cuál disolvente

contenga la formulación se requiere aplicar aire a presión o esperar algunos segundos para esperar la evaporación del disolvente y tener una capa homogénea de polímero sobre el área de adhesión, durante éstos dos procedimientos por el tiempo transcurrido y aplicación de aire y posteriormente la fotopolimerización, de acuerdo a la humedad relativa medida en paciente en condiciones de cementación de la aparatología como se muestra en la gráfica 2, ésta humedad es alrededor de 72%, por lo que sobre la capa polimerizada de *primer* puede existir humedad, ya que la capa de *primer* además del tiempo antes mencionado permanece expuesta durante el tiempo en que se aplica la pasta adhesiva sobre la base del bracket y éste es colocado en la posición deseada para ser polimerizado. Motivo por el que no existe realmente unión íntima entre la capa de *primer* y la pasta adhesiva fotopolimerizada.

Otra razón para eliminar la capa de *primer* en el adhesivo experimental es que como el *primer* experimental base trimetilolpropano trimetacrilato contiene alcohol isopropílico, y de acuerdo a la gráfica 1, en que la temperatura promedio es de 32° C el *primer* experimental requiere forzosamente insuflarle aire para permitir su evaporación completa ya que el isopropanol evapora a 37° C.

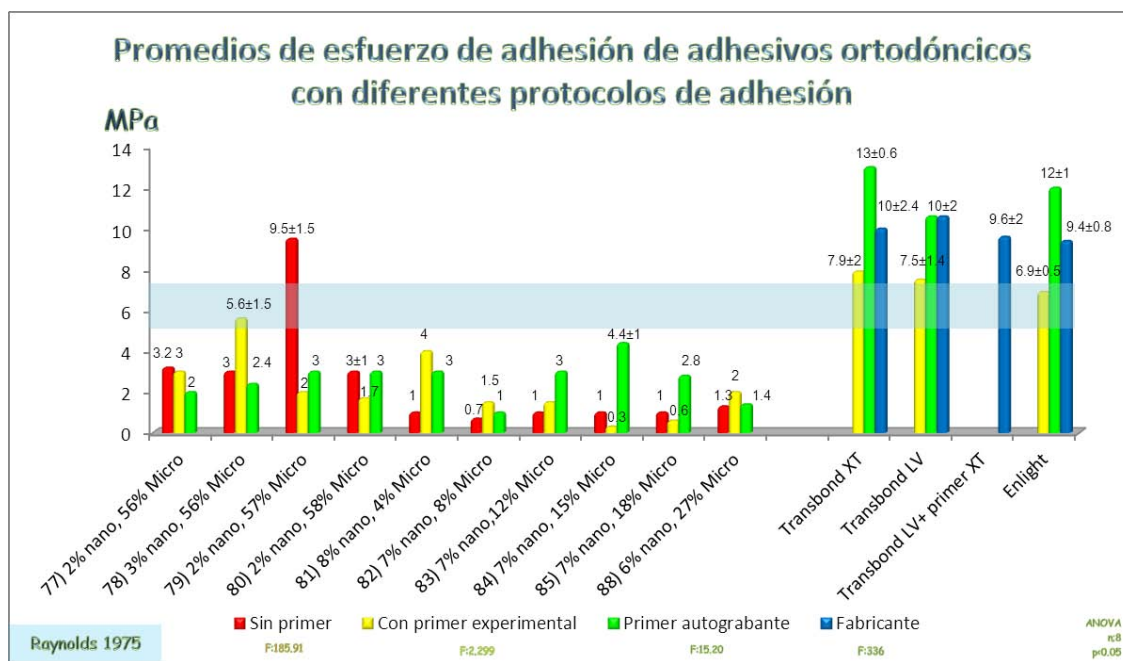
El aplicar aspersión de aire en la práctica odontológica puede ocasionar rechazo por algunos clínicos ya que piensan que la jeringa triple dispensa aire contaminado por grasa del compresor, sin tener en cuenta que esto se debe al mal mantenimiento de los aparatos y no es inherente a todos los equipos dentales e incluso se pueden emplear otros métodos para insuflar. Sin embargo algunos clínicos por costumbre o facilidad de manipulación prefieren seguir trabajando con adhesivos que emplean secuencia de pasos y si se analizan los valores de esfuerzo de adhesión éste material cumple con la resistencia adecuada de adhesión y se mantiene cubierto el mercado de la especialidad.

Basados en la aplicación clínica de los adhesivos, se aplicaron 5 protocolos de adhesión in vitro, el primer protocolo fue de acuerdo a las instrucciones del fabricante para comparar éstos valores con los adhesivos experimentales. El

segundo protocolo de adhesión consistió en eliminar la aplicación de primer para tener solo una capa de material entre el sustrato y el adherente evitando contaminación de la primera capa de adhesivo por presencia de humedad inherente a las condiciones de trabajo de los adhesivos. El tercer protocolo de adhesión consistió en adherir brackets aplicando para todos los adhesivos primer experimental base TMPTMA después de realizar grabado ácido sobre la superficie del esmalte. El cuarto protocolo de adhesión consistió en aplicar para todos los adhesivos, tanto experimentales como comerciales el primer de autograbado Transbond Plus para determinar la influencia que tiene el no eliminar los detritus de esmalte generados por los ácidos débiles y que los ácidos se incorporen en la adhesión. El último protocolo de adhesión fue sin realizar tratamiento de superficie con grabado, para determinar si solo el monómero era capaz de crear adhesión con el esmalte dental humano.

A continuación se presentan los valores de esfuerzo de adhesión en conjunto para visualizar fácilmente la comparación entre ellos.

Gráfica 14. Promedios de esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos con diferentes protocolos de adhesión



Los adhesivos que no se muestran en la gráfica no presentaron adhesión.

En ésta gráfica se observa una franja azul correspondiente a los parámetros establecidos por Reynolds²⁴ (5.9-7.9MPa) como adhesión la requerida para que los aditamentos ortodóncicos soporten la biomecánica ortodóncica. Sin embargo se observa que los adhesivos comerciales empleando el protocolo de adhesión establecido por el fabricante supera por mucho éste intervalo, razón por la que en los últimos tiempos algunos clínicos prefieren emplear materiales como el ionómero de vidrio para la adhesión de aditamentos ortodóncicos, ya que éste material ofrece valores de adhesión semejantes a Reynolds.

Cuando los adhesivos experimentales fueron probados sin colocar *primer* (barras rojas), únicamente un adhesivo presento altos valores de adhesión (9.5 ± 1.5 MPa): mezcla 79 (3%nanorelleno y 56% microrelleno); semejantes a los obtenidos con los adhesivos comerciales cuando fueron probados de acuerdo a las instrucciones del fabricante; ligeramente menor a Transbond XT (10 ± 2.4 MPa) y Transbond LV (10 ± 2 MPa) pero con desviación estándar menor y presentó el mismo valor que Enlight (9.5 ± 0.8), pero en este caso el comercial presento menor desviación estándar. Esto nos permite ofrecer al ortodoncista un adhesivo de una sola fase, es decir que al momento de realizar la adhesión únicamente una capa de adhesivo se encuentra adherida al esmalte y a la base del bracket.

Al probar los mismos adhesivos pero en ésta ocasión empleando tercer protocolo de adhesión aplicando el *primer* experimental base TMPTMA desarrollado por nosotros³⁵ posterior al grabado ácido, para los adhesivos 78, 81, 82 y 88 se incrementó la fuerza de adhesión, sin embargo, para el que mejor comportamiento había tenido al ser empleado sin *primer* (79: 9.5 ± 1.5 MPa) bajó considerablemente (2MPa); y para los tres adhesivos comerciales también se presentó éste mismo comportamiento. En el caso de los comerciales puede deberse a la incompatibilidad de monómeros ya que los tres adhesivos

comerciales son base BisGMA variando el co-monómero ya que se aplica TEGDMA o UDMA dependiendo la casa comercial, para disminuir la viscosidad.

Esto es congruente con Sideridou⁹ quien menciona que el BisGMA por su viscosidad requiere se le agreguen co-monómeros para disminuir su viscosidad y rigidez⁶⁰ a diferencia del TMPTMA que es muy fluido y promueve el entrecruzamiento gracias a sus tres grupos funcionales de manera menos rígida, (como se explicará más adelante cuando se hable de módulo elástico), éstos dos monómeros al presentar características diferentes, una vez polimerizados presentan comportamiento mecánico diferente por lo que cuando se une la capa de primer menos rígida a la capa de BisGMA que es más rígido la unión resulta menos estable y más frágil.

Cuando se aplicó el cuarto protocolo de adhesión, se empleó el monómero de autograbado para los adhesivos comerciales, en general se incrementó la fuerza de adhesión, lo cual se puede deber a que al no enjuagar los detritus del grabado ácido e incorporarlos al sistema de adhesión como material de relleno al momento de polimerizar aumenta la resistencia al desprendimiento. Sin embargo para los adhesivos experimentales esto no sucedió así. Recientemente se han preocupado por no ocasionar daño a la estructura del esmalte posterior a la descementación de la aparatología ortodóncica, él está a favor de emplear agentes de unión autograbantes; ya que después de estudiar imágenes al microscopio de esmalte dental humano después de haber aplicado ácido fosfórico al 37% durante 40 segundos asegura que se crean micro-retenciones de 10 hasta 170 μm , relaciona éstos valores con penetración de resina hasta 56.6 μm . Además menciona que al realizar limpieza al final del tratamiento para retirar residuos de adhesivo en el esmalte durante el proceso completo se pierden de 120.6 a 189.98 μm . Basado en éstos resultados, él sugiere que emplear *primer* de autograbado como Transbond Plus, se crea un patrón de grabado favorable con menor esfuerzo de adhesión al retirar la aparatología.

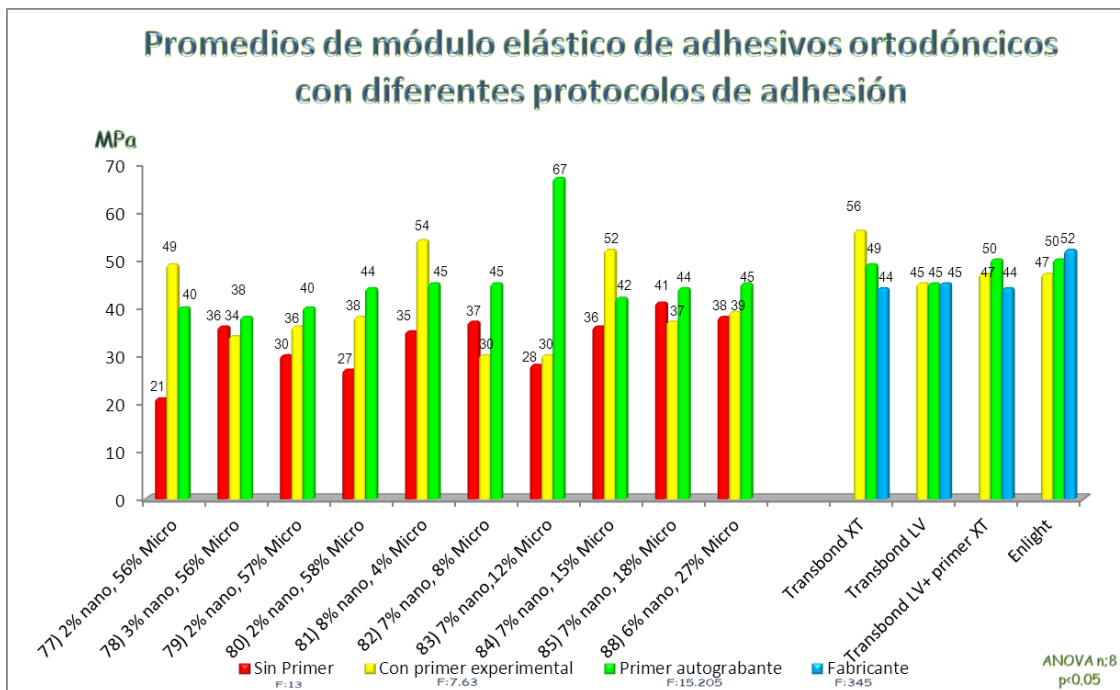
A diferencia de Scougal-Vilchis quien asegura que la adhesión con Transbond Plus no supera los 6 a 8MPa que es lo que normalmente se requiere para ortodoncia, en el presente estudio, cuando se aplicó el cuarto protocolo de adhesión, empleando el primer de autograbado (Transbond Plus) para los adhesivos comerciales, en general se incrementó la fuerza de adhesión. Lo cual se puede deber a que al no enjuagar los detritus del grabado ácido e incorporarlos al sistema de adhesión como material de relleno al momento de polimerizar aumenta la resistencia al desprendimiento. Sin embargo para los adhesivos experimentales esto no sucedió así; también probablemente a que la naturaleza de los adhesivos es diferente. Otra diferencia con Scougal-Vilchis es que él no remueve la placa dento-bacteriana presente en el esmalte previo a realizar adhesión, por lo que el primer autograbante tiene que atacar primero a esta película y después al esmalte.

Después de realizar pruebas de adhesión es importante calcular el módulo elástico, lo cual es la relación numérica entre carga y deformación que resulta después de realizar el ensayo de resistencia al desprendimiento; motivo por el que se reporta en Mega Pascales [MPa], a pesar de que los estudios que reportan valores de esfuerzo de adhesión no le prestan importancia y no lo reportan.^{6,7,10,13,14,17, 19,85,86.} En ortodoncia se desea que los adhesivos presenten el módulo elástico más bajo posible, ya que el tratamiento clínico se realiza siguiendo diferentes secuencias en el calibre y forma de los arcos, cuando se aplica mayor fuerza a los aditamentos pasivos en la secuencia, es al cambiar de un arco redondo por uno de forma rectangular y más cuando se pretende llenar por completo la ranura de los brackets. Otro momento durante el tratamiento en que los aditamentos deben permanecer adheridos es cuando existen dientes fuera de la arcada que han de ser incluidos y con las terapéuticas actuales en que se emplean arcos de aleaciones con Níquel y Titanio, que aunque al inicio de las fases de alineación y nivelación se emplean calibres ligeros como 0.012" o 0.014" los aditamentos reciben mucha fuerza, la cual debe ser absorbida por el aditamento, disipada por el adhesivo al diente para lograr movimientos dentales.

Si los adhesivos presentan módulos elásticos bajos, serán capaces de deformarse ligeramente permitiendo la transferencia de fuerza sin desprenderse, por el contrario, si los adhesivos presentan módulos elásticos altos, serán materiales con comportamiento más rígido con facilidad de falla propiciado el desprendimiento de la aparatología, llevando el tratamiento ortodóncico al fracaso.

A continuación se muestra la gráfica 44 con todos los valores en conjunto para comparar fácilmente el comportamiento de los adhesivos, ya que como se mencionó anteriormente además de actuar como adhesivo es importante determinar qué tan rígido fue durante el proceso de descementación.

Gráfica 15. Promedios de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos con diferentes protocolos de adhesión.



Analizando el efecto del protocolo de adhesión en el comportamiento de los adhesivos experimentales, cuando éstos fueron empleados para cementar brackets metálicos inmediatamente después del grabado ácido sin emplear *primer*; en general todas las pastas adhesivas experimentales presentaron el módulo

elástico más bajo que con los otros protocolos de adhesión. El adhesivo experimental de un solo paso quien no requiere *primer* y muestra esfuerzo de adhesión de $9.5\pm 1.5\text{MPa}$ y módulo elástico de 30MPa , el valor de esfuerzo de adhesión es similar a los comerciales sin embargo presenta módulo elástico más bajo que ellos (Transbond XT $10\pm 2.4\text{MPa}$ y módulo de 44MPa , Transbond LV $10\pm 2\text{MPa}$ y módulo de 45MPa y Enlight $9.4\pm 0.8\text{MPa}$ y módulo de 52MPa); esto se debe a que únicamente se está empleando una capa de material con la suficiente capacidad para penetrar tanto en la malla del bracket como en las micro-retenciones creadas en el esmalte. López²⁵ en un estudio previó determinó el ángulo de contacto y tensión superficial del TMPTMA, que permiten explicar porque el monómero experimental es capaz de penetrar en el sustrato y en el adherente. De acuerdo a Minhye⁴⁶ cuando el TMPTMA polimeriza favorece el entrecruzamiento, y al presentar tres grupos acrilatos para unirse forma cadenas entrelazadas menos rígidas que el BisGMA, las cadenas de TMPTMA al ser desplazadas por una carga les permite desplazarse oponiendo resistencia a la carga soportando los enlaces mayor fuerza antes de sufrir una dislocación y fallar. Lo más importante es que al emplear el adhesivo experimental de un solo paso, se genera un tipo de unión e donde no se presenta la “llamada capa inhibida” por el oxígeno que se crea al aplicar *primer*. Es decir que, cuando se aplica una capa de primer y se polimeriza se requiere dejar expuesto el material al medio ambiente bucal, en lo que el clínico coloca la pasta adhesiva sobre la base del bracket; lo que favorece a que exista contaminación sobre la capa de primer ya polimerizado. Ésta contaminación se debe al oxígeno presente por la humedad relativa de la cavidad oral del paciente ($72\pm\%HR$ reportado en la gráfica 2), debido a ello el tipo de falla que presenta éste material es adhesiva ya que al fallar permite dejar adhesivo sobre la superficie del esmalte y el que penetró en el tejido de la malla como se observa en las imágenes 39 y 68 presentando sitio de falla de acuerdo al índice Ari de 3 (100% de adhesivo sobre el esmalte), garantizando la integridad de la superficie del esmalte y que el paciente no sufra sensibilidad posterior a la remoción de los brackets ocasionada por el procedimiento de descementado de la aparatología. Ya que cuando quedan residuos remanentes de adhesivo sobre la

superficie del esmalte estos son removidos con instrumento de tungsteno rotatorio a baja velocidad.

El tungsteno al carbón que a pesar de presentar alta dureza, como lo dice su nombre parecido al diamante, montado sobre acero inoxidable, presenta dureza de 4 en la escala de Mosh, por lo que es menos duro que el esmalte (Dureza Mosh 5 a 7) y no ocasiona daños al contacto empleando baja velocidad (2.0 a 2.5 mil RPM).

Cuando se analiza el comportamiento de los adhesivos con el protocolo de adhesión con el primer experimental base TMPTMA, se observa que en general el módulo elástico incrementó, haciendo que los adhesivos experimentales se comportaran de manera más elástica, esto se debe a que la primer capa (el *primer*) es más fluido que la pasta, al contener disolvente, hace que penetre mejor en las micro-retenciones creadas en el esmalte, de acuerdo a Herrera²³ se espera el polímero penetre en las retenciones creadas a manera de espiga y por su mayor fluidez polimerice en esa forma, cuando se coloca la pasta adhesiva que es más fluida por ejemplo en el caso de la formulación 78 (que funcionó mejor con éste protocolo a diferencia de la 79 que funcionó mejor sin primer), contiene menor cantidad de material de relleno micrométrico y 1% más de nano-relleno, al ser más fluida le permite penetrar en todas las retenciones de la trama de la malla, creando unión fuerte tanto con el sustrato como con el adherente, cuando se unen las dos capas de adhesivo (*primer* y pasta) al ser compatibles permiten mejor unión. De acuerdo a Gámez⁸⁷ quien valoró el grado de conversión de mezclas con TMPTMA determinó que es únicamente del 30%, por lo que cuando se aplica nuevamente la fuente lumínica puede ser posible que si existía monómero residual en la superficie se pueda unir con los grupos carboxilo de la pasta adhesiva ya que ambas funcionan como películas delgadas, al presentarse ésta unión favorece que el polímero cuando se le aplica fuerza, ésta al ser en forma de corte sobre la base del bracket permita que las cadenas poliméricas se vayan desplazando (estirando) o sufran corrimiento en los planos, al presentar entrecruzamiento es más difícil de romper todas las uniones moleculares presentando mayor elasticidad, con mayor

fluencia retardando la aparición de dislocaciones y así la ruptura. Este comportamiento del polímero es lo que se desea en ortodoncia para permitir la expresión del torque en los alambres de mayor calibre, sin que se desprenda la aparatología, esto es congruente con el tipo y sitio de falla del sistema adhesivo experimental garantizando la integridad del esmalte ya que al desprender la aparatología el 100% de adhesivo permanece adherido al diente resultando sencillo eliminar los residuos del adhesivo con un instrumento rotatorio a baja velocidad de tungsteno, para no dañar el esmalte, a diferencia de los reportados para los adhesivos comerciales.

Sujit, reporta que en la industria se emplea la bondad del TMPTMA, utilizándolo como co-polímero para aumentar la elasticidad de otros materiales, por ejemplo se agrega al poli(cloruro de vinilo) para emplearlo como forro de cableado eléctrico.

Al observar el comportamiento del módulo elástico con el protocolo de adhesión correspondiente con el sistema de autograbado, en general presenta incremento en la rigidez del monómero, esto se puede deber a que como resultado de la aplicación de un ácido débil sobre la estructura del esmalte se incorporan detritus formados por desmineralización al sistema polimérico a manera de material de relleno, por ello también puede ser el incremento en el esfuerzo de adhesión; sin embargo en ortodoncia valores de módulo elástico tan elevados no son deseables, ya que puede ocasionar desprendimiento de la aparatología de manera más sencilla.

La prueba de adhesión se consideró el punto de partida para obtener el adhesivo experimental por lo que una vez terminada la prueba de resistencia al desprendimiento, tomando en cuenta a ANOVA y Tukey, se decidió seguir trabajando únicamente con dos adhesivos experimentales ya que el objetivo de éste estudio fue desarrollar un adhesivo base TMPTMA que funcionara como adhesivo en ortodoncia y compararlo con tres adhesivos comerciales, se eligió al adhesivo experimental 79 porque presentó valores de máximo esfuerzo similares a

los comerciales y valores de módulo elástico más bajos. Y También se continuó trabajando con el adhesivo experimental 78 porque los valores de máximo esfuerzo coinciden con el estándar de oro (Reynolds), por el comportamiento de éstos materiales, estos adhesivos en lo sucesivo serán nombrados de un solo paso y el sistema adhesivo. De ésta manera se cumple con el objetivo número uno de éste trabajo.

El adhesivo de un solo paso fue nombrado así porque únicamente se requiere realizar tratamiento en el área de adhesión con grabado ácido, lavar y secar para posteriormente colocar el adhesivo en pasta sobre la base del bracket y colocarlo sobre el esmalte para ser polimerizado: lo que permite eliminar un paso, la aplicación del *primer*. Esto permite cementar la aparatología ortodóncica de manera más eficiente, empleando menor tiempo, con mejor desempeño de adhesión del adhesivo, con una nueva formulación a diferencia de Papakonstantinou quien únicamente combina TEGDMA y UDMA.

Éste adhesivo ID 79 (Tabla 1) en cuanto a esfuerzo de adhesión, funcionó semejante a los adhesivos comerciales, cuando fue empleado después de haber realizado grabado ácido y sin *primer* presentando $9.5\pm 1.5\text{MPa}$, Transbond XT $10\pm 2.4\text{MPa}$, Transbond LV: $9.5\pm 2\text{MPa}$ y Enlight $9.4\pm 0.8\text{MPa}$; pero los valores de módulo elástico fueron mucho menores presentando el experimental 30MPa , Transbond XT 44MPa , Transbond LV: 45MPa y Enlight 50MPa .

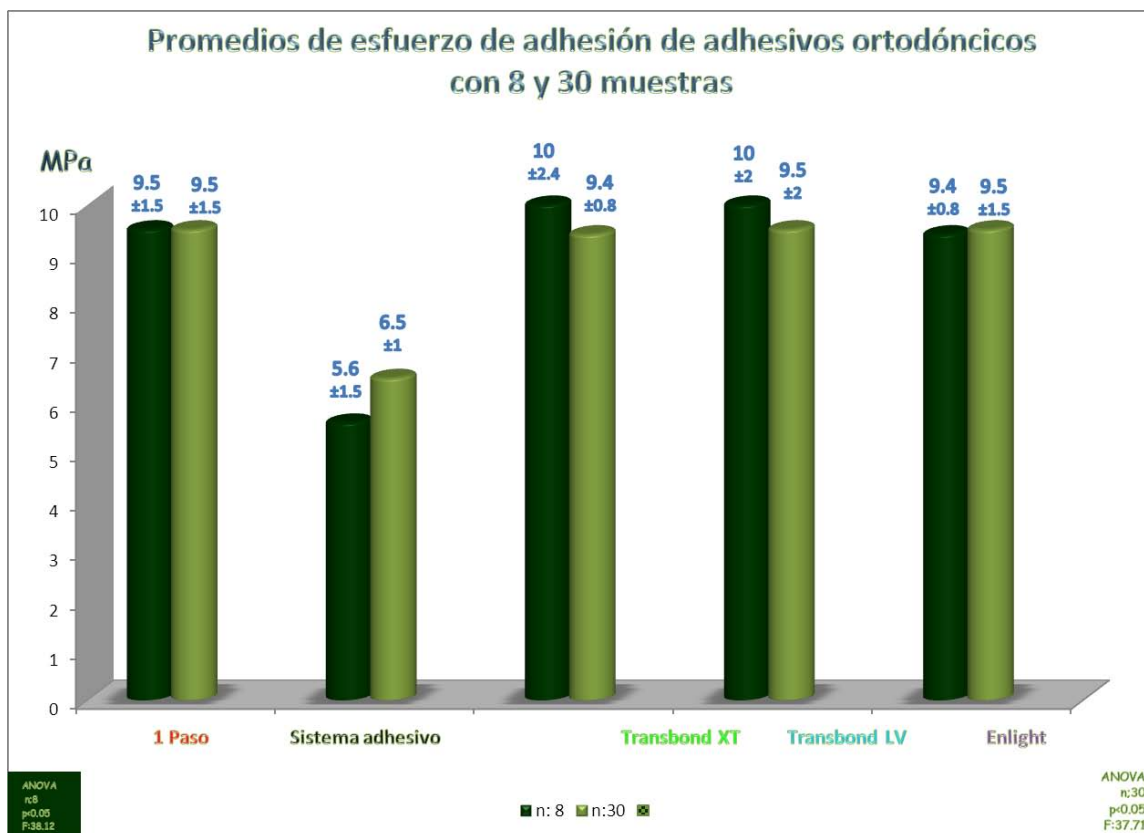
La pasta fluida correspondiente al ID 78 presentó valores de esfuerzo máximo de acuerdo a Reynolds ($5.9\text{-}7.9\text{MPa}$) cuando fue empleado posterior a el grabado ácido y aplicación de primer experimental presento $5.6\pm 1.5\text{MPa}$ de esfuerzo máximo y 36MPa de módulo elástico. A éste se le llamará sistema adhesivo porque el mejor desempeño lo mostró al ser manipulado conforme a los sistemas adhesivos tradicionales en donde se requiere realizar grabado ácido, lavar y secar, aplicar *primer* fotopolimerizar y aplicar la pasta adhesiva fluida sobre la base del bracket colocarlo sobre el esmalte y finalmente fotopolimerizar.

Perdigao⁶³ menciona que los materiales adhesivos base BisGMA habían contenido como máximo 50% de material de relleno, sin embargo las pastas de estos dos adhesivos experimentales están formuladas con 59% de material de relleno, la diferencia es que varían los porcentajes del tamaño de partícula. De acuerdo con Pashley^{51,79}, Sano,⁸⁰ Miyazaki⁸¹ y Kim⁸² quienes han determinado que a mayor cantidad de relleno los materiales presentaran mayores propiedades, se espera que los adhesivos experimentales seleccionados presenten mejor desempeño que los comerciales. A pesar de contener tal cantidad de dióxido de silicio siguen siendo pastas fluidas como se comprueba en la prueba de fluidez que se discutirá más adelante.

Una vez determinado el número de muestra y haber reducido los grupos de adhesivos experimentales se repitió la prueba de resistencia al desprendimiento con 30 especímenes más de cada grupo experimental y controles comerciales,

Al realizar las pruebas de resistencia al desprendimiento por segunda vez pero en ésta ocasión con mayor número de muestra (n:30) se observaron algunas diferencias tanto en los valores como en las desviaciones estándar, la comparación de resultados se muestra en las siguientes gráficas:

Gráfica 16. Comparación de esfuerzo de adhesión de adhesivos ortodóncicos con grupos de diferente tamaño de muestra.

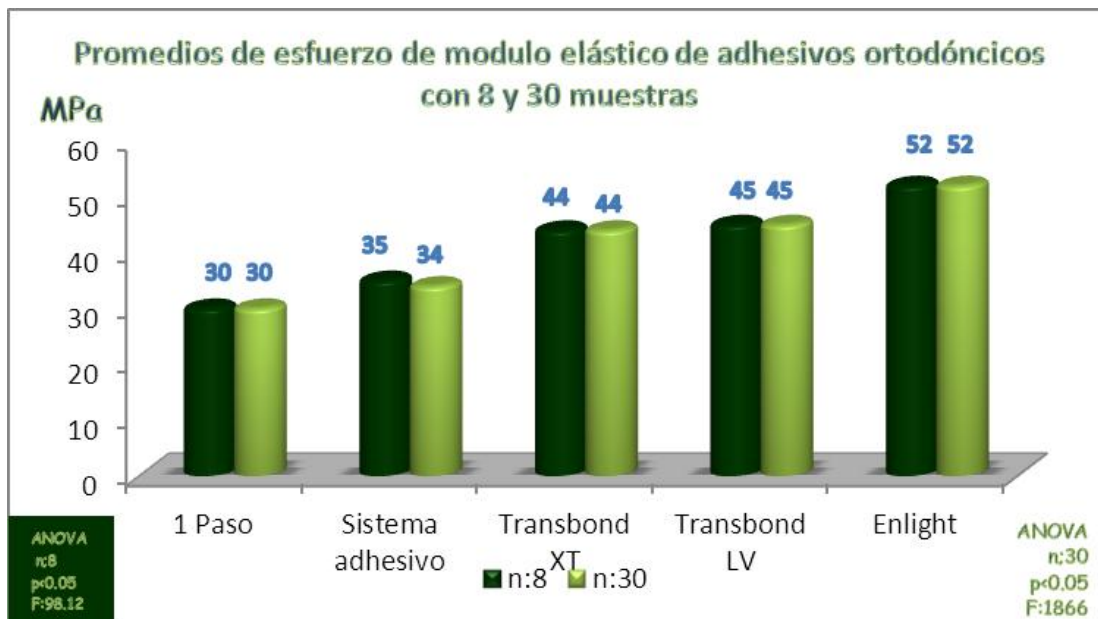


En ésta gráfica se observan diferencias entre los valores reportados cuando únicamente se probaron 8 especímenes por grupo y cuando se amplió el número de muestra a 30 por cada grupo de estudio. Para el adhesivo de un solo paso experimental no se encontraron diferencias, sin embargo para el sistema adhesivo experimental el valor de máximo esfuerzo se incrementó en 0.9MPa de 5.6 a 6.5MPa, disminuyendo la desviación estándar de 1.5 a 1MPa. Para los adhesivos comerciales Transbond XT aunque disminuyó el valor promedio de 10 a 9.4MPa, la desviación estándar también disminuyó de manera importante de 2.4 a 0.8MPa, Transbond LV únicamente disminuyó el valor promedio en 0.5MPa pero la desviación estándar fue consistente en 1.5MPa y para el comercial Enlight el valor promedio se incrementó mínimo solo en 9.4 a 9.5MPa pero la desviación estándar

incremento de 0.8 a 1.5MPa. Esto demuestra la importancia de realizar investigación con amplio número de muestra, ya que si se tienen pocos especímenes puede no ser una muestra representativa y los valores que se reportan no necesariamente son el promedio del comportamiento de los materiales.

También se compararon los valores de los adhesivos respecto al módulo elástico, la comparación se presenta a continuación:

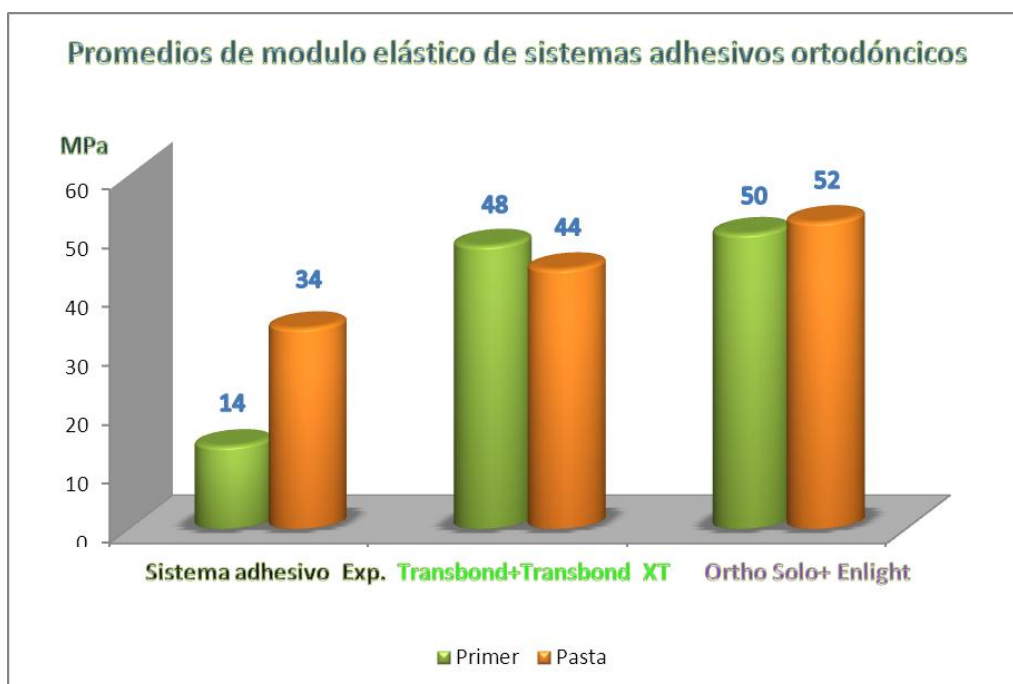
Grafica 17. Comparación de módulo elástico de adhesivos ortodóncicos con grupos de diferente tamaño de muestra.



En ésta grafica se observa que el comportamiento de los adhesivos en general es constante, las desviaciones estándar no se presentan ya que son mínimas <0.03MPa, sin embargo en el sistema adhesivo experimental se presentó disminución de 1MPa en las dos mediciones, lo cual es congruente ya que al relacionar, estos con los valores obtenidos de máximo esfuerzo, se entiende que el incremento del esfuerzo de adhesión en 0.9MPa puede ser por el comportamiento más elástico del material. Para el caso del sistema adhesivo experimental y los adhesivos comerciales es necesario comparar también el

comportamiento del primer ya que quién está en contacto con el sustrato no es la pasta sino el primer, a continuación se muestran los valores en conjunto:

Gráfica 18. Promedios de módulo de elástico de sistemas adhesivos.



En ésta gráfica se muestran valores de ambos componentes de cada sistema, se observa que el *primer* del sistema adhesivo experimental presenta valores significativamente diferentes siendo el más bajo, al penetrar éste material dentro de las micro-retenciones creadas en el esmalte, en conjunto con la pasta adhesiva que será capaz de penetrar en las retenciones de los brackets, una vez polimerizados se comportarán de manera elástica permitiendo durante la aplicación de fuerza durante la biomecánica ortodóncica, que la fuerza aplicada a los aditamentos pasivos la transfieran al adhesivo, éste sufra deflexión, disipando la fuerza para transmitirla al diente y finalmente suceda movimiento dental, garantizando la adhesión evitando desprendimientos prematuros de la aparatología, a diferencia de los dos sistemas comerciales, ya que el *primer* Transbond XT presenta valores más elevados, lo que quiere decir que el comportamiento es más rígido y en combinación con la pasta disminuye la rigidez del material, puede presentar fracturas de manera súbita cuando se le aplica

fuerza. En el caso del adhesivo Enlight el *primer* presenta valores ligeramente más bajos que cuando se probó en conjunto con la pasta, estos son mayores que el experimental y Transbond XT, al ser quienes presentan valores más elevados de módulo elástico, se observa que es el material más rígido, de manera que puede traducirse en fallas repentinas.

Después de haber realizado la prueba de resistencia al desprendimiento es necesario entender como fue el proceso de ruptura o falla del polímero, para esto se observaron los sustratos y adherentes en el microscopio para analizar en donde falló el adhesivo y de qué tipo fue. Los valores observados al microscopio óptico a 20 y 200 aumentos de los especímenes valorados al inicio (n:8) y los observados después de la prueba de adhesión con 30 muestras fueron semejantes.

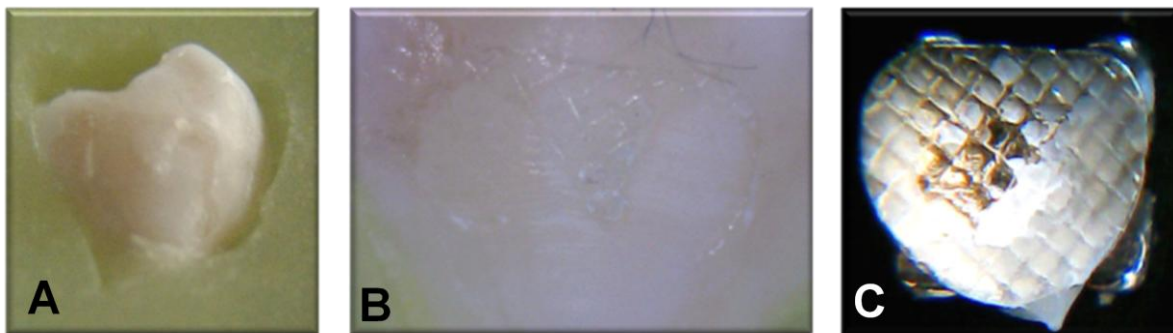


Figura 29: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con adhesivo Transbond LV, posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X

Los tres adhesivos comerciales a pesar de ser base BisGMA presentan comportamiento diferente, siendo el menos deseable el que presenta Transbond Supreme LV, ya que éste al realizar desprendimiento de brackets solo permanece menos del 50% de adhesivo en el diente se infiere que al fallar el adhesivo en la unión con el sustrato habrá más riesgo de dañar al esmalte con posibles desprendimientos de prismas, lo cual puede ocasionar sensibilidad en el paciente.

En las imágenes del adherente con Transbond LV (Figura 31), se observa que el adhesivo no penetra en todas las retenciones disponibles en la malla del bracket, a pesar de que se promociona como pasta fluida puede ser que al contener como Base BisGMA, no fluya adecuadamente ya que está colocado sobre la base del bracket y en vez de correr hacia adentro de la trama de la malla, el adhesivo se deslice sobre la estructura del esmalte a manera de excedente.

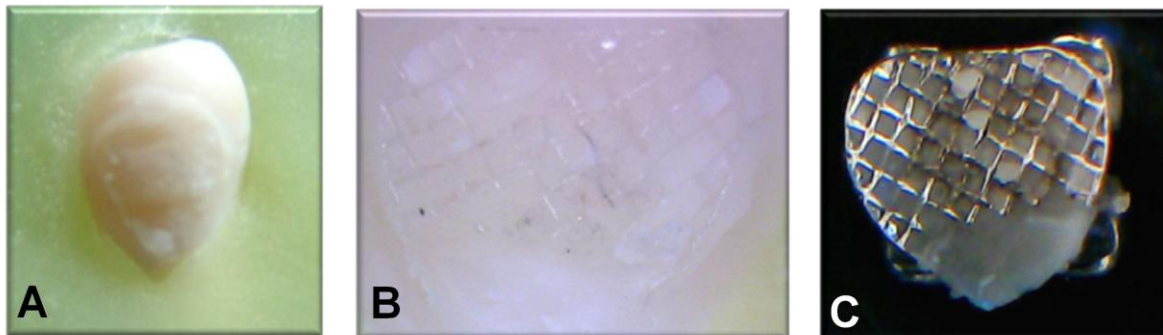


Figura 30: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con adhesivo Enlight, posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X

El adhesivo comercial Enlight en la figura 30 muestra que cuando fue usado para cementar un bracket metálico a esmalte dental humano, en donde después de realizar prueba de adhesión y de acuerdo al índice ARI presenta en su mayoría falla tipo 2 porque más del 50% de adhesivo permaneció adherido en el diente y la otra parte permaneció adherida en la base del bracket, considerando esta falla como adhesiva, el comportamiento de éste material resulta riesgoso, ya que al ocurrir falla en contacto con el esmalte puede promover desprendimiento de la estructura del esmalte dañándolo irreversiblemente y posiblemente genere dolor en el paciente.



Figura 31: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con adhesivo Experimental de 1 paso, posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X

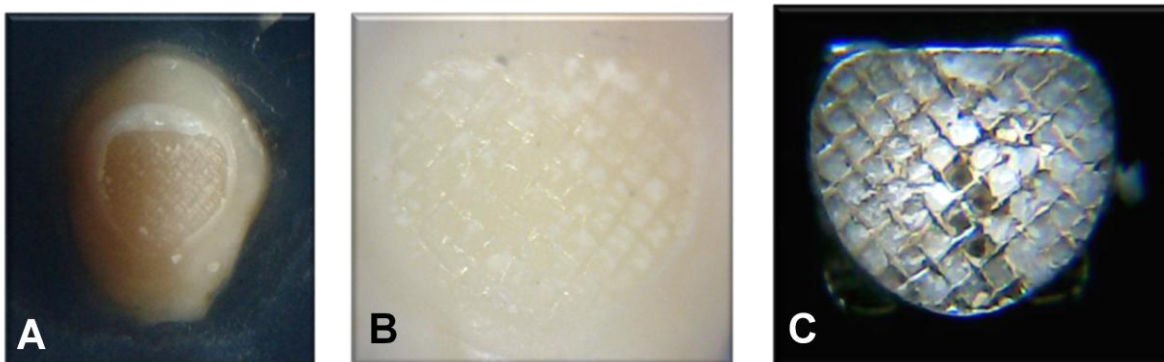


Figura 32: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con el sistema adhesivo experimental, posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X

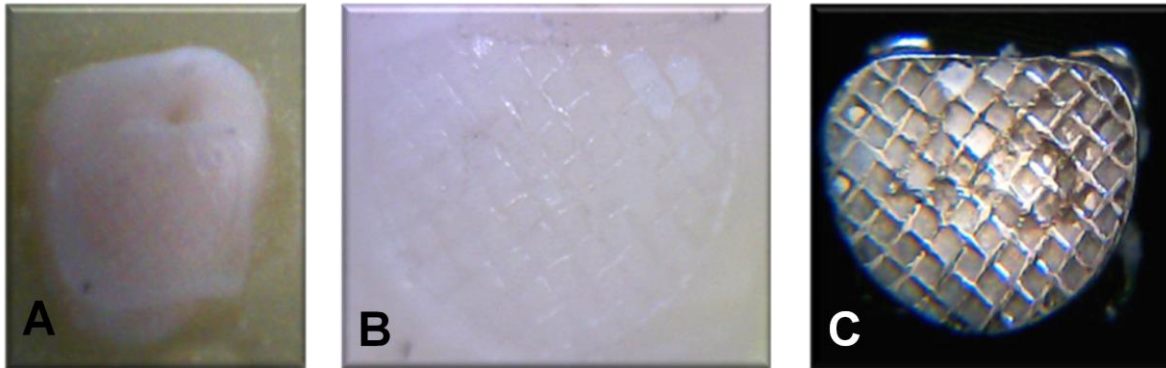


Figura 33: Especímen representativo de la prueba de esfuerzo de adhesión con adhesivo Transbond XT, posterior al desprendimiento visto al microscopio óptico A) Superficie dental 20X B) estructura dental 200X, C) Base del bracket 20X

El adhesivo experimental de un paso (figura 31), el sistema adhesivo experimental (figura 32) así como Transbond XT (figuras 33) presentaron el mismo comportamiento respecto a la falla de adhesión, es decir el 100% de adhesivo sobre la estructura del esmalte, lo cual es lo más deseable para garantizar la estructura de los prismas y no ocasionar dolor post-descementación a los pacientes. Al permitir que todo el adhesivo permanezca adherido al esmalte, como se mencionó anteriormente se garantiza la integridad del esmalte, ya que el adhesivo remanente se elimina con un instrumento rotatorio de baja velocidad de menor dureza que el esmalte para no lastimarlo.

No hubo diferencia entre el tipo de falla para ningún adhesivo, todos presentaron fallas adhesivas, la diferencia es que en ortodoncia se prefiere que el adhesivo falle a nivel de la base para garantizar lo mencionado anteriormente y el adhesivo permanezca en el diente, cuando la falla adhesiva ocurre en el sustrato es cuando se compromete la estructura del esmalte. Si las fallas hubieran sido cohesivas la falla habría sido en el cuerpo del polímero.

Bishara^{10,14,17} ha reportado también el sitio de falla, él emplea un índice de ARI modificado que emplea rangos más amplios al índice de ARI original⁸⁹

empleado para el presente estudio, de manera que no se emplearan los códigos para comparar sino la descripción de ellos.

Bishara en 1999¹⁷ comparó el comportamiento de Transbond XT grabando con ácido fosfórico, Transbond XT con primer autograbante (Transbond Plus) igual que en el presente estudio y Fuji Orto LC con tratamiento de superficie del esmalte con PAA al 20%, los valores de esfuerzo de adhesión fueron iguales a los reportados en éste estudio y respecto al sitio de falla, Transbond XT con tratamiento de superficie con ácido fosfórico presentó 8 especímenes con más de 90% de adhesivo en el diente 8 muestras con menos del 90 y más del 10% de adhesivo en el esmalte, estos valores no son del todo equiparables porque la prueba de desprendimiento que Bishara realiza tiene algunas diferencias, y para éste punto lo más importante es la velocidad de cruceta, porque el, la emplea a 5mm/ minuto a diferencia del presente estudio en que es a 1mm/min, puede ser por ello que el comportamiento elástico que presentó Transbond XT sea menor y por ello no permite que las cadenas del polímero se desplacen y tengan corrimiento entre ellas, ya que la fuerza aquí al ser con mayor velocidad puede ser comparable con la de impacto y el corte de las cadenas sea súbito.

Bishara en 2000¹⁰, nuevamente probó Transbond XT con brackets metálicos, en esta ocasión reportó que el sitio de falla fue de 16 especímenes con más del 90% de adhesivo remanente en esmalte y 5 muestras con más del 10% pero menos del 90% de adhesivo sobre el esmalte, éste comportamiento se parece más al reportado en éste estudio, algo importante que determina es el comportamiento del ionómero de vidrio posterior al desprendimiento de brackets, presenta menos del 10% de material unido al diente.

Bishara en 2001¹⁴ estudió nuevamente a Transbond XT con diferentes primer, con el convencional en donde se realiza grabado con ácido fosfórico y con primer autograbante, cuando se realizó grabado presento valores de esfuerzo de adhesión 10.4 ± 2.8 MPa, comparables con los reportados en éste estudio y para la mayoría de las muestras más del 90% de adhesivo en el esmalte, y cuando lo

empleó con primer autograbante presento 7.1 ± 4.4 MPa de máximo esfuerzo, para metros que alcanzan los reportados en el presente estudio y posterior a la descementación observó que la mayoría de las muestras presentaron más del 10 pero menos del 90% de adhesivo en el diente y en el presente estudio se reportó más del 50% de adhesivo sobre el esmalte dental.

Con estos datos y comparaciones se valida que los valores obtenidos respecto a la prueba de adhesión son consistentes con los investigadores dedicados a éste tema.

Cuando se analizaron los adherentes y sustratos posterior a la prueba de descementación al comparar los diferentes protocolos de adhesión, se observó que cuando no se emplea primer, la mayoría de los adhesivos experimentales tuvieron buen desempeño ya que al permanecer el 100% de adhesivo en el diente (ARI 3), garantiza que no exista daño estructural al esmalte, pues así no hará desprendimiento de prismas al momento de retirar la aparatología.

Cuando se empleó el primer experimental, no se incrementó la fuerza de adhesión, pero el sitio de falla de los adhesivos cambió, algunos sin primer presentaron 100% de adhesivo en el diente y al colocar el primer experimental, después de desprender el bracket presentaron menor porcentaje de adhesivo pegado al diente, esto se puede deber a que el primer al contener menor cantidad de relleno penetró más dentro de las micro-retenciones creadas pero contiene disolvente que evapora hasta 37°C si quedaron zonas de disolvente sin evaporar pudo ser que el área de adhesión fuese menor y al unirse a la segunda capa de adhesivo, éste al ser de la misma naturaleza crea unión más fuerte pero comportamiento más rígido ya que el módulo elástico fue más elevado, así que el esfuerzo de adhesión no se incrementa pero quedan zonas sobre el esmalte libres de adhesivo y no necesariamente por la pasta adhesiva sino por el *primer*.

Cuando se empleó primer de autograbado, el comportamiento para los adhesivos comerciales fue con incremento en el esfuerzo de adhesión, como se había mencionado anteriormente probablemente porque los detritus de esmalte

creado por la desmineralización creada por los ácidos débiles se incorpora a la adhesión a manera de material de relleno, como se ha observado el módulo elástico también se aumentó por lo que los adhesivos tornan su comportamiento más rígido haciendo que durante la aplicación de la fuerza, las cadenas poliméricas no se desplacen paulatinamente sino que lo hacen súbitamente a manera de impacto ocasionando ruptura abrupta del material.

Se observó que los adhesivos experimentales 84, 85 y 88 que contienen mayor cantidad de material de relleno en tamaño nanométrico, durante los tres protocolos de adhesión no fueron capaces de penetrar dentro de todas las retenciones disponibles en la trama de la malla, ya que después de la prueba de adhesión cuando fueron observados al microscopio se observaron en general zonas al centro y algunas en la periferia de la base del bracket que al parecer nunca fueron ocupadas por adhesivo, esto puede deberse a que como el material nanométrico suele agruparse en clusters impida el desplazamiento en las zonas retentivas, y aunque el objetivo para incorporar éste material a las formulaciones fue de acuerdo a Kim⁹⁷ para aumentar la fluidez de la pasta con grandes cantidad de micro-relleno, probablemente al combinarlo con poco material micrométrico no funcione así.

Después de analizar éstos valores fue necesario medir el pH de los adhesivos y primer experimentales para ampliar la información, se observó la influencia del material de relleno (dióxido de silicio) al ser incorporado en proporciones volumétricas ya que al existir mayor presencia de éste el pH se incrementó disminuyendo la acidez de los adhesivos. El *primer* experimental que se emplea con el sistema adhesivo experimental, únicamente contiene 6% de dióxido de silicio y es quien pH más bajo presentó (pH 5.29) y la pasta del adhesivo experimental de un solo paso como se muestra en la gráfica 15 presentó 6.08pH, la acidez que presentan éstos dos compuestos puede ser que influya atacando la superficie del esmalte y al ser materiales sumamente fluidos penetren por completo en las retenciones creadas en el esmalte y por ello después del desprendimiento el adhesivo permanezca adherido a la estructura del esmalte.

El método empleado para valorar los adhesivos experimentales no fue posible aplicarlo para valorar la acidez de las pastas comerciales, ya que es un método para soluciones líquidas, se valoró empleando papel (Micro Essential Lab 330 Hydrion Short Range pH Test Paper Dispenser, Single Roll) manteniendo en contacto las pastas, pero no fue posible determinar con exactitud el valor de pH, por este motivo no se reportó en los resultados.

El procedimiento de la especificación técnica ISO 4049: 1998³³ propone tres tipos de agua para realizar la prueba de sorción y solubilidad: 1) múltiple destilación, 2) destilación seguida de deionización, y 3) destilación seguida de osmosis reversa. En el laboratorio de materiales dentales, se utiliza agua desionizada. Al no conocer los grados de acidez (pH) de estos cuatro tipos de agua y al no haber información de la influencia del pH en los valores obtenidos de sorción y solubilidad en resinas compuestas y adhesivos, se realizó un estudio previo con dos adhesivos de la misma familia: di(metacrilatos), para poder determinar en qué medio acuoso se van a realizar las pruebas del adhesivo experimental²⁵ de acuerdo a esto se decidió utilizar como medio de inmersión para realizar las pruebas de sorción y solubilidad agua desmineralizada (pH 7.7) como medio menos ácido debido a que equivale al pH reportado para pacientes con algunos tipos de enfermedad periodontal y pacientes portadores de aparatología ortodóncica⁴¹⁻⁴⁴ y agua bidestilada (pH 6.8) como medio más ácido que corresponde a pH reportado para pacientes con alto índice de caries.⁴⁵⁻⁴⁶ Para facilitar la discusión del comportamiento de los adhesivos a continuación se presenta una gráfica con los valores en conjunto.

Tabla 12: Sorción y solubilidad de adhesivos ortodóncicos a diferente pH

Sorción y solubilidad de adhesivos ortodóncicos a diferente pH ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)				
	pH 6.8		pH 7.7	
	Sorción	Solubilidad	Sorción	Solubilidad
Experimental 1 paso	28±0.4	0.0±0.8	29±0.3	0.0±0.9
Sistema experimental	28±0.4	0.0±1.2	30±0.6	0.0±0.08
Transbond™ XT	30±0.6	8±1	30±0.8	0.1±0.1
Transbond™ LV	31±0.4	(-)9.5±3	28±0.5	0.2±0.2
Enlight™	38±0.5	20±1.6	30±1.1	3±1.5
Kruskal Wallis n:50	X2: 68	X2: 63	X2: 63	X2:24
p<0.5	sig:0.0	sig:0.0	sig:0.0	sig:0.0

En ésta tabla se observa que los dos adhesivos experimentales fueron quienes mejor comportamiento presentaron en ambos medios de inmersión, lo que quiere decir que éstos adhesivos pueden ser empleados en cualquier tipo de paciente sin importar el pH salival. Los tres adhesivos comerciales presentaron mejor comportamiento cuando fueron probados a pH más básico (7.7) Transbond XT presentó el mismo comportamiento de sorción en los dos medios de inmersión en el medio más básico no presentó solubilidad y Enlight en pH básico únicamente presentó $4\mu\text{g}/\text{mm}^3$ de solubilidad; sin embargo Transbond LV presentó valor negativo $-11\mu\text{g}/\text{mm}^3$, lo que quiere decir que en vez de perder masa, mantuvo el agua ganada durante el proceso de sorción cuando estuvo inmerso durante 7 días en el medio más ácido, puede deberse a que el agua se mantiene dentro de la red polimérica hidratándose.

Cuando los adhesivos fueron probados en inmersión de pH más ácido (6.8), los dos experimentales fueron iguales, se comportaron mejor, presentando los valores más bajos de sorción y solubilidad; por lo que se puede inferir que el

trimetilolpropano trimetacrilato es más resistente a un medio acuoso ácido que el BisGMA/UDMA/TEGDMA.

Transbond XT aunque presento el mismo valor de sorción en ambos medios, cuando se valoró la solubilidad a pH más ácido se observó que perdió mayor cantidad de material. Transbond LV, en pH 6.8 ganó mayor cantidad de líquido que el material que perdió al igual que Enlight, quien presentó los valores más altos de sorción y aún más altos de solubilidad, repitiendo el comportamiento de Transbond XT.

El método empleado para ésta prueba expone el material polimerizado en su totalidad al medio de inmersión, clínicamente esto no sucede, ya que el adhesivo queda a manera de película delgada, atrapado entre el esmalte dental y la base del bracket, por lo que lo único que queda expuesto realmente al medio bucal es la periferia del adhesivo, de manera que clínicamente las posibilidades de que los adhesivos sufran sorción o solubilidad es mínima.

Al emplear sistemas adhesivos también se debe tomar el comportamiento del *primer* empleado para la adhesión, en un estudio previo López³⁵ reportó los valores de sorción y solubilidad para los tres *primers* empleados en el presente estudio, a continuación se muestran los valores en conjunto para facilitar la discusión.

El comportamiento de los adhesivos comerciales fue mejor cuando se valoraron en pH 6.8, lo que es congruente con Zachrisson⁵⁵ quien reporta que los adhesivos son más estables en pacientes con alto índice de caries que en pacientes con algunos tipos de enfermedad periodontal. Sin embargo ambos experimentales mostraron adecuado desempeño en pH más básico por lo que los adhesivos experimentales base TMPTMA presenten mejor desempeño que los comerciales cuando sean probados clínicamente ya que podrán emplearse en cualquier tipo de paciente (sin importar el pH salival).

Cuando se habla de solubilidad, se piensa que parte de los productos que se disuelven es el monómero residual, esto se relaciona con fenómenos durante la polimerización. Cuando son monómeros polifuncionales como el TMPTMA puede existir un doble enlace colgante que reacciona intermolecularmente formando un bucle o “loop” con la cadena primaria, a esto se le conoce como reacción de ciclación. Estas reacciones no son deseables porque traen como consecuencia conversión incompleta y propiedades mecánicas reducidas. Los dobles enlaces colgantes se producen por consumo de monómero y reacciones a distancia ya sea por reacciones de reticulación o ciclado.

Se ha demostrado que las cadenas rígidas como el BisGMA no promueven reacciones de ciclación ya que no es lo suficientemente flexible como para reaccionar intramolecularmente con un radical en la misma cadena, aunado a que los grupos metileno del BisGMA tienen dificultad para unirse porque se tardan en encontrar a otro grupo metileno para unirse, por eso de acuerdo a Venz⁶⁰ se combina con monómeros de bajo peso molecular como TEGDMA y UDMA que son más flexibles.

Transbond XT contiene en su formulación BisGMA y TEGDMA, presenta tres veces más reacciones de ciclación que el BisGMA, esta combinación resulta en un sistema menos rígido y con mayor probabilidad a presentar menor grado de conversión. Thesima⁸⁷ menciona que los tamaños de reticulación influyen en la ciclación, así como el peso molecular, el cual es para BisGMA; TEGDMA: 286, UDMA: 470 y TMPTMA 338.

De acuerdo a lo establecido como adhesivo ortodóncico ideal, una de las características que tiene que cumplir el adhesivo desarrollado en el presente estudio es alta fluidez, de los cinco adhesivos probados, los dos experimentales fueron los más fluidos, el sistema adhesivo presentó (35mm²), seguido del experimental de 1 paso (33mm²) similar a Transbond LV (29.5mm²), sin embargo son diferentes a los valores presentados por Transbond XT y Enlight quienes presentan menor fluidez. Esto se debe a que la base de los adhesivos

experimentales es TMPTMA, monómero fluido, que de acuerdo a López²³ cuando valoró el ángulo de contacto de los monómeros sobre sustratos de poli(metacrilato de metilo) el monómero TMPTMA presentó ángulo de contacto de $23\pm 1^\circ$ siendo el más bajo cuando se compara con BisGMA ($144\pm 1^\circ$), UDMA ($85\pm 2^\circ$) y el TEGDMA ($38\pm 1^\circ$), de manera que resulta sencillo explicar porque la diferencia tan amplia entre los comerciales base BisGMA y los experimentales. Y de acuerdo a Venz⁷⁹ quien explica que la rigidez del BisGMA se debe a la presencia de dos anillos aromáticos que complican la fluidez, los cuales están ausentes en el TMPTMA.

El adhesivo experimental de un solo paso al no requerir *primer*, y presentar fluidez baja garantiza que penetrará dentro de las micro-retenciones creadas en el esmalte y en la trama de la malla, garantizando traba mecánica a ambos lados del adhesivo.

Pashley y colaboradores^{51,79} sugieren que la adhesión al sustrato también depende del espesor de película el cual se modifica agregando nanopartículas de dióxido de silicio que disminuyen la viscosidad, aumentan la fluidez y el área de mojado (actúan como plastificante) y por consiguiente aumentan la fuerza mecánica de adhesión; en el presente estudio se demostró lo dicho por Pashley pues los dos adhesivos experimentales que combinan mayor contenido de material de tamaño micrométrico y pequeña cantidad de dióxido de silicio en tamaño nanométrico fueron los que presentaron menor espesor de película.

Quien menor espesor presentó fue el adhesivo experimental de dos pasos ($36\pm 1\mu\text{m}$); seguido por el experimental de un solo paso ($39\pm 2\mu\text{m}$) similar al comportamiento de Transbond LV ($47\pm 2\mu\text{m}$); éstos tres adhesivos fluidos difieren de Transbond XT y Enlight quienes presentaron mayor espesor de película; por lo que se infiere que éstos últimos contienen material de relleno de mayor tamaño, aunado a la mayor viscosidad inherente al BisGMA.

En el caso de los sistemas adhesivos tanto comerciales como el experimental; éste espesor de película de las pastas adhesivas tiene que sumarse al espesor de los *primers*, ya que al polimerizar se tienen dos capas adhesivas. El sistema adhesivo experimental presenta en total espesor de $46\mu\text{m}$ porque son $10\mu\text{m}$ del *primer* y $36\mu\text{m}$ de la pasta adhesiva. El sistema Transbond presenta espesor total de $84\mu\text{m}$ porque el *primer* presentó espesor de $15\mu\text{m}$ y la pasta $69\mu\text{m}$ y el sistema Enlight presenta espesor total de $142\mu\text{m}$ pues el primer ocupa $18\mu\text{m}$ y $124\mu\text{m}$ de la pasta.

De manera que los dos adhesivos experimentales garantizan el menor espesor de película respetando la prescripción del sistema, manteniendo la menor distancia entre la base del bracket y el esmalte dental.

Teshima⁸⁷ ha realizado análisis termogravimétrico en atmósfera inerte y de 0 a 600°C ; con el fin de estudiar la cinética macroscópica de la degradación de los polímeros y explicar el mecanismo de la degradación, así como, para predecir la estabilidad térmica de los polímeros; a diferencia de éste estudio ya que como Lewis²⁶ y Hiyasat²⁷ reportaron afección en la fertilidad en ratones por liberación de Bisfenol A y Nicolas³⁷ y Fung³⁸ determinaron presencia de Bisfenol A en pozo saliva de pacientes humanos, se decidió realizar análisis termogravimétrico para determinar si los adhesivos ortodóncicos tanto experimentales como comerciales sufrirían alguna pérdida de masa al momento de ser calentados en temperaturas que habitualmente fluctúa la boca (5 a 55°C , equiparables con ingesta de un helado y un café por ejemplo); sin embargo al momento de realizar el estudio no fue posible disminuir la temperatura de la balanza ya que los contenedores fueron a cielo abierto por lo que se decidió comenzar la prueba a temperatura ambiente (25°C) ya que lo significativo del estudio es conocer el comportamiento de los adhesivos comerciales base Bisfenolglicidil metacrilato ya que en algunos reportes se encontró que libera algún subproducto o monómero residual.

Inicialmente se realizaron tres tipos de moliendas para el análisis termogravimétrico, porque la muestra requería ser fragmentada, de acuerdo a la literatura se ha reportado que los materiales base BisGMA presentan bajo grado de conversión con presencia de monómero residual por polimerización incompleta, así que fue necesario descartar que al fragmentar la muestra se expusiera el monómero residual y éste evaporara antes de realizar la prueba y si así fuera en el termograma ya no se registraría la presencia de éste monómero residual registrándose comportamiento falso del polímero.

Cuando los adhesivos fueron calentados de 25 a 60 grados Celsius, se observa que el comportamiento en general es similar, ya que todos los adhesivos sufrieron modificación de masa en los mismos rangos de temperatura. Transbond XT (4 fragmentos)—perdió masa a temperaturas más bajas, aunque estas observaciones puedan deberse a que el intervalo del gráfico es más amplio. Para ambos experimentales sucedió a $33\pm 1^\circ\text{C}$ y para los tres comerciales base BisGMA, a los $32\pm 2^\circ\text{C}$, lo cual puede deberse al monómero residual.

Con éstos resultados será necesario determinar el comportamiento termogravimétrico de los componentes de los adhesivos que todas las mezclas tienen en común: fotoiniciador y acelerador, para determinar cuáles de éstos se están perdiendo en las temperaturas específicas y también poder explicar a qué se debe la oxidación que se produce en el rango de 45 a 50°C , ya que Bagatchenko,^{90,91} han mostrado que al realizar pruebas de envejecimiento acelerado a más de 45°C existe re-polimerización del material. Los adhesivos comerciales presentaron ganancia de masa alrededor de los 46°C : Transbond XT: $43.25\pm 4.5^\circ\text{C}$, Transbond LV: $46\pm 2.5^\circ\text{C}$ y Elight: $46\pm 0.5^\circ\text{C}$ y los adhesivos experimentales, de un paso a $48\pm 2.25^\circ\text{C}$ y el de dos pasos a $51.2\pm 2.25^\circ\text{C}$. Todos los adhesivos presentaron la última pérdida de masa entre 58 y 60°C que es el momento en donde termina la prueba.

En ortodoncia es cuestionable que los polímeros alcancen temperaturas elevadas por tiempo prolongado, ya que a diferencia de las resinas para

reconstrucción, el adhesivo ortodóncico queda atrapado entre la superficie vestibular del esmalte (en ocasiones lingual) y la base del bracket y el interior de la cavidad bucal al momento de comer que es cuando puede incrementar la temperatura bucal al momento de beber líquidos calientes como café o sopa, el área de los brackets no permanece en inmersión ni en contacto con los líquidos calientes como para inducir algún cambio en el polímero.

Tashima⁸⁷ determinó que las temperaturas de degradación de formulaciones con monómero, fotoiniciador y acelerador en proporciones semejantes al presente estudio, resultando ser para BisGMA: 250-500° C, TEGDMA 201-400° C, UDMA: 210-430° C y TMPTMA: 286° C (reportado por Aldrich). De acuerdo a éste comportamiento previamente conocido, en éste estudio la temperatura de prueba fue de 25 a 60° C únicamente para determinar la estabilidad de los adhesivos ortodóncicos y poder correlacionar los valores que presentarían los adhesivos durante la ingesta de alimentos de los pacientes portadores de aparatología ortodóncica.

Se observó que la pérdida de masa no fue significativa y en algunos casos fue nula; determinando que el grado de molienda de las muestras para realizar el análisis termogravimétrico no influyó en el comportamiento de los adhesivos, motivo por el cual se realizó análisis a mayor número de muestras, pero todas pulverizadas, los valores que se observan en la gráfica 25 muestran que cuando los adhesivos fueron calentados de 25 a 60°C sufrieron pérdidas máximas del 0.1% de la masa total y no existió diferencia estadísticamente significativa entre los adhesivos experimentales reportándose para ambos 0.1 y 0.108% de pérdida de masa, pero si presentaron diferencia con los tres adhesivos comerciales, los tres adhesivos comerciales presentaron diferencia entre ellos y con los experimentales, el adhesivo comercial Transbond XT, presento pérdida casi nula, de 0.017%, seguido de Transbond LV (0.039%) y quien mayor masa perdió fue el comercial Enlight (0.129%).

Con éstos resultados se determina que todos los adhesivos presentarán mayor estabilidad cuando sean utilizados clínicamente ya que el material polimerizado queda inmerso en la base (malla) del bracket, encapsulado entre el esmalte dental y la base del bracket, quedando expuesta al medio bucal únicamente la periferia. Estos resultados son congruentes con Tashima¹⁰⁰ quien asegura que las resinas base BisGMA y BisEMA debido a sus núcleos aromáticos formar una red más rígida presentando temperatura de descomposición más alta en comparación con las resinas que contienen TEGDMA y UDMA. Los enlaces de hidrógeno de BisGMA se considera responsable de su estabilidad térmica en comparación con BisEMA. Estos dos monómeros presentan mecanismo de degradación de un solo paso, sin embargo los adhesivos ortodóncicos comerciales empleados en el presente estudio como grupo control presentan como comonómeros TEGDMA y UDMA generando dos pasos de degradación lo cual se atribuye a la falta de homogeneidad en la estructura de la red debido a la formación de los ciclos primarios principalmente durante la polimerización.

UDMA presenta mayor estabilidad térmica comparado con TEGDMA se atribuye a la existencia de enlaces de hidrógeno de los grupos N-H en la resina UDMA, así como a su menor probabilidad de ciclo primario, lo cual coincide con Gamez⁵² quien por espectro infrarojo, reportó una banda en 3349cm^{-1} correspondiente al modo vibracional en estiramiento de N-H y en la banda 1526cm^{-1} modo de flexión de N-H.

En éste estudio no se realizaron pruebas de biocompatibilidad de los adhesivos experimentales, sin embargo ya se ha establecido que la dosis tóxica en cavidad oral determinada en rata es de 5999.6mg/Kg , de manera que en un individuo de 70Kg se requerirían 419930mg para generar toxicidad, sin embargo con los valores reportados en la termogravimetría siendo para el de un solo paso $0.0037 \pm 0.005\text{mg}$ y para el sistema adhesivo $0.0033 \pm 0.0035\text{mg}$. Recordando que en ésta prueba se expuso completamente el adhesivo polimerizado a calor y clínicamente solo la periferia del adhesivo se expone porque queda atrapado entre

el esmalte y el aditamento. Otra ventaja del monómero TMPTMA está considerado como no carcinogénico por la OSHA e IARC.

Lewis⁶ y Hiyasat⁷ mostraron que productos de degradación por metabolización hidrolítica y degradación enzimática fueron encontrados en saliva, posteriormente determinaron que ocasionan problemas de fertilidad en ratones, a diferencia de ellos y en concordancia con Nomura⁴⁵ y Olea²¹ quienes aseguran que la cantidad encontrada en poso salival es insignificante se considera que los adhesivos ortodóncicos no presentarán problemas de solubilidad en saliva en pacientes portadores de aparatología ortodóncica.

Cuando se obtuvieron las 89 formulaciones experimentales, algunas de ellas presentaron separación de fases, presentándose éste fenómeno en las mezclas con mayor cantidad de material de relleno, ya que el TMPTMA por su naturaleza fluida permitió incorporar grandes cantidades de material de relleno saturando el sistema. Al no existir una norma que rijan a los adhesivos ortodóncicos se decidió mantener 10 ml, de la formulación en reposo y fotografiar el frasco para determinar la presencia de dos fases por sedimentación, aunque no es un método cuantitativo, permitió valorar su estabilidad de almacenamiento combinándolo con las pruebas de fluidez que se realizaron cada 6 meses para valorar cambios en las formulaciones mantenidas en reposo.

En las fotografías presentadas se muestra que las dos formulaciones experimentales se mantuvieron sin separación de fases aparente, durante 24 meses, cumpliendo con el objetivo de estabilidad, el cual se había establecido 12 meses; tampoco han mostrado sufrir cambio aparente en cuanto al color tampoco han mostrado cambio aparente.

Cuando se valoró la fluidez de los adhesivos experimentales así como de Transbond XT y LV no mostraron cambio significativo conforme fue transcurriendo el tiempo; por lo que se infiere estos adhesivos ortodóncicos mantienen la misma consistencia durante el tiempo de almacenamiento. No así Enlight, quien mostró valores de fluidez más elevados.

Es necesario mencionar que la prueba realizada en mayo de 2013 se repitió al siguiente mes, debido a que las condiciones de temperatura y humedad que debieron controlarse ($22\pm 1^{\circ}\text{C}$ y 65% H.R.), por fallas en el laboratorio fueron de (25°C y 72% H.R), en éste cambio de condiciones ambientales el adhesivo experimental de un solo paso incrementó la fluidez 5mm^2 la pasta del sistema adhesivo se incrementó 1mm^2 , Transbond XT no mostró ningún cambio pero Transbond LV en vez de comportarse más fluido lo hizo a la inversa, disminuyendo la fluidez 10mm^2 y Enlight presentó disminución pero también lo hizo en la prueba de junio cuando se repitió.

Una vez que se determinó el desempeño de los adhesivos experimentales tomando en cuenta que en la ortodoncia actual, los pacientes exigen mayor estética en los tratamientos por lo que cada vez más se requieren emplear aditamentos ortodóncicos estéticos, se realizó la prueba de resistencia al desprendimiento empleando como sustrato esmalte dental humano y como adherente brackets plásticos de policarbonato, prescripción Roth, sloth 0.022" x 0.025", marca Ah-Kim-Pech. El área de la base para estos brackets fue mayor: porque en vez de ser una maya presenta retenciones a modo de canales, profundos, sin embargo los valores son comparables porque lo que se reporta en el presente estudio es esfuerzo de adhesión.

En general el esfuerzo de adhesión de los brackets de policarbonato se incrementó en todos los adhesivos ortodóncicos respecto a los valores con brackets metálicos. El sistema adhesivo experimental, de un solo paso incrementó 13MPa, esto se debe a que el trimetilolpropano de trimetacrilato tiene mayor afinidad al policarbonato por la naturaleza del polímero, al atacar a la superficie de la base de los brackets presenta mayor unión a ésta, haciendo que el comportamiento del adhesivo en unión con el policarbonato más elástico, ya que disminuyó 2MPa el módulo elástico. El adhesivo comercial Enlight incrementó 5MPa, pero presentó desviación estándar amplia de 6MPa y el módulo elástico fue 1MPa más elevado, continúa siendo el comportamiento más rígido de los cinco adhesivos estudiados.

El sistema adhesivo experimental incrementó el esfuerzo de adhesión 3MPa, y el módulo elástico presentó los mismos valores, por lo que sigue presentando el mismo comportamiento.

Los comerciales Transbond XT y Transbond LV incrementaron el esfuerzo de adhesión 3MPa, sin embargo, el comportamiento del material fue más rígido ya que el módulo elástico incrementó 6MPa para ambos, éste comportamiento no es deseable, porque durante la transición de arcos “pesados” (rectangulares, 0.019 x 0.025” y 0.022 X 0.025”), puede existir desprendimiento no deseable de los aditamentos.

Conclusión

Se comprobó la hipótesis de trabajo porque el adhesivo experimental formulado con TMPTMA presentó estabilidad al ser calentado de 25 a 60° C, mayores valores de resistencia al desprendimiento, esfuerzo máximo, fluidez y menores valores de modulo elástico, sorción, solubilidad, y espesor de película que tres adhesivos comerciales base BisGMA (Transbond XT™, Transbond Supreme LV™ y Enlight™).

Se cumplió el objetivo de la investigación ya que se obtuvo un material base TMPTMA, llamado adhesivo experimental de un solo paso, que funciona como adhesivo en ortodoncia. Será capaz de sustituir al BisGMA; ya que al compararlo con tres adhesivos comerciales base BisGMA (Transbond XT™, Transbond Supreme LV™ y Enlight™) presentó en general mejor desempeño. Además permitió eliminar un paso al momento de la aplicación clínica porque no requirió aplicar *primer*, permitiendo colocar la aparatología ortodóncica en menor tiempo, traduciéndose en ahorro de tiempo de sillón. Por otra parte, al término del tratamiento al remover la aparatología, el 100% de adhesivo permaneció unido al diente, éste al ser removido con instrumento rotatorio de tungsteno de baja velocidad garantizó la integridad del esmalte. El adhesivo experimental presentó el mismo intervalo de esfuerzo de adhesión que los comerciales cuando fue probado con brackets metálicos y presentó mayores valores cuando se empleó con brackets plásticos, pero menor módulo elástico, lo que permitirá realizar transición de arcos con menor posibilidad de desprendimiento de la aparatología. Este adhesivo puede ser empleado indistintamente en pacientes con alto índice de caries o con algún tipo de enfermedad periodontal ya que a diferente pH no presentará problemas de sorción ni solubilidad. Presentó mayor fluidez que los adhesivos comerciales, esto le permitió acceder tanto a las retenciones creadas en el esmalte como en las del bracket. Presentó menor espesor de película que los comerciales, garantizando con ello mantener la prescripción del sistema.

Mostró ser estable en el rango de temperatura bucal, por lo que no presentará riesgos de solubilidad en saliva.

Se obtuvo un segundo material adhesivo llamado sistema adhesivo, que también puede sustituir al BisGMA y además al ionómero de vidrio reforzado con resina. Si se piensa en que actualmente algunos ortodoncistas quieren regresar a lo establecido desde los años 70's con esfuerzos de adhesión en el intervalo de 6 a 8MPa, ya que éste adhesivo cumple con éstos parámetros. Además, este material presenta las mismas características físicas mencionadas para el adhesivo de un solo paso. Permite ofrecer a los clínicos un producto en secuencia de pasos que para algunos resulta más confiable.

Los dos adhesivos experimentales presentaron la mayor cantidad de material de relleno reportada hasta el momento (56% de dióxido de silicio, combinando tamaño de partícula nano y micrométrico), por lo que las propiedades mecánicas fueron adecuadas.

El tiempo de fotopolimerizado para ambos adhesivos fue de 10 segundos igual a los de la casa comercial 3M, que son quienes menor tiempo emplearon.

Ambos adhesivos experimentales superaron el tiempo mínimo (12 meses) para ser mantenidos en almacenamiento sin separación de fases ni cambios de color, ya que durante 24 meses se han mantenido estables.

El adhesivo experimental de un solo paso presentó esfuerzo de adhesión con brackets metálicos de $(9.5 \pm 1.5 \text{MPa})$, similar a los comerciales Transbond XT $(10 \pm 2.4 \text{MPa})$, Transbond LV $(10 \pm 2 \text{MPa})$ y Enlight (9.4 ± 0.8) , y el sistema adhesivo presento valores de $5.6 \pm 1 \text{MPa}$, semejantes al estándar de oro (Reynolds 5.8 a 7.9MPa).

Los dos adhesivos experimentales presentaron valores de módulo elástico más bajos que los comerciales: experimental de un paso 30MPa , sistema

adhesivo 34MPa, Transbond XT 44MPa, Transbond LV 45MPa y Enlight 52MPa, los dos experimentales presentaron comportamiento más elástico, comportamiento deseable durante la biomecánica ortodóncica para evitar desprendimientos prematuros de la aparatología.

Cuando los adhesivos experimentales fueron empleados con brackets plásticos de policarbonato, ambos presentaron valores más elevados de esfuerzo de adhesión, pero con módulos elásticos bajos, favoreciendo el tratamiento de ortodoncia con brackets estéticos garantizando la integridad del esmalte. A diferencia de los adhesivos comerciales que presentaron comportamiento más rígido esperando con ello fragilidad en la adhesión traduciéndose en desprendimiento prematuro.

El sitio de falla que presentaron los adhesivos experimentales fue igual al adhesivo comercial Transbond XT, presentando el 100% de adhesivo sobre la estructura del esmalte, esto garantizó la integridad del esmalte ya que al desprender la aparatología no se desprenderán prismas. A diferencia de Transbond LV y Enlight, quienes por el sitio en que fallaron pueden comprometer la integridad del esmalte creando daño permanente y pueden ocasionar sensibilidad post-desceementación.

Todos los adhesivos, tanto experimentales como comerciales presentaron estabilidad térmica, ya que se obtuvo como valor máxima de pérdida de masa el 1% del material, lo cual no se considera como pérdida significativa. Con lo que se espera que no existan productos de degradación presentes en boca durante los 24 meses en promedio que dura el tratamiento ortodóncico.

Los dos adhesivos experimentales presentaron bajos valores de sorción y solubilidad, en los dos diferentes medios que fueron probados, por lo que podrán ser empleados indistintamente en cualquier paciente sin importar el pH salival.

En términos generales los adhesivos experimentales obtenidos cubren las necesidades como materiales de adhesión ortodóncica brindando eficiencia, seguridad y manejo práctico; además de ser una innovación tecnológica de origen nacional que no causa efectos secundarios como los adhesivos base BisGMA. Lo que permitió haber generado una patente para la Facultad de Odontología UNAM.

Referencias

1. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res.* 1955; 34: 849-853.
2. Newman GV. Epoxy adhesives for orthodontic attachments: progress report. *Am J of Orthod* 1965; (51) 901-12.
3. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silance treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol A and glycidyl methacrylate 1962; US Patent Office. Patent 3066112.
4. Lijima M, Muguruma T, Brantley WA, Yuasa T, Uechi J, Mizoguch I. Effect of mechanical properties of fillers on the grindability of composite resin adhesives. *Am. J of Orth Dentofacial Orthop*, 2010 138, (4), 420-426.
5. Venz S, Dickens B. Modified surface-active monomers for adhesive bonding to dentin. *J Dent Res.* 1993; 72(3): 582–586.
6. Lewis JB, Rueggeberg FA, Lapp CA, Ergle JW, Schuster GS. Identification and characterization of estrogen-like components in commercial resin-based dental restorative materials. *Clin Oral Invest.* 1999; 3(3): 107–113.
7. Al Hiyasat AS, Darmani H, Elbetieha AM. Effects of bisphenol A on adult male mouse fertility. *Eur J Oral Sci.* 2002; 110(2): 163–167.
8. Fung S, Scholz T, Klocke A, Schneide G. Determination of the elastic/plastic transition of human enamel by nanoindentation. *Dental Materials*, 2009, 25, (11), 1403-1410.
9. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterial.* 2002; 23(8):1819–1829.

10. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998; 14(1):51–56.
11. Grubisa H, Heo G, Raboud D, Glover KE, Major PW. An evaluation and comparison of orthodontic bracket bond strengths achieved with self-etching primer *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2004; 126:, (2) 213-219.
12. Amra I., Samsodien G., Shaikh E Lalloo R. Xeno III self-etching adhesive in orthodontic bonding: The next generation. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2007; 131:160.e11-160.e15.
13. Reynolds JR. A review of direct orthodontic bonding *British journal of orthodontics* 1975; 171.
14. Papakonstantinou AE, Eliades T, Cellis F, Watts DC, Silikas N. Evaluation of UDMA's potential as a substitute for BisGMA in orthodontic adhesives. *Dental Materials*, 2013 (29) 898-905.
15. Bishara SE, VonWald BA, Olsen ME, Laffon JF, Jakobsen JR. Effect of light-cure time on the initial shear bond strength of a glass-ionomer adhesive, *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2000, 117 y (2), 164-168.
16. Bishara SE. Von Wald L. Laffoon JF. Warren JJ. Effect of self-etch primer/adhesive on the shear bond strength of orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2001, 119 y (6), 621-624.
17. Bishara SE. Gordan V. VonWald L. Jakobsen JR. Shear bond strenght of composite, glass ionomer, and acid primer adhesive systems. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 1999, 115 y (1), 24-28.
18. Scougall-Vilchis RJ, Ohashi S, Yamamoto K. Effects of 6 self-etching primers on shear bond strength of orthodontic brackets *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2009 y 424.e1-424.e7, 135:(4).

19. Madrid Mario. Tecnología de la adhesión. Henkel Ibérica. S.A Loctite, España 2014.
20. Jakobasch, H.J. and Freitag, K.H., Zur Adhäsion von Polymeren, Acta. Polym., 1979, 30, 453–469.
21. Hayden HW, Moffatt WG, Wulff J. Propiedades Mecánicas. México: Editorial LIMUSA S.A; 1982. p. 14-16.
22. Technical Specification the Internacional Organization Standardization ISO/TS 11405: Second edition 2003-02-01Dental materials — Testing of adhesion to tooth structure Terms and definitions 3.5
23. Perdigao J, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Braem M, Yildiz E, Yucel T, et al. The interaction of adhesive systems with human dentin. Am J Dent 1996; 9(4): 167–173.
24. López E, Desarrollo de un adhesivo con base TMPTMA con posible aplicación ortodóncica. Tesis Maestría, examen presentado 25 de marzo de 2011, UNAM.
25. Poole, D.F. and Johnson, N.W., The effects of different demineralizing agents on human enamel surfaces studied by scanning electron microscopy, Arch. Oral. Biol., 12, 1621–1634, 1967.
26. Lekovic, V., Kenney, E.B., Carranza, F.A., and Massimiliano, M., The use of autogenous periosteal grafts as barriers for the treatment of class II furcation involvements in lower molars, J. Periodontol., 61, 775, 1991
27. Herrera Martínez GJ. Valoración "in vitro" de las fuerzas de adhesión de un sistema adhesivo convencional y otro autograbante en esmalte de dientes temporales y permanentes. Tesis para obtener el grado de Doctor, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España 2012.

28. Hicks, M.J. and Silverstone, L.M., Internal morphology of surface zones from acidetched caries-like lesions: scanning electron microscopic study, *J. Dent. Res.*, 64, 1296–1301, 1985.
29. Lutz, F., Der Einfluss einer Fluoridapplikation nach der Schmelzätzung auf Adaption und Haftung von Adhäsivfüllungen, *Schweiz. Mschr. Zahnheilk.* 87, 712–723, 1977.
30. Gwinnett, A.J. and Garcia-Godoy, F., Effect of etching time and acid concentration on resin shear bond strength to primary tooth enamel, *Am. J. Dent.*, 5, 237–239, 1992.
31. Kirsten L, Van Landuyta, Johan Snauwaertb, Jan De Muncka. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Journal Biomaterials*. 2007; 21(28): 3757–3785.
32. Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P, et al. Adhesives and cements to promote preservation dentistry. *Oper Dent* 2001; 6: 119–124.
33. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997; 105 (2): 97–116.
34. Lee TY, Guymon CA, Jonsson ES, Hoyle CE. The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization. *Polymer* 2004; 45(18): 6155–6162.
35. Sheldon RP. Composite polymeric materials. London and New York: Applied Science Publishers; 1982.
36. Odian G. Principles of polymerization. New York: Willey Interscience; 2004.
37. Venz S, Dickens B. Modified surface-active monomers for adhesive bonding to dentin. *J Dent Res*. 1993; 72(3): 582–586.

38. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res.* 1986; 20(1): 121–131.
39. Bae JH, Cho BH, Kim JS, Kim MS, Lee IB, Son HH, et al. Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. *J Biomed Mater Res.* 2005; 74(2): 822–828.
40. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater.* 1997; 13(6): 360–364.
41. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *J Biomed Mater Res.* 1999; 48(5):675–681.
42. Nunes TG, Garcia FC, Osorio R, Carvalho R, Toledano M. Polymerization efficacy of simplified adhesive systems studied by NMR and MRI techniques. *Dent Mater.* 2006; 22(10): 963–972.
43. Gamez López Cristian Pierre. Tesis de Maestria, Grado de conversion de resinas prepares con trimetilolpropano trimetacrilato: influencia de diferentes fotoiniciadores. UNAM, 2013.
44. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998; 14(1):51–56.
45. Nomura Y, Ishibashi H, Miyahara M, Shinohara R, Shiraishi F, Arizono K. Effects of dental resin metabolites on estrogenic activity in vitro. *J Mater Sci Mater Med.* 2003; 14(4): 307–310.
46. Minhye Ha, Kangseok Lee, Soonja Choe. Crosslinkable functional moiety for the formation of highly crosslinked stable microspheres in the precipitation polymerization. *Polymer.* 2008; 49: 4592–460.

47. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer*. 2000; 41(16): 6205–621.
48. Cardoso MV, Almeida AA, Mine A, Coutinho E, Van Landuyt K, Munck J. Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Australian Dental Journal*, 2011 56: (1 suppl): 31-44.
49. Martínez JM, Orgíles AC. Adhesión y adhesivos de contacto. Editorial: INESCOP and Universidad de Alicante. 1991.
50. Abate PF, Rodriguez VI, Macchi RL. Evaporation of solvent in one-bottle adhesives. *J Dent*. 2000; 28(6): 437–440.
51. Shalaby W. *Polymers for dental and orthopedic applications*. CRC Press. 2007 by Taylor & Francis Group, LLC.
52. Pashley DH, Carvalho RM, Tay FR, Agee KA, Lee KW. Solvation of dried dentin matrix by water and other polar solvents. *Am J Dent*. 2002; 15(2): 97–102.
53. Vicente A, Bravo LA, Romero M, Ortiz AJ. Effects of 3 adhesion promoters on the shear bond strength of orthodontic brackets: An in-vitro *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2006; 129 (3) 390-395.
54. Justus R, Tatiana Cubero, Ondarza R, Morales. A New Technique With Sodium Hypochlorite to Increase Bracket Shear Bond Strength of Fluoride-releasing Resin-modified Glass Ionomer Cements: Comparing Shear Bond Strength of Two Adhesive Systems With Enamel Surface Deproteinization Before Etching *Seminars in Orthodontics*, 2010; 16 (1) 66-75.
55. Lotfy Y, El Saeid E. Effect of early orthodontic force on shear bond strength of orthodontic brackets bonded with different adhesive systems *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2010, 138, (2) 208-214.

56. Cardoso MV, Almeida AA, Mine A, Coutinho E, Van Landuyt K, Munck J. Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Australian Dental Journal*, 2011 56: (1 suppl): 31-44.
57. Minick GT, Oesterle LJ, Newman SM, Shellhart WC. Bracket bond strengths of new adhesive systems *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2009; 135: (6) 771-776.
58. Reicheneder CA, Gedrange T, Lange A, Baumert U, Proff P. Shear and tensile bond strength comparison of various contemporary orthodontic adhesive systems: An in-vitro study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2010; 135: (4) 422.e1-422. e6
59. Grubisa H, Heo G, Raboud D, Glover KE, Major PW. An evaluation and comparison of orthodontic bracket bond strengths achieved with self-etching primer *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 2004; 126:, (2) 213-219.
60. Trurow R. *Biomecanismo Ortodontico* Editorial Mosloy 4ta edición 1982 San Antonio (USA).
61. Binderman, I .The transduction of mechanical force into biochemical events in bone cells may involve activation of phospholipase A2. *Calcif Tissue Int.* 1998; 42: 261.
62. Canut, J. *Ortodoncia Clinica*. Capítulo 15. Movimiento Ortodónico, reacción tisular ante las fuerzas. Salvat (edt) Barcelona 1992; pp. 239-255.
63. Davidovitch, Z. &Shanfeld J. Cyclic AMP levels in the alveolar bone of orthodontically treated cats. *Arch Oral Biol.*1975; 20:567-573.
64. Davidovitch Z. Electric currents bone remodeling and orthodontic tooth movement. Part II. *Am J Orthod.*1980; 77: 33.
65. Davidovitch Z., Nicolay O., Ngan P. &Shanfeld. Neurotransmitters, cytokines and the control of alveolar bone remodeling in orthodontics. *Dent Clin North Am.* 1988; 32: 411-435.

66. Gianelly A. Force induced changes in the vascularity of the periodontal ligament. *Am J Orthod.* 1969; 55: 5-11.
67. Afsal VA, Pradeep PG, Sandeep M, Nishad V M, Shabeer AP, Soumya KM. Brackets Mesh Changing Trends: A Review. *International Journal of Health Sciences & Research*, 2013 Vol.3; Issue: 9; 97-102.
68. Tamisharashi, Senthil Kumar. Evolution of Orthodontic Brackets *J Ind Aca Dent Spec* 2010; 1(3):22-24.
69. Cucu M, Driessen CH, Ferreira PD. The influence of orthodontic bracket base diameter and mesh size on bond strength. *SADJ.* 2002, 57(1):16-20
70. Peado T, Brisque LM, Moraes L, Almada EC. Comparison of the shear bond strengths of conventional mesh bases and sandblasted orthodontic bracket bases. *Braz Oral Res.* 2009; 23(4):407-14.
71. Artun, J. and Bergland, S. Clinical trials with crystal growth conditioning as an alternative to acid-etch enamel pretreatment, *American Journal of Orthodontics*, 85,1984, 333 –340.
72. Van Krevelen, D.W., NIJENHUIS. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure their numerical estimation & prediction from additive group (4th Ed.)* 2009.
73. *Tecnical Specification the Internacional Organization Standardization ISO/TS 4049: 1998 (E).*
74. *Tecnical Specification the Internacional Organization Standardization ISO/TS 6876: 1996, 7.6. For endodontic filling materials.*
75. *Tecnical Specification the Internacional Organization Standardization ISO/TS 9917:1991, 7.2. Dental Water Cements.*
76. Shalaby W. *Polymers for dental and orthopedic aplications.* CRC Press. 2007 by Taylor & Francis Group, LLC.

77. Van Krevelen, D.W., NIJENHUIS. Properties of polymers: their correlation with chemical structure their numerical estimation & prediction from additive group (4th Ed.) 2009.
78. Horiuchi.S., Kuroda S., Hiasa M., Suge T., Saku S. Reinforcement of bond strenght of self-etching orthodontic adhesive. Angle Orth. 2012, 82 (1), 30-35.
79. Pashley DH, Zhang Y, Agee KA, Rouse CJ, Carvalho RM, Russell CM. Permeability of demineralized dentin to HEMA. Dent Mater. 2000; 16(1): 7–14.
80. Sano H, Yoshiyama M, Ebisu S, Burrow MF, Takatsu T, Ciucchi B, et al. Comparative SEM and TEM observations of nanoleakage within the hybrid layer. Oper Dent. 1995; 20(4): 160–167.
81. Miyazaki Mo S, Hinoura K, Onose H, Moore BK. Influence of filler addition to bonding agents on shear bond strength to bovine dentin. Dent Mater 1995; 11(4): 234–238.
82. Kim JS, Cho BH, Lee IB, Um CM, Lim BS, Oh MH, et al. Effect of the hydrophilic nanofiller loading on the mechanical properties and the microtensile bond strength of an ethanol-based one-bottle dentin adhesive. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2005; 72(2): 284–291.
83. Tamisharashi, Senthil Kumar. Evolution of Orthodontic Brackets: Journal of Indian Academy of Dent Spec, 2010 Vol. 1; Issue 3 (7); 25-30.
84. Hipolito V, Bruschi RC, Oliveira MR, Anaute C, Goes MF. Microtensile Bond Strenght Test and Failure Analysys to Assess Bonding Characteristics of different adhesión approaches to ground versus unground enamel. Braz, Dent J 2011 (2):122-128.
85. Horiuchi.S., Kuroda S., Hiasa M., Suge T., Saku S. Reinforcement of bond strenght of self-etching orthodontic adhesive. Angle Orth. 2012, 82 (1), 30-35.

86. Hipolito V, Bruschi RC, Oliveira MR, Anaute C, Goes MF. Microtensile Bond Strength Test and Failure Analysis to Assess Bonding Characteristics of different adhesion approaches to ground versus unground enamel. *Braz, Dent J* 2011 (2):122-128.
87. Teshima W, Nomura Y., Ikeda A., Kawahara T., Okazaki M., Nahara Y. Thermal degradation of photo-polymerized BisGMA/TEGDMA- based dental resins. *Polymer degradation and stability*. 2004, 84; 167-172.
88. Bagatchenko O, Chen X, Qian X, and Tobia D. Bond Strength of OptiBond All-In-One on Enamel KERR Corporation, California.
89. Artun, J. and Bergland, S. Clinical trials with crystal growth conditioning as an alternative to acid-etch enamel pretreatment, *American Journal of Orthodontics*, 85,1984, 333 –340.
90. Bagatchenko O, Chen X, Qian X, and Tobia D. Bond Strength of OptiBond All-In-One on Enamel KERR Corporation, California.